

---

---

Estudios de propiedades electrónicas, elásticas y  
piezoeléctricas de nanoestructuras de materiales  
semiconductores

---

---

Doctorando:  
Lucy Alejandra Valdez

Directores:  
María de los A. D. Caravaca (2017-2019)  
Ricardo A. Casali (2014-2016)



Departamento de Física  
UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE

Tesis doctoral presentada en la Universidad Nacional del Nordeste de  
acuerdo a los requerimientos para el título de DOCTOR EN FÍSICA en la  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura.

2019



# Agradecimientos

*A Dios, quien puso en mi camino a personas que me ayudaron a crecer personal y profesionalmente.*

*A mi familiares, amigos y conocidos que estuvieron presentes en cada etapa de este camino.*

*A la Universidad Nacional del Nordeste (FaCENA), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, a la Universidad Nacional de La Plata, y al personal del Instituto de Modelado e Investigación tecnológica (IMIT).*



# Resumen

**E**n este trabajo se presentan contribuciones al estudio de propiedades estructurales, elásticas y electrónicas de materiales cristalinos y nanoestructurados aplicados al desarrollo de sensores, celdas solares, componentes opto-electrónicos y piezoelectrónicos.

Usando cálculos de primeros principios basados en la Teoría de la Densidad Funcional (DFT), se analizan las propiedades cristalinas de ZnO, ZnS y ZnSe como material bulk, en las fases wurtzita(B4) y zincblenda(B3). Se han elegido ZnO, ZnS y ZnSe por ser semiconductores explorados experimentalmente y cuya aplicación en nanociencias tendrá un rol relevante en la próxima generación de dispositivos electrónicos basados en estos compuestos nanoestructurados. Entre los códigos computacionales libres disponibles, se ha elegido SIESTA (Spanish Initiative of Thousand of Atoms) por su gran eficiencia y precisión en el tratamiento de sistemas con cientos y miles de átomos (escala nanométrica).

Aplicando de un esquema de deformaciones uniaxiales y biaxiales sobre las celdas de ZnO, ZnS y ZnSe, la densidad de energía del sistema permitió calcular las constantes de rigidez elástica, que fueron usadas para hallar las propiedades termoelásticas del policristal con el modelo de Voigt-Reuss-Hill. Los resultados logrados están en buena correspondencia con otros estudios teóricos y experimentales reportados hasta el presente. Asimismo, se estudió las anisotropías elásticas monocristalinas en el módulo de Young, de corte, de bulk y coeficiente de Poisson, usando las constantes elásticas. Estas anisotropías indican que el ZnO(B4) posee mayor resistencia estructural en la dirección [0001] que en ZnS(B4) y ZnSe(B4), siendo la dirección [0001] cristalográficamente favorable para el crecimiento debido a su valores hallados de compresibilidad. La misma característica se observó en ZnO(B3) a lo largo de la dirección [111], cuya fase B3 puede crecer sobre sustratos cúbico como GaAs. Por otro lado, el ZnSe(B4), que puede ser sintetizado en la fase B4, tuvo un comportamiento similar a ZnS(B4).

Todas estas descripciones, nos facilitan la comprensión y predicción del comportamiento elástico del material en las diferentes direcciones, lo cual es de importancia no sólo en Ciencias de los Materiales sino también para el diseño industrial de materiales con determinada respuesta mecánica, donde la dureza Vickers es una propiedad relevante. Ésta fue estudiada en los compuestos mencionados, usando los modelos semi-empíricos de Gao et al., Chen et al. y Šimůnek et al. Particularmente, éste último ha dado resultados en acuerdo con los experimentos aplicando parámetros obtenidos desde los cálculos de SIESTA, tales como volumen de celda, distancias a primeros vecinos, radios de las pseudo funciones de onda de base atómica (PAO) y poblaciones de Mulliken. A nuestro conocimiento, es la primera vez que se calcula la dureza en ZnO(zincblenda) y ZnSe(wurtzita), y ambas estructuras podrían ser sintetizadas actualmente eligiéndose sustratos bases adecuados.

El estudio en el material bulk fue completado con la evaluación del coeficiente de expansión térmica volumétrica a 300 K en las fases cristalográficas más estables de ZnO, ZnS y ZnSe, para lo cual fue necesario calcular la capacidad calorífica siguiendo el modelo de Debye y el parámetro de Grüneisen. Este último se estimó como el promedio de los parámetros de Grüneisen de cada modo normal de vibración. Según el análisis realizado, las aleaciones de ZnO/ZnS tendrían mayor estabilidad estructural que las de ZnO/ZnSe en la fase wurtzita, y la estabilidad térmica de las heterojunturas de ZnO/ZnS heterojunctions serían mejores respecto

---

a las heterojunturas de ZnO/ZnSe.

Una vez concluido el análisis en el bulk, el mismo código SIESTA fue usado para estudiar nanohilos de ZnO, ZnS, ZnSe, y BeO. Si bien el primero de ellos está siendo investigado desde las últimas décadas junto con ZnS, los nanohilos de ZnSe y BeO no han sido analizados respecto de sus propiedades elásticas y electrónicas por métodos ab-initio. Estos sistemas son importantes por las mejoras que tienen en su respuesta optoelectrónica, además de su potencial uso como parte de sensores, celdas solares, fotocatalisis, entre otras más.

En cada uno de los nanohilos se optimizó la estructura permitiendo una completa relajación de la celda. Se halló, en general, que las constantes de red optimizadas difieren levemente de los sistemas bulk y la estructura wurtzita es estable para los tamaños considerados. En la estructura de los nanohilos relajados se distingue claramente una región cristalina (core cristalino) y una capa distorsionada, la cual posee un espesor relativamente constante desde los 2 nm de diámetro. Esta distinción fue substancial porque permite sugerir el tamaño mínimo que debe tener el nanohilo para ser detectable por difracción de rayos X. En este sentido, nuestros resultados están en acuerdo con el orden de magnitud de los tamaños observados experimentalmente en nanohilos de ZnO, ZnS y ZnSe, mientras que para nanohilos de BeO el resultado es predictivo.

Para estimar el módulo de Young, coeficiente de Poisson y tenacidad relativa, se aplicaron un conjunto de tensiones uniaxiales en la dirección [0001] hasta deformaciones del 5%. Para deformaciones superiores al 17%, la longitud de los enlaces y el desorden atómico indicarían una posible transición de fase de segundo orden bajo tensiones uniaxiales en la dirección [0001]. Esto fue encontrado teóricamente en trabajos basados en transición de fase de nanohilos de ZnO y ZnS. Experimentalmente se observa una reconstrucción wurtzita-BCT en la superficie (10 $\bar{1}$ 0) de nanohilos de ZnO atribuida a un estrés residual. En general, el módulo de Young y el coeficiente de Poisson se incrementan en nanohilos respecto del valor en el material bulk. Esto indica una rigidez mayor atribuida a una tensión inhomogénea en la capa distorsionada de los nanohilos.

La modificación del Gap y la masa efectiva fue analizada según el tamaño y la deformación uniaxial aplicada a los nanohilos. En el estado de equilibrio, la masa efectiva en los nanohilos de ZnO, ZnS y BeO decrecen respecto de sus valores en bulk, mientras que en ZnSe es prácticamente la misma. Al aplicarse deformaciones uniaxiales de hasta el 5% en nanohilos de ZnSe, ZnS y BeO, se observó una disminución de la masa efectiva que aumentaría la movilidad de portadores por efecto de tamaño favoreciendo la conductividad. La masa efectiva de los nanohilos de ZnO es prácticamente independiente de la deformación. En consecuencia, se encuentra que los nanohilos core/shell de ZnO/ZnS(ZnSe) estarían mejor modulados por tensión que los nanohilos de ZnO/BeO.

Por otra parte, la energía de formación superficial fue evaluada en dos direcciones cristalográficas importantes de la fase wurtzita, infiriéndose un crecimiento más favorable en la dirección [0001] que en la dirección [10 $\bar{1}$ 0]. Este resultado está en acuerdo con las direcciones de crecimiento observadas en estos nanohilos por diferentes procedimientos de síntesis. También se encontró que los nanohilos de ZnS y ZnSe serían estables para tamaños menores que los nanohilos de ZnO y BeO.

El estudio fue extendido a nanohilos core/shell no sólo para evaluar sus diferencias con respecto a los nanohilos puros de ZnO, sino también por la posibilidad de modular las características de un nanomaterial según las especies químicas, espesor de la capa cobertora(shell) y bajo tensiones uniaxiales, lo cual fue explorado experimentalmente por otros investigadores. Pese a las investigaciones enfocadas en las propiedades ópticas, las que anticipan que el recubrimiento de nanohilos de ZnO con ZnS, ZnSe o BeO mejoran las respuestas en la región UV-visible, a nuestro conocimiento, no se han realizado caracterizaciones mecánicas ni elásticas en nanohilos core/shell de Zn/X ( $X = \text{ZnS, ZnSe, BeO}$ ).

Para contribuir en este tema, se estudiaron seis sistemas denotados como ZnO/(X)<sub>i</sub>, siendo  $X = \text{ZnS, ZnSe o BeO}$ , y el subíndice  $i$  indica la cantidad de capas externas anexadas sobre un

---

core de ZnO(1.0 nm), donde 1 nm es el diámetro original del core. Se observó un aumento de la tenacidad en nanohilos de ZnO/BeO respecto de los nanohilos puros de ZnO, y una disminución de la misma en los nanohilos de ZnO/ZnS y ZnO/ZnSe, lo cual se acentuó con la incorporación de una segunda capa externa. El módulo de Young y coeficiente de Poisson hallados indican la tendencia de estos sistemas core/shell a modificar su carácter dútil a frágil mediante el agregado de una segunda capa cobertora. Las variaciones de las masas efectivas y energía del Gap con la deformación, indican una mejora de la movilidad de portadores cuando se adicionan capas externas de ZnS o ZnSe, y una disminución de la misma con el agregado de BeO sobre ZnO. Por otra parte, se predice para los nanohilos ultradelgados de ZnO/(ZnS) y ZnO/(ZnSe) un crecimiento más estable que ZnO/(BeO), ya sugerido en el análisis de los nanohilos puros.

Teniendo en cuenta los resultados alcanzados, este trabajo contribuye a la caracterización de propiedades poco estudiadas por métodos ab-initio en nanohilos de ZnX ( $X = S, Se$ ) y BeO, y en nanohilos core/shell de ZnO/ $X$  ( $X = ZnS, ZnSe, BeO$ ), materiales importantes en la próxima generación de nanodispositivos.



# Abstract

This work contributes to the study of structural, elastic and electronic properties of crystalline materials and nanostructures applied to the development of sensors, solar cells, opto-electronic and piezo-electronic components.

Using first principles calculations based on Density Functional Theory (DFT), the crystalline properties of ZnO, ZnS and ZnSe are analysed as bulk material in the wurtzite(B4) and zincblende(B3) phases. ZnO, ZnS and ZnSe were chosen for being semiconductors experimentally explored and their applications in nano sciences will have a relevant role in the next generation of electronic devices based on these nano structured compounds. Among the available free computer codes, SIESTA (Spanish Initiative of Thousand of Atoms) has been selected by its high efficiency and precision in the processing of systems compound by hundreds and thousands of atoms (nano scale).

Applying an deformation schemes of uniaxial and bi-axial strains under the ZnO, ZnS and ZnSe unit cells, the density of energy allowed to calculate the elastic constants, which are used for evaluate the thermoelastic properties in polycrystals using the Voig-Reuss-Hill approximation. The reached results are in good agreement with others theoretical and experimental reports available up to date. Furthermore, the monocrystalline elastic anisotropies in Young, shear and bulk moduli, and the Poisson ratio were studied using the elastic properties. These anisotropies indicate that ZnO(B4) possesses a larger structural resistance in the [0001] direction than ZnS(B4) and ZnSe(B4), where the [0001] direction is crystallographic favourable to growth due to the estimated compressibility. The same features was observed in ZnO(B3) in the [111] direction, where the B3 phase can be grown under cubic substrates such as GaAs. On the other hand, ZnSe(B4), which can be synthesized in the B4 phase, has a similar behaviour than ZnS(B4).

These descriptions allow to reach a comprehension and prediction about the elastic behaviour of materials in different directions, which is important not only in Material Sciences, but also in the industrial design of materials with a certain mechanic response, where the Vickers hardness is a relevant property. It was studied in each mentioned compound using the semi-empirical approaches of Gao et al., Chen et al. and Šimůnek et al. Particularly, the last approach let us to reach results in good accordance with experiments by means of application of parameters obtained through SIESTA, such as cell volume, neighbour distances, pseudo atomic wave function (PAO) and Mulliken populations. To our best knowledge, the hardness of ZnO(zincblende) and ZnSe(wurtzite) has been determined for first time, and both phases can be synthesized in laboratory under adequate substrates.

The study in bulk material was completed by evaluation the volumetric thermal expansion coefficient at 300 K in the stable crystalline phases of ZnO, ZnS and ZnSe. To do this, was necessary the calculation of calorific heat capacity according to the Debye model and the Grüneisen parameter. This parameter was estimated as a mean value of Grüneisen parameters of each normal vibrational mode. According to our results, the ZnO/ZnS alloys will be more structural stability than ZnO/ZnSe alloys in the wurtzite phase, and the thermal stability of ZnO/ZnS heterojunctions will be larger than ZnO/ZnSe.

Once finished the bulk analysis, SIESTA code was used to study ZnO, ZnS, ZnSe and BeO nanowires. Although the two former have being studying since the last decade, the two later

---

not have been analysed with respect to their elastic and electronic properties by means of ab-initio calculations. These systems are important due to their improvement in optoelectronic response together with their potential application as part of gas sensors, solar cells, photocatalysis, and others.

In each nanowire, the structure was optimized allowing full relaxation of unit cell. In general, we found that the optimized lattice constants are slightly different than constants in bulk and the wurtzite structure is stable for the considered sizes. In relaxed nanowires is distinguished a crystalline core and a distorted layer, which possesses a relative constant thickness from 2 nm of diameter. This distinction allow us to suggest the minimum size for nanowires to be detectable by XR Diffraction. In this sense, our results are in agreement with the magnitude orden of size experimentally found in ZnO, ZnS and ZnSe nanowires, while results in BeO are completely predictive.

In order to estimate the Young modulus, Poisson ratio and relative tenacity, a set of strains in the [0001] direction until 5% was applied. Under these uniaxial strains higher than 17%, the bonding length and atomic disorder suggest that a second-order transition phase appears. This transition was theoretically found in works based on transition phase of ZnO and ZnS nanowires. A reconstruction wurtzite-BCT is experimentally observed in the (10 $\bar{1}$ 0) surface of ZnO associated to residual stress. In general, Young modulus and Poisson ratio are increased in nanowires with respect to bulk, which indicate a more rigidity attribute to the distorted layer in nanowires.

The change of Gap and effective mass was analysed according to sizes and uniaxial strain applied to nanowires. In equilibrium state, the effective mass in ZnO, ZnS, and BeO nanowires decrease with respect to bulk values, while in ZnSe nanowires it value is maintained. Applying uniaxial strains until 5% in ZnS, ZnSe and BeO nanowires a reduction was observed in the mass effective that increases the carrier mobility improving the conductivity. Consequently, core/shell nanowires of ZnO/ZnS(ZnSe) will be better modulate by strains than ZnO/BeO nanowires.

On the other hand, the surface formation energy was evaluated in two significant crystallographic directions for wurtzite phase, founding a more favourable growth in the [0001] than [10 $\bar{1}$ 0] direction. This result is in agreement with growth directions observed in synthesis process for nanowires of mentioned compounds. In addition, we found that ZnS and ZnSe nanowires are more stable than ZnO and BeO for smallest sizes.

This study was extended to core/shell nanowires not only to evaluate their differences with respect to ZnO nanowires, but only due to the modulation of nanomaterial features according to chemical species, thickness of shell, and applied uniaxial strans, which was experimentally explored by others researches. Beside of ZnO nanowires covered by shell of ZnS, ZnSe or BeO improve the optical response of ZnO in UV-visible spectra region, to our knowledge, nor elastic neither mechanic characterization was conducted in core/shell nanowires of ZnX (X = ZnS, ZnSe, BeO).

With the purpose of contribute in this aspect, six systems were studied that are denoted as ZnO/(X)<sub>i</sub>, where X = ZnS, ZnSe, BeO and the *i* suffix indicates the amount of shell added under a initial core of ZnO(1.0 nm). An increase of tenacity was found in ZnO/BeO nanowires with respect to ZnO nanowires, and a decrease was observed in ZnO/ZnS and ZnO/ZnSe nanowires. This was accentuated when a second layer was added. The calculated Young modulus and Poisson ratio indicate the tend to change the behaviour ductile to fragile in these systems with the addition of covered layers. The variations of effective mass and band gap energy under strains indicate an improved carrier mobility with the addition of ZnS or ZnSe shells, and a reduction with the addition of BeO shell under ZnO core. Moreover, it is possible to predict that ultrathin ZnO/(ZnS) and ZnO/(ZnSe) nanowires will be more stable than ZnO/(BeO), which was suggested in pristine nanorires.

Taking into account the reached results, this work contributes to the characterization of properties scarcely studied by ab-initio calculations in ZnX (X = S,Se) and BeO nanowires, and

---

ZnO/ $X$  ( $X = \text{ZnS}, \text{ZnSe}, \text{BeO}$ ) nanowires, which are important materials in the next generation of nanodevices.



# Indice

	<b>Página</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2 Fundamentos teóricos</b>	<b>3</b>
2.1. Teoría de la densidad funcional . . . . .	3
2.1.1. Aproximación de la densidad local(LDA) . . . . .	6
2.1.2. Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) . . . . .	7
2.2. Estructura electrónica . . . . .	7
2.2.1. Teorema de Bloch . . . . .	8
2.2.2. Teoría del Pseudopotencial . . . . .	8
2.3. Teoría de la elasticidad . . . . .	10
2.4. Propiedades elásticas . . . . .	11
<b>3 Materiales estudiados en el bulk y Metodología</b>	<b>13</b>
<b>4 Materiales en el bulk</b>	<b>23</b>
4.1. Conclusión . . . . .	34
<b>5 Materiales estudiados en la nanoescala y Metodología</b>	<b>37</b>
<b>6 Nanohilos</b>	<b>41</b>
6.1. Estabilidad estructural . . . . .	41
6.2. Propiedades elásticas . . . . .	43
6.3. Propiedades electrónicas . . . . .	45
6.4. Conclusion . . . . .	51
<b>7 Nanohilos: core/shell</b>	<b>53</b>
7.1. Estabilidad estructural . . . . .	54
7.2. Propiedades elásticas . . . . .	58
7.3. Propiedades electrónicas . . . . .	59
7.4. Energía de formación . . . . .	60
7.5. Conclusiones . . . . .	62
<b>8 Conclusiones, comentarios y perspectivas finales</b>	<b>65</b>
<b>A Estudios de convergencia</b>	<b>71</b>
<b>B Propiedades elásticas</b>	<b>79</b>
B.1. Criterio de estabilidad de Born . . . . .	79
B.2. Propiedades direccionales . . . . .	79
<b>C Propiedades electrónicas</b>	<b>83</b>

<b>D Apéndice: Materiales en el bulk</b>	<b>85</b>
<b>E Apéndice: Nanohilos</b>	<b>91</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>95</b>

# Introducción

Desde las últimas décadas, la nanotecnología ha crecido de un modo sin precedentes en muchas áreas de las ciencias, tales como la electrónica, física, ingeniería y medicina; algunas aplicaciones destacables incluyen a los diodos emisores de luz (leds), láseres, sensores, MEMS, NEMS y drug-delivery entre otros[1–7].

Entre los materiales relevantes en la industria electrónica se encuentran el óxido de zinc (ZnO), el sulfuro de zinc (ZnS) y el seleniuro de zinc (ZnSe), los cuales son semiconductores de similares características, tales como una energía de gap directa y estabilidad química y térmica a presión ambiente. Entre sus fases cristalográficas, encontramos que el ZnO es termodinámicamente estable en la fase wurtzita (B4) mientras que la fase zincblenda (B3) puede obtenerse si se crece sobre un sustrato cúbico como GaAs. ZnS puede presentarse en las fases B3 y B4[5], mientras que ZnSe tiene un fase B3 a presión ambiente. Estos tres semiconductores se usan en cerámicos, transductores, sensores, celdas fotovoltaicas, etc[8]; su energía de gap les permite formar parte de dispositivos que funcionan en alta temperatura y elevado nivel de potencia.

Si bien los nanomateriales tienen un papel importante en nuestros días, es esencial conocer las características del material bulk antes de analizar lo que ocurre en la nanoescala, puesto que en el límite macroscópico un nanomaterial tenderá a presentar las propiedades del bulk. Así, la precisión de los resultados en el bulk nos permiten tener un grado de confianza en las predicciones que realicemos en el material nanoestructurado. En el presente, se cuenta con una variedad de códigos computacionales basados en cálculos de primeros principios, con costos computacionales relativamente bajos, altamente flexibles para una gran variedad de sistemas en el campo de las ciencias de materiales, que han demostrado ser de uso factible para la descripción de las propiedades de cristales en semiconductores y cerámicos[9–12]. El principal motivo de realizar cálculos ab-initio es lograr una descripción de las propiedades estructurales, electrónicas y otras derivadas de un sistema, analizando sus potenciales aplicaciones para el diseño de dispositivos, particularmente útiles como información previa en experimentos que requieren procesos de síntesis y caracterización de muestras. Por tal motivo, nos aplicamos en esta tesis a describir las propiedades cristalinas, elásticas y electrónicas de materiales como el ZnO, ZnS y ZnSe por medio de cálculos de primeros principios (código SIESTA [13]).

El objetivo inicial de este trabajo fue el análisis en el material bulk de las propiedades elásticas y anisotropías de los compuestos mencionados. Para esto, se optimizaron las estructuras de los compuestos mencionados, se evaluaron las constantes de rigidez elásticas, se calcularon los módulos elásticos para monocristales y policristales, se estimaron las durezas y coeficientes de expansión térmica. Las fases cristalográficas elegidas fueron la wurtzita(B4) y la zincblenda(B3) porque son fases estables en el ZnO y ZnS a temperatura ambiente, y junto con el ZnSe

pueden sintetizarse como nanohilos en la nanoescala.

El objetivo principal de este trabajo es el estudio de las propiedades elásticas y electrónicas de nanohilos de ZnO, ZnS, ZnSe y BeO hasta diámetros próximos a 4 nm. Particularmente, se evalúan del módulo de Young, el coeficiente de Poisson, la tenacidad, energías de formación superficial, estructuras cristalinas y variaciones de la energía de la banda prohibida y masa efectiva bajo la aplicación de deformaciones uniaxiales.

Teniendo en cuenta la relevancia tecnológica adquirida por los nanohilos tipo core/shell, se han elegido estudiar estos sistemas, compuestos de un core de ZnO y capas cobertoras de ZnS, ZnSe y BeO debido a su importancia en el diseño de futuros dispositivos modulados por tensión y deformación en una gama de aplicaciones, que incluyen los dispositivos ópticos en el UV-IR, celdas solares, conectores de transistores de efecto de campo, y también como sensores de gases.

Los capítulos de esta tesis se organizan de la siguiente manera: fundamentos teóricos, metodología y resultados en el material bulk, metodología y resultados en los nanohilos puros y en los sistemas core/shell. También se incluye material complementario organizado en apéndices.

## Fundamentos teóricos

**E**n esta tesis se estudiaron las propiedades estructurales, elásticas, mecánicas y electrónicas del óxido de zinc (ZnO), sulfuro de zinc (ZnS) y seleniuro de zinc (ZnSe) en el material bulk y en nanohilos mediante la teoría de la densidad funcional (DFT). En particular, se ha elegido el código SIESTA que implementa la teoría DFT, la teoría pseudopotencial y usa una base de ondas pseudoatómicas. Por este motivo, en este capítulo se expone una breve explicación de los formalismos teóricos, dividido en secciones. El formalismo de la DFT se basa en dos teoremas fundamentales: la densidad como una variable y el principio variacional de la energía, cuyos detalles pueden consultarse en las referencias [14, 15].

### 2.1. Teoría de la densidad funcional

*Teorema 1. La densidad como una variable:* "La función de onda completa del estado fundamental de un sistema electrónico de muchos cuerpos  $\Psi$  es una funcional única  $\Psi[\rho(\mathbf{r})]$  de la densidad de carga electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ " [16, 17].

Para demostrarlo se utiliza el método de reducción al absurdo. Se supone un sistema de  $N$  electrones sujetos a un potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$  y cuya densidad  $\rho(\mathbf{r})$  corresponde a un estado fundamental no degenerado  $\Psi \equiv \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N)$ . Se denota como  $H$  al Hamiltoniano,  $E_{el}$  a la energía total del sistema y  $V'_{ext}(\mathbf{r})$  a la diferencia de potencial externa, cuyo estado fundamental  $\Psi'$  surge de la misma densidad  $\rho(\mathbf{r})$ . La función de onda del estado fundamental  $\Psi$  es diferente de otra función de onda  $\Psi'$  de otro estado, a menos que la diferencia  $V'_{ext} - V_{ext}$  sea una constante, porque ambos estados corresponden a distintos Hamiltonianos. Sean  $H'$  y  $E'_{el}$  el Hamiltoniano y la energía asociado con  $\Psi'$ . Entonces, siendo la energía del estado fundamental un mínimo y como  $\Psi'$  no es autoestado de  $H$ , se tiene

$$\begin{aligned}
 E_{el} &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle, \\
 E_{el} &< \langle \Psi | (H + H' - H') | \Psi' \rangle = \langle \Psi | (H' + V_{ext} - V_{ext}) | \Psi' \rangle, \\
 (2.1) \quad E_{el} &< E'_{el} + \int d\mathbf{r} (V_{ext} - V'_{ext}) \rho(\mathbf{r}).
 \end{aligned}$$

Similarmente, tomando  $\Psi$  como una función de prueba y  $\Psi'$  la función del estado funda-

mental, resulta

$$(2.2) \quad \begin{aligned} E'_{el} &< (\langle \Psi | H' | \Psi \rangle), \\ E'_{el} &< (\langle \Psi | (H' + H - H) | \Psi \rangle) = (\langle \Psi | (H + V'_{ext} - V_{ext}) | \Psi \rangle), \\ E'_{el} &< E_{el} + \int d\mathbf{r} (V'_{ext} - V_{ext}) \rho(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Comparando 2.1 y 2.2 se llega al absurdo

$$(2.3) \quad E_{el} + E'_{el} < E_{el} + E'_{el}.$$

Esta contradicción se salva si  $V_{ext} = V'_{ext}$ , y consecuentemente  $V_{ext}$  es una funcional única de  $\rho(\mathbf{r})$ .

De esta forma, el potencial externo queda determinado, salvo una constante aditiva, por la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ . Como la misma depende del número de electrones también determina la función de onda  $\Psi$  del estado fundamental y todas las demás propiedades electrónicas del sistema. Entonces, el estado fundamental total de muchos cuerpos  $\Psi$  es también una única funcional de  $\rho(\mathbf{r})$ , es decir  $\Psi = \Psi[\rho(\mathbf{r})]$ . Y queda demostrado el teorema.

Como se desconoce la funcional para una densidad general, Hohenberg y Kohn definieron otra funcional

$$(2.4) \quad F[n] = \langle \Psi | (T + V_{ee}) | \Psi \rangle,$$

donde  $n(\mathbf{r})$  es la densidad, que puede obtenerse desde la función de onda antisimétrica  $\Psi$ ;  $T$  y  $V_{ee}$  son los operadores de la energía cinética y de interacción electrón-electrón del sistema de varios cuerpos. La funcional  $F[n]$  se la llama universal puesto que no es específica ni del sistema ni del potencial externo. Hohenberg y Kohn definieron la funcional de la energía como

$$(2.5) \quad E_{el}[V_{ext}, n] = \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + F[n],$$

la cual debe ser una única funcional de  $n(\mathbf{r})$ . Para el caso  $n(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$ , se tiene

$$(2.6) \quad E_{el}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho],$$

donde  $F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ , siendo  $T[\rho]$  la energía cinética,  $V_{ee}[\rho]$  la interacción electrón-electrón y  $V_{ne}[\rho]$  la interacción núcleo-electrón del estado fundamental.

*Teorema 2. Principio variacional de la energía:* "La funcional  $E_{el}[V_{ext}, n]$  en la ecuación 2.5, asume su valor mínimo para la densidad correcta  $n(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$  que para alguna otra densidad con el mismo número total  $N$  de electrones" [16, 17].

En la demostración se asume la no degeneración de  $\Psi$  para que la funcional convencional de Rayleigh-Ritz de  $\Psi'$  ( $E_{el}[\Psi'] \equiv \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle$ ) posea un valor mínimo para el estado fundamental exacto  $\Psi$  que para algún otro  $\Psi'$  con el mismo número de partículas. Suponiendo que  $\Psi'$  es el estado fundamental asociado con alguna densidad aceptable  $n(\mathbf{r})$ , entonces

$$(2.7) \quad \varepsilon_{el}[\Psi'] = \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + F[n] > \varepsilon_{el}[\Psi] = \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + F[\rho].$$

Esto proporciona el principio de mínimo para  $E_{el}[V_{ext}, n]$ ,

$$(2.8) \quad E_{el}[V_{ext}, \rho] < E_{el}[V_{ext}, n],$$

siendo  $E_{el}[V_{ext}, \rho]$  la energía correcta del estado fundamental asociado con  $V_{ext}(\mathbf{r})$  y  $N$ . Puede separarse la energía clásica de Coulomb de  $F[\rho]$  y escribirse como

$$(2.9) \quad F[\rho] = \frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + G[\rho].$$

Así la funcional de la energía del estado fundamental, teniendo en cuenta las ecuaciones 2.5 y 2.9, se expresa como

$$(2.10) \quad E_{el}[V_{ext}, \rho] = \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + G[\rho],$$

donde  $G[\rho]$  es una funcional universal de  $\rho$ . Kohn y Sham propusieron dividir a  $G[\rho]$  en dos partes: una energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes con densidad  $\rho(\mathbf{r})$  y una funcional universal de  $\rho$ , la cual contiene todos los efectos de intercambio y correlación, resultando

$$(2.11) \quad E_{el}[V_{ext}, \rho] = T_0[\rho] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho].$$

Para evaluar la funcional de la energía en esta ecuación se presentan tres dificultades:

1. Se requiere de un método para evaluar la densidad de carga electrónica en el estado fundamental, la cual minimiza  $E_{el}$ .
2. La evaluación de  $T_0[\rho]$ , dado solo  $\rho(\mathbf{r})$ , no puede realizarse fácilmente puesto que no se tiene información sobre las funciones de onda.
3. La funcional  $E_{xc}[\rho]$  permanece desconocida, excepto para pocos sistemas sencillos, por lo que debe ser representada por alguna forma aproximada.

Kohn y Sham resolvieron los dos primeros inconvenientes, y se detallan a continuación.

#### *Ecuaciones autoconsistentes de Kohn-Sham*

Se quiere minimizar la funcional de la energía

$$(2.12) \quad E_{el}[V_{ext}, n] = T_0[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n]$$

con respecto a la densidad  $n(\mathbf{r})$ . Se considera un potencial de prueba de una partícula  $V_p$ , el cual origina una densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  definida como

$$(2.13) \quad n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{oc} |\phi_j(\mathbf{r})|^2,$$

donde la suma se realiza sobre todos los estados ocupados, y las  $\phi_j(\mathbf{r})$  son las funciones de onda de los electrones ficticios no interactuantes que satisfacen la ecuación de Schrödinger

$$(2.14) \quad \left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_p \right) \phi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \phi_j(\mathbf{r}).$$

La solución a esta ecuación es de la forma

$$(2.15) \quad \sum_j \epsilon_j = \sum_j \langle \phi_j | \left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_p \right) | \phi_j \rangle = T_0[n] + \int d\mathbf{r} V_p(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}).$$

Despejando  $T_0[n]$  y reemplazando en la ecuación 2.12, queda

$$(2.16) \quad E_{el}[n] = \sum_j \epsilon_j - \int d\mathbf{r} V_p(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n].$$

Se necesita minimizar esta cantidad con respecto a  $V_p(\mathbf{r})$  considerando  $n(\mathbf{r})$  una funcional de  $V_p(\mathbf{r})$ , o equivalentemente, minimizar con respecto a  $n(\mathbf{r})$  considerando  $V_p(\mathbf{r})$  como una funcional de  $n(\mathbf{r})$ . Variando la ecuación 2.16 con respecto a la densidad  $n(\mathbf{r})$ , el potencial de prueba que minimiza a  $E_{el}[n]$  debe satisfacer la condición

$$(2.17) \quad V_p(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + C = V_{KS} + C,$$

donde  $C$  es una constante y  $V_{KS}$  es el potencial de Kohn-Sham:

$$(2.18) \quad V_{KS} = V_{ext}(\mathbf{r}) + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}),$$

siendo  $V_H$  el potencial de Coulomb y  $V_{xc}$  el potencial efectivo de intercambio y correlación de un electrón. En el estado fundamental, las ecuaciones 2.13 y 2.14 se convierten en

$$(2.19) \quad \rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{oc} |\phi_j(\mathbf{r})|^2,$$

$$(2.20) \quad \left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{KS} \right) \phi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \phi_j(\mathbf{r}),$$

y debe resolverse en forma autoconsistente. Estas son las *ecuaciones autoconsistentes de Kohn-Sham*. Una vez obtenida la densidad de carga autoconsistente a partir de la solución de las ecuaciones 2.19 y 2.20, la energía cinética  $T_0[\rho]$  se evalúa como

$$(2.21) \quad T_0[\rho] = \sum_j (\phi_j, (\epsilon_j - V_{KS}(\mathbf{r})) \phi_j) = \sum_j \epsilon_j - \int d\mathbf{r} V_{KS}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}).$$

### 2.1.1. Aproximación de la densidad local(LDA)

En la ecuación 2.12 una de las dificultades es evaluar el término  $E_{xc}[\rho]$ . Con el uso de la aproximación LDA se solventa ese inconveniente. En dicha aproximación se asume que la densidad de carga electrónica en el sistema es la correspondiente a un gas uniforme (homogéneo) de electrones, de tal forma que  $\rho(\mathbf{r})$  varía suavemente con la posición  $y$ , como lo demostraron Hohenberg y Kohn, podemos expresar

$$(2.22) \quad E_{xc}[\rho] \simeq \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})],$$

siendo  $\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  la energía de intercambio y correlación por electrón de un gas uniforme de electrones con densidad  $\rho(\mathbf{r})$ . El correspondiente potencial de intercambio y correlación se obtiene de diferenciar con respecto a la densidad la ecuación anterior, y es el siguiente

$$(2.23) \quad V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} = \frac{d}{d\rho} (\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r})) \equiv \mu_{xc}[\rho(\mathbf{r})],$$

siendo  $\mu_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  la contribución al intercambio y correlación del potencial químico de un sistema uniforme. Tomamos la densidad como

$$(2.24) \quad \rho^{-1} = \frac{4\pi}{3} r_s^3,$$

$r_s$  es una distancia promedio interelectrónica, es decir, el radio de una esfera cuyo volumen es el volumen efectivo de un electrón. Si  $r_s$  es grande significa que la densidad es baja, y si es pequeño entonces la densidad es alta. El potencial  $V_{xc}$  queda

$$(2.25) \quad V_{xc} \equiv \mu_{xc} = \epsilon_{xc} - \frac{r_s}{3} \frac{d\epsilon_{xc}}{dr_s}.$$

Reemplazando la ec.2.23 en la ec.2.18 se tiene:

$$(2.26) \quad V_{KS} = V_{ext} + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_{xc}[\rho(\mathbf{r})].$$

Sustituyendo la ec.2.26 en la ec.2.21, y reemplazando este resultado junto con la ec.2.22 en la ec.2.11, puede expresarse la energía electrónica del estado fundamental en la aproximación LDA como

$$(2.27) \quad E_{el} = \sum_j \epsilon_j - \frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) - \mu_{xc}(\rho(\mathbf{r}))].$$

Ceperly y Alder[18], así como también Perdew y Zunger[19], parametrizaron  $\epsilon_{xc}$  para un gas de electrones sin polarización  $\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c \epsilon_x = \frac{-0,4582}{r_s}$ , donde

$$(2.28) \quad \epsilon_c = \begin{cases} \frac{-0,1423}{1+1,9529\sqrt{r_s}+0,3334r_s} & r_s \geq 1 \\ -0,0480 + 0,0311 \ln r_s - 0,0116r_s + 0,0020r_s \ln r_s & r_s < 1. \end{cases}$$

En definitiva, la aproximación LDA funciona bien en aquellos sistemas donde la densidad es prácticamente constante, en cambio si dicha densidad presenta variaciones importantes se aplica a una diferencia de volumen alrededor de un radio. En esta aproximación se asume que se tienen efectos de intercambio y correlación a nivel local y éstos dependen del valor de la densidad electrónica en cada punto. La desventaja de esta aproximación es que tiende a sobreestimar la energía de enlace y las propiedades estructurales que se relacionan con ella.

### 2.1.2. Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA)

A diferencia de LDA, en la aproximación GGA se considera el valor de la densidad punto a punto y su gradiente para describir los efectos de correlación e intercambio. El método de GGA supone una corrección no local, puesto que la energía de intercambio y correlación por unidad de volumen depende de la densidad y de la derivada de la misma en cada punto[20]. Así, resulta

$$(2.29) \quad E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho, \nabla\rho) d\mathbf{r}.$$

La idea de esta corrección es lograr una energía de correlación e intercambio que presente un buen comportamiento y reproducir adecuadamente las propiedades electrónicas del sistema. Si comparamos la ecuación  $E_{xc}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  con

$$(2.30) \quad E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|},$$

se tiene

$$(2.31) \quad \epsilon_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}.$$

En el límite de  $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = r \rightarrow \infty$ , se puede considerar que el denominador de 2.31 permanece constante y el comportamiento asintótico de la energía de intercambio es  $\lim_{r \rightarrow \infty} \epsilon_{xc}[\rho] = -\frac{1}{2r}$ .

## 2.2. Estructura electrónica

En un cristal ideal, los iones están ordenados periódicamente, y esto permite considerar el problema de un electrón en un potencial  $U(\mathbf{r})$  con la periodicidad de la red de Bravais, es decir

$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R})$  siendo  $\mathbf{R}$  un vector de la red de Bravais. Ahora bien, un sólido es un sistema de muchos electrones y el potencial de un electrón no sólo debe describir correctamente la interacción electrón-electrón, sino también las interacciones de dicho electrón con el núcleo atómico masivo. Por lo tanto, el problema consiste en realizar una buena elección de un potencial efectivo que describa dichas interacciones, y esto puede facilitarse cuando el potencial efectivo de un electrón corresponde a un cristal ideal. Los electrones independientes que obedecen a la ecuación de Schrödinger con un potencial periódico se llaman *electrones de Bloch*, y los mismos se reducen a electrones libres cuando el potencial es nulo.

### 2.2.1. Teorema de Bloch

Los autoestados  $\Psi$  del Hamiltoniano de un electrón  $H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\mathbf{r})$ , donde  $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R})$  para todo  $\mathbf{R}$  de la red de Bravais, pueden elegirse como el producto de una onda plana por una función que contenga la periodicidad de la red de Bravais:  $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , donde  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  [21, 22]. Estas ecuaciones implican que

$$(2.32) \quad \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Un enunciado alternativo del teorema de Bloch es el siguiente: los autoestados de  $H$  pueden elegirse tal que existe un vector de onda  $\mathbf{k}$  asociado a cada  $\Psi$  y se cumple

$$(2.33) \quad \Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \Psi(\mathbf{r}).$$

### 2.2.2. Teoría del Pseudopotencial

Para resolver la ecuación de Schrödinger de un sistema multielectrónico se propone dividir a los electrones en dos categorías: los de valencia y los del core [23]. En las capas internas, los electrones están fuertemente enlazados, por lo que sólo los electrones de valencia son los que tendrán un rol relevante en las propiedades asociadas a los enlaces químicos, especialmente en los semiconductores y metales. Esta categorización implica que los electrones del core pueden despreciarse, y así se reduce el átomo a un core iónico que interactúa con los electrones de valencia. A partir de esto surge la importancia de emplear un pseudo-potencial (interacción efectiva), que aproxime el potencial que experimentan los electrones de valencia. Para los electrones del core, la solución exacta de la ecuación de Schrödinger se denota por  $|\psi_c\rangle$  y para los electrones de valencia por  $|\psi_v\rangle$ ; entonces:

$$(2.34) \quad \hat{H}|\psi_n^i\rangle = E_n|\psi_n^i\rangle$$

donde  $n = v, c$ . Los orbitales de valencia pueden expresarse como la suma de una función suave (pseudo-función)  $|\phi_v\rangle$  y una función oscilante que resulta de la ortogonalización entre los orbitales de valencia y los del core:

$$(2.35) \quad |\psi_v^i\rangle = |\phi_v^i\rangle + \sum_j \alpha_{cv}^j |\psi_c^j\rangle$$

Siendo  $\alpha_{cv} = -\langle \psi_c^j | \phi_v^i \rangle$ . La ecuación de Schrödinger para los orbitales suavizados queda:

$$(2.36) \quad \hat{H}|\phi_v^i\rangle = E_v^i|\phi_v^i\rangle + \sum_j (E_c^j - E_v^i) |\psi_c^j\rangle \langle \psi_c^j | \phi_v^i \rangle$$

Esta ecuación indica que los estados  $|\phi_v\rangle$  satisfacen una ecuación tipo Schrödinger, con una energía dependiente del pseudo-Hamiltoniano:

$$(2.37) \quad \hat{H}^{PK}(E) = \hat{H} + \sum_c (E_c - E) |\psi_c\rangle \langle \psi_c|$$

De esta manera, la expresión:

$$(2.38) \quad \hat{w}^{PK}(E) = \hat{v} - \sum_c (E_c - E) |\psi_c\rangle \langle \psi_c|$$

donde el verdadero potencial  $\hat{v}$ , puede reconocerse como un potencial efectivo en el que se mueven los electrones de valencia. Sin embargo, este pseudo-potencial es no local y depende de la energía propia de los estados electrónicos que se quiere encontrar. A cierta distancia del core iónico,  $\hat{w}^{PK}$  se transforma en  $\hat{v}$  debido al decaimiento de la influencia de los orbitales del core. En la región cercana al núcleo, la ortogonalización de los orbitales de valencia respecto de los orbitales del core, quienes presentan oscilaciones fuertes, obliga a los electrones de valencia a tener energía cinética elevada. Los electrones de valencia están influenciados por un potencial efectivo que es consecuencia del apantallamiento del potencial nuclear por los electrones del core, del Principio de exclusión de Pauli y de los efectos de intercambio y correlación entre los electrones de valencia y los del core. Consecuentemente, el segundo término de la ecuación 2.38 representa un potencial repulsivo, que hace al pseudo-potencial mucho más débil que el verdadero potencial en la vecindad del core.

Todo esto conlleva a que las pseudo-funciones de onda deberían ser suaves y no oscilantes en la región del núcleo. Una consecuencia de la cancelación entre los dos términos de 2.38 es la descripción sorprendentemente buena de la estructura electrónica de sólidos dados por la aproximación de electrones casi libres. El hecho de que las estructuras de banda de muchos metales y de semiconductores tienen una pequeña distorsión con respecto a la estructura de bandas del gas de electrones libres, sugiere que los electrones de valencia experimentan un potencial débil. El potencial de Phillips y Kleinman[24] explica el motivo de la anulación y puede expresarse, de forma generalizada, como:

$$(2.39) \quad \hat{w} = \hat{v} + \sum_c |\psi_c\rangle \langle \xi_c|$$

$\xi_c$  representa algún conjunto de funciones. El pseudo-potencial puede tomar la forma:

$$(2.40) \quad w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_l \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\hat{r}) w_l(r, r') Y_{lm}(\hat{r}')$$

donde los  $Y_{lm}$  son los armónicos esféricos. Esta expresión enfatiza el hecho de que  $w$  sea una función de  $r$  y  $r'$  que depende del momento angular. Las formas más comunes para  $w(r, r')$  son las formas separables de Kleinman y Bylander[25]:  $w_l(r, r') = v_l(r)v_l(r')$ , y la forma semi-local  $w_l(r, r') = w_l(r)\delta(r - r')$ .

Un método para construir la función de onda pseudo lo propusieron Troullier y Martins[26], quienes obtuvieron pseudopotenciales suaves para los estados de valencia 2p de los primeros elementos químicos de la primera fila de la tabla periódica y para los estados de valencia  $d$  de los metales de transición. Las funciones de onda pseudo son definidas como:

$$(2.41) \quad R_l^{PP}(r) = \begin{cases} R_{nl}^{AE}(r) & r > r_l \\ r^l e^{p(r)} & r < r_l \end{cases}$$

con

$$(2.42) \quad p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}$$

Los coeficientes  $p(r)$  se ajustan para satisfacer la conservación de la norma, la continuidad de las pseudo-funciones de onda y sus primeras cuatro derivadas en  $r = r_l$ , y de tal forma que el pseudopotencial apantallado tenga una curvatura nula en el origen. Estas condiciones implican que:  $c_2 r^2 + c_4 (2l + 5) = 0$ , y constituyen el origen de la suavidad de los pseudopotenciales de Troullier y Martins.

### 2.3. Teoría de la elasticidad

Un cuerpo sólido cambia su forma cuando es sujeto a una tensión externa. Si esa tensión deja de actuar, el cuerpo puede recuperar su estado original o quedar deformado. En el primer caso, se tiene una deformación elástica y en el segundo caso una deformación plástica.

Si consideramos una barra de longitud inicial  $l$ , y la deformamos en una longitud  $\Delta l$  aplicando una tensión  $T$ , la deformación longitudinal unitaria será  $\epsilon = \Delta l/l$ . La ley de Hooke relaciona proporcionalmente  $\epsilon$  y  $T$ , de la forma  $T = Y\epsilon$ , donde  $Y$  es el módulo de Young.

Si se aplica una tensión homogénea  $\sigma_{ij}$  ( $i = 1, 2, 3$ ) sobre un cristal, se produce una deformación homogénea unitaria  $\epsilon_{ij}$ , siendo  $i$  la dirección de la fuerza aplicada y  $j$  la dirección normal del área donde se aplica la fuerza. Entonces, la ley de Hooke generalizada se expresa como

$$(2.43) \quad \epsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{ij},$$

donde  $S_{ijkl}$  representa el tensor de cuarto rango de los elementos de complianza del cristal, es decir, de los elementos obtenidos de la inversa de la matriz de constantes de rigidez elásticas. Como los tensores se transforman siguiendo la ley  $T'_{ijkl} = l_{im}l_{jn}l_{kp}l_{lq}T_{mnpq}$ , donde  $l$  son los cosenos directores, podemos disminuir el rango del tensor  $T$ . Particularmente, cuando trabajamos con las complianzas necesitamos introducir unos factores en las transformaciones de acuerdo a las siguientes igualdades

$$(2.44) \quad \begin{aligned} S_{ijkl} &= S_{mn} & m, n &= 1, 2, 3 \\ 2S_{ijkl} &= S_{mn} & m, n &= 4, 5, 6 \\ 4S_{ijkl} &= S_{mn} & m, n &= 4, 5, 6. \end{aligned}$$

$$(2.45)$$

De esta forma, el número de componentes originales se verá reducido de acuerdo a la simetría de los cristales.

En los materiales sometidos a esfuerzos de tracción podemos tener curvas de tensión vs deformación divididas por secciones, similar a la Fig.2.1 que corresponde a un metal dúctil. En ella se distinguen la zona de comportamiento elástico (para deformaciones pequeñas) y la zona de deformación plástica. Esta curva, sus divisiones y sus puntos destacables (límite proporcional, límite elástico, punto de fractura) varían según el compuesto estudiado, dependiendo de la respuesta de éste a las deformaciones lo cual se vincula con la naturaleza de sus enlaces en la red cristalina.

La relación tensión – deformación permite clasificar a los materiales como dúctil o frágil. El primero es aquel que experimenta grandes deformaciones unitarias antes de alcanzar la rotura; por ejemplo, el acero dulce, aleaciones metálicas y zinc. El segundo sufre pequeñas deformaciones previo a su fractura. Un material generalmente exhibe un comportamiento tanto dúctil como frágil. Por ejemplo, el acero dulce (de bajo contenido de carbono) es dúctil, pero el acero con alto contenido de carbono se vuelve frágil.

Una forma de cuantificar la ductilidad es por medio del porcentaje de elongación definido como  $\frac{L_f - L_0}{L_0}(100\%)$ , donde  $L_0$  es la longitud inicial u original del material y  $L_f$  es la longitud en la ruptura. Esta es la manera en que se cuantifica la deformación plástica (deformación permanente por encima del rango elástico). Para el acero dulce es de del 38%.

Por otra parte, el área bajo la curva tensión deformación hasta el punto de fractura recibe el nombre de tenacidad. Su magnitud representa la capacidad del material de absorber energía hasta su fractura; es una propiedad que nos indica la resistencia de un material a la fractura. Si un material es tenaz posee alta resistencia y ductilidad.

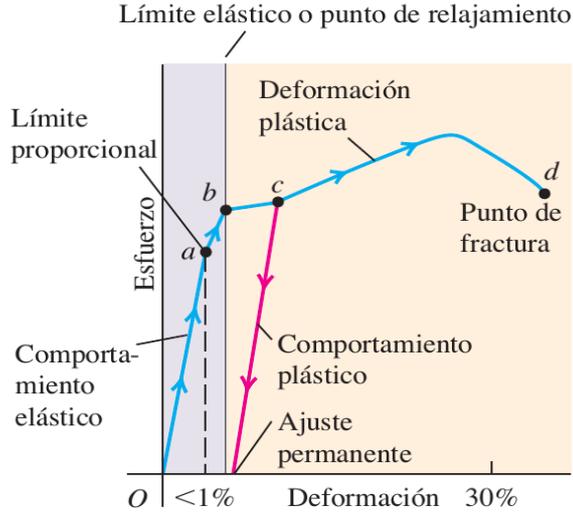


Figura 2.1: Relación Tensión (esfuerzo)– deformación de un metal dúctil (Figura extraída del libro de Sears[27], pág. 369)

## 2.4. Propiedades elásticas

En un sistema cristalino, la densidad de energía elástica  $u$  puede expresarse en forma general como

$$(2.46) \quad u = \sum_{ij} C_{ijkl} e_{ij} e_{kl},$$

siendo  $C_{ijkl}$  el tensor que representa las constantes elásticas y  $e_{ij}$ ,  $e_{kl}$  las deformaciones unitarias.

En el sistema hexagonal, la densidad de energía elástica se reduce a la expresión

$$(2.47) \quad u = \frac{C_{11}}{2} (e_1^2 + e_2^2) + \frac{C_{33}}{2} e_3^2 + C_{12} e_1 e_2 + C_{13} (e_1 + e_2) e_3 + 2C_{44} (e_4^2 + e_5^2) + 2C_{66} e_6^2,$$

donde los subíndices siguen la notación de Voigt.  $C_{ij}$  ( $i, j=1\dots 6$ ) son las constantes de rigidez elástica y  $e_i$  ( $i=1\dots 6$ ) representan las deformaciones unitarias en la red. Como consecuencia de la simetría, en la red hexagonal  $C_{11} = C_{22}$ ,  $C_{13} = C_{23}$ , y  $C_{44} = C_{55}$ . Así existen cinco constantes elásticas independientes puesto que  $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$ .

Por otra parte, los vectores de red puede ser expresados matricialmente como

$$(2.48) \quad \mathbf{R} = a \begin{pmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ 0 & 0 & c/a \end{pmatrix},$$

donde los vectores de red están organizados por filas, como lo requiere el código SIESTA.

Siguiendo la teoría de la elasticidad, en un campo de deformaciones dado por  $\hat{\mathbf{e}}$ , los vectores de red  $\mathbf{R}$  se transforman en  $\mathbf{R}'$  cuando se aplica la ecuación:  $\mathbf{R}' = \hat{\mathbf{D}}\mathbf{R} = (\hat{\mathbf{1}} + \hat{\mathbf{e}})\mathbf{R}$ . De esta forma, las constantes elásticas son calculadas mediante la aplicación de un conjunto de deformaciones  $e_j$  ( $j = 1\dots 6$ ), las cuales son los elementos de la matriz deformación  $\hat{\mathbf{D}}$ , que serán descritas en mayor detalle en el capítulo 3.



## Materiales estudiados en el bulk y Metodología

Desde las últimas décadas se ha puesto énfasis al estudio de micro y nano sistemas, destacándose los materiales potencialmente útiles para el desarrollo de dispositivos electrónicos, piezoeléctricos y sensores. El ZnO es uno de los materiales prometedores para una gran variedad de aplicaciones, que abarca desde la electrónica hasta la medicina. Como material bulk es un semiconductor ampliamente usado en la industria, destacándose su aplicabilidad en materiales piezoeléctricos y cerámicos. Su fase cristalográfica estable es la wurtzita(B4), y puede crecer sobre substratos cúbicos, como el GaAs, adoptando la estructura zincblenda(B3).

El ZnS y el ZnSe también han sido investigados a escala nanométrica, especialmente para su uso como material de dispositivos fotovoltaicos y en fotoluminiscencia. En sus forma bulk, el ZnS puede encontrarse en las fases cristalinas wurtzita(B4) y zincblenda(B3) en forma natural, mientras que el ZnSe sólo es estable en la fase B3. No obstante, por medio de la síntesis en laboratorio puede obtenerse las fases inestables naturalmente.

Los sistemas fueron estudiados mediante la teoría de la densidad funcional (DFT)[14, 15] implementado en el código SIESTA[13]. Se empleó la aproximación de gradiente generalizado (GGA), con la funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[28] usando una base orbital doble zeta polarizada(DZP). El espacio real se mapeó mediante una grilla de puntos uniforme con una energía cinética máxima de 350 Ry, y la zona de Brillouin se dividió con una grilla uniforme de 637  $k$  points. Los pseudopotenciales conservadores de la norma se generaron con el código ATOM[29] empleando el esquema de Troullier-Martins[26]. Las configuraciones electrónicas de valencia fueron Zn( $3d^{10}4s^24p^0$ ), O( $2s^22p^43d^04f^0$ ), S( $3s^23p^43d^04f^0$ ) y Se( $4s^24p^44d^04f^0$ ).

La celda unidad para el ZnO en su fase wurtzita(B4) se muestra en la fig.3.1; en esta fase cristalográfica, los vectores de red son  $\vec{a} = a(1/2, \sqrt{3}/2, 0)$ ,  $\vec{b} = a(1/2, -\sqrt{3}/2, 0)$ , y  $\vec{c} = a(0, 0, c/a)$ . El vector de red  $a$  es 3.2Å, 3.82Å, y 3.98Å en ZnO, ZnS, y ZnSe, respectivamente, y sus razones  $c/a$  son 1.6015, 1.6378, y 1.641. Los átomos de la base están localizados en las coordenadas fraccionarias: (1/3, 2/3, 0) y (2/3, 1/3, 1/2) para átomos de Zn, (1/3, 2/3, 3/8) y (2/3, 1/3, 7/8) para átomos de X(X =O, S, Se).

En la fase zincblenda (B3), los vectores de red son  $\vec{a} = a(0, 1/2, 1/2)$ ,  $\vec{b} = a(1/2, 0, 1/2)$  y  $\vec{c} = a(1/2, 1/2, 0)$ , donde  $a$  es 4.28 Å, 5.42 Å, y 5.67 Å en ZnO, ZnS, y ZnSe, respectivamente. La base de átomos está compuesta por dos átomos localizados en las coordenadas (0, 0, 0) para el Zn y (1/4, 1/4, 1/4) para X(X =O, S, Se), relativas a los parámetros de red.

Con el propósito de obtener los parámetros estructurales en el estado de equilibrio, el siste-

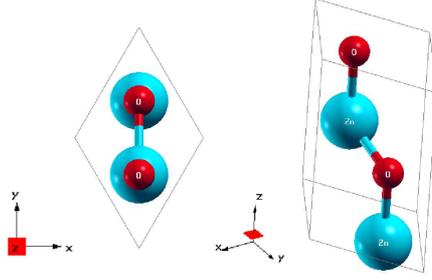


Figura 3.1: Vista frontal (izquierda) y lateral(derecha) de la celda unidad de ZnO(B4), donde los átomos de Zn y O se representan por las esferas celestes y rojas, respectivamente.

ma fue sujeto a un conjunto de presiones hidrostáticas. La energía total en función del volumen  $E(V)$  se ajustó a la ecuación de estado de tercer orden de Birch-Murnaghan [30]; así, el volumen  $V_0$ , el módulo de bulk  $B_0$  y la derivada de ésta respecto a la presión  $B'_0$ , se calcularon en el estado de equilibrio.

En la caracterización de los sólidos, las constantes de rigidez elásticas juegan un papel esencial. En este trabajo, las mismas se calculan siguiendo la teoría de la elasticidad[31, 32]. Aplicando la ecuación  $\mathbf{R}' = \hat{D}\mathbf{R} = (\hat{I} + \hat{e})\mathbf{R}$  en un campo de deformaciones dado por  $\hat{e}$ , el vector de red  $\mathbf{R}$  se transforma en  $\mathbf{R}'$ .

De acuerdo al esquema de deformaciones explicado por Fast et al.[33], se calculan las constantes de rigidez elásticas para describir las anisotropías elásticas. En particular,  $C_{11}$  y  $C_{33}$  indican la rigidez elástica bajo tensión uniaxial,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  y  $C_{44}$  se relacionan a la resistencia del material cuando se aplica sobre él una tensión bi-axial o de corte.

Siguiendo la notación de Voigt, la densidad de energía elástica en función de la deformación unitaria, en la fase B4, se expresa como

$$(3.1) \quad u = \frac{C_{11}}{2}(e_1^2 + e_2^2) + \frac{C_{33}}{2}e_3^2 + C_{12}e_1e_2 + C_{13}(e_1 + e_2)e_3 + 2C_{44}(e_4^2 + e_5^2) + 2C_{66}e_6^2,$$

donde  $C_{ij}$ ( $i, j=1, \dots, 6$ ) son las constantes elásticas y  $e_i$ ( $i=1 \dots 6$ ) son las deformaciones unitarias de la red. Por cuestiones de simetría,  $C_{11} = C_{22}$ ,  $C_{13} = C_{23}$ , y  $C_{44} = C_{55}$ ; así, se tienen cinco constantes elásticas independientes ( $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$ ). Los vectores de red pueden expresarse matricialmente como

$$(3.2) \quad \mathbf{R} = a \begin{pmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ 0 & 0 & c/a \end{pmatrix},$$

donde cada vector de red se encuentra ordenado por fila. Entonces, las constantes  $C_{ij}$ ( $i, j = 1, \dots, 6$ ) fueron calculadas aplicando un conjunto de deformaciones  $e_j$ ( $j = 1, \dots, 6$ ), los cuales son los elementos de la matriz de deformaciones  $\hat{D}$  que conforman la simetría del cristal. Las constantes  $C_{ij}$  se obtuvieron por un ajuste cuadrático de la curva densidad de energía elástica vs deformaciones, usando un esquema de pequeñas deformaciones.

Con respecto a la fase zincblenda (B3), la densidad de energía elástica  $u$  en función de deformaciones arbitrarias puede expresarse como

$$(3.3) \quad u = \frac{C_{11}}{2}(e_1^2 + e_2^2 + e_3^2) + C_{12}(e_2e_3 + e_3e_1 + e_1e_2) + \frac{C_{44}}{2}(e_4^2 + e_5^2 + e_6^2).$$

En esta fase cristalográfica, la matriz de vectores de red resulta

$$(3.4) \quad \mathbf{R} = a \begin{pmatrix} 0 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{pmatrix},$$

donde  $a$  es la constante de red. La constante de rigidez elástica  $C_{44}$  se calcula mediante una distorsión  $D_{44}$  en el plano  $yz$  ( $e_4 = a$ )

$$(3.5) \quad D_{44} = a \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \alpha \\ 0 & \alpha & 1 \end{pmatrix},$$

donde  $C_{11}$  y  $C_{12}$  se consiguen aplicando las deformaciones  $e_1 = e_2$  y  $e_1 = -e_2$ . Nuevamente, las constantes de rigidez se estimaron con un ajuste cuadrático sobre la curva de densidad de energía elástica vs deformaciones unitarias.

En general, las muestras experimentales están compuestas por policristales en lugar de monocristales. Para estudiar las propiedades elásticas y acústicas de un policristal puede utilizar la aproximación de Voigt-Reuss-Hill[34, 35], que ha demostrado una gran efectividad para la descripción de materiales como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , y  $\text{ZrO}_2$ [10–12]. Con esta aproximación es posible estimar los módulos de bulk, de corte y de Young, el coeficiente de Poisson, velocidades del sonido (transversal, longitudinal y media) y la temperatura de Debye. Todas estas propiedades son de gran relevancia para comprender la respuesta de los materiales a las tensiones o deformaciones, las fuerzas de enlaces entre sus átomos constituyentes y el carácter anisotrópico. De acuerdo con las referencias [34, 35], el módulo de Bulk (B) y el de corte (G) pueden expresarse, para el sistema hexagonal, como sigue

$$(3.6) \quad B_V = \frac{2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}}{9},$$

$$(3.7) \quad B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}},$$

$$(3.8) \quad G_V = \frac{(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66})}{30},$$

$$(3.9) \quad G_R = \frac{5[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]C_{44}C_{66}}{\frac{2}{3}[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}]C_{44}C_{66} + 2[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2](C_{44} + C_{66})},$$

$$(3.10)$$

donde los subíndices  $V$  y  $R$  se refieren a la estimación de Voigt y Reuss respectivamente, siendo los promedios:  $B_H = (B_V + B_R)/2$  y  $G_H = (G_V + G_R)/2$ , donde  $H$  corresponde al promedio de Hill.

En el sistema cúbico, se tendrán

$$(3.11) \quad B_V = B_R = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3},$$

$$(3.12) \quad G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5},$$

$$(3.13) \quad G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}}.$$

Las constantes termoelásticas del policristal se escriben como

$$(3.14) \quad \nu = \frac{\frac{1}{2}(B_H - \frac{2}{3}G_H)}{(B_H + \frac{1}{3}G_H)},$$

$$(3.15) \quad E = \frac{9B_H}{\left(1 + \frac{1}{3}\frac{B_H}{G_H}\right)},$$

$$(3.16) \quad \theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3q}{4\pi} \frac{N\rho}{M} \right]^{1/3} v_m,$$

$$(3.17) \quad v_t = \sqrt{\frac{G_H}{\rho}},$$

$$(3.18) \quad v_l = \left[ \frac{(B_H + \frac{4}{3}G_H)}{\rho} \right]^{1/2},$$

$$(3.19) \quad v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3},$$

donde  $\nu$  y  $E$  son el coeficiente de Poisson y el módulo de Young;  $v_t$ ,  $v_l$ , y  $v_m$  son las velocidades transversales, longitudinales y velocidad media de propagación de la onda elástica en un sólido extendido. La temperatura de Debye  $\theta_D$  depende del número de átomos  $q$  en la fórmula unitaria, de la densidad de masa  $\rho$ , del peso molecular  $M$ , de la constante de Plank  $h$ , y de la constante de Boltzmann  $k_B$ . La temperatura de Debye está relacionada con la capacidad calorífica de un metal. Generalmente, los materiales duros tienen un valor alto de  $\theta_D$ , como el diamante 2250 K[36], y cuánto menos duro es el material menor es esta temperatura.

La descripción de los sistemas cristalinos se completó analizando las dependencias direccionales del módulo de Young, de corte, de bulk y del coeficiente de Poisson.

Considerando la simetría azimutal en sistemas hexagonales, el módulo de Young se expresa como[32]

$$(3.20) \quad Y(\theta) = [S_{11} \sin^4 \theta + S_{33} \cos^4 \theta + (S_{44} + 2S_{13}) \cos^2 \theta \sin^2 \theta]^{-1},$$

siendo  $S_{ij}$  las constantes de complianza elásticas y  $\theta$  es el ángulo entre una dirección arbitraria y el eje cristalográfico  $z$ . En el caso de la fase B3, resulta

$$(3.21) \quad Y(\theta, \phi) = \left[ S_{11} - 2 \left( S_{11} - S_{12} - \frac{S_{44}}{2} \right) (l_1^2 l_2^2 + l_1^2 l_3^2 + l_2^2 l_3^2) \right]^{-1},$$

en donde  $l_i (i = 1, 2, 3)$  son los cosenos directores.

El módulo de corte direccional en la fase B4 puede escribirse en forma similar que en la Ref.[37]

$$(3.22) \quad G(\theta) = \left[ S_{44} + \left( S_{11} - S_{12} - \frac{S_{44}}{2} \right) \sin^2 \theta + 2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta (S_{11} + S_{33} - S_{44} - 2S_{13}) \right]^{-1},$$

mientras que en la fase B3, este módulo se calcula usando la siguiente ecuación

$$(3.23) \quad G(\theta, \phi) = [S_{44} + (4S_{11} - S_{44})(l_{11}^2 l_{21}^2 + l_{12}^2 l_{22}^2 + l_{13}^2 l_{23}^2)$$

$$(3.24) \quad + (8S_{12} + 2S_{44})(l_{11} l_{21} l_{12} l_{22} + l_{11} l_{21} l_{13} l_{23} + l_{12} l_{22} l_{13} l_{23})]^{-1}.$$

El módulo de bulk modulus de los monocristales en las fases B4 y B3, pueden expresarse como[32]

$$(3.25) \quad B = [(S_{11} + S_{12} + S_{13}) - (S_{11} + S_{12} - S_{13} - S_{33}) \cos^2 \theta]^{-1}$$

y

$$(3.26) \quad B = [S_{11} + 2S_{12}]^{-1}.$$

Por otro lado, el coeficiente de Poisson direccional en la fase B4 puede escribirse en la forma

$$(3.27) \quad \nu_{32} = -\frac{S_{12} \sin^2 \theta + S_{13} \cos^2 \theta}{S_{11} \sin^4 \theta + S_{33} \cos^4 \theta + (2S_{13} + S_{44}) \cos^2 \theta \sin^2 \theta},$$

y, en la fase B3 como

$$(3.28) \quad \nu_{32} = -\frac{S_{12} + \left(S_{11} - S_{12} - \frac{S_{44}}{4}\right) (l_{21}^2 l_{31}^2 + l_{22}^2 l_{32}^2 + l_{23}^2 l_{33}^2)}{S_{12} + \frac{S_{44}}{4} + \left(S_{11} - S_{12} - \frac{S_{44}}{4}\right) (l_{31}^4 + l_{32}^4 + l_{33}^4)}.$$

La predicción de la dureza en cristales y policristales es importante significativa para el desarrollo y diseño de nuevos materiales. Esta propiedad está vinculada con la inestabilidad, propagación de rotura o endurecimiento de aleaciones en sólidos.

Se entiende por dureza de un material a su capacidad de soportar una deformación, tanto elástica como plástica sin fracturarse. Esta propiedad es importante en el desarrollo de nuevos materiales porque está relacionada con la estabilidad del material y propagación de las fallas.

Uno de los modelos para estimar la dureza de forma semiempírica en cristales covalentes fue propuesto por Gao et al.[38], quien introduce un factor de corrección que tiene en cuenta el efecto de apantallamiento atómico, y la dureza queda expresada como

$$(3.29) \quad H_v(GPa) = 350 \frac{N_e^{2/3} e^{1,191f_i}}{d^{2,5}},$$

siendo  $f_i$  la ionicidad de Phillips[39], la cual puede estimarse como  $f_i = 1 - \frac{E_g}{E_h}$ .  $E_g$  es la energía del gap para un cristal binario covalente polar  $AB_m$ ;  $E_g = E_h + C$ , donde  $E_h$  es el gap homopolar (o covalente),  $C$  es el gap heteropolar (o iónico), y  $E_h = \frac{39,74}{d^{2,5}}$ . Además,  $d$  representa la longitud del enlace y  $N_e$  indica el número de electrones de valencia por unidad de volumen. De esta forma, los parámetros ab-initio, como la longitud de enlace y el número de electrones de valencia son usados para hallar la dureza  $H_v$ .

Una mejora al modelo de Gao et al.[38], fue realizado por Šimůnek et al[40], quienes introdujeron la fuerza del enlace  $S_{ij}$  y la energía de referencia  $e_i$ . En este modelo se aclara que la dureza de un cristal ideal es proporcional a  $S_{ij}$  y al número de enlaces en la celda del cristal. Acordaron que para un sistema compuesto por  $n$  sistemas binarios diferentes, la dureza se define como[40]

$$(3.30) \quad H = \frac{C}{\Omega} n \left[ \prod_{ij} N_{ij} S_{ij} \right]^{1/n} e^{-\sigma f_e},$$

$$(3.31) \quad f_e = 1 - \left[ \frac{(k \prod_{i=1}^k e_i)^{1/n}}{\sum_{i=1}^k e_i} \right]^2,$$

donde  $\Omega$  es el volumen de la celda unidad,  $C$  y  $\sigma$  son constantes que se determinan a partir del valor experimental de la dureza. Particularmente, consideramos  $C = 1550$  y  $\sigma = 4$  porque Šimůnek et al.[40] estudiaron un rango de materiales mayor que Ding et al.[41], quienes consideraron  $C = 1450$  y  $\sigma = 2,8$ .

$N_{ij}$  es el número de sistemas binarios  $ij$ ,  $k$  es el número de átomos distintos en el sistema, y  $f_e$  representa la ionicidad,  $S_{ij}$  es la fuerza de enlace entre los átomos  $ij$  que puede expresarse como

$$(3.32) \quad S_{ij} = \frac{\sqrt{e_i e_j}}{d_{jj} n_{ij}}.$$

En ésta expresión,  $e_i = \frac{Z_i}{R_i}$  es la energía de referencia del átomo  $i$ ,  $Z_i$  el número de electrones de valencia del átomo  $i$ , y  $n_{ij}$  es el número de enlaces entre el átomo  $i$  y sus átomos vecinos  $j$  a la distancia de primeros vecinos  $d_{ij}$ . El radio  $R_i$  se calcula para cada átomo en el cristal teniendo en cuenta que este radio contiene a los electrones de valencia.

Desde el punto de vista de cálculos de primeros principios, el modelo de Šimůnek resulta de mayor provecho, puesto que usa información extraída desde los parámetros de red, cargas electrónicas y radios de corte. Usando SIESTA, obtenemos el volumen de la celda unidad  $\Omega$ ,  $Z_i$  es extraída desde las poblaciones de Mulliken de la estructura optimizada, el radio  $R_i$  es calculado para cada átomo considerando el radio de las pseudo funciones de onda atómicas (PAO).

En el caso del ZnO, fase wurtzita se tienen dos enlaces diferentes, uno para  $Zn(1) - O(1)$  que se cuenta dos veces dentro de la celda primitiva y otro tipo de enlace entre  $Zn(2) - O(1)$  que se cuenta una vez en esta misma celda. Por lo tanto, la ecuación 3.31, resulta

$$(3.33) \quad H_v = \frac{C}{\Omega} 2 \left[ 2 \frac{\sqrt{e_1 e_2}}{3d_{12}} 1 \frac{\sqrt{e_2 e_3}}{3d_{23}} \right]^{1/2} e^{-\sigma f_e},$$

$$(3.34) \quad f_e = 1 - \left[ \frac{(3e_1 e_2 e_3)^{1/3}}{(e_1 + e_2 + e_3)} \right]^2.$$

En el año 2011, Chen et al.[42] plantearon un modelo semiempírico para estimar la dureza, teniendo en cuenta valores experimentales de dureza Vickers, módulos de Bulk y de Corte de un gran número de materiales. El modelo sugerido permite relacionar la dureza del material con la elasticidad del material, además considera que la punta de prueba tiene forma piramidal. Usando materiales altamente estudiados y conocidos como el diamante, Si, Ge, AlN, ZrC y GaP, llegaron a la siguiente ecuación para la dureza

$$(3.35) \quad H_v = 2(k^2 G)^{0,585} - 3,$$

siendo  $G$  el módulo de Corte y  $k = G/B$  es un cociente atribuido al criterio de Pugh[43], que indica que para  $k > 1,75$  un comportamiento dúctil prevalecería sobre uno frágil.

En Ciencias de los materiales e ingeniería, el coeficiente de expansión térmica juega un rol importante porque es una medida de la respuesta elástica del material en un rango de temperatura, lo cual es esencial en componentes eléctricos y electrónicos, como transformadores y bobinas, porque un cambio notorio de volumen puede reducir la performance mecánica y electrónica. Un aspecto destacable es que el coeficiente de expansión térmica es esencial en el diseño de circuitos integrados que funcionan en un rango específico de temperatura, puesto que se presenta un acoplamiento termomecánico. Además, la adhesión de dos materiales con coeficientes de expansión térmica notablemente discrepantes podría ser extremadamente complicado o imposible de mantener frente a un cambio de temperatura. La mayoría de los materiales exhiben coeficiente de expansión térmica positiva, sin embargo algunos reportes en la nanoescala han conseguido valores negativos como el caso de Au, el cual tiene un valor positivo en bulk[44].

Borg y Dienes[45] han discutido sobre diferentes aproximaciones para estimar el coeficiente de expansión volumétrica  $\alpha_v$ , donde han expresado

$$(3.36) \quad \alpha = \frac{\gamma C_v}{BV},$$

donde  $\gamma$ ,  $C_v$ ,  $B$  y  $V$  son el parámetro de Grünesen, la capacidad calorífica, el módulo de bulk y el volumen, respectivamente. Estas propiedades pueden ser extraídas desde cálculos de primeros principios y así estimar  $\alpha_v$ . El parámetro de Grünesen  $\gamma$  puede hallarse como un promedio de los parámetros  $\gamma_i$ , que corresponden al modo vibracional  $i$  (fonón). A su vez, cada  $\gamma_i$  se extrae

de una regresión lineal sobre la curva frecuencia vs volumen, obtenida luego de aplicar una serie de presiones sobre la celda unidad ( $\Delta\omega_i = \gamma_i \frac{\omega_i \Delta V}{V}$ ). Por otra parte,  $C_v$  se estima desde la aproximación de Debye para 300 K con la finalidad de comparar los resultados obtenidos con mediciones experimentales disponibles en la literatura.

La estimación de la polarización en el bulk usando modelos ab-initio ha sido muy discutida y controversial durante muchos años, llegándose al desarrollo de formalismos para el cálculo de esta propiedad usando códigos computacionales como SIESTA y ABINIT. La polarización macroscópica es una cantidad vectorial que incluye la estimación de los momentos dipolares por unidad de volumen, y es necesaria conocerla para describir la respuesta de un material bajo la aplicación de un campo externo, como por ejemplo en un medio dieléctrico. Con esto surge el interrogante: “¿qué sucede dentro del dieléctrico a escalas microscópicas o nanoscópicas?”

Para responder a esta cuestión se utiliza generalmente el modelo de Clausius-Mossotti (CM), en el cual es preciso identificar unidades polarizables. En otras palabras, podemos distinguir un dipolo o conjuntos de dipolos en una determinada región del espacio.

Particularmente, la polarización macroscópica en el cristal se define como la suma de los momentos dipolares en una celda dividido por el volumen de la celda. Esta definición es adecuada cuando las cargas iónicas están localizadas. No obstante, cuando el material tiene un carácter iónico-covalente y los iones se comparten entre celdas de forma delocalizada, el modelo de CM se vuelve insuficiente para describir la polarización en el bulk basada en los centros de polarización localizados. La necesidad de una teoría que evalúe los cambios de la polarización, es más apropiada para compararse con una metodología experimental, que mide precisamente los cambios en la polarización. A tal efecto, una alternativa fiable es considerar la variación del flujo de corriente en un intervalo de tiempo como el origen del cambio en la polarización, lo que constituye el comienzo de la teoría moderna de la polarización

$$(3.37) \quad \Delta \mathbf{P} = \int \frac{dt}{V_{celda}} \int_{celda} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}.$$

El desarrollo formal de la teoría moderna de la polarización fue desarrollada por Resta, luego continuada por King-Smith y Vanderbilt[46]. En sus trabajos se exponen las falencias en la definición de la polarización en el bulk, y constituyen la base del desarrollo de las subrutinas usadas en los códigos SIESTA[47] y ABINIT[48] para los cálculos de las polarizaciones macroscópicas y las cargas efectivas de Born. El método además recibe el nombre de método de la fase de Berry porque involucra el cálculo de una polarización cuantizada por medio de dicha fase.

Siendo la expresión de partida la relación entre la variación de la polarización con respecto al tiempo y la densidad de corriente macroscópica  $\mathbf{j}(t)$

$$(3.38) \quad \frac{d\mathbf{P}}{dt} = \mathbf{j}(t),$$

Se tiene

$$(3.39) \quad \Delta \mathbf{P} = \int_0^{\Delta t} \mathbf{j}(t) dt,$$

a la cual se aplica la aproximación adiabática. Resta y Vanderbilt, han mostrado que la polarización macroscópica inducida puede definirse y entenderse en términos de flujos adiabáticos de corrientes dentro del material. La teoría microscópica de la polarización requiere que ésta sea una propiedad intensiva del bulk, independiente de la superficie, y expresada en términos de la corriente de flujo adiabático dentro del material. Esta teoría parte de la ecuación 3.39, cuya forma se modifica introduciendo un parámetro  $\lambda$ , que está relacionada con el tiempo adiabático. Entonces, para obtener la polarización, se necesita expresar la corriente electrónica

adiabática que fluye por el cristal por acción de una perturbación. En la descripción mecánica cuántica del sistema electrónico, la función explícita de la densidad de corriente está relacionada con la fase de la función de onda, y esta característica es abordada por la teoría de la fase de Berry para hallar una expresión de la polarización.

Al utilizarse un método perturbativo adiabático, la ecuación 3.39 puede modificarse introduciendo un parámetro  $\lambda$  (adimensional), cuyo valor está comprendido entre 0 (estado inicial del sistema) y 1 (estado final del sistema). En el caso de desplazamiento, los valores extremos de  $\lambda$  se refieren a estados del sistema antes y después de la aplicación lenta de dicho desplazamiento.

$$(3.40) \quad \Delta \mathbf{P} = \int_0^1 \frac{d\mathbf{P}}{d\lambda} d\lambda$$

Para comprender mejor cómo el parámetro  $\lambda$  se introduce en el cálculo de la polarización, se tiene en cuenta que la densidad de corriente se escribe como  $\mathbf{j} = \frac{d\mathbf{P}}{dt} = \frac{d\mathbf{P}}{d\lambda} \frac{d\lambda}{dt}$ , y que el Hamiltoniano de un sistema dependiente del tiempo se puede escribir en función de un parámetro  $\lambda$ , que varía lentamente en el tiempo

En el tratamiento de sistemas macroscópicos, en la teoría de la materia condensada, se asume que se satisfacen las condiciones de frontera periódicas de Born-von Karman. Siguiendo la formulación del espacio  $k$  continuo para un sistema cristalino, las autofunciones de Blöch tienen la forma  $\psi_{n\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , siendo  $u(\mathbf{r})$  una función que tiene el potencial de la red y  $\psi(\mathbf{r})$  satisface la ecuación de Schrödinger  $H|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle = E_{n\mathbf{k}}|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$ , donde  $H = \frac{p^2}{2m} + V$ . En forma equivalente, puede escribirse  $H_{\mathbf{k}}|u_{n\mathbf{k}}\rangle = E_{n\mathbf{k}}|u_{n\mathbf{k}}\rangle$ , siendo

$$(3.41) \quad H_{\mathbf{k}} = \frac{(p + \hbar\mathbf{k})^2}{2m} + V.$$

Estas cantidades dependen implícitamente del parámetro  $\lambda$ , que se modifica suavemente en el tiempo. Así, la función de onda tiene una corrección a primer orden[49, 50], en la teoría perturbativa adiabática, de la forma

$$(3.42) \quad |\delta\psi_{n\mathbf{k}}\rangle = -i\hbar\dot{\lambda} \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_{m\mathbf{k}} | \partial_\lambda \psi_{n\mathbf{k}} \rangle}{E_{n\mathbf{k}} - E_{m\mathbf{k}}} |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle,$$

donde  $\dot{\lambda} = \frac{\partial\lambda}{\partial t}$  y  $\partial_\lambda$  es la derivada parcial respecto del parámetro  $\lambda$ . La respectiva corrección a primer orden de la corriente que surge desde la banda  $n$ [49, 50], resulta

$$(3.43) \quad \mathbf{j}_n = \frac{d\mathbf{P}_n}{dt} = \frac{i\hbar e \dot{\lambda}}{(2\pi)^3 m_e} \sum_{m \neq n} \int d\mathbf{k} \left[ \frac{\langle \psi_{n\mathbf{k}} | \mathbf{P} | \psi_{m\mathbf{k}} \rangle \langle \psi_{m\mathbf{k}} | \partial_\lambda \psi_{n\mathbf{k}} \rangle}{E_{n\mathbf{k}} - E_{m\mathbf{k}}} + c.c. \right],$$

donde *c.c.* indica el complejo conjugado. El tiempo puede eliminarse quitando  $\dot{\lambda}$  del miembro derecho de la ecuación 3.43, transformando el miembro izquierdo  $d\mathbf{P}/dt$  en  $d\mathbf{P}/d\lambda$ . Cabe aclarar, que la evolución temporal del estado fundamental en el orden más bajo de la aproximación adiabática es insuficiente para calcular la densidad de corriente porque el valor esperado de  $\mathbf{j}$  se anula, por lo que es necesaria el siguiente orden.

Posteriormente, Resta y Vanderbilt[46, 50] usando la teoría perturbativa considerando la dependencia de la ecuación 3.41 sobre  $\mathbf{k}$ , aplicando las propiedades de los operadores hermíticos, llegaron a la ecuación

$$(3.44) \quad \frac{d\mathbf{P}_n}{d\lambda} = \frac{ie}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} [\langle \nabla_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}} | \partial_\lambda u_{n\mathbf{k}} \rangle + c.c].$$

Sumando sobre todos los estados ocupados e integrando con respecto a  $\lambda$ , se llega una expresión de polarización de tipo efectiva, que incluye un término iónico y uno electrónico.

Teniendo presente los desarrollos de Zak[51], de Blount[52] Resta y Vanderbilt[46, 50], entre otros, la polarización electrónica resulta[46, 50, 53], en el espacio  $\mathbf{k}$ ,

$$(3.45) \quad \mathbf{P}_{el}(\lambda) = \frac{e}{(2\pi)^3} \sum_n \int i \langle u_{n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle d\mathbf{k}.$$

El término  $i \langle u_{n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle$  es un gauge llamado conexión de Berry y su integral sobre un circuito cerrado se conoce como la fase de Berry. Para llegar a la expresión 3.45 es necesario que la integral respecto de  $\lambda$  se realice considerando un circuito cerrado, donde la integral en  $k$  se extiende sobre alguna celda primitiva del espacio recíproco. Así es posible reconocer términos donde intervienen el gauge  $\langle u_{n\mathbf{k}} | \partial/\partial\lambda | u_{n\mathbf{k}} \rangle$  periódico en  $\mathbf{k}$ , cuyo gradiente integrado sobre la zona de Brillouin es cero. Por lo tanto, la polarización total se obtiene como

$$(3.46) \quad \mathbf{P} = \mathbf{P}_{el} + \mathbf{P}_{ion} = \frac{q}{(2\pi)^3} \Im \sum_n \int \langle u_{n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle d\mathbf{k} + \frac{q}{V} \sum_m Z_m^{ion} \mathbf{r}_m.$$

Teniendo en cuenta la contribución a la polarización de la banda  $n$ -ésima ocupada, se expresa

$$(3.47) \quad \mathbf{P}_n(\lambda) = \frac{ie}{(2\pi)^3} \int \langle u_{n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle d^3k.$$

Para calcular la contribución a la polarización se realiza una proyección de  $\mathbf{P}_n$  en la dirección  $j$  de un vector de la red recíproca, así la integral en volumen de la zona de Brillouin se descompone en una integral unidimensional, a lo largo de la dirección elegida, y en una integral bidimensional. Posteriormente, se realiza una transformación al espacio real, considerando el vector de la red directa correspondiente al vector de la red recíproca usado, obteniéndose las componentes del vector la polarización.

Por otra parte, la aplicación de una deformación (estado estresado) implica una reestructuración del cristal. El cálculo de la polarización descrito, se aplica al estado mencionado obteniéndose las contribuciones electrónicas e iónicas. Un estado de estrés se especifica por un tensor de segundo rango con nueve componentes, y la polarización de un cristal por un vector de tres componentes. Se encuentra que, cuando un estrés  $\sigma_{ij}$  actúa sobre un cristal piezoeléctrico, cada componente de la polarización se relaciona linealmente con las componentes de  $\sigma_{ij}$ , como lo muestra la siguiente ecuación

$$(3.48) \quad P_i = d_{ijk} \sigma_{jk} \quad i, j = 1, 2, 3$$

siendo  $d_{ijk}$  las componentes del tensor de constantes dieléctricas y  $\sigma_{jk}$  las componentes del tensor de tensiones. Matricialmente, esta relación se expresa como

$$(3.49) \quad P_i = d_{ij} \sigma_j \quad i = 1, 2, 3, 1 \leq j \leq 6.$$

Retomando la expresión tensorial, se establecen las relaciones entre polarización, coeficientes piezoeléctricos  $e$  y constantes elásticas  $C$ , de la forma

$$(3.50) \quad P_i = e_{ijk} \epsilon_{jk} = d_{ijk} \sigma_{jk} = d_{ijk} (C_{jkmn} \epsilon_{mn})$$

$$(3.51) \quad e_{ijk} \epsilon_{jk} = d_{imn} C_{mnjk} \epsilon_{jk}$$

$$(3.52) \quad e_{ijk} = d_{imn} C_{mnjk}.$$

Cuando el interés radica en la componente  $P_3$ , y bajo el supuesto que  $\epsilon_1 = \epsilon_2 = (a - a_0)/a_0$ ,  $\epsilon_3 = (c - c_0)/c_0$  y  $\nu = -\frac{\epsilon_1}{\epsilon_3}$  (coeficiente de Poisson), queda

$$(3.53) \quad P_3 = e_{33}\epsilon_3 + e_{31}(\epsilon_1 + \epsilon_2) = (e_{33} - 2ve_{31})\epsilon_3 = e_{33}^{ff}\epsilon_3.$$

Para hallar la constante piezoeléctrica de interés ( $e_{33}$ ), se aplicaron un total cinco tensiones uniaxiales diferentes a lo largo de la dirección [0001]. Se obtuvieron las polarizaciones totales para cada uno de los estados estresados, y mediante un ajuste, se calculó la constante piezoeléctrica en la dirección mencionada.

El código siesta SIESTA realiza el cálculo de las cargas efectivas de Born, previo al resultado final de la polarización. De esta forma, la estimación de las cargas efectivas de Born constituye un test de prueba. Las cargas efectivas de Born también se conocen como cargas transversales o dinámicas, y siguen las interacciones de Coulomb de largo alcance. Dichas interacciones son responsables del splitting de los fonones ópticos en transversales y longitudinales. Bajo condiciones de campo eléctrico cero, el cambio en la polarización por celda unitaria a lo largo de una dirección  $\beta$ , se establece por el desplazamiento en la dirección  $\alpha$  del núcleo  $i$ . Entonces, se llega a un tensor de las cargas efectivas de Born  $Z^*$ , que para un átomo  $k$  se expresa como:

$$(3.54) \quad Z_{k,\alpha\beta}^* = \frac{V_0}{e} \frac{\partial P_\beta}{\partial r_{k,\alpha}} \Big|_{E=0}$$

donde  $V_0$  es el volumen de la celda unitaria,  $e$  es la carga del electrón,  $P$  es la polarización macroscópica por celda unitaria en la dirección  $\beta$ ,  $r$  indica el desplazamiento relativo en las direcciones  $x$ ,  $y$ ,  $z$ .  $E$  es el campo eléctrico macroscópico.

Otro estudio relacionado con el cambio en la polarización de los átomos en una celda, podría realizarse mediante la aplicación de un campo eléctrico.

## Materiales en el bulk

Como fue mencionado en la metodología, los parámetros estructurales fueron obtenidos a partir de la ecuación de estado de Birch-Murnaghan[30]. En la tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos para ZnO, ZnS, y ZnSe en la fase wurtzita(B4) y zinc-blenda(B3).

En la fase B4, los parámetros estructurales de todos los compuestos estudiados están en buen acuerdo con datos experimentales. El módulo de bulk estimado en ZnO ( $B_0 = 129$  GPa) es comparable con los reportes experimentales de 142.6 GPa[54] y 183 GPa[55], mostrando desviaciones similares que otros trabajos teóricos presentan respecto a las mismas referencias experimentales ([54, 55]). En ZnS,  $B_0 = 74,3$  GPa está en buen acuerdo con el resultado experimental de Desgreniers et al.[56] (80.1 GPa).

Se hace notar que el ZnO en la fase B3 sólo crece sobre sustratos cúbicos; por este motivo existe una información limitada sobre esta fase. La inestabilidad estructural de ZnO(B3) se confirmó usando el criterio de Born [32], y para comparar los parámetros de red se consideró un resultado experimental de síntesis de ZnO sobre un sustrato cúbico de GaAs[61]. Nuestro módulo de bulk fue 121.44 GPa en la fase B3, ligeramente inferior que 129 GPa obtenido en ZnO(B4). Otros resultados teóricos[57, 58] indican un incremento despreciable en el módulo de bulk en esta fase comparada con la fase B4.

En general, ZnS y ZnSe mostraron un módulo de bulk teórico similar en las dos fases estudiadas. Particularmente, no se ha hallado datos experimentales de ZnSe(B4).

La estructura de bandas, densidad de estados (total y proyectada por especies atómicas), y los modos vibracionales fueron calculados y están en buen acuerdo con otros resultados usando los cálculos DFT (Ver apéndice, Figs.D.1 -D.3, Tabla D.1). Esto constituyó uno de nuestros tests de convergencia.

Las constantes elásticas se calcularon aplicando un conjunto de deformaciones que conforman la simetría del cristal (Tabla 4.4).

En general, las constantes elásticas del ZnO son mayores que las de ZnX ( $X = S, Se$ ) en ambas fases, indicando que el ZnO es mecánicamente más fuerte entre estos compuestos. En el caso de ZnO(wurtzita), las constantes  $C_{11}$  y  $C_{33}$  indican una estabilidad mayor bajo deformaciones a lo largo de los ejes principales que en el plano basal y su plano normal. Así, el ZnO resulta más rígido bajo deformación sobre el eje  $a$  que sobre el eje  $c$ . Esta característica cambia en ZnS, puesto que  $C_{33}$  es mayor que  $C_{11}$ ; ambas constantes elásticas presentan valores similares en ZnSe(wurtzita). En todos los compuestos,  $C_{12}$  fue menor que  $C_{11}$ .

En ZnO(zincblenda), nuestras constantes elásticas son consistentes con los valores esperados teniendo en cuenta el comportamiento general de los compuestos de ZnX en esta fase (Tabla 4.4), y son menores en comparación con las constantes elásticas de Catti et al.[69], cal-

Tabla 4.1: Parámetros estructurales de ZnX(X =O, S, Se) obtenidos por medio de SIESTA, comparados con datos experimentales y otros resultados de métodos basados en cálculos de primeros principios.

Wurtzita (B4)												
	ZnO					ZnS				ZnSe		
	Th <sup>a</sup>	Th <sup>b</sup>	Th <sup>c</sup>	Exp <sup>d</sup>	Exp <sup>e</sup>	Th <sup>a</sup>	Th <sup>f</sup>	Th <sup>g</sup>	Exp <sup>h</sup>	Th <sup>a</sup>	Th <sup>g</sup>	
a(Å)	3.34	3.26	3.29	3.25	3.25	3.89	3.79	3.78	3.82	4.07	3.93	
c(Å)	5.35	5.18	5.29	5.20	5.21	6.38	6.14	6.17	6.25	6.69	6.46	
c/a	1.602	1.593	1.608	1.602	1.602	1.639	1.620	1.642	1.638	1.642	1.645	
u	0.384	0.386	0.380	0.382	0.383	0.375	0.379	0.374	0.374	0.375	0.374	
V <sub>fu</sub> (Å <sup>3</sup> )	25.7	24.57	24.83	23.80	23.81	41.75	37.84	38.17	39.20	48.00	43.20	
B <sub>0</sub> (GPa)	129	154.40	133.70	183.00	142.60	74.30	115.60	84.99	80.10	63.30	70.78	
B' <sub>0</sub>	4.1	3.60	3.83	4.00	3.60	4.00	3.30	4.67	4.00	4.00	4.73	

ZincBlenda (B3)													
	ZnO				ZnS					ZnSe			
	Th <sup>a</sup>	Th <sup>b</sup>	Th <sup>c</sup>	Exp <sup>i</sup>	Th <sup>a</sup>	Th <sup>f</sup>	Th <sup>j</sup>	Exp <sup>k</sup>	Exp <sup>h</sup>	Th <sup>a</sup>	Th <sup>j</sup>	Th <sup>l</sup>	Exp <sup>d</sup>
a(Å)	4.7	4.60	5.84	4.47	5.52	5.42	5.35	5.41	5.41	5.77	5.62	5.62	5.67
V <sub>fu</sub> (Å <sup>3</sup> )	25.89	24.55	24.85	22.34	41.60	37.84	38.21	39.65	39.75	48.10	44.38	44.38	45.50
B <sub>0</sub> (GPa)	121.44	156.80	135.30		80.00	115.60	83.10	75.00	86.92	62.60	68.90	67.60	69.30
B' <sub>0</sub>	4.00	3.60	3.72		4.10	3.30	4.43	4.00	4.00	4.00	4.36	4.67	4.00

<sup>a</sup>Trabajo actual, SIESTA, GGA, PBE.

<sup>b</sup>Hartree-Fock de Ref [57]

<sup>c</sup>DFT-GGA de Ref [58]

<sup>d</sup>XRD-Mossbauer de Ref [55]

<sup>e</sup>DRX-Synchrotron de Ref [54]

<sup>f</sup>DFT-CRYSTAL09-B3LYP-D de Ref [59]

<sup>g</sup>DFT-LDA, ABINIT de Ref [60]

<sup>h</sup>EDXD/ADXD de Ref [56]

<sup>i</sup>RHEED, XRD and TEM de Ref [61]

<sup>j</sup>LDA de Ref [62]

<sup>k</sup>Powder X-ray data de Ref [63]

<sup>l</sup>LDA, FP-LMTO de Ref [64]

culadas por el método de Hartree-Fock.

Usando las constantes elásticas en la aproximación de Voigt, Reuss y Hill[34, 35], se estimaron las propiedades termoelásticas.

En la tabla 4.3 se exponen los resultados en ZnO. A simple vista, podemos observar que nuestras simulaciones nos proveen una descripción adecuada de lo que se obtiene experimentalmente, puesto que la mayoría de las propiedades estimadas tienen desviaciones dentro de un margen del 20%. Otros resultados ab-initio[65, 66] muestran apartamientos similares o mayores.

El módulo de Bulk calculado en el policristal  $B = 130.06$  GPa difiere de los valores experimentales de 134 GPa[76] y 139 GPa[77] en menos de un 10%, lo cual es una buena aproximación puesto que en el experimento tenemos en general muestras policristalinas. Además, los módulos de Corte  $G = 47$  GPa y de Young  $Y = 125$  GPa son también próximos a los experimentales  $G = 44$  GPa y  $Y = 120$  GPa[77]. En la fase B3 policristalina se tiene  $B = 121.39$  GPa,  $G = 34.74$  GPa y  $Y = 95.13$  GPa.

Mediante la ecuación 3.14, el coeficiente de Poisson encontrado es de 0.34 para la fase B4, lo cual sugiere que el ZnO presentaría un carácter más dúctil que frágil sabiendo que el límite estándar entre estas dos propiedades es de 0.25. En la fase B3 esta característica se incrementa alrededor del 8%.

Tabla 4.2: Constantes elásticas calculadas usando SIESTA, en unidades de GPa, comparadas con datos experimentales y otros resultados ab-initio.

<b>Wurtzita (B4)</b>												
	ZnO					ZnS					ZnSe	
	Th <sup>a</sup>	Th <sup>b</sup>	Th <sup>c</sup>	Exp <sup>d</sup>	Exp <sup>e</sup>	Th <sup>a</sup>	Th <sup>f</sup>	Th <sup>g</sup>	Exp <sup>h</sup>	Exp <sup>i</sup>	Th <sup>a</sup>	Th <sup>f</sup>
C <sub>11</sub>	199.7	220	222	206	207	125.7	135	118	124	122	116.9	98.2
C <sub>12</sub>	104.3	139	118	117	118	52.86	66	52	60	59	37.4	41.4
C <sub>13</sub>	92.9	122	127	118	106	47.5	52	39	45	46	37.9	30
C <sub>33</sub>	192	241	215	211	209	135.2	161	135	140	138	115.3	117.8
C <sub>55</sub>	43.2	37	51	44	45	33.6	30	31	29	28	28.7	22.6
C <sub>66</sub>	47.7	40	52	45	45	36.4	35	33	32	31	39.8	28.4

<b>ZincBlenda (B3)</b>												
	ZnO		ZnS					ZnSe				
	Th <sup>a</sup>	Th <sup>g</sup>	Th <sup>a</sup>	Th <sup>j</sup>	Th <sup>g</sup>	Exp <sup>k</sup>	Exp <sup>l</sup>	Th <sup>a</sup>	Th <sup>j</sup>	Th <sup>m</sup>	Exp <sup>n</sup>	
C <sub>11</sub>	142.8	193	104.6	123.7	99	104.6	107.9	87.1	95.9	96.1	88.8	
C <sub>12</sub>	110.7	139	66.8	62.1	57	65.3	72.2	50.6	53.6	57.4	52.7	
C <sub>44</sub>	57.8	96	44.7	60	48	46.1	41.2	39.1	48.9	44.7	41.4	

<sup>a</sup>Trabajo actual, SIESTA, GGA, PBE

<sup>b</sup>DFPT-ABINIT, LDA de Ref [65]

<sup>c</sup>DFT, GGA + *U* de Ref [66]

<sup>d</sup>Dispersión de Brillouin, Ref [67]

<sup>e</sup>Método de resonancia-antiresonancia, Ref [68]

<sup>f</sup>DFT-LDA, ABINIT de Ref [60]

<sup>g</sup>Hartree Fock de Ref [69]

<sup>h</sup>Medición de velocidades usando ondas ultrasónicas en el rango de frecuencia de 20 a 50 MHz, de Ref [70]

<sup>i</sup>Método de pulso ultrasónico, de Ref [71]

<sup>j</sup>LDA, FP-LMTO de Ref [64]

<sup>k</sup>Método de resonancia, de [72]

<sup>l</sup>Método de transmisión, de Ref [73]

<sup>m</sup>Quantum Espresso, LDA de Ref [74]

<sup>n</sup>Método de eco-pulso ultrasónico, de Ref [75]

Siguiendo las relaciones 3.17-3.19 se obtuvieron las velocidades transversal 2864.21 *m/s* y longitudinal 5808.61 *m/s* del policristal, las cuales son de una magnitud comparable con lo reportado por otros trabajos teóricos: 2669.56*m/s* y 6057.26 *m/s* [65], 2918.64*m/s* y 6166.3 *m/s*[66], y experimentales: 2803*m/s* y 5938 *m/s*[77], 2810*m/s* y 5850 *m/s*[76].

La temperatura de Debye resultó 407.7 K, cercana a 418 K obtenido por Singh y Varshni [78] mediante integración numérica.

Las propiedades termoelásticas estimadas en ZnS se disponen en la tabla4.4. La descripción del sistema en la fase B3 está en excelente acuerdo con el experimento, siendo el módulo de bulk  $B_0 = 74.6$  GPa y el módulo de Young  $Y = 82.07$  GPa, con desviaciones del 4% respecto de Berlincourt et al.[72]. Con respecto al reporte teórico de Catti et al.[69], se observan magnitudes semejantes en las velocidades transversal 2830.75 *m/s* (3079.41 *m/s*[69]) y longitudinal 5464.88 *m/s* (5673.44 *m/s*[69]), y de la temperatura de Debye  $\theta_D = 343.02$  K(363.57 K [69]).

En cuanto a la fase B4, podemos observar que las propiedades logradas son equiparables con las investigaciones teóricas de Ferahtia et al.[60] y Catti et al.[69].

Si bien el módulo de Bulk es similar en ambas fases del policristal, en la fase B4 se obtuvieron magnitudes mayores en la mayoría de las propiedades termoelásticas que en la fase B3.

Tabla 4.3: Propiedades termoelásticas del ZnO calculadas con SIESTA, comparadas con otros datos experimentales y de estudios ab-initio.

	Wurtzite (B4)					Zincblenda(B3)	
	SIESTA	Th <sup>a</sup>	Th <sup>b</sup>	Exp <sup>c</sup>	Exp <sup>d</sup>	SIESTA	Th <sup>e</sup>
$\rho(g/cm^3)$	5.23	5.91	5.86			5.22	5.48
$B_0(GPa)$	130.06	160.77	156.18	139.00	134.00	121.39	157.00
$G_0(GPa)$	46.79	42.14	49.89	44.00	-	34.74	57.94
$\sigma$	0.34	0.38	0.36	0.36	0.35	0.37	0.34
$Y(GPa)$	125.35	116.27	135.27	120.00	111.00	95.13	154.77
$v_t(m/s)$	2864.21	2669.56	2918.64	2803.00	2810.00	2580.85	3250.41
$v_l(m/s)$	5808.61	6057.26	6166.30	5938.00	5850.00	5670.87	6535.84
$v_m(m/s)$	3215.69	3013.49	3283.96		-	2909.33	3647.50
$\theta_D(K)$	407.70	316.16	343.44		418 <sup>f</sup>	368.79	470.18

<sup>a</sup>DFPT-ABINIT, LDA, [65]

<sup>b</sup>DFT, GGA+U, [66]

<sup>c</sup>Método de superposición de pulsos[77]

<sup>d</sup>Mediciones de ultrasonido[76]

<sup>e</sup>Hartree Fock, [69]

<sup>f</sup>Integración numérica[78]

Siguiendo la relación 3.14, el coeficiente de Poisson encontrado es de 0.29 para la fase B4 y de 0.32 para la fase B3, por lo que el ZnS sería de carácter menos dúctil en la fase B3.

Tabla 4.4: Propiedades termoelásticas del ZnS calculadas con SIESTA, comparadas con otras constantes experimentales y de primeros principios.

	Wurtzita (B4)					Zincblenda(B3)			
	SIESTA	Th <sup>a</sup>	Th <sup>b</sup>	Exp <sup>c</sup>	Exp <sup>d</sup>	SIESTA	Th <sup>e</sup>	Th <sup>f</sup>	Exp <sup>g</sup>
$\rho(g/cm^3)$	3.88	4.30	3.63	4.09	4.09	3.89	4.23	3.63	4.09
$B_0(GPa)$	75.82	85.51	70.10			74.60	82.63	71.00	78.40
$G_0(GPa)$	36.48	35.57	34.63			31.17	45.77	34.45	32.76
$\sigma$	0.29	0.32	0.29	0.42		0.32	0.27	0.29	0.32
$Y(GPa)$	94.32	93.71	89.20			82.07	115.92	88.96	86.25
$v_t(m/s)$	3069.50	2876.76	3090.51		2776.00	2830.75	3287.78	3079.41	2830.66
$v_l(m/s)$	5669.63	5561.64	5663.22		5466.00	5464.88	5824.65	5673.44	5464.58
$v_m(m/s)$	3425.41	3220.44	3446.81			3168.63	3657.08	3435.82	3168.53
$\theta_D(K)$	370.25	360.42	364.49	351.00		343.02	407.28	363.57	349.13

<sup>a</sup>ABINIT,DFT, LDA, Ref [60]

<sup>b</sup>Hartree Fock, Ref [69]

<sup>c</sup>Ultrasonido, Ref [70]

<sup>d</sup>Pulso de ultrasonido, Ref [71]

<sup>e</sup>LDA, FP-LMTO, Ref [64]

<sup>f</sup>Hartree Fock, Ref [69]

<sup>g</sup>Método de resonancia. Ref [72]

Con respecto a las propiedades termoelásticas de ZnSe (Tabla 4.5), al no hallarse mediciones en la fase wurtzita(B4), se utilizaron las constantes elásticas estimadas por Ferahtia et al.[60] para hallar propiedades termoelásticas comparativas. Las mismas fueron, en su mayoría, de magnitud menor que las estimadas en este trabajo.

En la fase zincblenda(B3), los módulos de Bulk  $B_0 = 2.37$  GPa, de Young  $Y = 75.47$  GPa, y de corte  $G_0 = 29.06$  GPa, así como también la temperatura de Debye  $\theta_D = 278.17$  K, están

en buen acuerdo con las referencias experimentales  $B_0 = 62.5$  GPa[75],  $59.53$  GPa[72],  $Y = 75.5$  GPa[75],  $75.85$  GPa[72],  $G_0 = 29.1$  GPa[75],  $29.45$  GPa,  $\theta_D = 278.5$  K[75],  $276.6$  K[72] y mejoran levemente otras teóricas[64]:  $B_0 = 67.7$  GPa,  $Y = 89.42$  GPa,  $G_0 = 34.93$  GPa,  $\theta_D = 300.22$  K.

Las mayores discrepancias se observan en las magnitudes de las velocidades transversal  $v_t = 2415.1$  m/s y longitudinal  $v_l = 4504.75$  m/s, lo cual podría adjudicarse a la menor densidad obtenida en la optimización con SIESTA.

Tabla 4.5: Propiedades termoelásticas del ZnSe calculadas con SIESTA, comparadas con otras constantes experimentales y de estudios ab-initio.

	Wurtzita (B4)		Zincblenda(B3)			
	SIESTA	Th <sup>a</sup>	SIESTA	Th <sup>b</sup>	Exp <sup>c</sup>	Exp <sup>d</sup>
$\rho(g/cm^3)$	4.99	5.54	4.98	5.40	5.26	5.26
$B_0$ (GPa)	61.73	57.42	62.37	67.70	59.53	62.50
$G_0$ (GPa)	27.03	28.13	29.06	34.93	29.45	29.10
$\sigma$	0.31	0.29	0.30	0.28	0.29	
$Y$ (GPa)	70.76	72.55	75.47	89.42	75.85	75.50
$v_t$ (m/s)	2326.60	2252.80	2415.10	2543.33	2366.35	2778.20
$v_l$ (m/s)	4424.91	4138.28	4504.75	4600.01	4334.08	4.55
$v_m$ (m/s)	2601.73	2512.99	2697.03	2833.71	2639.06	-
$\theta_D$ (K)	268.53	268.56	278.17	300.22	276.60	278.50

<sup>a</sup> ABINIT,DFT, LDA, Ref [60]

<sup>b</sup> LDA, FP-LMTO, Ref [64]

<sup>c</sup> Método de resonancia, Ref [72]

<sup>d</sup> Pulso ultrasónico, Ref [75]

En el diseño de dispositivos mecánicos es útil conocer la variación de las propiedades elásticas con la dirección cristalográfica.

La dependencia del módulo de Young de  $ZnX$  ( $X = O, S, Se$ ) con la dirección cristalográfica fue analizada en las fases wurtzita (B4) y zincblenda (B3). Asimismo, otras constantes elásticas teóricas y experimentales fueron consideradas para graficar esta dependencia y comparalas con nuestros resultados, eligiendo una proyección sobre un plano representativo(Fig 4.1).

En la fase B4 (Fig.4.1a), todos los sistemas exhiben el módulo de Young máximo en las direcciones cristalográficas principales y el valor mínimo se ubica a  $45^\circ$  respecto de eje  $c$  (dirección[0001]). Esta fase tiene un comportamiento isotrópico en el plano (0001). El ZnO posee un módulo de Young mayor que el ZnS y el ZnSe. Este hecho sugiere que existe un enlace fuerte entre los átomos asociados con este plano cristalográfico. Los resultados fueron  $Y_{\theta=0} = 135$  GPa y  $Y_{\theta=\pi/2} = 132$  GPa en ZnO, mostrando diferencias del 4% con respecto a  $Y_{\theta=0} = 140$  GPa y  $Y_{\theta=\pi/2} = 126$  GPa calculado usando constantes elásticas experimentales[68]. En ZnS, nuestros valores resultaron  $Y_{\theta=0} = 110$  GPa y  $Y_{\theta=\pi/2} = 97$  GPa, indicando desviaciones leves (4% y 7%) respecto de las curvas trazadas con las constantes elásticas experimentales de la Ref.[70, 71]. Con respecto al ZnSe, se obtuvo  $Y_{\theta=0} = 96.7$  GPa y  $Y_{\theta=\pi/2} = 98.7$  GPa, en tanto que  $Y_{\theta=0} = 105.1$  GPa y  $Y_{\theta=\pi/2} = 77.97$  GPa fueron estimados desde la Ref.[60].

En la fase B3 (Fig.4.1b), todos los sistemas exhiben una completa anisotropía. La magnitud del módulo de Young a lo largo de las direcciones a  $45^\circ$  respecto de eje  $c$  es mayor que a lo largo de las direcciones principales. En el caso de ZnS, los módulos de Young mínimos y máximos fueron encontrados para  $\theta = 0$ (53 GPa) y  $\theta = \pi/4$ (88 GPa) respectivamente, lo cual está en buen acuerdo con lo obtenido a partir de constantes elásticas experimentales, donde los valores mínimos y máximos están comprendidos entre 50 - 54 GPa y 82 - 90 GPa([72, 73]). En ZnSe, se calculó un mínimo de 50 GPa y un máximo de 80.75 GPa, en excelente acuerdo con 49.6 GPa y

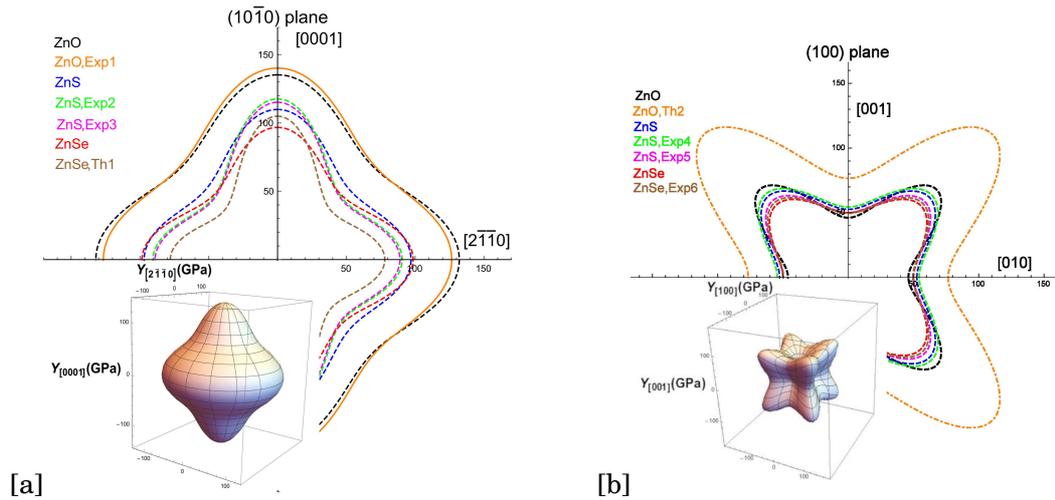


Figura 4.1: a) Módulo de Young (en unidades de GPa) para el plano  $(10\bar{1}0)$  en la fase wurtzita(B4) comparada con resultados de Kobiakov[68] (Exp1), Cline et al.[70] (Exp2), Uchida y Saito[71] (Exp3), y Ferahtia et al.[60] (Th1). b) Módulo de Young (en unidades de GPa) para el plano (100) en la fase zincblenda (B3) en comparación con los resultados de Catti et al.[69] (Th2), Berlincourt et al.[72] (Exp4), Bhagavantam [73] (Exp5), y Lee [75] (Exp6)

78.59 GPa estimados desde el experimento de Lee[75]. Además, nuestras curvas muestran que la forma funcional es semejante a la trazada con los datos de Lee[75].

En general, el módulo de Young direccional es mayor en la fase B4 comparado con la fase B3.

Otra propiedad importante es el módulo de corte, cuya dependencia con la dirección fue trazada siguiendo las ecuaciones 3.22 and 3.24(Fig.4.2).

En la fase B4 (Fig. 4.2a) considerando la dirección [0001], se encontró una anisotropía leve en el módulo de corte, el cual en general fue de mayor magnitud en ZnO que en ZnS o ZnSe. Aunque no se muestra en la figura 4.2, el módulo de corte es isotrópico en el plano (0001). Hemos calculado un máximo de 48 GPa (31.6 GPa[68]) y un mínimo de 45 GPa (31.7 GPa[68]) en ZnO. El ZnS presentó una forma similar con una magnitud ligeramente distinta. Nuestras estimaciones fueron 35.0 GPa y 37.8 GPa, mientras que las aproximaciones experimentales variaron desde un mínimo de 30.0 GPa a un máximo de 35.2 GPa ([70, 71]). Con respecto al ZnSe, se obtuvo 28.7 GPa y 36.0 GPa; desde el trabajo de Ferahtia et al.[60] resultó 22.6 GPa y 30.2 GPa.

En la fase B3 (Fig.4.2b), se visualiza una anisotropía destacable, donde las magnitudes máximas se localizan sobre las direcciones principales. La magnitud estimada  $G_{\theta=\pi/2} = 13.1$  GPa en ZnS es comparable con los valores calculados desde experimentos (13.6 GPa[72], 12.5 GPa[73]). El ZnSe presentó un máximo de 41.3 GPa y un mínimo de 21.7 GPa, en tanto que 39.1 GPa y 21.2 GPa fueron estimados desde la Ref.[75].

El módulo de bulk en sólidos es una medida de la resistencia a la compresión uniforme, en consecuencia, su recíproco indica el grado de compresibilidad. Teniendo en cuenta las ecuaciones 3.25 y 3.26, la Fig. 4.3 es la representación del módulo de bulk en función de la dirección cristalográfica junto con una proyección sobre un plano representativo.

El módulo de bulk muestra una anisotropía en el plano conteniendo la dirección [0001] en la fase wurtzita (B4), a diferencia de la fase zincblenda (B3), donde es isotrópico.

En la fase B4 (Fig.4.3a) considerando las direcciones  $[10\bar{1}0]$  y  $[0001]$ s, los módulos de bulk calculados en ZnO fueron 348 GPa y 415 GPa, mientras que 405 GPa y 440 GPa se estimaron desde las constantes elásticas de Kobiakov[68]. Respecto al ZnS, se obtuvieron 235 GPa y 224

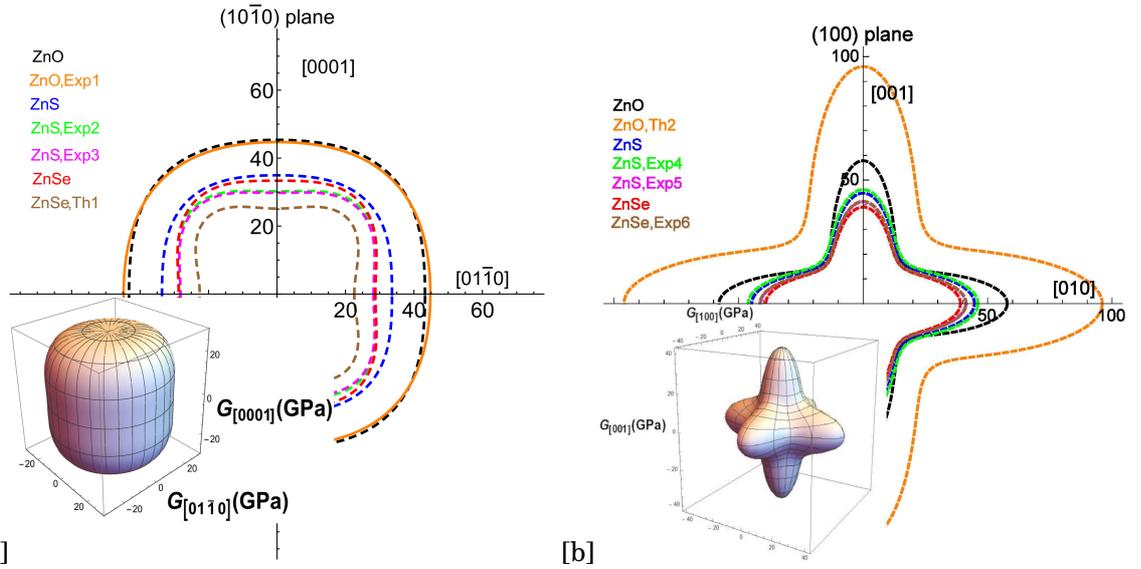


Figura 4.2: a) Dependencia direccional del módulo de corte en la fase wurtzita(B4) junto con el plano  $(10\bar{1}0)$  (en unidades de GPa). Exp1, Exp2, Exp3, y Th1 fueron trazadas usando las constantes elásticas de Kobiakov[68], Cline et al.[70], Uchida y Saito[71], y Ferahtia et al.[60], respectivamente. b) Variación direccional del módulo de corte en la fase B3 incluyendo una proyección sobre el plano  $(100)$  (en unidades de GPa), lo cual es comparado con las curvas obtenidas desde las constantes elásticas de Catti et al.[69] (Th2), Berlincourt et al.[72] (Exp4), Bhagavantam [73] (Exp5), y Lee [75] (Exp6).

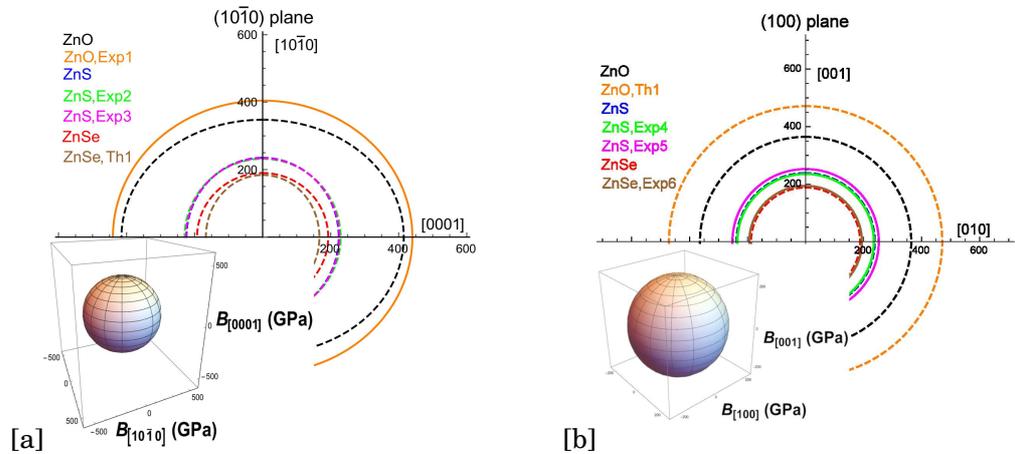


Figura 4.3: a) Dependencia direccional del módulo de bulk en la fase wurtzita(B4) junto con el plano  $(10\bar{1}0)$  (en unidades de GPa). Exp1, Exp2, Exp3, y Th1 fueron trazados usando las constantes elásticas de Kobiakov[68], Cline et al.[70], Uchida y Saito[71], y Ferahtia et al.[60], respectivamente. b) Variación direccional del módulo de bulk en la fase B3 incluyendo una proyección sobre el plano  $(100)$  (en unidades de GPa), lo cual es comparado con las curvas trazadas desde las constantes elásticas de Catti et al.[69] (Th2), Berlincourt et al.[72] (Exp4), Bhagavantam [73] (Exp5), y Lee [75] (Exp6).

GPa, en muy buen acuerdo con lo estimado desde los trabajos de Uchida y Saito [71] (234 GPa y 226 GPa), y Cline et al.[69] (232 GPa y 229 GPa).

En la fase B3 (Fig.4.3b), el módulo de bulk del ZnS resultó 238 GPa, comparable con 235 GPa[72] y 252 GPa[73], obtenidos usando constantes elásticas experimentales. Las curvas de ZnSe estuvieron en buen acuerdo con las trazadas desde las constantes elásticas de Lee[75].

En particular, el ZnO mostró una compresibilidad menor que en ZnS y ZnSe.

La última propiedad elástica analizada con respecto a la dirección cristalográfica fue el coeficiente de Poisson (Fig.4.4), siguiendo las ecuaciones 3.27 y 3.28. En la fase B4 (Fig.4.4a) considerando las direcciones [0001] y  $[01\bar{1}0]$ , los coeficientes de Poisson estimados en ZnO fueron 0.306 y 0.383, defiriendo en apenas 7% por debajo del valor obtenido desde los datos de Kobiakov[68]. El ZnS presentó una forma funcional similar al ZnO, pero de magnitud diferente. Nuestros resultados están buen acuerdo con los de Uchida y Saito[71] y Cline et al. [70] en la dirección [0001], observándose una desviación ligera en la dirección  $[01\bar{1}0]$ . Con respecto al ZnSe, hallamos valores en la dirección [0001] similares a los estimados desde Ferahtia et al.[60].

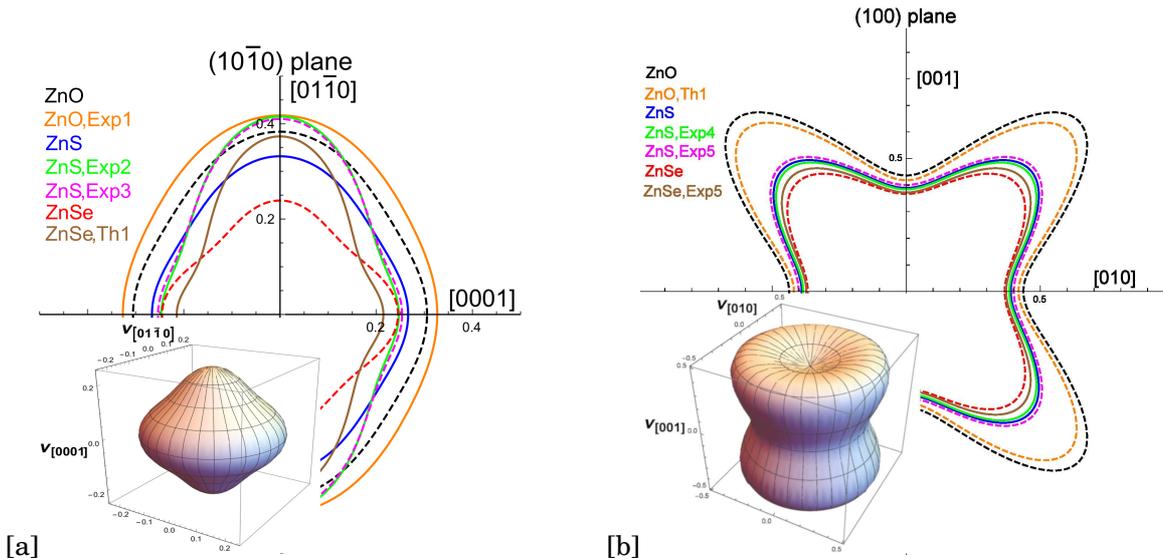


Figura 4.4: a) Dependencia direccional del coeficiente de Poisson en la fase wurtzite(B4) junto con una proyección en el plano  $(10\bar{1}0)$ . Exp1, Exp2, Exp3, y Th1 corresponden a Kobiakov[68], Cline et al.[70], Uchida y Saito[71], y Ferahtia et al.[60], respectivamente. b) Coeficiente de Poisson en el plano (100) en la fase zinblenda(B3) con su respectiva variación direccional. Th2, Exp4, Exp5, Exp6 son trazados usando las constantes elásticas de Catti et al.[69], Berlincourt et al.[72], Bhagavantam [73], y Lee [75], respectivamente.

En la fase B3 (Fig.4.4b), nuestra curva de ZnO tiene una forma similar a las curvas trazadas desde las constantes teóricas de Catti et al.[69]. Los valores mínimos se hallan a lo largo de la dirección principal, y los valores máximos se localizan a  $45^\circ$  respecto al eje  $c$ . Se obtuvieron curvas satisfactorias para el ZnS con un mínimo de 0.4 y un máximo de 0.65; el ZnSe tuvo un mínimo de 0.367 y un máximo de 0.577, los cuales están en acuerdo con lo obtenido desde los datos de Lee [75] (las desviaciones fueron inferiores a 5%).

Con el objetivo de evaluar la dureza Vicker ( $H_v$ ) de ZnX ( $X = O, S, Se$ ) dentro del marco de los modelos microscópicos de Gao et al.[38] y Šimůnek et al.[40], los resultados ab-initio que se requieren son los radios de las pseudo ondas atómicas (PAO) ( $r_{Zn} = 3.623 \text{ \AA}$ ,  $r_O = 2.421 \text{ \AA}$ ,  $r_S = 3.052 \text{ \AA}$ ,  $r_{Se} = 3.197 \text{ \AA}$ ) y las poblaciones de Mulliken.

En la fase wurtzita (B4), el ZnO posee la mayor dureza entre los compuestos estudiados. Los valores calculados  $H_v$  fueron 3.8 y 3.4 GPa aplicando los modelos de Šimůnek[40] y Chen[42] respectivamente, lo cual está en consistencia con los datos experimentales de Fang et al.[79] (4 - 6 GPa), Lucca et al.[80] y Klopstein et al.[81] (2 - 7 GPa). Respecto al ZnS, se obtuvo  $H_v = 1.7$  GPa usando la aproximación de Šimůnek[40], lo cual concuerda con el dato experimental de 1.78 GPa[82]. En ZnSe, se estimó  $H_v = 1.35$  GPa, lo cual es menor que el resultado en ZnO y ZnS. Este valor es totalmente predictivo y sugiere una deformación plástica menor que en ZnO(B4) y ZnS(B4).

Tabla 4.6: Dureza Vickers  $H_v$ , en unidades de GPa, calculadas para  $ZnX$  ( $X = O, S, Se$ ) en las fases wurtzita(B4) y zincblenda(B3), comparada con referencias experimentales and teóricas.  $d$  es la distancia interatómica,  $f_e$  es la ionicidad estimadas de acuerdo al modelo de Simunek[40] y  $f_i$  es la ionicidad de Phillips[39].  $G$  y  $B$  son los módulos de corte y de bulk de los compuestos estimados con la aproximación de Voigt-Reuss-Hill[34].

Sistema	Referencia	d(Å)	$f_e$	$f_i$	G(GPa)	B(GPa)	$H_{vSimunek}$	$H_{vCheng}$	$H_{vGao}$	$H_{vExp}$		
ZnO(B4)	Th <sup>a</sup>	2.037	0.769	0.616	49.8	130.1	3.8	3.4	18.4			
	Th <sup>b</sup>				49.9	156.2				2.2		
	Exp <sup>c</sup>											4 - 6
	Exp <sup>d</sup>											5
	Exp <sup>e</sup>											2 - 7
ZnS(B4)	Th <sup>a</sup>	2.388	0.778	0.623	36.5	75.8	1.7	4.0	8.9			
	Th <sup>f</sup>				35.6	85.5				2.8		
	Th <sup>g</sup>				34.6	70.1				4.0		
	Th <sup>h</sup>				31.5	77.1				2.3		
	Exp <sup>i</sup>											1.78
ZnSe(B4)	Th <sup>a</sup>	2.502	0.781		34.8	63.9	1.35	4.8				
	Th <sup>f</sup>				28.1	57.4			3.1			
ZnO(B3)	Th <sup>a</sup>	2.031	0.501		34.7	121.4	2.92	0.7				
	Th <sup>g</sup>				57.9	157.0			3.7			
ZnS(B3)	Th <sup>a</sup>	2.389	0.523	0.623	31.2	74.6	1.24	2.4	11.8			
	Th <sup>j</sup>				45.8	82.6				6.4		
	Th <sup>g</sup>				34.5	71.0				2.5		
	Th <sup>k</sup>	2.334	0.31				2.7	3.8	6.8			
	Exp <sup>l</sup>			32.8	78.4							
	Exp <sup>i</sup>										1.78	
	Exp <sup>m</sup>								1.30			
	Exp <sup>n</sup>								2.058 - 2.352			
ZnSe(B3)	Th <sup>a</sup>	2.502	0.531	0.676	29.1	62.4	1.11	2.9	9.6			
	Th <sup>j</sup>				34.9	67.7				4.4		
	Th <sup>k</sup>	2.436	0.273				2.6	3.4	5.5			
	Exp <sup>l</sup>			29.5	59.5							
	Exp <sup>n̄</sup>										1.1	
	Exp <sup>i</sup>								1.37 - 1.83			

<sup>a</sup>Trabajo presente, SIESTA, GGA, PBE

<sup>b</sup>Calculado desde las constantes elásticas de Adeagbo et al.[66]

<sup>c</sup>Fang et al.[79]

<sup>d</sup>Ozgur[5]

<sup>e</sup>Lucca et al.[80] and Klopstein et al.[81]

<sup>f</sup>Calculado desde las constantes elásticas de Ferahtia et al.[60]

<sup>g</sup>Calculado desde las constantes elásticas de Catti et al.[69]

<sup>h</sup>Chen et al.[42]

<sup>i</sup>Adachi[82]

<sup>j</sup>Calculado desde las constantes elásticas de Casali y Christensen[64]

<sup>k</sup>Simunek[40]

<sup>l</sup>Calculado desde las constantes elásticas de Berlincourt et al.[72]

<sup>m</sup>Koubaiti et al.[83]

<sup>n</sup><http://www.iivinfrared.com/Optical-Materials/zns.html>

<sup>n̄</sup>Ichiro[84]

En la fase zincblenda (B3), el ZnO mostró la dureza más alta ( $H_v = 2.92$  GPa), seguido por el ZnS ( $H_v = 1.24$  GPa) y el ZnSe ( $H_v = 1.11$  GPa). Estos dos últimos resultados son consistentes con el rango experimental, mientras que ZnO(B3) es un resultado predictivo.

Cabe señalar que el modelo de Šimunek[40] provee resultados en mayor acuerdo con el rango experimental que el modelo de Gao et al.[38], el cual no resultó satisfactorio para este estudio. Nuestros resultados comparados con los datos experimentales[5, 40, 42, 79–84] y otros

datos derivados desde constantes elásticas[60, 64, 66, 69, 72], se exponen en la tabla 4.6.

Finalmente, el coeficiente de expansión térmica volumétrica  $\alpha_v$  se estimó por medio de la ecuación 3.36 considerando las fases cristalográficas más estables del ZnO, ZnS y ZnSe (Tabla 4.7).

En este trabajo, el parámetro de Grüneisen  $\gamma$  se obtuvo como el valor medio de los valores de  $\gamma_i$ , donde  $i$  representa un modo normal vibracional (fonón). Cada  $\gamma_i$  se calculó usando una regresión lineal en las curvas de frecuencia vs volumen (Ver D, Figs. 4-6). La variación de los fonones sujetos a un conjunto de presiones estuvo en acuerdo con reportes experimentales y teóricos, tales como el trabajo reciente de Wu et al.[85], excepto para el modo de frecuencia más baja. Por este motivo, hemos excluido esta frecuencia para calcular  $\gamma$  en la fase B4.

El coeficiente de expansión térmica volumétrica  $\alpha_v$  de ZnO(B4), ZnS(B4), ZnS(B3), y ZnSe(B3) a 300 K fue evaluado teniendo en cuenta la dependencia de la capacidad calorífica con la temperatura (Ver apéndice, Fig.7).

Con el fin de comparar nuestros resultados con experimentos a 300 K, donde los coeficientes  $\alpha_v$  no son determinados explícitamente, hemos seguido los siguientes pasos. A partir de los datos experimentales los parámetros de red, hallamos la expansión volumétrica  $\Delta V/V_0$ , mientras que la temperatura fue obtenida directamente[86–89]. Aplicamos la expresión termodinámica  $\alpha_v = \Delta V/V_0 \Delta T$  porque no se registran transiciones de fase en el rango experimental de  $\Delta T$ . En el caso de la fase B3, consideramos  $\alpha_v = 3\alpha_l$  siendo  $\alpha_l$  el coeficiente de expansión térmica lineal calculado por Smith y White[88], y Hamdi[89].

En general, nuestros resultados  $\alpha_v$  estuvieron en buen acuerdo con otros reportes teóricos y experimentales (Tabla 4.7). El ZnS, en las fases B4 y B3 tuvo las magnitudes mayores ( $2.57 \times 10^{-5} K^{-1}$  y  $1.72 \times 10^{-5} K^{-1}$ ), seguido por ZnO(B4) ( $1.48 \times 10^{-5} K^{-1}$ ) y ZnSe(B3) ( $1.27 \times 10^{-5} K^{-1}$ ).

Tabla 4.7: Coeficiente de expansión térmica voluétrica calculado a 300 K, en unidades de  $K^{-1}$ , comparado con otros datos teóricos y experimentales.

<b>ZnO(B4)</b>	
Th <sup>a</sup>	$1.48 \times 10^{-5}$
Exp <sup>b</sup>	$1.57 \times 10^{-5}$
Exp <sup>c</sup>	$\alpha_{l,\parallel c} = 2.9 \times 10^{-6}, \alpha_{l,\perp c} = 4.7 \times 10^{-6}$ (300 K)
Exp <sup>d</sup>	$\alpha_{l,\parallel c} = 2.49 \times 10^{-6}, \alpha_{l,\perp c} = 4.31 \times 10^{-6}$ (300 K)
<b>ZnS(B4)</b>	
Th <sup>a</sup>	$2.57 \times 10^{-5}$
Th <sup>e</sup>	$2.1 \times 10^{-5}$ (300 K)
Exp <sup>f</sup>	$1.62 \times 10^{-5}$ (303-523 K)
Exp <sup>g</sup>	$2.84 \times 10^{-5}$ (64-77 K)
	$9.82 \times 10^{-5}$ (77-243 K)
<b>ZnS(B3)</b>	
Th <sup>a</sup>	$1.72 \times 10^{-5}$
Th <sup>e</sup>	$2.0 \times 10^{-5}$ (300 K)
Exp <sup>f</sup>	$2.29 \times 10^{-5}$ (303-473K)
Exp <sup>h</sup>	$1.91 \times 10^{-5}$ (283 K)
<b>ZnSe(B3)</b>	
Th <sup>a</sup>	$1.27 \times 10^{-5}$
Th <sup>i</sup>	$2.08 \times 10^{-5}$ (283 K)
Exp <sup>h</sup>	$2.05 \times 10^{-5}$ (283 K)
Exp <sup>j</sup>	$1.49 \times 10^{-5}$ (290-2013 K)

<sup>a</sup>Trabajo presente, SIESTA, GGA, PBE

<sup>b</sup>D. Taylor[90]

<sup>c</sup>H.Ibach[91]

<sup>d</sup>Özgür et al.[5]

<sup>e</sup>S.Q.Wang[92]

<sup>f</sup>Calculado desde los parámetros de red de Majumdar y Roy[86]

<sup>g</sup>Calculdo desde los parámetros de red de Reeber and Powell[87]

<sup>h</sup>Calulados desde el coeficiente de expansión lineal de Smith y White[88]

<sup>i</sup>Calculados desde el coeficiente de expansión lineal de Hamdi et al.[89]

<sup>j</sup>Su et al.[93]

Debido al tiempo de cálculo requerido para estimar esta polarización se realizó una prueba variando las grillas de polarización en SIESTA (tabla 4.8), estimando la carga efectiva de Born y comparándola respecto de su valor experimental (tabla 4.9). Como puede observarse, se tienen diferencias mínimas de carga  $Z^*$  entre diferentes grillas, y todas ellas están próximas al valor experimental.

Tabla 4.8: Cuatro grillas de polarización usadas en los tests de evaluación de carga de Born en ZnO.

<b>Grillas de Polarización</b>											
<b>1</b>			<b>2</b>			<b>3</b>			<b>4</b>		
7	3	3	10	10	8	12	12	10	8	8	6
3	7	3	10	10	8	12	12	10	8	8	6
3	3	7	10	10	8	12	12	10	8	8	6

Tabla 4.9: Valores de las cargas de Born en ZnO para las cuatro configuraciones de grilla de polarización.

	1	2	3	4	Exp
$Z^*$	2.17	2.11	2.11	2.11	2.10

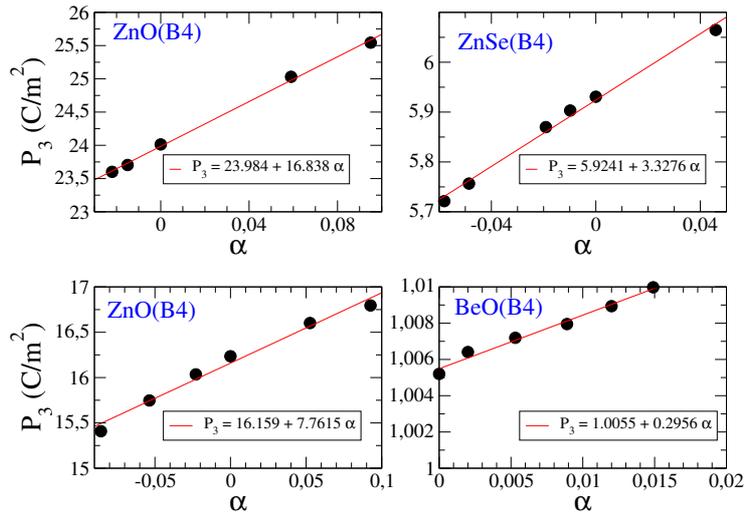


Figura 4.5: Polarización  $P_3$ , en unidades de  $C/m^2$ , en función de la deformación unitaria  $\alpha$  en la dirección [0001]. Se incluye la línea de tendencia obtenida para cada caso.

Siendo que el ZnO, ZnS, ZnSe y BeO fueron sometidos a deformaciones uniaxiales en la dirección [0001], la componente de polarización de interés fue  $P_3$ , y el coeficiente piezoelectrico estimado fue  $e_{33}$  bajo campo eléctrico nulo.

A partir de un conjunto de deformaciones aplicadas sobre el sistema en la dirección [0001] se calcularon las polarizaciones, y posteriormente las constantes piezoelectricas. Los resultados obtenidos no fueron satisfactorios con el uso de SIESTA, siendo los valores  $e_{33}$  calculados 16.92, 3.33, 7.76 y 0.29  $C/m^2$ , los cuales se desvían de los datos experimentales. En el gráfico 4.5 se presentan las curvas de ajuste obtenidas para los cuatro compuestos.

Debido a estos resultados y el tiempo prolongado de cómputo requerido para calcular las cargas de Born con SIESTA, las estimaciones de polarización y propiedades piezoelectricas no fueron completadas en los nanohilos.

## 4.1. Conclusión

Las anisotropías elásticas en el cristal fueron calculadas y comparadas por medio de la dependencia direccional de los módulos de Young, de corte, de bulk y del coeficiente de Poisson de  $ZnX$  ( $X = O, S, Se$ ) en las fases wurtzita y zincblenda. Estas anisotropías indican que el ZnO(B4) posee mayor resistencia estructural en la dirección [0001] que en ZnS(B4) y ZnSe(B4), siendo la dirección [0001] cristalográficamente favorable para el crecimiento tanto en el bulk como en nanomateriales. La misma característica se observó en ZnO(B3) a lo largo de la dirección [111], cuya fase B3 puede crecer sobre substratos cúbico como GaAs. Por otro lado, el ZnSe(B4), que puede ser sintetizado en la fase B4, tuvo un comportamiento similar a ZnS(B4).

Estos resultados demuestran el rol relevante de un método ab-initio, que usa una base orbital localizada, para proveer parámetros óptimos usados en el modelo de Šimůnek para predecir, con efectividad, valores de dureza Vickers dentro del rango experimental.

A nuestro mejor conocimiento, la dureza ha sido estimada por primera vez en ZnSe(B4) y ZnO(B3) indicando predictivamente, que el ZnO(B3) tendría una resistencia a la deformación mayor que el ZnSe(B4). Asimismo, la dureza de  $ZnX$  ( $X = O, S, Se$ ) en la fase B4 sugiere que las juntas de ZnO/ZnS tendrían una resistencia ligeramente superior a la deformación plástica que juntas de ZnO/ZnSe.

El cálculo de los coeficientes de expansión térmica volumétrica  $\alpha_v$ , derivados de los parámetros de Grüneisen y de la capacidad calorífica, están en buena relación con experimentos y muestran mejoras con respecto a estimaciones teóricas previas. De esta forma, este estudio

contribuye con nuevos y precisos valores en la expansión térmica volumétrica de  $ZnX$  ( $X = O, S, Se$ ) en sus fases estables. Los valores de  $\alpha_v$  de ZnO y ZnS en la fase B4 justificaría la estabilidad térmica de heterojunturas de ZnO/ZnS, las cuales también son posibles de sintetizarse en el laboratorio como nanoestructuras tipo core/shell.

En lo que respecta al cálculo de la polarización con el código SIESTA usando el método de la fase de Berry, es un trabajo que se debe continuar porque el código evalúa inapropiadamente los cambios en la polarización de la estructura wurtzita (no centrosimétrica). Se hace notar que siguiendo las prescripciones de los trabajos de Resta y Dal Corso, buscando una alternativa en el cálculo de la polarización para estructuras no centrosimétricas, se consideró a la estructura zincblenda como referencia para obtener el cambio en la polarización de la estructura wurtzita. Esta alternativa no presentó ninguna mejora en los resultados, por lo que se decidió posponer el cálculo de las constantes piezoeléctricas cuando se finalizara la caracterización de los nanohilos y la modulación de sus propiedades electrónicas y elásticas por tensión y por efectos de tamaño.



## Materiales estudiados en la nanoescala y Metodología

En la síntesis de una gran variedad de nanomateriales, estudiados para su aplicación en diodos emisores de luz, lasers, sensores, MEMS y otros dispositivos[1–3, 5], las nanoestructuras compuestas de ZnO, ZnS, ZnSe, y BeO están siendo estudiadas por su uso en nanogeneradores y dispositivos optoelectrónicos[94, 95].

Con arreglos nanoestructurados, las propiedades elásticas y óptica se modifican respecto del sistema bulk, mejorando la respuesta de un material en un cierto rango de longitudes de onda debido a un efecto de confinamiento electrónico por tamaño y por stress residual. En este sentido, materiales como ZnS, ZnSe y BeO permiten la modulación de la energía de Gap en nanohilos tipo core/shell.

Existen trabajos teóricos previos enfocado en el análisis químico y de estabilidad de estos sistemas[96, 97], como así también la estimación del módulo de Young[97, 98], y la modulación del Gap[96] para caracterizar nanohilos de ZnO y ZnS. En cuanto a los reportes experimentales, existe una gran controversia en la determinación del módulo de young, lo cual puede estimarse usando microscopía de fuerza atómica (CE-AFM)[6] y nanoindentación[99]. Las interacciones entre la punta de prueba y la superficie de la muestra, el tipo de especie atómica presente en la nanoestructura, los rangos de presiones y temperatura de trabajo y las fases cristalográficas, son algunos factores que afectan directamente la precisión en las determinaciones de los módulos elásticos. Wei et al.[100] han demostrado experimentalmente que los nanohilos de ZnO son viables para la modulación del Gap con la deformación. Los nanohilos de ZnS y ZnSe son considerados potenciales candidatos como detectores en la región UV-visible, idea que está soportada por el trabajo de Li et al[101] en nanohilos ultradelgados de ZnSe con diámetros de 2.1 ( $\pm$  0.5) nm. Además ZnSe, ZnS y BeO han sido usados experimentalmente como material cobertor de nanohilos de ZnO con el fin de modificar características tales como su respuesta óptica a ciertas longitudes de onda, como se presenta en la Ref.[102, 103].

En este estudio, debido a los tiempos computacionales requeridos para simular los nanohilos, se consideraron sólo nanohilos de secciones transversales hexagonales con diámetros aproximados de 1 a 4 nm, los cuales contienen una base de 48, 108, 192 y 300 átomos, respectivamente. En algunos casos, por simplicidad se ha usado la notación  $W(i)$ , siendo  $W = \text{ZnO, ZnS, ZnSe o BeO}$ , y el diámetro de la celda se denota con la letra  $i$ .

Similarmente al sistema bulk, se ha usado el código SIESTA, con la aproximación GGA (PBE), con una base DZP. La zona de Brillouin fue dividida usando una grilla de Monkhorst Pack grid[104] 1x1x5. Los mismos pseudopotenciales usados en el bulk se emplearon en las

nanoestructuras, y además se generó uno para el Be, mediante el código ATOM [29] usando el esquema de Troullier-Martins[26]. Las configuraciones electrónicas de valencia fueron: Zn( $3d^{10}4s^24p^0$ ), O( $2s^22p^43d^04f^0$ ), S( $3s^23p^43d^04f^0$ ), Se( $4s^24p^44d^04f^0$ ), y Be( $2s^12p^13d^04f^0$ ).

Usando las cordenadas optimizadas del sistema bulk en la fase wurtzita, los nanohilos se construyeron realizando cortes de tal forma que la dirección [0001] coincida con el eje del nanohilo y se formen secciones transversales hexagonales. En la figura 5.1 se representa una celda de longitud  $L_c$  y diámetro  $d$ . Este nanohilo fue relajado sin presión para un rango de valores  $L_c - d$  (1.0 a 1.6 nm) para encontrar un valor óptimo que evitara el solapamiento de orbitales u átomos entre celdas adyacentes, minimizando el costo computacional.

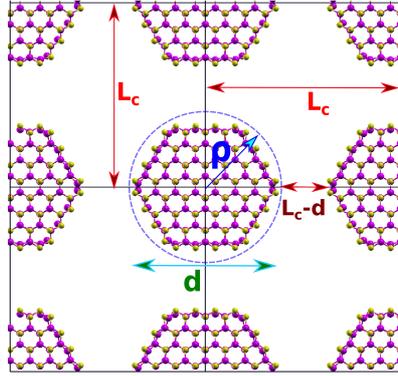


Figura 5.1: Vista de la sección transversal de una celda conteniendo a un nanohilo relajado de ZnSe(2.4 nm), donde  $L_c$  es la longitud de la celda,  $d$  es el diámetro, y  $L_c - d$  es mayor que 1 nm para impedir un solapamiento entre nanohilos contiguos;  $\rho$  es el radio polar usado para describir las posiciones atómicas. Celdas similares son construídas para nanohilos de ZnO, ZnS, y BeO.

Los desplazamientos atómicos ( $\Delta r_j$ ) de cada átomo  $j$  con respecto a su posición inicial (cristalina) se calcularon en el estado fundamental, permitiendo una relajación completa de la celda. A partir del gráfico  $\Delta r_j/a_0$  vs.  $\rho$ , siendo  $a_0$  la constante de red en el plano  $xy$  y  $\rho$  el radio polar, es posible distinguir el tamaño de una región cristalina (core cristalino) y una capa distorsionada (shell) considerando el criterio de Lindemann.

Los nanohilos fueron sujetos a un conjunto de tensiones uniaxiales en la dirección [0001] hasta alcanzar fuerzas interatómicas menores que  $0.04 \text{ eV}/\text{\AA}$ . Así, la dependencia del módulo de Young y el coeficiente de Poisson con el tamaño del nanohilo fue evaluado en todos los compuestos

Otra propiedad destacable en los nanohilos, es la movilidad de portadores de carga que difiere de los materiales bulk, y depende inversamente de la masa efectiva (Para más detalle consultar apéndice C). En este trabajo, se estimaron las masas efectivas en el centro de zona ( punto  $\Gamma$ ) aplicando una regresión cuadrática en las curvas de energía vs puntos  $k$ , considerando el nivel mínimo de la banda de conducción en la estructura de banda  $\Gamma - A$ . La energía  $E_{\mathbf{k}}$  de un electrón para un cierto vector de onda  $\mathbf{k}$  puede escribirse localmente como

$$(5.1) \quad E_{\mathbf{k}} = E_0 + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*},$$

donde  $E_0$  es una constante y  $m^*$  es la masa efectiva.

Finalmente, la energía de formación superficial ( $E_s$ ) fue evaluada en los estados fundamentales de cada nanohilo, con el propósito de estudiar la estabilidad estructural relativa en dos direcciones cristalográficas significativas en los procesos de síntesis.  $E_s$  se estimó como

$$(5.2) \quad E_s = \frac{1}{A} \left( E_{nw} - \sum_i \mu_i N_i \right),$$

siendo  $E_{nw}$  la energía total del nanohilo y  $A$  el área considerada, que corresponde a los planos (0001) y (10 $\bar{1}$ 0). La suma se extiende a las especies química  $i$  diferentes que conforman el nanomaterial, donde  $\mu_i$  y  $N_i$  representan el potencial químico y el número total de especies  $i$ , respectivamente.

Cuando se establece el equilibrio termodinámico (temperatura y presión cero), la suma de potenciales químicos individuales debe ser igual la potencial químico del compuesto que forman. Por ejemplo, en el caso de ZnO(bulk)  $\mu_{ZnO} = \mu_{Zn} + \mu_O = g_{ZnO}$ , donde  $\mu_O = \mu_{O_2}/2$  y  $g_{ZnO}$  son las energías libre de Gibbs por fórmula unitaria estimada desde la energía en el estado de equilibrio. En tal caso, el potencial químico del oxígeno fue obtenido considerando la optimización de la molécula  $O_2$  en una supercelda, de tal forma que se tenía un sistema aislado.

Para los nanohilos de ZnO y BeO nanowires, los potenciales químicos están referidos al del oxígeno  $\mu_O$ , entondes la energía de formación en ZnO se expresa como

$$(5.3) \quad E_f = E_{nw} - \mu_{ZnO}N_{Zn} + (N_{Zn} - N_O)\mu_O.$$

Para los nanohilos de ZnS y ZnSe, el potencial químico de referencia es el del zinc  $\mu_{Zn}$ , así la energía de formación en ZnS resulta

$$(5.4) \quad E_f = E_{nw} - \mu_{ZnS}N_S + (-N_{Zn} + N_S)\mu_{Zn}.$$



## Nanohilos

Desde los primeros reportes de formación de nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNT) hechos en forma independiente en por Iijima y Ichihashi[105] y por Bethune et al.[106], el énfasis puesto en las investigaciones experimentales y computacionales de diferentes materiales nanoestructurados ha crecido vertiginosamente en las últimas décadas. En la actualidad existe la posibilidad de sintetizar nanoestructuras de diferentes tamaños y formas como nanotubos, nanoláminas, nanopratículas, nanohilos, etc. Hemos elegido estudiar nanohilos de  $ZnX$  ( $X = O, S, Se$ ) y  $BeO$  debido a la amplia variedad de usos que podrían tener para diseñar dispositivos en las próximas generaciones [107]. Se consideraron sólo nanohilos de secciones transversales hexagonales con diámetros aproximados de 1 a 4 nm, los cuales contienen una base de 48, 108, 192 y 300 átomos, respectivamente. En algunos casos, por simplicidad se ha usado la notación  $W(i)$ , siendo  $W = ZnO, ZnS, ZnSe$  o  $BeO$ , y el diámetro de la celda se denota con la letra  $i$ .

Siguiendo la metodología expuesta en el capítulo anterior, se presentan los resultados hallados dividido en secciones.

### 6.1. Estabilidad estructural

Como resultado de la optimización estructural en los nanohilos, se consiguieron parámetros de red  $a_0$  y  $c_0$  modificados en un 5% respecto al bulk([108]) como consecuencia del cambio del número de coordinación en la superficie. En el material bulk los parámetros de red fueron  $a_0(c_0)$  siendo 0.334(0.535), 0.389(0.638), 0.407(0.669), y 0.277(0.446) nm en  $ZnO, ZnS, ZnSe$ , y  $BeO$  respectivamente.

Desde la diferencia entre las coordenadas iniciales y finales de los átomos del nanohilo, se halló una región cristalina o core (de radio polar  $r_c$ ) usando el criterio de Lindemann[109]. Observando los desplazamientos atómicos  $\Delta r_j$  de los átomos  $i$  a lo largo del radio polar  $\rho$ , se estimó el espesor de la capa distorsionada en la superficie ( $\delta r_d$ ). Como una parte de la región cristalina, se ha incluido a los átomos con desplazamientos  $\Delta r_j/a_0 \leq 0,05$ , lo cual es consistente con el criterio de Lindemann que define un parámetro de orden  $\Delta r$  entre 0.1 y 0.15 considerando la amplitud vibracional  $\langle \Delta r_j \rangle^{1/2}$  de los átomos. En las figuras 6.1 y 6.2 se presentan los desplazamientos atómicos correspondientes al nanohilo de mayor espesor simulado.

En el plano  $xy$ , se observa una región cristalina donde los desplazamientos atómicos son menores que  $\Delta r_j/a_0 = 0,05$  ( $j = 1..,300$ ), mientras que en el eje  $z$ , se tienen desplazamientos por debajo de  $\Delta z_j/c_0 = 0,05$  ( $j = 1..,300$ ).

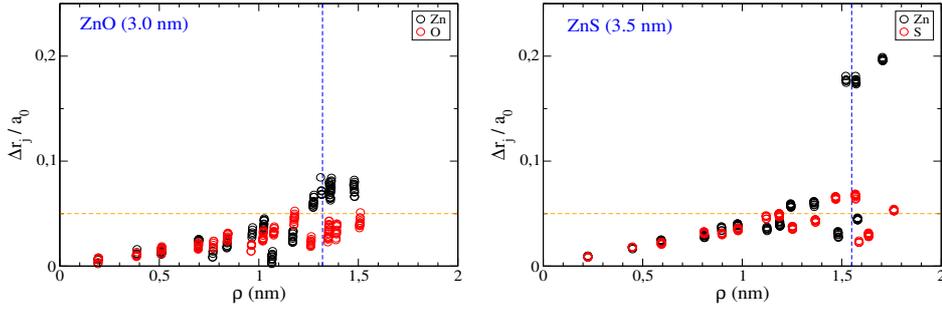


Figura 6.1: Desplazamientos atómicos  $\Delta r_j/a_0$  ( $j = 1..,300$ ), normalizado por la constante de red de los nanohilos de ZnO y ZnS. La línea naranja es el límite correspondiente al criterio de Lindemann.

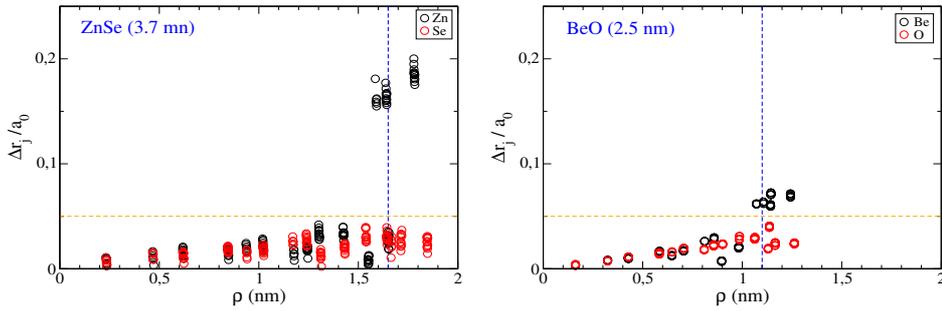


Figura 6.2: Desplazamientos atómicos  $\Delta r_j/a_0$  ( $j = 1..,300$ ), normalizado por la constante de red de los nanohilos de ZnSe y BeO. La línea naranja es el límite correspondiente al criterio de Lindemann.

El espesor de la capa distorsionada ( $\delta r_d$ ), la cual disminuye con el diámetro del nanohilo, y los parámetros de red de cada nanohilos se expone en la tabla 6.1.

Tabla 6.1: Configuraciones de los nanohilos estudiados:  $d$  es el diámetro,  $a_0$  es la constante de red,  $r_c$  es el radio cristalino,  $\delta r_d$  es el espesor de la capa distorsionada.

Especies	$d$ (nm)	$a_0$ (nm)	$r_c$ (nm)	$\delta r_d$ (nm)	Especies	$d$ (nm)	$a_0$ (nm)	$r_c$ (nm)	$\delta r_d$ (nm)
ZnO	1.0	0.328	0.40	0.10	ZnSe	1.3	0.416	0.65	0.17
	1.7	0.328	0.70	0.15		2.1	0.41	1.04	0.19
	2.4	0.328	0.97	0.21		2.9	0.408	1.45	0.25
	3.0	0.328	1.32	0.18		3.7	0.410	1.65	0.20
	bulk	0.334				bulk	0.407		
ZnS	1.2	0.398	0.61	0.16	BeO	0.8	0.283	0.35	0.08
	1.9	0.386	1.15	0.30		1.4	0.282	0.60	0.10
	2.7	0.399	1.47	0.27		2.0	0.281	0.82	0.14
	3.5	0.395	1.55	0.20		2.5	0.280	1.10	0.16
	bulk	0.389				bulk	0.277		

Usando los radios cristalinos y totales, se analizó la dependencia de  $(r_c/r_t)^2$  con el diámetro  $d$  para cada nanohilo (Fig. 6.3) con el objetivo de estimar el diámetro necesario para que el nanohilo posea un radio cristalino suficientemente mayor que el espesor de la capa distorsionada. De esta forma, se sugiere que los diámetros de 25.0, 8.3, 7.8, and 27.5 nm en nanohilos de ZnO, ZnS, ZnSe, y BeO serían detectables usando difracción de rayos X.

Experimentalmente, Shen et al.[110] obtuvieron nanohilos de ZnO con diámetros de 40 nm, Shih y Wu[111] sintetizaron nanohilos de ZnO con diámetros comprendidos entre 33.2 y

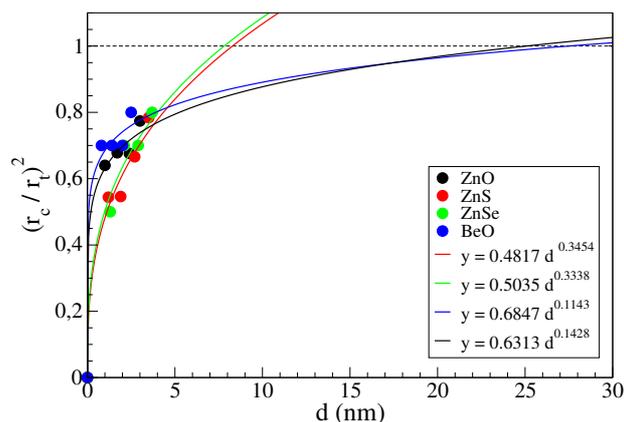


Figura 6.3: Cociente entre el radio cristalino  $r_c$  y el radio total  $r_t$  en función del diámetro  $d$  para cada nanohilo. La línea punteada indica que el nanohilo, en fase wurtzita, podría detectarse por difracción de rayos X.

191.5 nm, y Shkurmanov et al.[112] crecieron nanohilos de ZnO cercanos a los 70 nm de diámetro. Asimismo, el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución(HR-TEM) y la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) permitieron caracterizar las propiedades estructurales en nanohilos de ZnO [110], los que mostraron estructura cristalina con secciones transversales hexagonales. Por otra parte, Li et al.[101] han crecido nanohilos de ZnSe con diámetros de 4.5 nm, y Zhang et al.[113] y Khanlary et al.[114] obtuvieron nanohilos de ZnS con diámetros en el orden de 5 nm.

## 6.2. Propiedades elásticas

Con el propósito de calcular el módulo de Young de los nanohilos, se aplicaron sobre ellos un conjunto de tensiones uniaxiales (stress) en la dirección [0001]. Desde la representación del stress en función de la deformación uniaxial (strain), se obtuvieron los módulos de Young observando un aumento de su magnitud con la disminución del tamaño de los nanohilos (Fig E.1 en el apéndice E).

Considerando otros resultados experimentales y teóricos, se confeccionó la figura 6.4, donde comparamos nuestras estimaciones con mediciones experimentales y teóricas. Nuestros resultados permiten predecir el módulo de Young de nanohilos ultradelgados (diámetros menores de 10 nm), los cuales son posibles de obtener optimizando las condiciones de síntesis[101, 103, 113–116]. Es importante notar que los valores experimentales están afectados por dispersiones considerables en sus mediciones, los cuales se atribuyen al grado de pureza de las muestras, temperatura y presión, tipo de experimento, entre otros factores. No obstante, se distingue la tendencia hacia los valores del bulk conforme el diámetro aumenta.

En nanohilos de ZnO, los módulos de Young estimados fueron 223.9, 190.5, 181.7, y 171.9 GPa para diámetros de 1.0 nm, 1.7 nm, 2.4 nm, y 3.0 nm, respectivamente. Estos valores son consistentes con el rango de cálculos teóricos hechos por Agrawal et al.[117], Bandura et al.[118], He et al.[119], y mediciones de C.Q. Chen et al.[120], Hu et al.[97], Stan et al.[6], Asthana et al.[121] y Wang et al.[122], como se indica en la Fig.6.4. En el ZnO(bulk) se estimó 150 GPa, en buen acuerdo con el experimento (140 GPa[68]).

En nanohilos de ZnS, se alcanzaron 177.3, 148.2, 133.1, y 124.9 GPa con diámetros de 1.2, 1.9, 2.7, y 3.5 nm, respectivamente. Estas estimaciones están en buen acuerdo con resultados teóricos de Moon et al.[123], quienes usaron simulaciones de dinámica molecular. Li et al. [124] midieron  $35.9 \pm 3.5$  GPa en nanocintas con diámetros 50-100 nm usando nanoindentación. En

ZnS(bulk), obtuvimos 105 GPa, valor comparable al dato experimental de Adachi[82] (116 GPa) and Cline et al.[70] (117 GPa).

A nuestro conocimiento, el módulo de Young de los nanohilos de ZnSe y BeO han sido estimados por primera vez usando un método ab-initio. Por esto, en ausencia de mediciones, estos resultados constituyen un precedente para futuras determinaciones de dicho módulo.

Los módulos de Young estimados en nanohilos de ZnSe resultaron 127.2, 125.2, 106.5, y 108.7 GPa para diámetros de 1.3 nm, 2.1 nm, 2.9 nm, y 3.7 nm respectivamente; en ZnSe(bulk) se logró 89.9 GPa. Con respecto a los nanohilos de BeO, se obtuvieron 507.9, 418.2, 383.7, y 366.4 GPa con diámetros de 0.8, 1.4, 2.0, y 2.5 nm respectivamente; En BeO(bulk), se estimó 318 GPa.

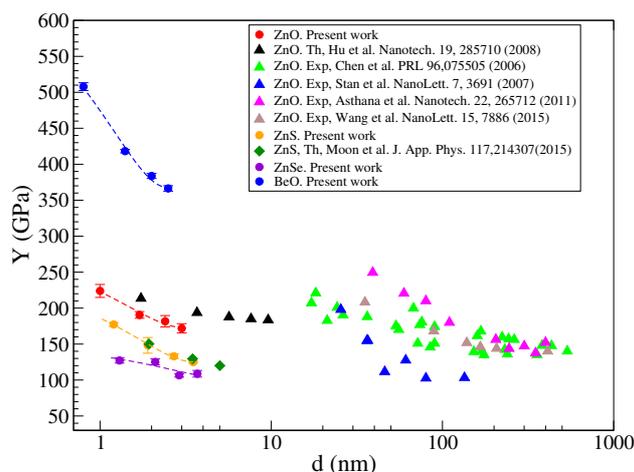


Figura 6.4: Módulo de Young calculado (en unidades de GPa) en función del diámetro de los nanohilos, donde se ha colocado la línea de tendencia punteada como guía visual. Cabe notar que los valores experimentales se ubican a partir de los 16 nm.

Aplicando deformaciones uniaxiales superiores al 17% en los nanohilos, se tiene un apartamiento de la fase wurtzita observándose indicios del inicio de una transición a una fase tetragonal. Esta transición, con deformaciones semejantes fue encontrada teóricamente por Agrawal et al.[117] y Lee et al.[98] en nanohilos de ZnO usando métodos de cálculos basados en la DFT. M. He et al.[125] hallaron experimentalmente una reconstrucción superficial (10 $\bar{1}0$ ) reversible entre las fases wurtzita - BCT en ZnO usando la técnica de corrección por aberración en TEM[126], lo cual nos lleva a proponer que esta transición en los nanohilos no sólo se atribuye a la tensión residual en el interior sino también al truncamiento de la superficie. Moon et al.[123] encontraron una transición de fase desde wurtzite a BCT en nanohilos de ZnS con diámetros de 1.93-5.01 nm, aplicando deformaciones uniaxiales cercanas al 10% por medio de simulaciones de dinámica molecular.

Si bien el coeficiente de Poisson es una propiedad importante en los procesos industriales y mecánicos, es una propiedad poco explorada en la nanoescala. Como este coeficiente es altamente dependiente del diámetro, el que se ve afectado por el espesor de una capa distorsionada principalmente en nanohilos ultradelgados, hemos considerado los valores de los nanohilos de mayor diámetro y obtuvimos 0.390, 0.260, 0.340, y 0.167 para ZnO, ZnS, ZnSe, y BeO respectivamente. Notamos que estos resultados difieren ligeramente de sus valores en bulk, en donde se estimaron 0.360, 0.240, 0.290, y 0.179 para los mencionados compuestos. Las estimaciones en bulk son consistentes con reportes experimentales de Adachi[82] (0.35 en ZnO y 0.30 en ZnS), y Cline et al.[70] (0.415 en ZnS).

### 6.3. Propiedades electrónicas

El incremento de la energía de la banda prohibida (Gap) con la reducción del tamaño, es un efecto esperable debido al confinamiento cuántico en la nanoescala.

Este comportamiento fue hallado en nanohilos de ZnO, ZnS, y ZnSe, pero no así en los nanohilos de BeO (Fig. 6.5). En éste último, el Gap decrece desde el bulk a los nanohilos, lo cual también fue encontrado en otros estudios de BeO formando nanotubos y nano películas [127]. Nosotros lo atribuimos a la aparición de estados superficiales que se generan en los bordes inferior y superior de la banda de conducción y de valencia, respectivamente.

Nuestros resultados en nanohilos de ZnO están entre 1.62 y 0.98 eV, lo que concuerda con los cálculos teóricos de Adeagbo et al.[66] y Xiang et al.[128]. Respecto a los nanohilos de ZnS, el Gap resultó entre 2.98 y 2.47 eV, valores consistentes con lo estimado por Zhang et al.[129] y H. Chen et al.[130]. En nanohilos de ZnSe, el Gap fue ligeramente inferior que en ZnS, variando desde 2.59 a 1.95 eV, mientras que las magnitudes mayores de Gap se obtuvieron en nanohilos de BeO, con valores similares para todos sus tamaños (Fig.6.5).

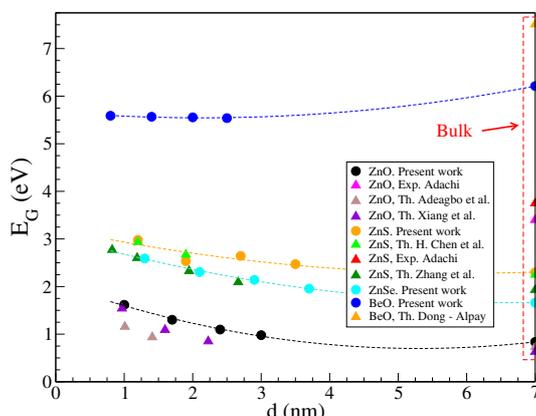


Figura 6.5: Energía de la banda prohibida ( $E_G$ ) en el punto  $\Gamma$  en función del diámetro de los nanohilos, donde se colocó la línea de tendencia punteada como guía visual. Se incluyeron los valores del bulk para comparar con otras estimaciones teóricas y experimentales.

La dependencia del Gap con deformaciones uniaxiales pequeñas muestra, en general, un comportamiento monótono decreciente (Fig. E.2 en el apéndice E). Teniendo en cuenta la variación del gap ( $\Delta E_G$ ) entre los estados estresados y el fundamental, se halla un comportamiento no lineal en los nanohilos más delgados de ZnX ( $X = O, S, Se$ ) nanohilos, en tanto que para los de mayor diámetro el comportamiento se vuelve lineal. Esta dependencia es consistente con resultados teóricos de Adeagbo et al.[66] en nanohilos de ZnO, quienes trabajaron con diámetros de hasta 2 nm aproximadamente. En los nanohilos de BeO, se obtuvo un comportamiento lineal con la deformación.

La contribución de las especies químicas en la zona de la energía de la banda prohibida (Gap) se analizó a partir de las densidades de estados proyectados (PDOS).

En el ZnO (Fig. 6.6a), la principal contribución al nivel máximo de la banda de valencia (MBV) lo aportan los orbitales  $O_{2p}$ , seguido por los orbitales  $Zn_{3d}$  ligeramente por debajo del máximo, mientras que  $Zn_{4s}$  contribuye al mínimo nivel en la banda de conducción (MBC), seguido por los orbitales  $O_{2p}$  en niveles ligeramente superiores. En el borde de la CB, se distingue un aumento del aporte de  $Zn_{4s}$  conforme el nanohilo crece. En ZnS (Fig. 6.6b), la contribución al MBV lo aportan los orbitales  $S_{3p}$ , y en un nivel ligeramente inferior los orbitales  $Zn_{4p}$ , en tanto que los orbitales  $Zn_{4s}$  contribuyen mayoritariamente al MBC, seguido por los orbitales  $S_{3p}$  en un nivel próximo superior. Respecto al ZnSe (Fig. 6.7a), los orbitales  $Se_{4p}$  y  $Zn_{4p}$  aportan estados de energía próximos al MBV, y los orbitales  $Se_{4p}$  y  $Zn_{4s}$  contribuyen con estados

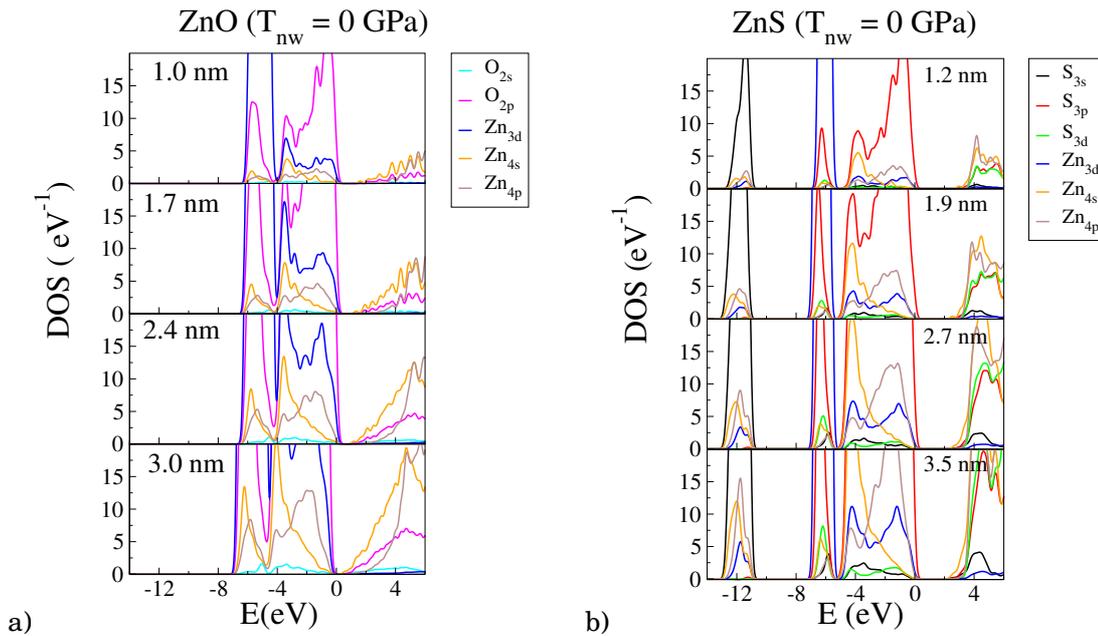


Figura 6.6: Densidad de estados de los nanohilos de ZnO y ZnS según sus especies atómicas y orbitales. El cero de energía está referido al nivel máximo de la banda de valencia; y se indican, además, los diámetros de cada nanohilo.

de energía en las proximidades del MBC. Por su parte, el BeO (Fig. 6.7b) tiene orbitales  $O_{2p}$  contribuyendo al MBV y orbitales  $Be_{2s}$  orbitals aportando al MBC.

La contribución de estos orbitales en los nanohilos son más distinguibles en las regiones del Gap que en los materiales bulk, lo cual se atribuye al confinamiento cuántico. En todos los nanohilos estudiados, los átomos pertenecientes a las capas externas son las que contribuyen mayoritariamente en la proximidad del Gap (Figs E.3 - E.6 en el apéndice E).

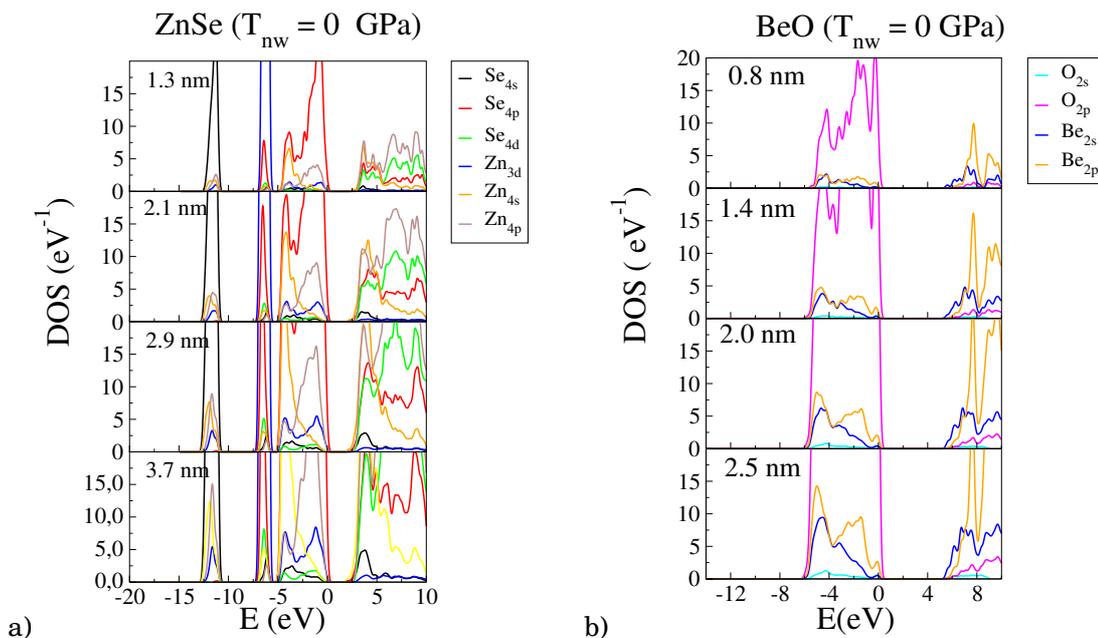


Figura 6.7: Densidad de estados de los nanohilos de ZnSe y BeO según su especie atómica y orbitales. El cero de energía está referido al nivel máximo de la banda de valencia; y se indican, además, los diámetros de cada nanohilo.

Con la finalidad de describir las transferencias de cargas observadas en las especies atómicas ( $q$ ) en los nanohilos respecto a las cargas que poseen en el material bulk ( $q_{bulk}$ ), las diferencias de carga  $q - q_{bulk}$  extraídas a partir de las poblaciones de Mulliken, se graficaron en función del radio polar  $\rho$ . En las Figs.6.8 y 6.9,  $q - q_{bulk} > 0$  significa que la especie atómica perdió carga respecto a su especie en bulk, y  $q - q_{bulk} < 0$  que la especie atómica ganó carga.

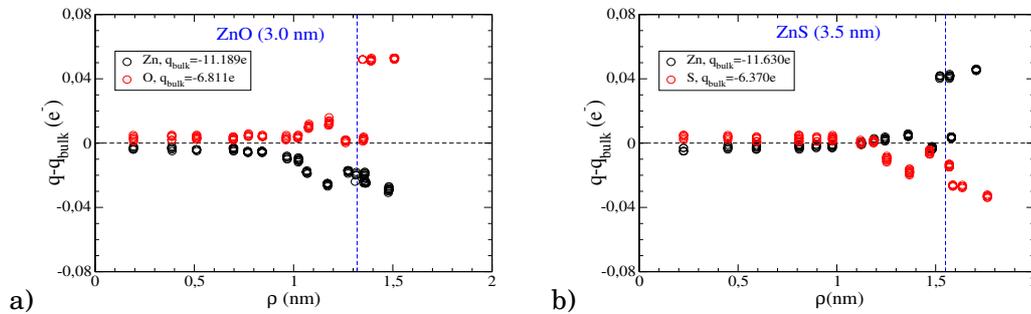


Figura 6.8: Dependencia polar de las variaciones de las cargas en los nanohilos de ZnO y ZnS respecto a las cargas en los sistemas bulk. Para una cierta especie química,  $q$  representa su carga en los nanohilos y  $q_{bulk}$  su carga en bulk. Así resulta  $q_{Zn,bulk} = -11.189e$  y  $q_{O,bulk} = -6.811e$  en ZnO,  $q_{Zn,bulk} = -11.630e$  y  $q_{S,bulk} = -6.370e$  en ZnS.

En la región cristalina si bien los átomos están ordenados estructuralmente como en el bulk, existe una región próxima a la región distorsionada donde la transferencia de carga es mayor que los átomos más internamente ubicados en el nanohilo. En tal región, los nanohilos de ZnS y ZnSe muestran una inversión en las pérdidas (ganancias) de carga en cada especie atómica, mientras que en los nanohilos de ZnO no se observa esta inversión y en el nanohilo de BeO no se tiene una simetría definida.

La mayor transferencia de carga, debido al truncamiento de la superficie de los nanohilos, está localizada en la capa distorsionada en un porcentaje apreciable. En ZnO, ZnS y BeO se halla alrededor del 40% del total de la transferencia de carga, mientras que en ZnSe el porcentaje es mayor (73%). Estos esquemas de transferencias de carga se han aplicado en la descripción teórica de nanohilos de InAs[131], en los que se encontraron una distribución espacial de electrones y densidad electrónica afectada fuertemente por los estados de superficie.

Teniendo en cuenta la carga que una especie química tiene en el nanohilo comparado con la carga de la misma especie en el material bulk, se encontraron los siguientes resultados. En la capa distorsionada del nanohilo de ZnO (Fig.6.8a), la cantidad de carga ganada por los átomos de Zn es ligeramente superior que la carga perdida por los átomos de O, por efecto de la contracción y expansión de las subredes de Zn y O, respectivamente, en el plano (0001). Consecuentemente, aparecería un momento dipolar. En el nanohilo de ZnS (Fig.6.8b), los átomos de Zn reducen sus cargas respecto del bulk y los átomos de S ganan carga. Con respecto al nanohilo de ZnSe (Fig.6.9a), la cantidad de carga ganada por los átomos de Se en la capa distorsionada es aproximadamente igual a la cantidad perdida por los átomos de Zn.

Los nanohilos de ZnS y ZnSe muestran una inversión en la transferencia de carga en un espesor de 0.4 nm en la región cristalina externa. Esta inversión es más notable en ZnSe y sigue una tendencia simétrica, lo cual es similar a lo encontrado en las superficies de nanopartículas de SnO<sub>2</sub>[132], las cuales poseen un carácter covalente destacable. En el nanohilo de BeO (Fig.6.9b) las mayores transferencias de carga se tienen a partir de un radio polar de 0.9 nm. En general, se observó una contracción de las subredes metálicas de los nanohilos y una expansión de las subredes no metálicas.

La masa efectiva ( $m^*$ ) es una propiedad importante utilizada en los modelos semiclasicos de transporte, pese a su escaso reporte en nanohilos de ZnX ( $X = O, S, Se$ ) y BeO. En este

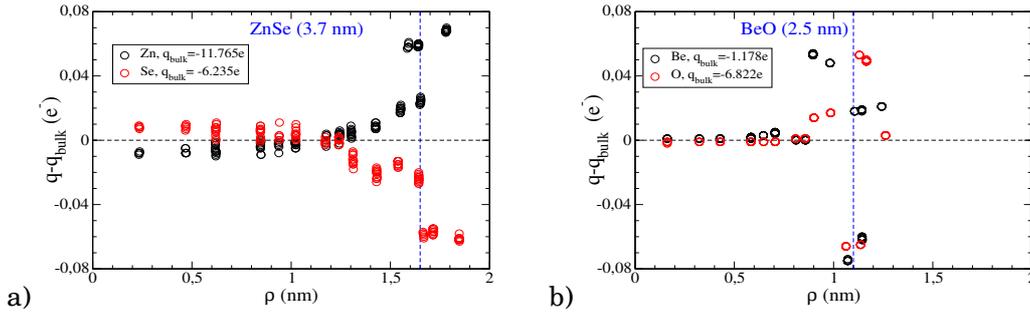


Figura 6.9: Dependencia polar de las variaciones de cargas en los nanohilos de ZnSe y BeO respecto a las cargas en los sistemas bulk. Para una cierta especie química,  $q$  representa su carga en el nanohilo, mientras que su carga en bulk  $q_{bulk}$ . Entonces, se tiene  $q_{Zn,bulk} = -11.765e$  y  $q_{Se,bulk} = -6.235e$  en ZnSe,  $q_{Be,bulk} = -1.178e$  y  $q_{O,bulk} = -6.822e$  en BeO.

estudio, encontramos en general una reducción de la masa efectiva de los nanohilos respecto del bulk (Fig.6.10), lo cual resulta conveniente para la mejor movilidad de portadores de carga.

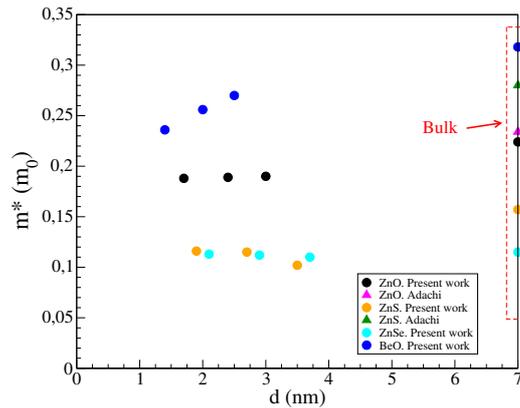


Figura 6.10: Masa efectiva  $m^*$  en estados de equilibrio, en unidades  $m_0$ , como función del diámetro  $d$ . Los valores experimentales del bulk se han incluido a modo comparativo.

La dependencia de  $m^*$  con las deformaciones en la dirección [0001] de hasta el 5% se indican en las figuras 6.11 y 6.12. En nanohilos de ZnO (Fig.6.11a),  $m^*$  es prácticamente independiente del tamaño, de la deformación y está reducida respecto al bulk. Cabe destacar que nanohilos ultrafinos de ZnO han sido sintetizados por Shen et al.[110] para conectar la fuente(source) y el drenaje(drain) en transistores de efecto de campo, encontrando un incremento de la movilidad de portadores y en consecuencia, una mejora de la corriente eléctrica. En los nanohilos de ZnS y ZnSe,  $m^*$  presentan un comportamiento independiente del tamaño, pero dependiente de la deformación. La masa efectiva de los nanohilos de BeO dependen del tamaño y de la deformación.

La masa efectiva estimada en bulk crece levemente con la deformación  $\alpha$  en ZnO, pero decrece suavemente con  $\alpha$  en ZnS, ZnSe y BeO. En el estado fundamental, se obtuvieron valores  $m^*$  de  $0.22m_0$  y  $0.16 m_0$  en ZnO y ZnS, respectivamente, siendo los reportes experimentales  $0.23 m_0$  y  $0.28[82]$ . En ZnSe y BeO,  $0.12 m_0$  y  $0.32 m_0$  fueron estimados y a nuestro conocimiento no han sido medidos en estos compuestos para estas fases.

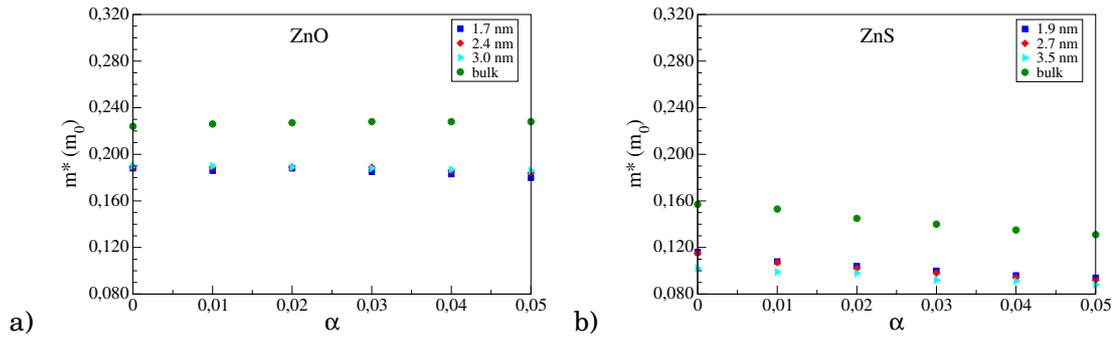


Figura 6.11: Masa efectiva,  $m^*$ , en unidades de  $m_0$ , en función de la deformación  $\alpha$  en los nanohilos de ZnO y ZnS, y sus respectivos sistemas bulk.

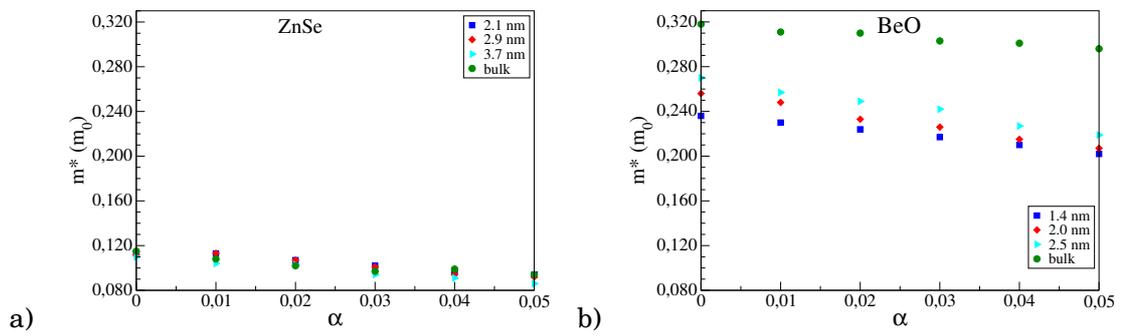


Figura 6.12: Masa efectiva,  $m^*$ , en unidades de  $m_0$ , en función de la deformación  $\alpha$  en los nanohilos de ZnSe y BeO, y sus respectivos sistemas bulk.

### 6.3.0.1. Energía de formación

Finalmente, se estimó la energía de formación superficial ( $E_s$ ) considerándose los estados fundamentales de los nanohilos en los diferentes diámetros. Como la fase de estudio es wurtzita, estas energías  $E_s$  corresponden a los planos  $(10\bar{1}0)$  y  $(0001)$ , como se muestra en la figura 6.13 incluyendo las líneas de tendencia para cada compuesto. La energía  $E_{s,10\bar{1}0}$  no sólo es mayor que  $E_{s,0001}$ , sino también posee una tendencia exponencial decreciente, lo cual sugiere que el plano  $(0001)$  sería más favorable para el crecimiento de estos nanohilos que el plano  $(10\bar{1}0)$ . Estos resultados están en buena relación con el crecimiento observado en la síntesis de nanohilos, donde se tiene un crecimiento lateral limitado[110], y con resultados de Chee et al.[133], quien obtuvo nanorods de ZnO mostrando una orientación vertical con estructura cristalina hexagonal.

En base a las energías superficiales estimadas, los nanohilos de ZnSe y ZnS exhiben un crecimiento más favorable en la dirección  $[0001]$  que los nanohilos de ZnO y BeO. Esto puede explicarse por la presencia de un core cristalino más notable que el espesor de la capa distorsionada, especialmente para tamaños de nanohilos de ZnSe y ZnS de menor tamaño que nanohilos de ZnO o BeO. Observaciones experimentales de Li et al.[101] en nanohilos de ZnSe, Zhang et al.[113], Khanlary et al.[114] en nanohilos de ZnS, Shen et al.[110], Shih y Wu[111] en nanohilos de ZnO, sostienen esta idea.

Por otra parte, siguiendo el orden creciente de energía de formación superficial de los nanohilos (ZnSe, ZnS, ZnO y BeO), el crecimiento de los nanohilos core/shell de ZnO/W ( $W = \text{ZnS, ZnSe}$ ) deberían ser más estables que ZnO/BeO, especialmente si el crecimiento se produce en la dirección  $[0001]$  (Fig.6.13b).

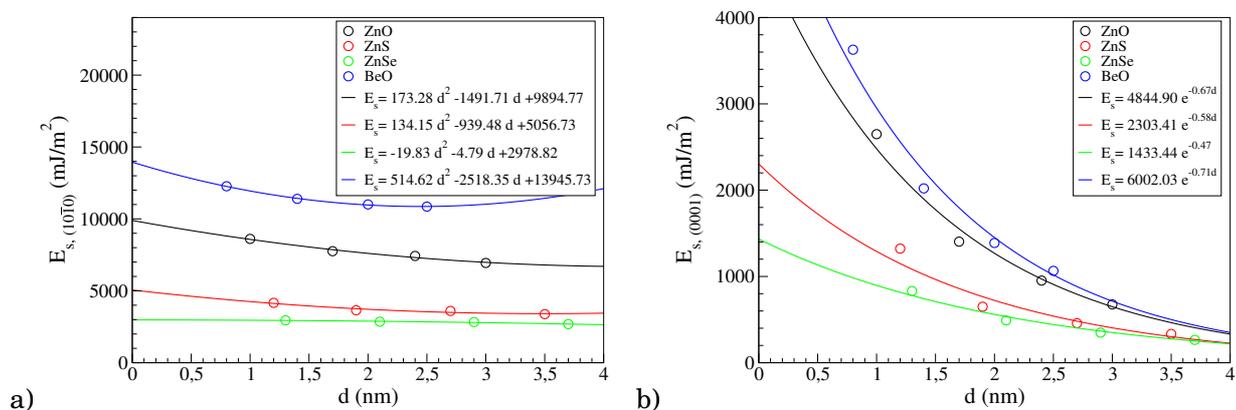


Figura 6.13: Dependencia de la energía de formación superficial  $E_s$ , en unidades de  $\text{mJ/m}^2$ , con el diámetro  $d$  de los nanohilos. Se tuvieron en cuenta dos planos de crecimiento posibles en la fase wurtzita.

## 6.4. Conclusion

A nuestro conocimiento, los reportes sobre nanohilos de ZnSe y BeO son escasos y se enfocan en analizar efectos vinculados con luminiscencia y energía de la banda prohibida, mientras que las propiedades elásticas y mecánicas no se han estudiado teóricamente por un método ab-initio, y constituyen el propósito de este trabajo. Por otra parte, si bien existen trabajos teóricos publicados sobre las propiedades elásticas y electrónicas de nanohilos de ZnO, y en menor número sobre nanohilos de ZnS, los resultados obtenidos aquí representan un estudio más profundo y sistemático sobre estas propiedades y la modulación por efecto de tamaño y de deformación.

Las propiedades cristalinas y electrónicas de nanohilos de ZnX ( $X = O, S, Se$ ) y BeO se estudiaron usando cálculos de primeros principios hasta diámetros próximos a 4 nm, que es un tamaño levemente superior a los alcanzados por métodos ab-initio en el pasado. Las primeras características halladas fueron las siguientes: las constantes de red optimizadas en los nanohilos difieren levemente respecto de los sistemas bulk, la estructura wurtzita es estable para los tamaños considerados, se distingue un core cristalino y la capa distorsionada posee un espesor relativamente constante desde los 2 nm de diámetro hasta tamaños próximos a los 4 nm.

Mediante el conocimiento del espesor de la capa distorsionada podemos proponer el tamaño mínimo de nanohilo que puede detectarse por difracción de rayos X en cada compuesto. En este sentido, nuestros resultados están en acuerdo con las medidas experimentales de otros investigadores en lo que respecta a los tamaños de orden creciente: ZnSe, ZnS, ZnO y BeO. Este análisis es novedoso y su importancia radica en su vinculación con el experimento.

Las propiedades elásticas en los nanohilos de ZnO y ZnS siguen la tendencia de las mediciones experimentales realizadas hasta el presente, mientras que en nanohilos de ZnSe y BeO nuestros resultados son completamente predictivos. Hemos hallado que bajo deformaciones superiores al 17%, las distancias a primeros vecinos y las longitudes de enlace entre átomos se desvían de la estructura original, que son indicadores de una transición de fase de segundo orden bajo tensiones uniaxiales en la dirección [0001]. Esto fue estudiado, por otros autores, en nanohilos de ZnO y ZnS en trabajos basados en transición de fase, y en la experiencia es de esperarse que esto ocurra durante una tracción debido a una reorganización atómica.

La magnitud del módulo de Young y del coeficiente de Poisson se incrementa en nanohilos respecto del material bulk, indicando una rigidez mayor que en el bulk, lo cual se atribuye a la presencia de una tensión inhomogénea en la capa distorsionada de la superficie de los nanohilos. Contribuimos en este trabajo con una caracterización de la densidad de estado electrónico por especie química y por localización de la especie atómica en el nanohilo. A partir del desplazamiento de las subredes metálicas (contracción) y no metálicas (expansión), podemos reconocer sus contribuciones a la densidad de estados por especie química y según su posición en el nanohilo. La red metálica contribuye con estados profundos y la red no metálica aporta principalmente al nivel máximo de la banda de valencia. Además de la simetría, la reorganización atómica y las transferencias de cargas (pérdidas o ganancias) de los átomos respecto del bulk son responsables de la aparición de un momento dipolar, fundamentalmente desde el límite superior del core cristalino hasta la superficie.

Una propiedad que examinamos en estos sistemas es la masa efectiva, puesto que no ha sido analizada en forma ab-initio, y a nuestro conocimiento los reportes en ZnO son escasos y nuestros resultados son predictivos para ZnS, ZnSe y BeO. En el estado de equilibrio, la masa efectiva en los nanohilos de ZnSe decrece sutilmente respecto de sus valores en bulk. De esta forma se justificaría el uso de la masa efectiva del bulk de este compuesto en los modelos de transporte semiempíricos en la nanoescala. Al aplicarse deformaciones uniaxiales de hasta el 5% en nanohilos de ZnSe, ZnS y BeO, se observó una disminución de la masa efectiva, esperándose un aumento de la movilidad de portadores favoreciendo la conductividad. La masa efectiva de los nanohilos de ZnO son prácticamente independientes de la deformación. Teniendo en cuenta la variación de la masa efectiva junto con los valores de la energía de

Gap, se predice que los nanohilos core/shell de ZnO/ZnS(ZnSe) seían más susceptibles de ser modulados por tensión que nanohilos de ZnO/BeO.

Otro aporte substancial que realizamos consiste en examinar las energías de formación superficial de estos sistemas, que no se han analizado teóricamente utilizando un modelo termodinámico mencionado en el capítulo 5, según nuestro conocimiento. Los resultados son consistentes con las direcciones de crecimiento observadas experimentalmente, y con los tamaños mínimos sintetizados hasta el presente en estos compuestos. A partir de estas energías de formación superficial según dos direcciones cristalográficas representativas del nanohilo, podemos sugerir que en el caso de formación de nanohilos core/shell, ZnO/ZnS o ZnO/ZnSe serían más estables que los nanohilos ZnO/BeO, especialmente para tamaños superiores a 4 nm. A esto se adiciona, la estabilidad térmica que tendrían estos sistemas ZnO/ZnS a partir de las magnitudes de los coeficientes de expansión térmica volumétrica.

## Nanohilos: core/shell

Desde las últimas décadas se han estado sintetizado sistemas core/shell de nanoestructuras de diversos materiales, cuyas aplicaciones se orientan principalmente al uso en dispositivos en la región UV, IR y visible, como componentes de dispositivos recolectores de energía y su inclusión como biosensor.

Si bien los nanomateriales de ZnO son candidatos potenciales en la recolección de energía piezoeléctrica, sensores de gases y dispositivos optoelectrónicos en el UV, los nanohilos core/shell basados en un núcleo (core) de ZnO permiten la modulación de la respuesta óptica según el material usado en la capa cobertora (shell). Amiri et al.[134] sintetizaron nanohilos de ZnO/ZnSe alineados usando MOCVD, obteniendo una buena calidad cristalina en ZnO (wurtzita) y ZnSe (zincblenda) con un shell de 3nm de espesor. Ellos sugieron una aplicabilidad destacable en dispositivos fotovoltaicos, lo cual fue también indicado por otros investigadores como Zhang et al.[135] en nanohilos ZnO/ZnSe, donde observaron una contribución adicional en el espectro de absorción asociado con una transición interfacial entre ZnO y ZnSe (juntura tipo-II).

Estudios experimentales sobre propiedades de absorción óptica en nanotubos core/shell de ZnO/ZnS realizados por Tarish et al.[102], demostraron una reducción del Gap con el incremento del shell. Tobarí et al.[136] encontraron teóricamente una reducción remarcable del Gap de ZnO y ZnS cuando forman heteroestructuras de ZnO/ZnS en bulk. Cao et al.[137] observaron un crecimiento preferencial en la dirección [002] de nanohilos de ZnS de 100 nm de diámetro, con una actividad fotocatalítica importante bajo radiación UV-visible, con una aplicación en nanocompositos para la purificación del agua. Los estudios experimentales de Rai et al.[138] demostraron la eficiencia de los nanohilos core/shell de ZnO/ZnS como dispositivos detectores piezo-fotónicos de radiación en el rango UV-visible del espectro. Encontraron que bajo un trabajo de compresión el nanohilo mejoraba su respuesta como fotodetector en tres órdenes de magnitud respecto al nanohilo relajado. Este comportamiento lo atribuyeron al cambio estructural en la interfase entre el ZnO y el ZnS (wurtzita-zincblenda), que facilitaría una separación de portadores de carga. Ghrib et al.[139] sintetizaron nanohilos core/shell de ZnO/ZnS con un core de 193 nm y un shell of 18 nm aproximadamente, observando una fase cristalina wurtzita en ZnO y una distribución uniforme de ZnS sobre la superficie del ZnO. Similarmente a los nanohilos core/shell de ZnO/ZnSe tienen estructura de banda tipo II sugiriendo una mejora de las propiedades eléctricas y ópticas, y en consecuencia, su aplicación en optoelectrónica de alta fotosensibilidad[140, 141]. Adicionalmente, Schrier et al.[142] propusieron que los nanohilos core/shell de ZnO/ZnS nanowires serían útiles en dispositivos fotovoltaicos junto con polímeros orgánicos en contactos de canal-p de semiconductores.

Por otra parte, BeO ha sido depositado sobre la superficie de nanohilos de ZnO usando un método de dos etapas (crecimiento hidrotérmico y evaporación térmica en alto vacío) por Zhou et al.[143]. Ellos encontraron que la capa de BeO provoca una mejora en la emisión cercana al borde de banda mostrando un desplazamiento espectral hacia el azul en comparación con los nanohilos cristalinos de ZnO.

Las investigaciones enmarcadas en las propiedades ópticas anticipan que el recubrimiento de nanohilos de ZnO con ZnS, ZnSe o BeO mejoran las respuestas en la región UV-visible. A pesar de ello, a nuestro conocimiento, no se han realizado caracterizaciones mecánicas ni elásticas en nanohilos core/shell de Zn/X ( $X = \text{ZnS}, \text{ZnSe}, \text{BeO}$ ). Las propiedades elásticas, como el módulo de Young, coeficiente de Poisson y tenacidad son esenciales para describir la estabilidad estructural. La respuesta del material ante deformaciones uniaxiales, tales como las variaciones de la energía de Gap y la masa efectiva, permite predecir el acoplamiento entre las propiedades mecánicas y electrónicas, y en consecuencia, modular la respuesta óptica del material en un cierto rango del espectro.

El estudio de estos sistemas core/shell se ha iniciado debido a su futura aplicación en dispositivos controlados por tensión y por el tipo de juntura, lo cual favorece su uso en el rango de energía donde los efectos fotocatalíticos y fotovoltaicos son importantes.

La metodología usada es la misma que para nanohilos puros, con la salvedad que las energías de formación en ZnO/BeO se hallaron tomando como referencia el potencial químico del oxígeno  $\mu_O$

$$(7.1) \quad E_f = E_{nw} - \mu_{\text{ZnO}}N_{\text{Zn}} - \mu_{\text{BeO}}N_{\text{Be}} + (N_{\text{Zn}} - N_{\text{O}} + N_{\text{Be}})\mu_{\text{O}},$$

y para ZnO/X ( $X = \text{ZnS}, \text{ZnSe}$ ), el potencial químico de referencia fue el del zinc  $\mu_{\text{Zn}}$ , resultando

$$(7.2) \quad E_f = E_{nw} - \mu_{\text{ZnO}}N_{\text{O}} - \mu_{\text{ZnS}}N_{\text{S}} - (-N_{\text{Zn}} + N_{\text{O}} + N_{\text{S}})\mu_{\text{Zn}}.$$

Los resultados alcanzados se dividen en secciones.

## 7.1. Estabilidad estructural

Los nanohilos core/shell estudiados fueron construídos conservando un core original de ZnO(1.0 nm) con fase wurtzita, con una y dos capas cobertoras. Estos nanohilos se denotan como ZnO/(X)<sub>*i*</sub>, siendo  $X = \text{ZnS}, \text{ZnSe}$  o BeO, y el subíndice *i* indica la cantidad de capas externas anexadas sobre ZnO(1.0 nm). Los sistemas optimizados se exponen en la figura 7.1, donde se aprecia el grado de desorden atómico en las capas externas.

Las constantes de red  $a_0$  (región cristalina) y  $c_0$  de los nanohilos core/shell optimizados se modificaron respecto de los nanohilos de ZnO debido a la restructuración en la interfase cuando se adhieren las capas externas, especialmente en ZnS y ZnSe. En la tabla 7.1 se expone cada sistema con sus parámetros cristalinos.

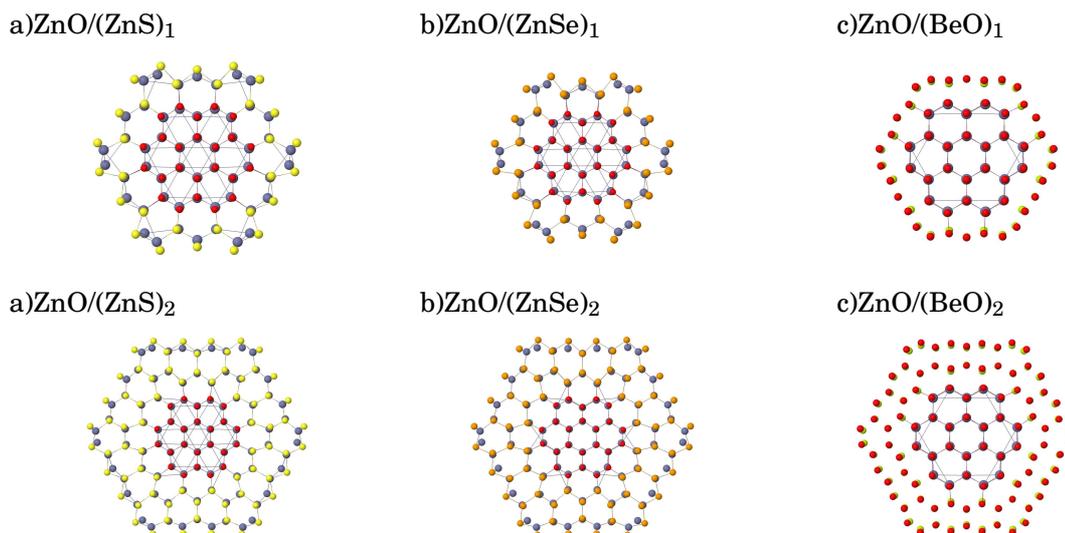


Figura 7.1: Celdas unidades optimizadas de los nanohilos core/shell, indicándose con el subíndice el número de capas del compuesto cobertor.

Tabla 7.1: Configuraciones y parámetros cristalinos de los nanohilos estudiados, donde  $d$  es el diámetro,  $a_0$  (en el core) y  $c_0$  son las constantes de red, en unidades de nm. En los sistemas core/shell, el core es ZnO(1.0 nm) y los subíndices indican el número de capas.

Sistemas	$d$ (nm)	$a_0$ (nm)	$c_0$ (nm)
ZnO(1.7 nm)	1.7	0.328	0.538
ZnO(2.4 nm)	2.4	0.328	0.538
(ZnS) <sub>1</sub>	1.8	0.337	0.577
(ZnS) <sub>2</sub>	2.7	0.337	0.604
ZnO/(ZnSe) <sub>1</sub>	1.9	0.339	0.583
(ZnSe) <sub>2</sub>	2.8	0.348	0.649
(BeO) <sub>1</sub>	1.5	0.339	0.476
(BeO) <sub>2</sub>	2.1	0.340	0.461

Si bien, en el capítulo anterior se sostuvo que 27 nm es el diámetro mínimo de nanohilos de ZnO detectables por difracción de rayos X, existen otras técnicas experimentales, como la microscopía electrónica de barrido y de transmisión, que permiten el reconocimiento de nanohilos de diámetros menores que 27 nm. Entonces, con el fin de comparar la cristalinidad de estos sistemas core/shell respecto a los nanohilos puros de ZnO, se consideraron los nanohilos de ZnO(1.7 nm) y ZnO(2.4 nm), los cuales coinciden en el número de capas atómicas. En éstos dos últimos nanohilos se distinguen dos regiones (una cristalina y una distorsionada) separadas por una línea punteada azul en las figuras 7.2a,b correspondientes a los desplazamientos.

En las figuras 7.2a,b correspondientes a las transferencias de carga, se compara en cada especie atómica la variación carga respecto de la misma especie en el bulk. En la capa distorsionada, los átomos de Zn ganan carga, mientras que los de O pierden. En la capa distorsionada se tiene el mayor porcentaje de carga transferida (80%) respecto de la transferencia de carga total.

Al adherirse una capa de ZnS, sigue distinguiéndose una región cristalina, sin embargo la transferencia de carga en dicha región es más notoria que lo observado en las transferencias de carga para los nanohilos puros de ZnO (Fig.7.2a,b).

En la región cristalina de los nanohilo ZnO/ZnS (Fig. 7.3a) el Zn pierde carga respecto de su

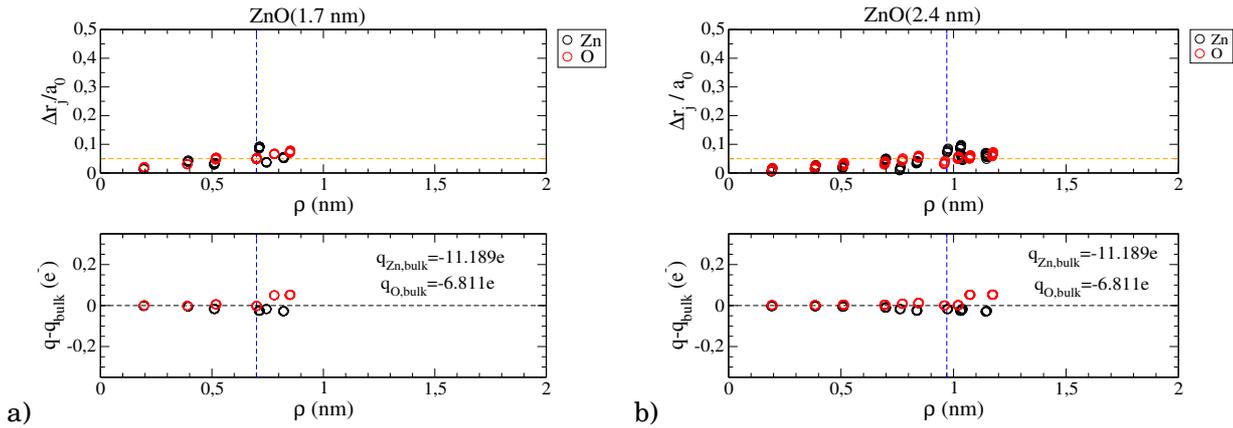


Figura 7.2: En la parte superior de la figura, se presenta el desplazamiento atómico ( $\Delta r_j/a_0$ ) en función del radio polar  $\rho$  en nanohilos de ZnO. La línea naranja corresponde al límite establecido por el criterio de Lindemann y la línea azul indica la separación entre la región cristalina y la distorsionada;  $a_0$  es la constante de red. En la parte inferior de la figura se dispone la variación de carga de las especies atómicas en el nanohilo respecto a las que tendrían en el material bulk.

misma especie en material bulk, mientras que en la capa distorsionada gana carga, los átomos de O pierden carga y los de S ganan. Estas transferencias se ven levemente incrementadas con la incorporación de una segunda capa de ZnS (Fig. 7.3b), sin embargo no se presenta una única región cristalina, sino más bien sectores cristalinos alternados con sectores distorsionados, los que se delimitaron con líneas punteadas azules. En las zonas distorsionadas la transferencia de carga es mayor que en las zonas cristalinas.

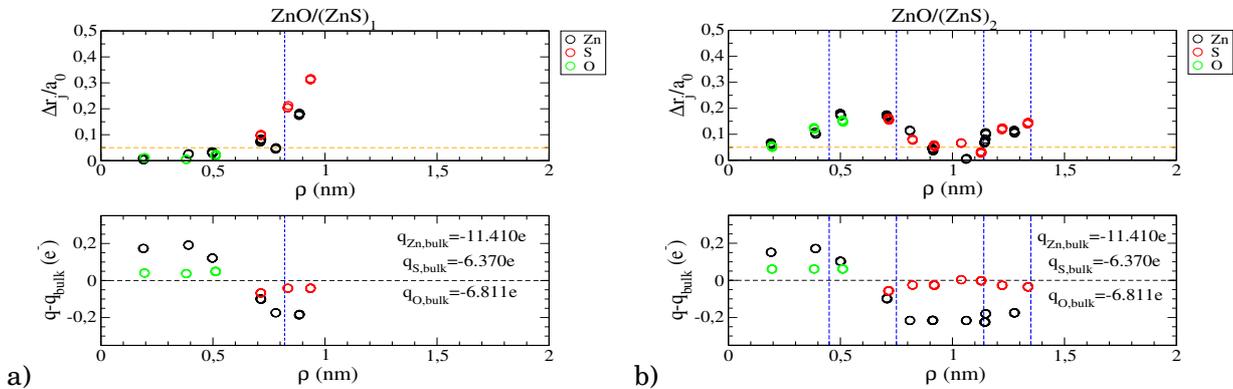


Figura 7.3: En la parte superior de la figura se observan los desplazamientos atómicos ( $\Delta r_j/a_0$ ) en función del radio polar  $\rho$  en nanohilos de ZnO/(ZnS). Las líneas punteadas azules localizan las regiones con mayores distorsiones;  $a_0$  es la constante de red en la región cristalina. En la parte inferior de la figura se compara la variación de carga de las especies atómicas en el nanohilo respecto a las que tendrían en el material bulk.

El comportamiento de los nanohilos de ZnO/ZnSe es similar a los de ZnO/ZnS, con un aumento leve de la transferencia de carga (ver parte inferior de la figura 7.4a,b).

Por su parte, los nanohilos de ZnO/BeO tendrían una cristalinidad mejor definida que en los otros sistemas core/shell estudiados, lo cual se ilustra en las figuras 7.5a,b.

En todos los casos, se presenta una interfase en donde las tensiones residuales juegan un rol substancial permitiendo la estabilidad del sistema core/shell. Esta tensión es menor cuando la capa cobertora es BeO, lo cual se atribuye a la constante de red menor del BeO y

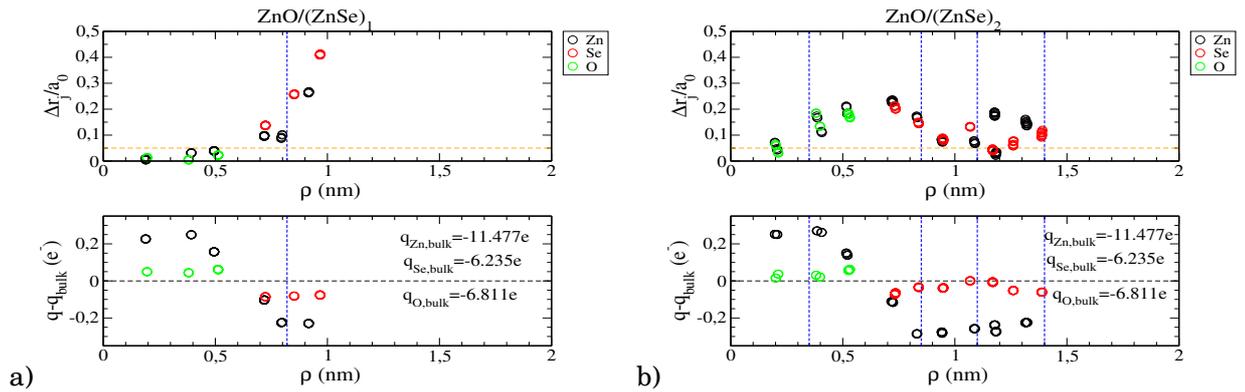


Figura 7.4: En la parte superior de la figura se observan los desplazamientos atómicos ( $\Delta r_j/a_0$ ) en función del radio polar  $\rho$  en nanohilos de ZnO/(ZnSe). Las líneas punteadas azules ayudan a localizar las regiones con mayores distorsiones;  $a_0$  es la constante de red en la región cristalina. En la parte inferior de la figure se compara la variación de carga de las especies atómicas en el nanohilo respecto a las que tendrían en el material bulk.

al radio atómico del Be, que permite a los átomos de la capa externa tender a ubicarse en sitios intersticiales del core ZnO(1.0 nm). Al contrario, en ZnS y ZnSe las constantes de red son levemente mayores que el ZnO, por lo tanto, los átomos de la capa cobertura se expanden para replicar la estructura wurtzita y de esta forma se genera una tensión en la interface con el ZnO.

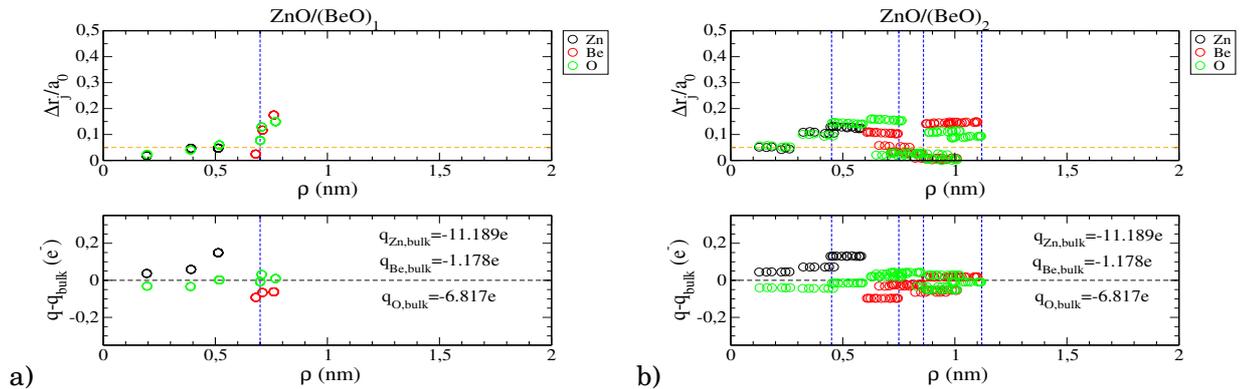


Figura 7.5: En la parte superior de la figura se observan los desplazamientos atómicos ( $\Delta r_j/a_0$ ) en función del radio polar  $\rho$  en nanohilos de ZnO/(BeO). Las líneas punteadas azules localizan las regiones con mayores distorsiones;  $a_0$  es la constante de red en la región cristalina. En la parte inferior de la figura se compara la variación de carga de las especies atómicas en el nanohilo respecto a las que tendrían en el material bulk.

## 7.2. Propiedades elásticas

Aplicando deformaciones en la dirección [0001] hasta un 8%, se observó un aumento de la tenacidad en nanohilos de ZnO/BeO respecto de los nanohilos puros de ZnO, y una disminución de la misma en los nanohilos de ZnO/ZnS y ZnO/ZnSe, lo cual se hizo más notable con la incorporación de una segunda capa externa (Fig 7.6). En la tabla 7.2 se muestran los resultados obtenidos, entre ellos el coeficiente de Poisson que indica la tendencia de estos sistemas core/shell a modificar su carácter dúctil a frágil mediante el agregado de una segunda capa cobertora.

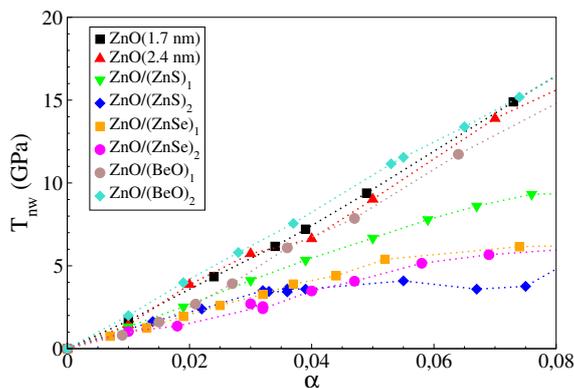


Figura 7.6: Dependencia de la tensión uniaxial ( $T_{nw}$ ) con la deformación unitaria ( $\alpha$ ) en la dirección [0001]. Las líneas punteadas se incluyeron como guía.

Tabla 7.2: Propiedades elásticas de los nanohilos estudiados, donde  $d$  es el diámetro,  $Y$  es el módulo de Young, y  $\sigma$  es el coeficiente de Poisson. En los sistemas core/shell, el core es ZnO(1.0 nm).

Sistemas	$d$ (nm)	$Y$ (GPa)	$\sigma$
ZnO(1.7 nm)	1.7	190.5	0.42
ZnO(2.4 nm)	2.4	181.7	0.39
(ZnS) <sub>1</sub>	1.8	135.8	0.35
(ZnS) <sub>2</sub>	2.7	78.1	0.25
ZnO/(ZnSe) <sub>1</sub>	1.9	102.3	0.35
(ZnSe) <sub>2</sub>	2.8	84.4	0.09
(BeO) <sub>1</sub>	1.5	176.3	0.54
(BeO) <sub>2</sub>	2.1	209.4	0.17

### 7.3. Propiedades electrónicas

Similarmente a los nanohilos puros, en los nanohilos core/shell los átomos de la última capa contribuyen con estados electrónicos en el borde de las bandas que definen la banda energía prohibida (Gap). Denotando el orden de la capa atómica desde dentro hacia la superficie siguiendo un radio polar, las figuras 7.7a, 7.8a y 7.9a exhiben la densidad de estados proyectada (PDOS) según el orden de la capa del nanohilo. Estas figuras se normalizaron según el número de átomos de la celda unidad para visualizar la forma completa de la DOS, y en consecuencia, el gap aparenta ser mayor que en las PDOS proyectada por especies atómicas. A partir de un análisis de la densidad de estados por especie química, se distingue que en ZnO/(ZnS), los orbitales  $S_{3p}$  contribuyen principalmente en el nivel máximo de la banda de valencia, mientras que los orbitales  $Zn_{4s}$  aportan estados en el mínimo de la banda de conducción (Fig. 7.7b). Para ZnO/(ZnS)<sub>1</sub>, entre -5 eV y el nivel debajo del máximo de valencia, los orbitales  $S_{3p}$  y  $O_{2p}$  contribuyen en mayor magnitud que otros orbitales, y con la adición de una segunda capa el aporte de  $Zn_{4s}$  se vuelve destacable. Se observa que los orbitales  $S_{3s}$  y  $O_{2s}$  contribuyen a estados profundos. Se nota también el típico aporte del  $Zn_{3d}$ .

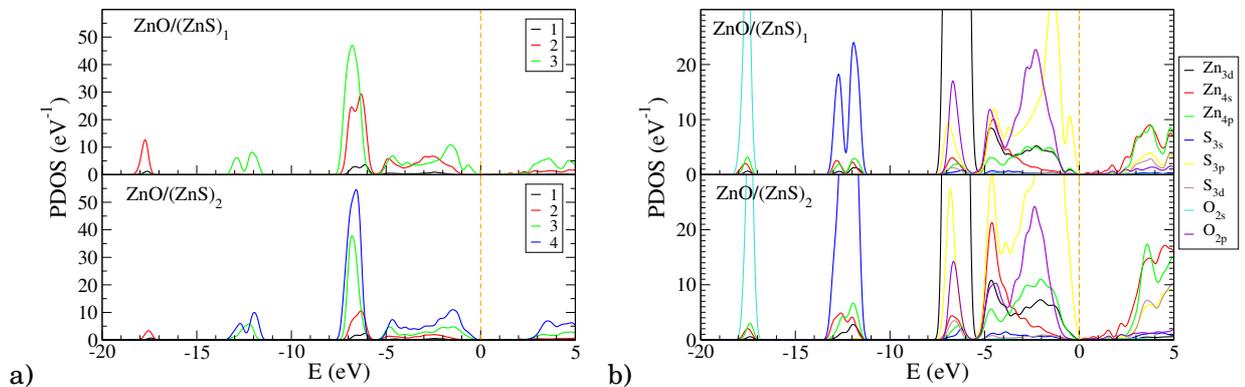


Figura 7.7: Densidad de estado de los nanohilos ZnO/(ZnS) proyectada a) por capa atómica enumerada desde el centro hacia el exterior del nanohilo siguiendo un radio polar y normalizada por el número de átomos en la celda unidad, b) según las especies atómicas y orbitales. El cero de energía se referenció al máximo nivel de la banda de valencia.

En ZnO/(ZnSe), el aporte a la densidad de estado en el nivel máximo de valencia está dado por los orbitales  $Se_{4p}$ , mientras que los orbitales  $Zn_{4s}$  aportan en el mínimo de conducción (Fig. 7.8b). Entre los -5 y 0 eV, el aporte a los estados electrónicos lo proporcionan principalmente los orbitales  $Se_{4p}$  y  $O_{2p}$ , y con el agregado de una segunda capa cobradora el orbital  $Zn_{4s}$  cobra una mayor importancia para la densidad de estado.

En nanohilos de ZnO/(BeO), los orbitales de  $O_{2p}$  contribuyen al nivel máximo de la banda de valencia y los orbitales  $Zn_{4s}$  al mínimo de la banda de conducción. El orbital  $Zn_{3d}$  contribuye desde los -7 eV hasta el estado próximo al máximo de valencia (Fig. 7.9b). Se distingue además el aporte del orbital  $O_{2s}$  en estados profundos.

En el estado fundamental, la energía de la banda prohibida  $E_G$  de los nanohilos puros de ZnO aumentan o disminuyen según la capa cobradora sea BeO o ZnS(ZnSe). Los valores obtenidos de  $E_G$  en el estado de equilibrio y bajo deformaciones aplicadas en la dirección [0001] se muestran en la figura 7.10a. En general,  $E_G$  disminuye con el aumento de las deformaciones unitarias. Se hace notar que todos los nanohilos puros y core/shell tienen una energía de gap directa en el punto  $\Gamma$ .

La variación de la energía  $E_G$  con la deformación unitaria (Fig. 7.10b) revela que los nanohilos ZnO/(ZnS)<sub>1</sub>, ZnO/(ZnSe)<sub>1</sub>, ZnO/(BeO)<sub>2</sub> y el nanohilo puro de ZnO (2.4 nm) tienen una variación lineal, mientras que los nanohilos ZnO/(ZnS)<sub>2</sub>, ZnO/(ZnSe)<sub>2</sub>, ZnO/(BeO)<sub>1</sub> y el na-

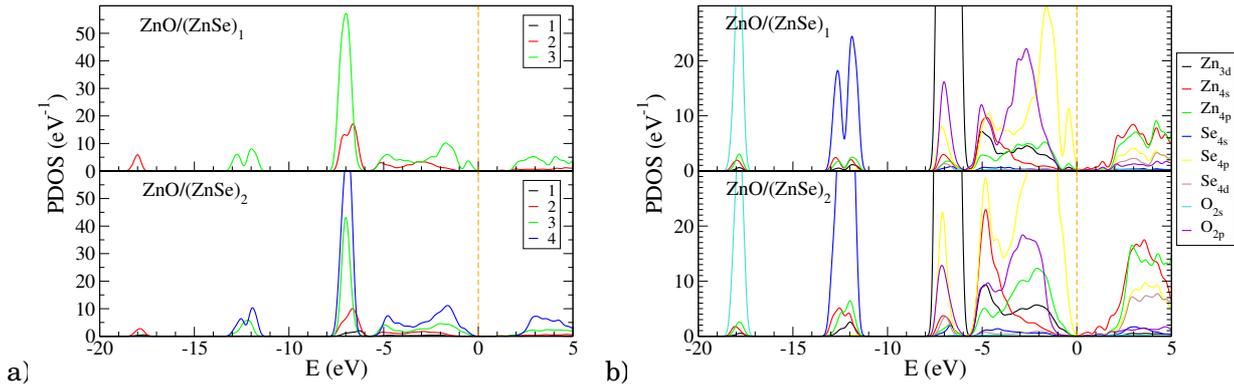


Figura 7.8: Densidad de estado de los nanohilos ZnO/(ZnSe) proyectada por a) capa atómica enumerada desde el centro hacia el exterior del nanohilo siguiendo un radio polar y normalizada por el número de átomos en la celda unidad, b) especies atómicas y orbitales. El cero de energía se referenció al máximo nivel de la banda de valencia.

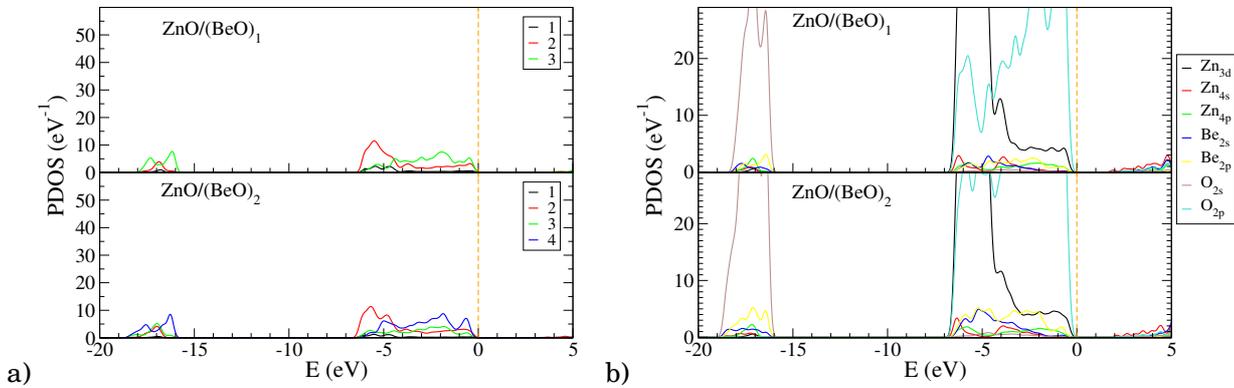


Figura 7.9: Densidad de estado proyectada de los nanohilos ZnO/(BeO) por a) capa atómica enumerada desde el centro hacia el exterior del nanohilo siguiendo un radio polar, b) especies atómicas y orbitales. El cero de energía se referenció al máximo nivel de la banda de valencia.

nohilo puro de ZnO(1.7 nm) exhiben una dependencia no lineal. La tendencia de ZnO/(ZnS)<sub>2</sub> y ZnO/(ZnSe)<sub>2</sub> se ajusta a un polinomio de cuarto grado. Particularmente, en el nanohilo de ZnO/(ZnS)<sub>2</sub> se tuvo un incremento de  $E_G$  a partir de una deformación uniaxial de 5%, acompañado con un mayor desorden atómico. Este comportamiento fue encontrado teóricamente en nanohilos de ZnO ultradelgados[66]. Por otro lado, existen evidencias de respuestas ópticas no lineales en nanohilos de ZnO[144], ZnSe[145], CdS[146] y Ge[147].

A partir de la aplicación de deformaciones unitarias de hasta 5% (Fig. 7.11), las mayores variaciones de la masa efectiva se observaron en los nanohilos puros de ZnO(1.7 nm) y ZnO(2.4 nm), y core/shell de ZnO/(ZnS)<sub>1</sub> y ZnO/(ZnSe)<sub>1</sub>. Excepto en ZnO/(ZnSe)<sub>2</sub>, los nanohilos core/shell presentan menor masa efectiva que los nanohilos puros de ZnO, lo que sería provechoso para el movimiento de los portadores de carga bajo la aplicación de un potencial externo.

## 7.4. Energía de formación

La energía de formación se muestra en la tabla 7.3, considerando dos áreas superficiales de los nanohilos, que se vinculan con planos importantes para el crecimiento de cristales wurtzita: (10 $\bar{1}0$ ) y (0001). De acuerdo a los resultados hallados, el crecimiento en la dirección [0001] sería preferencial en estos sistemas. Particularmente, los sistemas ZnO/(ZnS) y ZnO/(ZnSe)

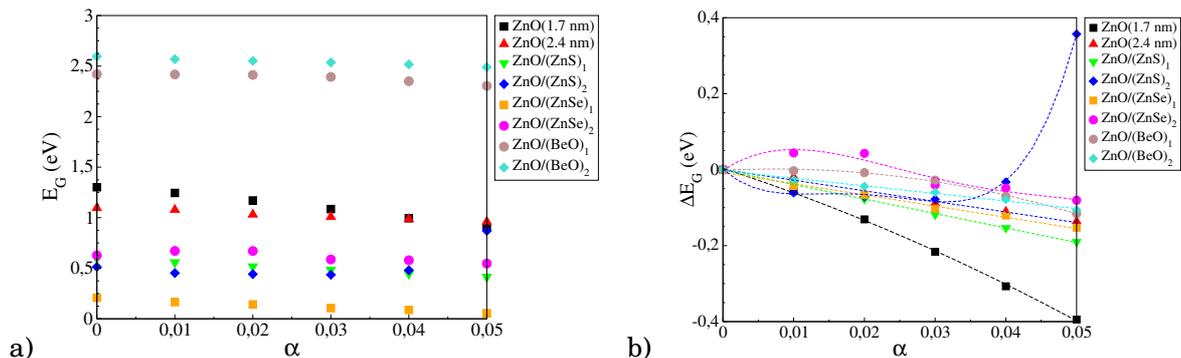


Figura 7.10: a) Dependencia del Gap ( $E_G$ ) con la deformación ( $\alpha$ ); b) Variación del Gap ( $\Delta E_G$ ) con la deformación.

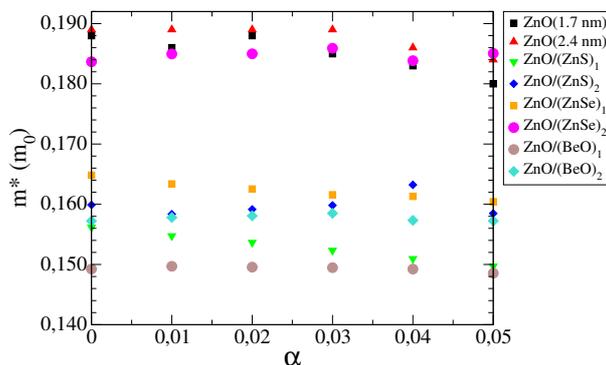


Figura 7.11: Masa efectiva ( $m^*$ ), en unidades de  $m_0$ , en función de la deformación ( $\alpha$ ).

requerirían menos energía de formación que los nanohilos puros de ZnO y los nanohilos de ZnO/(BeO).

En los escasos reportes experimentales sobre estos sistemas, se tiene un core cristalino de ZnO(wurtzita), una capa intermedia desordenada y una capa externa donde se reconocieron las estructuras zincblenda y wurtzita, en el caso de capas cobertoras de ZnS o ZnSe.

Tabla 7.3: Energía de formación superficial  $E_{s,i}$  en los nanohilos estudiados, donde el subíndice  $i$  denota el plano cristalográfico considerado;  $d$  es el diámetro. En los sistemas core/shell, el core es ZnO(1.0 nm).

Sistemas	d (nm)	$E_{s,(10\bar{1}0)}$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$E_{s,(0001)}$ (mJ/m <sup>2</sup> )
ZnO(1.7 nm)	1.7	7755.1	1403.3
ZnO(2.4 nm)	2.4	7426.0	951.8
(ZnS) <sub>1</sub>	1.8	6556.4	1112.6
(ZnS) <sub>2</sub>	2.7	6010.7	741.9
(ZnSe) <sub>1</sub>	1.9	6860.4	1139.9
(ZnSe) <sub>2</sub>	2.8	6207.1	792.9
(BeO) <sub>1</sub>	1.5	12930.9	2189.5
(BeO) <sub>2</sub>	2.1	14308.2	1710.0

## 7.5. Conclusiones

Las propiedades elásticas y electrónicas de nanohilos core/shell de ZnO/W ( $W = \text{ZnS}, \text{ZnSe}, \text{BeO}$ ) se estudiaron usando cálculos de primeros principios hasta diámetros próximos a 3 nm, hallando lo siguiente: las constantes de red optimizadas en los nanohilos difieren levemente en el ZnO/(BeO) y notoriamente en los otros nanohilos respecto al valor de bulk, la estructura wurtzita es estable en el core de ZnO(1.0 nm) para todos los sistemas independientemente del tamaño y de la composición de la capa cobertora.

Un análisis extendido a nanohilos core/shell nos permitió evaluar diferencias en las propiedades electrónicas y mecánicas con respecto a los nanohilos puros de ZnO. Se estudió la modulación de estas propiedades según las especies químicas, el espesor de la capa cobertora(shell) y las tensiones aplicadas. A nuestro conocimiento, los resultados teóricos obtenidos aquí se presentan por primera vez para estos sistemas. Experimentalmente, la información sobre estos sistemas es reducida y enfocada en propiedades ópticas destinadas al uso en celdas solares, por lo que nuestros resultados elásticos tiene un carácter predictivo.

En los nanohilos core/shell se observa claramente un core cristalino y una capa externa distorsionada, mientras que con el agregado de una segunda capa, se presenta alternadamente zonas donde la estructura conserva su cristalinidad y zonas deformadas. Esto se atribuye al acuerdo de mallas (mismatch) entre las constantes de red del core y del shell y al truncamiento de la superficie, los cuales generan tensiones inhomogéneas. La tensión en los nanohilos ZnO/BeO es menor, lo cual está relacionado con los valores de las constantes de red entre el ZnO(core) y el BeO(shell), puesto que el Be, de radio atómico mucho menor que las otras especies químicas, se ubica en sitios intersticiales en el ZnO(core). Evaluando la transferencia de carga del Be respecto al bulk, si se adiciona una o dos capa de BeO al ZnO(core), se tiene una transferencia de carga leve tanto en las zonas cristalinas como en las distorsionadas, mientras que el Zn pierde carga en la zona del core. En la región cristalina de los nanohilo ZnO/ZnS, el Zn pierde carga respecto de su misma especie en material bulk, mientras que en la capa distorsionada gana carga. Estas transferencias se ven levemente incrementada con la incorporación de una segunda capa de ZnS. El mismo comportamiento se observa en nanohilos de ZnO/ZnSe.

En todos los casos, la energía de gap fue hallada directa en el punto  $\Gamma$ . En el estado de equilibrio, la energía de gap en nanohilos ZnO/ZnS(ZnSe) es menor que en los nanohilos puros de ZnO y en el nanohilo ZnO/(BeO). La energía del gap disminuye conforme aumenta la deformación uniaxial en la dirección [0001], de forma lineal en los nanohilos ZnO/(ZnS)<sub>1</sub>, ZnO/(ZnSe)<sub>1</sub> y ZnO/(BeO)<sub>2</sub>, y de manera no lineal en nanohilos ZnO/(ZnS)<sub>2</sub>, ZnO/(ZnSe)<sub>2</sub> y ZnO/(BeO)<sub>1</sub>.

Cuando se adiciona una capa de BeO al ZnO(core) la energía de la banda prohibida aumenta, mientras que ésta disminuye si la capa es de ZnS o ZnSe. Con el agregado de una segunda capa, no hay cambios significativos excepto para el caso de ZnSe, que provoca un aumento del gap pero no supera al gap del nanohilo puro.

El módulo de Young de ZnO/(ZnS) y ZnO/(ZnSe) disminuye con el agregado de una segunda capa, mientras que en ZnO/(BeO) aumenta. Aplicando deformaciones en la dirección [0001], se observó un aumento de la tenacidad en nanohilos de ZnO/BeO respecto de los nanohilos puros de ZnO, y una disminución de la misma en los nanohilos de ZnO/ZnS y ZnO/ZnSe, lo cual se hizo más notable con la incorporación de una segunda capa externa. El coeficiente de Poisson indica la tendencia de estos sistemas core/shell a modificar su carácter dúctil a frágil mediante el agregado de una segunda capa cobertora.

La masa efectiva de los nanohilos core/shell respecto de los nanohilos puros de ZnO(1.0 nm), aumentan significativamente cuando se agregan capas de ZnSe y BeO, y en menor medida con la adición de ZnS. En caso de aplicarse tensiones uniaxiales en la dirección [0001], la masa efectiva de ZnO/(ZnS)<sub>1</sub> y ZnO/(ZnSe)<sub>1</sub> se reduce en mayor porcentaje que en los otros nanohilos core/shell.

La energía de formación superficial fue evaluada en dos direcciones cristalográficas significativas ([0001], [10 $\bar{1}$ 0]). Se halló que la dirección [0001] es la más favorable para el crecimiento,

estando en acuerdo con la dirección observada experimentalmente en estos nanohilos. Respecto a las estabildades relativas, a partir del estudio de las energías de formación superficial de los nanohilos core/shell, según el tamaño, se encuentra que los nanohilos ZnO/(ZnS) y ZnO/(ZnSe) serían significativamente más estables que el de ZnO/(BeO), en cualesquiera de las direcciones cristalográficas consideradas. Particularmente, se tiene un mayor número de resultados experimentales, por diferentes rutas de síntesis, en nanohilos ZnO/(ZnS) y ZnO/(ZnSe) que en nanohilos de ZnO/(BeO), lo cual podría validar nuestros resultados de la energía de formación superficial que favorecen el crecimiento de estos nanohilos core/shell.



## Conclusiones, comentarios y perspectivas finales

**E**sta tesis se inicia con la caracterización de las propiedades electrónicas y termoelásticas de ZnO, ZnS y ZnSe como material extendido (bulk) en las fases wurtzita(B4) y zincblenda(B3) y en BeO en la fase B4. Estos compuestos son interesantes en la escala nanométrica porque muestran cambios notorios en sus propiedades respecto del bulk, y además el comportamiento semiconductor puede modularse con el tamaño y estado de tensiones. Se espera que una parte prominente de la próxima generación de dispositivos electrónicos masivamente aplicados estarán basados en estos compuestos. Por este motivo, los seleccionamos para investigarlos tanto en bulk como en nanohilos.

Nuestra herramienta principal de programación fue el código SIESTA (Spanish Initiative of Thousand of Atoms), que realiza cálculos de primeros principios basados en la Teoría de la Densidad Funcional (DFT). Entre los métodos de cálculo que emplean este formalismo, SIESTA trata con gran número de átomos en una estructura con periodicidad limitada, como son los nanohilos, y fue elegido por su gran eficiencia y precisión. SIESTA permite estudiar un sistema en forma ab initio conociendo sólo los parámetros de la celda base, las masas atómicas y los pseudopotenciales; no requiere de información experimental adicional, y esto lo convierte en una herramienta altamente predictiva y confiable.

A fin de otorgar confiabilidad y credibilidad a los resultados que se obtuvieran en los nanohilos, fue imprescindible caracterizar las propiedades elásticas y electrónicas en el material extendido (bulk) en cada uno de los compuestos, y comparar dichas propiedades con resultados experimentales o teóricos de otros investigadores. Dicha caracterización nos aseguró que el método trataba correctamente las constantes elásticas, que constituyen una de las propiedades relevantes en la reconstrucción de la superficie de un nanohilo. La teoría de la elasticidad basada en la densidad de energía, que la DFT trata precisamente, permitió la aplicación de un tensor de deformaciones para derivar las constantes elásticas. Con estas últimas y aplicando las aproximaciones de Voigt-Reuss-Hill se obtuvieron otras propiedades termoelásticas complementarias, que están en buen acuerdo con las referencias experimentales.

Como la reconstrucción superficial afecta los estado electrónicos, y ellos las propiedades que se puedan derivar, el cálculo de las propiedades mecánicas, en particular la variación direccional de los módulos de Young y de Corte, debía estar en buen acuerdo con comportamientos observados experimentalmente. En este sentido, hemos logrado caracterizar el ZnO, ZnS y ZnSe como material extendido (bulk), en las fases wurtzita(B4) y zincblenda(B3), propiedades tales como anisotropías elásticas, especialmente en sus fases cristalinas menos frecuentes y no repor-

tadas hasta la fecha a nuestro conocimiento. Se halló que el ZnO(B4) posee mayor resistencia estructural en la dirección [0001] que en ZnS(B4) y ZnSe(B4), siendo dicha dirección cristalográficamente favorable para el crecimiento. La misma característica se observó en ZnO(B3) a lo largo de la dirección [111], cuya fase B3 puede crecer sobre sustratos cúbico como GaAs. Por otro lado, el ZnSe(B4), que puede ser sintetizado en la fase B4, tuvo un comportamiento similar a ZnS(B4). Estas descripciones nos permiten comprender y predecir el comportamiento elástico de estos materiales en estructura de nanohilos.

Por otra parte, se incursionó en la determinación de la dureza como la resistencia a la deformación plástica aplicando propiedades obtenidas de los cálculos de SIESTA, tales como volumen de celda, distancias a primeros vecinos, radios de las pseudo funciones de onda de base atómica (PAO) y poblaciones de Mulliken. A nuestro conocimiento, es la primera vez que se calcula la dureza en ZnO(B3) y ZnSe(B4), y es de interés porque ambas estructuras pueden ser sintetizadas actualmente eligiéndose sustratos bases adecuados. Además, se muestra que el ZnO(B3) tiene una resistencia a la deformación mayor que el ZnSe(B4), siendo esto de utilidad experimental si se quiere diseñar un dispositivo usando alguno de éstos dos compuestos. El estudio en bulk se complementa con la evaluación del coeficiente de expansión térmica volumétrica a 300K en las fases cristalográficas más estables de ZnO, ZnS y ZnSe. Este coeficiente de expansión es de utilidad para predecir teóricamente qué combinación de heterojunturas tendrá la mayor estabilidad estructural. Se encontró que la junta de ZnO/ZnS tendrían mayor estabilidad estructural bajo la acción de temperatura que las de ZnO/ZnSe en la fase B4.

Las propiedades obtenidas en el bulk resultaron altamente satisfactorias, puesto que logramos valores en las propiedades electrónicas y elásticas en buen acuerdo con medidas experimentales, y la estabilidad relativa fue confirmada en las dos fases cristalográficas de los compuestos seleccionados.

En lo que respecta al cálculo de la polarización con el código SIESTA usando el método de la fase de Berry, es un trabajo que se debe continuar porque el código evalúa inapropiadamente los cambios en la polarización de la estructura wurtzita (no centrosimétrica). Se hace notar que siguiendo las prescripciones de los trabajos de Resta y Dal Corso, buscando una alternativa en el cálculo de la polarización para estructuras no centrosimétricas, se consideró a la estructura zincblenda como referencia para obtener el cambio en la polarización de la estructura wurtzita. Esta alternativa no presentó ninguna mejora en los resultados, por lo que se decidió posponer el cálculo de las constantes piezoeléctricas cuando se finalizara la caracterización de los nanohilos y la modulación de sus propiedades electrónicas y elásticas por tensión y por efectos de tamaño. Aunque existen otros códigos, como ABINIT, que tienen implementado correctamente las subrutinas de fase de Berry, ellos trabajan con una base de ondas planas, lo cual es una desventaja evidente para aplicarlo en los nanohilos por el alto costo computacional. Para proseguir con la investigación de la respuesta piezoeléctrica de un material, es necesario cambiar de método. Al momento, ninguno de los códigos conocidos trata con un sistema de cientos de átomos debido al alto costo computacional. Este tema sigue constituyendo un gran desafío en sistemas de muchos átomos, como es el caso de las nanoestructuras.

Un propósito importante de esta tesis ha sido predecir las propiedades de materiales confinados espacialmente en forma de nanohilos compuestos de un mismo material, y combinando dos materiales distintos en nanohilos tipo core/shell, siendo el core (capa interna) de ZnO y el shell (capa envolvente o externa) de ZnS, ZnSe y BeO. Para esto consideramos tamaños levemente superiores a los empleados hasta la fecha en modelos teóricos basados en cálculos *ab initio* y propiedades no caracterizadas aun. Estos cuatro compuestos presentan antecedentes experimentales en su empleo en sensores piezoeléctricos, celdas solares, fotocatalisis, entre otros. Se hace notar que todas las simulaciones se realizaron permitiendo una completa relajación estructural, permitiendo variar los parámetros de red y las posiciones atómicas hasta alcanzar el estado de equilibrio. Cuando el sistema se sometió a deformaciones, se permitió libertad a las posiciones atómicas.

En las últimas décadas se han reportado trabajos dedicados al estudio de nanohilos de

---

ZnO y ZnS, que sirvieron para afianzar nuestros resultados ab-initio. Sin embargo, a nuestro conocimiento, los trabajos sobre nanohilos de ZnSe y BeO son escasos y sólo se enfocan en estudios de efectos relacionados con luminiscencia y energía de la banda prohibida. Por este motivo, nos aplicamos a realizar un análisis estructural y electrónico más profundo y novedoso de los nanohilos de ZnO y ZnS, y por primera vez se estudió las propiedades mecánicas y electrónicas de los nanohilos ZnSe y BeO usando un método ab-initio. Se halló, en general, que las constantes de red optimizadas son ligeramente superiores a las del bulk y la estructura wurtzita es estable para los tamaños considerados entre 1.0 y 3.7 nm.

Un análisis novedoso que aporta esta tesis está basado en una relación de tamaños entre la capa distorsionada próxima a la superficie y el core cristalino del nanohilo. A partir de la reconstrucción superficial y de los desplazamientos atómicos obtenidos de la relajación de la estructura, se reconoce el core cristalino, analizando el valor absoluto de los desplazamientos, de cada átomo con respecto a su estructura en equilibrio (posiciones iniciales). Dicho valor absoluto debe ser menor que un cierto número (0,05), lo que se corresponde con el criterio de Lindemann de las distancias promedio en las que un átomo se mueve a causa de vibraciones térmicas. Así, los desplazamientos se estudian en función de la distancia al centro del nanohilo. Teniendo en cuenta los desplazamientos atómicos producidos por una reestructuración, sugerimos el tamaño mínimo del nanohilo en cada compuesto, a ser discernible en una experiencia de difracción de rayos X. Los tamaños predichos están de acuerdo con el orden de magnitud de los tamaños de los nanohilos de ZnO, ZnS y ZnSe observados experimentalmente. Respecto de los nanohilos de BeO el resultado es totalmente predictivo, puesto que no se tiene información experimental de nanohilos puros de BeO.

En los compuestos nanoestructurados la limitada periodicidad impuso estimar el módulo de Young, coeficiente de Poisson y tenacidad relativa, a partir de un conjunto de tensiones uniaxiales en la dirección preferencial de crecimiento, previamente determinada. Se ha encontrado que bajo deformaciones uniaxiales en la dirección [0001] superiores al 17%, la longitud de los enlaces y el desorden atómico indicarían una posible transición de fase de segundo orden. Esto está en coincidencia con otros trabajos en nanohilos de ZnO y ZnS basados en transición de fase, y experimentalmente se observa una reconstrucción wurtzita-BCT en la superficie (1010) de nanohilos de ZnO atribuida a un estrés residual. En general, hallamos que el módulo de Young y el coeficiente de Poisson se incrementan en nanohilos respecto del valor en el material bulk, y este incremento en la rigidez se atribuye aquí, a una tensión inhomogénea en la capa distorsionada de los nanohilos.

Este trabajo contribuye con un análisis de la modificación de la banda prohibida de energía y la masa efectiva según el tamaño de los nanohilos, mostrándose que la masa efectiva en los nanohilos de ZnO, ZnS y BeO decrecen respecto de sus valores en bulk, mientras que en ZnSe es prácticamente la misma. Al aplicarse deformaciones uniaxiales de hasta el 5% en nanohilos de ZnSe, ZnS y BeO, se halló una reducción en la masa efectiva, lo cual sugiere que aumentaría la movilidad de portadores por efecto de tamaño favoreciendo la conductividad. Observamos que la masa efectiva de los nanohilos de ZnO es prácticamente independiente de la deformación. Por otra parte, la energía de formación superficial fue evaluada en dos direcciones cristalográficas importantes de la fase wurtzita, infiriéndose un crecimiento más favorable en la dirección [0001] que en la dirección [1010]. Este resultado está en acuerdo con las direcciones de crecimiento observadas en estos nanohilos por diferentes procedimientos de síntesis. También se encontró que los nanohilos de ZnS y ZnSe tendrían una estabilidad superior a los nanohilos de ZnO y BeO para los tamaños menores estudiados.

El análisis extendido a nanohilos core/shell permitió evaluar diferencias en las propiedades electrónicas y mecánicas con respecto a los nanohilos puros de ZnO, modulando las propiedades según especies químicas, el espesor de la capa cobertora(shell) y las tensiones aplicadas. Si bien las investigaciones experimentales enfatizan las propiedades ópticas y anticipan que el recubrimiento de nanohilos de ZnO con ZnS, ZnSe o BeO mejoran las respuestas en la región UV-visible, a nuestro conocimiento, es un resultado novel las caracterizaciones electrónicas y

elásticas en nanohilos core/shell de Zn/X (X = ZnS, ZnSe, BeO). Esta tesis contribuye con el estudio de seis sistemas core/shell denotados como ZnO/(X)<sub>i</sub>, siendo X = ZnS, ZnSe ó BeO, y el suíndice *i* indica la cantidad de capas externas anexadas sobre un core de ZnO(1.0 nm). Con respecto de los nanohilos puros de ZnO, se halla un aumento de la tenacidad en nanohilos de ZnO/BeO, mientras que en los nanohilos de ZnO/ZnS y ZnO/ZnSe la tenacidad disminuye. Este efecto se acentúa con la incorporación de una segunda capa cobertora. El módulo de Young y coeficiente de Poisson sugieren que estos sistemas core/shell modifican su carácter dúctil a frágil cuando se agrega la segunda capa cobertora, por lo que constituye una información útil en el diseño de partes de dispositivos basados en estos materiales.

Por otra parte, las variaciones de las masas efectivas son tales que indican una mejora de la movilidad de portadores con la adición al core ZnO de capas externas de ZnS o ZnSe. El BeO adicionado al core ZnO muestra una reducción en la movilidad, consecuencia que se atribuye a la alta resistencia dieléctrica que presenta el BeO. Finalmente se predice para los nanohilos ultradelgados de ZnO/(ZnS) y ZnO/(ZnSe) un crecimiento más estable que nanohilos ultradelgados de ZnO/(BeO). Estas conclusiones nos permiten sugerir que estos sistemas core/shell son candidatos favorables para dispositivos piezoeléctricos, especialmente en aquellos donde se requiera modular las características ópticas y elásticas por especie química o por capas. Asimismo, estos análisis pueden ser extendidos y aplicados a nanohilos core/shell de otros materiales diseñados con fines específicos. Consecuentemente, las propiedades aquí calculadas constituirían una información útil para seleccionar el material cobertor fijando el material base (core).

Como un estudio que complementa lo obtenido en esta tesis, hemos aplicado un modelo unidimensional (1D) para calcular la movilidad electrónica en función de la temperatura. Este modelo 1D está basado en la movilidad por dispersión de potencial de deformación. Considerando que, en general, la contribución al cambio de la estructura de bandas de los modos de tracción-compresión son más relevantes que los de torsión y bending, las propiedades elásticas y electrónicas obtenidas en nuestros nanohilos son usados para calcular los potenciales de deformación. Ésto se consigue a partir de la variación de los bordes de la banda de conducción (para electrones, en nuestro caso) aplicando una tensión de tracción. Como se aplicaron desplazamientos pequeños, se relaciona los desplazamientos de los átomos debido a la interacción con fonones acústicos. Usando la aproximación de Bardeen y Shockley (el cambio de la energía del electrón por un fonón acústico es proporcional a la deformación) y la masa efectiva de los portadores de carga, es posible expresar los elementos de matriz entre estados electrónicos que representan el proceso de absorción y emisión de un fonón. A su vez, estos elementos de matriz aplicando el teorema de equipartición de la energía, quedan expresados en función de la temperatura, y a su vez se vinculan con el tiempo de relajación para el electrón. Como en los límites de bandas, la energía del fotón es despreciable comparado con la energía electrónica, la dispersión del electrón puede aproximarse a una dispersión elástica, y ésta describirse por la ecuaciones de Boltzmann para el transporte. Se llega a una expresión de la movilidad electrónica en función de propiedades que se obtienen desde los cálculos ab-initio, como masa efectiva, potencial de deformación, constantes elásticas, entre otras. Este modelo fue usado por otros investigadores para estudiar varias estructuras de carbono, tales como nanotubos, y sistemas cuasi-unidimensionales (pila de guanina), obteniéndose resultados satisfactorios para la comprensión de la movilidad en los sistemas mencionados. En nuestro caso, la modulación de la movilidad electrónica por temperatura está siendo calculada en los nanohilos puros y en el bulk, resultados que pueden ser comparados con medidas experimentales de la movilidad a temperaturas menores a 40 K, donde el proceso que dominante en la movilidad es la dispersión por potencial de deformación.

Un estudio a desarrollarse como continuidad del presente, es hallar las energías de formación del nanohilo según el estado de carga superficial. Aplicando un modelo termodinámico que tiene en cuenta la temperatura y la presión parcial de oxígeno en el nanohilo puro de ZnO, su estabilidad relativa en distintos ambientes podría ser determinada. Esto se podría comparar

---

con el rango de temperatura y presiones parciales en las que el ZnO opera experimentalmente como sensor de gas, para validar el modelo microscópico y termodinámico.

Finalmente, el cálculo de la dureza se planea extender a los nanohilos puros y core/shell porque no se tiene información teórica sobre el tema, pero se dispone de medidas experimentales en nanohilos y nanocintas. En este caso se continuaría aplicando el modelo de Simunek, pero con ciertas variantes a determinar, de tal forma que se distingan las contribuciones a una dureza media del core y de la capa distorsionada. Además, podría estudiarse la modulación de la dureza por efectos de tamaño, estados de tensiones y según la cantidad de capas cobertoras.





# Estudios de convergencia

## Pseudopotenciales

El código SIESTA permite el uso de pseudopotenciales usando diferentes esquemas, como los de Hamman-Schlüter-Chiang(HSC) y Troullier-Martin(TM). Estos pseudos fueron generados usando el código ATOM, estableciendo un radio de corte  $r_c$  y teniendo presente los siguientes aspectos: los autovalores de valencia reales y pseudos deben ser los mismos, las funciones de onda real y pseudo deben coincidir en radios mayores a  $r_c$ , las derivadas logarítmicas de las funciones de onda real y pseudo, y las primeras derivadas de la energía deben ser las mismas. El cumplimiento de estos aspectos hacen que el pseudopotencial sea transferible, es decir, que sea utilizado en diferentes sistemas cristalinos compuestos por el átomo al que se atribuye. A partir de pruebas preeliminarias con las aproximaciones de HSC y TM, se eligió este último esquema debido a la mejor adaptación de las características mencionadas sobre la transferibilidad. Luego de probarse diferentes configuraciones de pseudopotenciales, se consideró aquellos que se exponen en las figuras A.1-A.5 para las especies atómicas usadas en este trabajo.

**Zn. Configuración electrónica:  $3d^{10} 4s^2 4p^0 4f^0$ ; radio de corte:  $r_c = 2.8$  Bohr.**

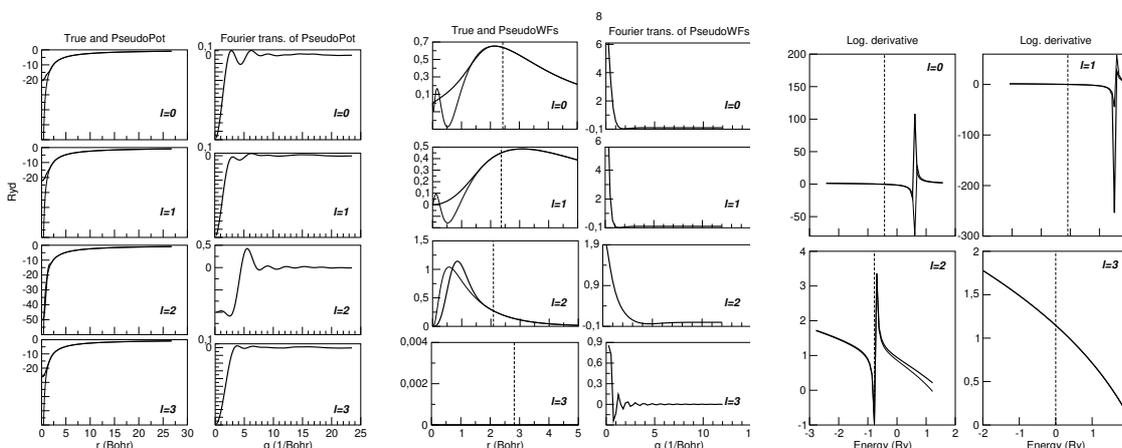


Figura A.1: Pseudopotenciales(a), pseudo-funciones de onda(b) y derivadas logarítmicas de las funciones de onda(c) del Zn, indentificadas por las curvas punteadas. En a) y b) también se exhiben las curvas de la transformación de Fourier, importantes en los tiempos de cálculo.

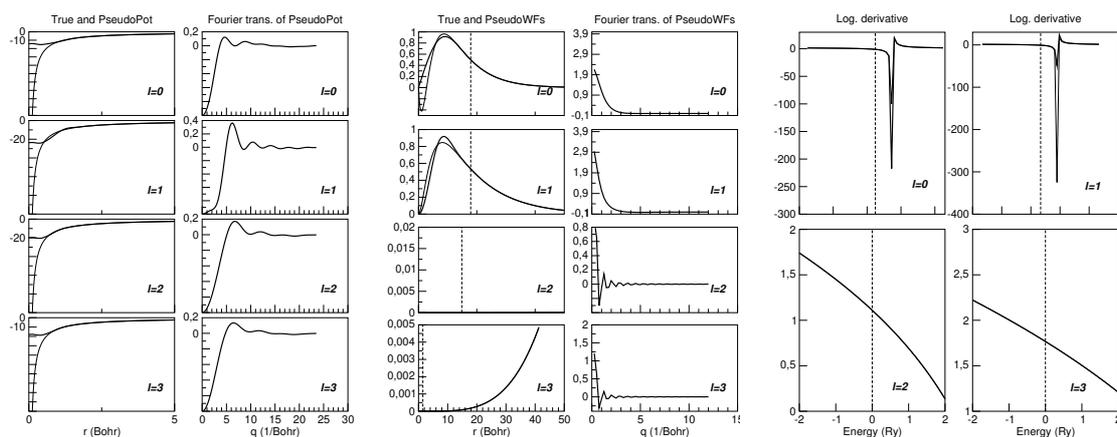
**O. Configuración electrónica:  $2s^2 2p^4 3d^0 4f^0$ ; radio de corte:  $r_c = 2.0$  Bohr.**


Figura A.2: Pseudopotenciales(a), pseudo-funciones de onda(b) y derivadas logarítmicas de las funciones de onda(c) del O, indentificadas por las curvas punteadas. En a) y b) también se exhiben las curvas de la transformación de Fourier, importantes en los tiempos de cálculo.

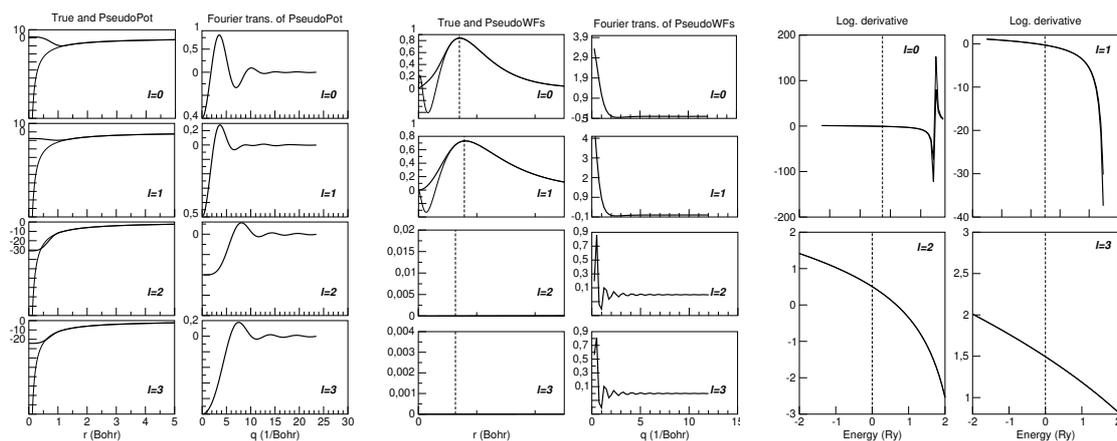
**S. Configuración electrónica:  $3s^2 3p^4 3d^0 4f^0$ ; radio de corte:  $r_c = 2.0$  Bohr.**


Figura A.3: Pseudopotenciales(a), pseudo-funciones de onda(b) y derivadas logarítmicas de las funciones de onda(c) del S, indentificadas por las curvas punteadas. En a) y b) también se exhiben las curvas de la transformación de Fourier, importantes en los tiempos de cálculo.

**Se. Configuración electrónica:  $4s^1 4p^4 4d^0 4f^0$ ; radio de corte:  $r_c = 2.3$  Bohr.**

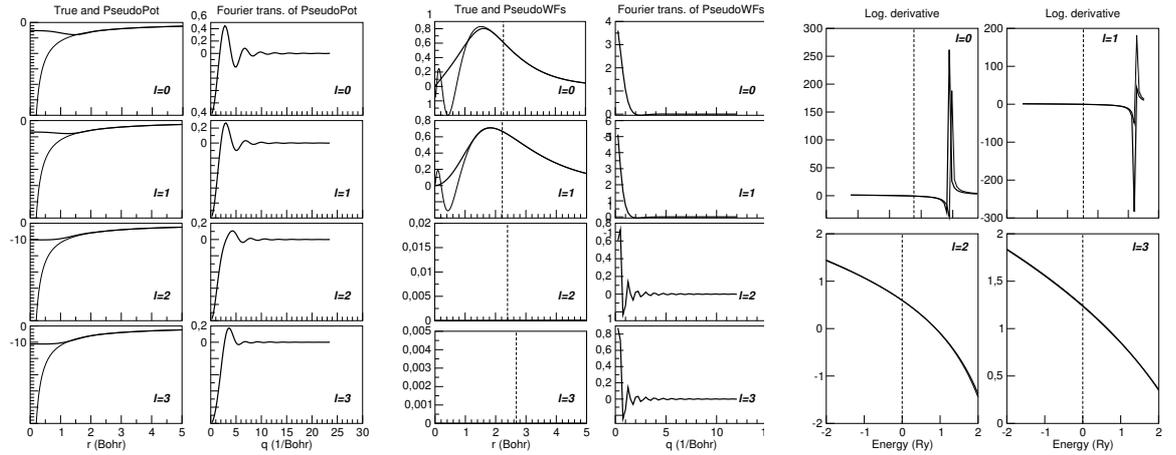


Figura A.4: Pseudopotenciales(a), pseudo-funciones de onda(b) y derivadas logarítmicas de las funciones de onda(c) del Se, indentificadas por las curvas punteadas. En a) y b) también se exhiben las curvas de la transformación de Fourier, importantes en los tiempos de cálculo.

**Be. Configuración electrónica:  $2s^1 2p^1 3d^0 4f^0$ ; radio de corte:  $r_c = 2.2$  Bohr.**

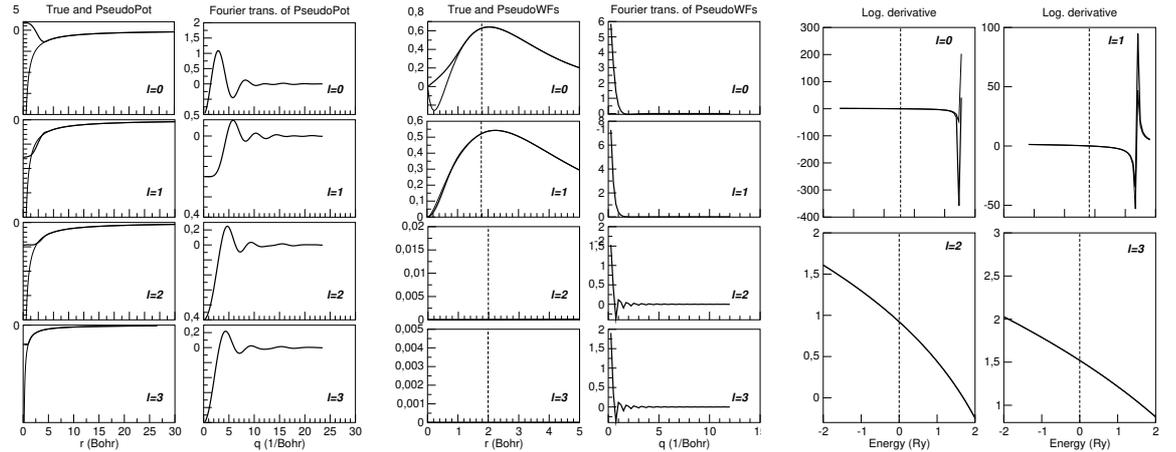


Figura A.5: Pseudopotenciales(a), pseudo-funciones de onda(b) y derivadas logarítmicas de las funciones de onda(c) del Be, indentificadas por las curvas punteadas. En a) y b) también se exhiben las curvas de la transformación de Fourier, importantes en los tiempos de cálculo.

Como se observa, el radio de corte  $r_c$  es adecuado para cada especie, en el sentido de que las funciones pseudos y reales coinciden más allá de dicho radio y las transformadas de Fourier se atenúan rápidamente, lo que permite reducir el tiempo de las simulaciones.

## Convergencia de energía en el bulk

Habiendo establecido un radio de corte ( $20\text{\AA}$ ) para la grilla del espacio recíproco, se consideraron un conjunto discreto de energías de confinamiento electrónico, en unidades de meV, y un conjunto de energías de corte, en unidades de Ry, para analizar la variación de la energía del sistema para cada compuesto estudiado. En la figura A.6 se observa que para 350 Ry, la energía de los sistemas presenta poca dispersión, y conforme la energía de confinamiento aumenta, el sistema tiende a estabilizarse rápidamente.

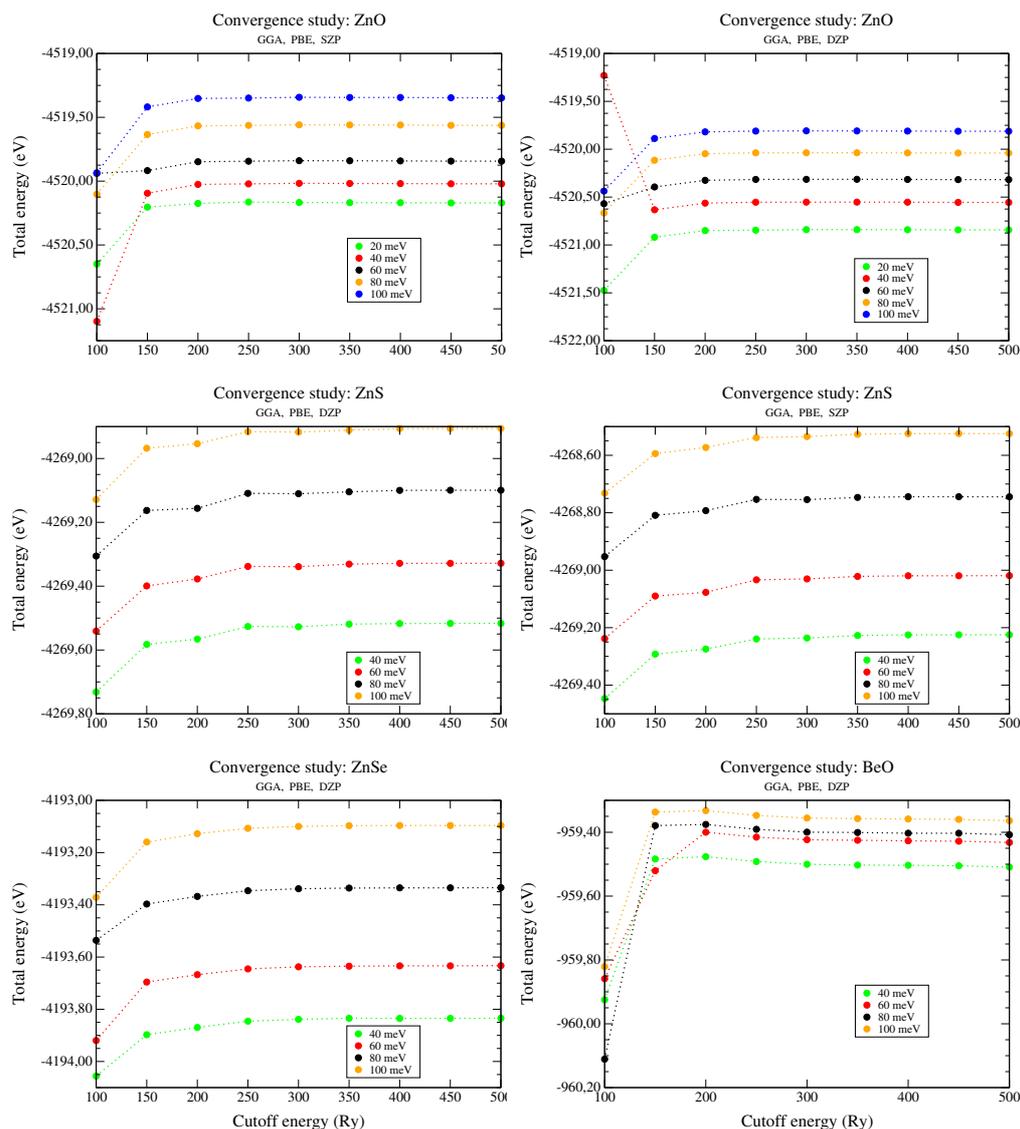


Figura A.6: Energía total, en unidades de eV, en función de la energía de corte para valores diferentes de energía de confinamiento, en unidades de meV.

Si bien, los estudios de convergencia incluyeron simulaciones con la aproximación LDA, éstas no se exhiben porque se decidió continuar utilizando la GGA, DZP por la descripción cristalina, propiedades elásticas y electrónicas descriptas adecuadamente para cada compuesto en el bulk.

Otro código empleado fue ABINIT basado en la DFT, que utiliza una base de ondas planas. Los resultados obtenidos fueron satisfactorios, sin embargo su tiempo de simulación con nanoestructuras es superior que SIESTA, y por lo tanto fue descartado para continuar este estudio.

Para el ZnO como sistema bulk, se hicieron pruebas con el código ABINIT, usando el esquema de gradiente conjugado para los ciclos autoconsistentes. La energía de corte de las ondas planas se fijó en 40 Hartree, se utilizó una grilla de Monkhorst-Pack 4x4x4, las tolerancias en las fuerzas interatómicas fue de  $1.0 \times 10^{-6}$  Hartree/Bohr. La estructura se relajó permitiéndose una relajación máxima del 2% mediante la aplicación de la teoría perturbativa de la DFT con la aproximación LDA. Los pseudopotenciales usados fueron los estándares. Los resultados

obtenidos se muestran en las tablas A.1.

Pese la descripción adecuada que se logró, el uso de ABINIT fue descartado hasta el presente por el costo computacional mucho mayor respecto a SIESTA, especialmente para estudiar sistemas con un gran número de átomos.

Tabla A.1: Vectores de red ( $a_1, a_2$  y  $a_3$ ) en función de sus coordenadas x,y,z, referido a la constante de red  $a_{cell}$ . Las coordenadas atómicas se expresan según sus vectores de red.

				Vectores de la celda unitaria		
	x	y	z			
$a_1$	8.66E-01	5.00E-01	0.00E+00			
$a_2$	-8.66E-01	5.00E-01	0.00E+00			
$a_3$	0.00E+00	0.00E+00	1.00E+00			
$a_{cell}$	6.05E+00	6.05E+00	9.75E+00 Bohr			
				Coordenadas atómicas relajadas		
	$a_1$	$a_2$	$a_3$			
Zn(1)	3.33E-01	6.66E-01	0.00E+00			
Zn(2)	6.66E-01	3.33E-01	5.00E-01			
O(1)	3.33E-01	6.66E-01	3.79E-01			
O(2)	6.66E-01	3.33E-01	8.79E-01			
Componentes del tensor de tensiones (GPa)				Presión (GPa)	$E_t$ (eV)	
$\sigma_{11}$	-1.70E-04	$\sigma_{11}$	0.0	2.03E-04	-1.56E+02 Hartree	
$\sigma_{22}$	-1.7E-04	$\sigma_{11}$	0.0			
$\sigma_{33}$	-2.6E-04	$\sigma_{11}$	0.0			

Tabla A.2: Modos normales de vibración (fonones), en unidades de  $\text{cm}^{-1}$ , calculados con ABINIT-LDA comparados con resultados experimentales

	Abinit	Raman <sup>a</sup>	Raman <sup>b</sup>	IR <sup>c</sup>
$E_2^1$	90.63	98	98	
$B_1^1$	261.12			
$A_1$	391.12	378	398	380
$E_1$	407.95	410	436	412
$E_2^2$	439.71	438	465	
$B_1^2$	552.20			

<sup>a</sup>Ref.[148]

<sup>b</sup>Ref.[149]

<sup>c</sup>Ref.[150]

Tabla A.3: Constantes elásticas y piezoeléctricas estimadas con ABINIT-LDA.

	Constantes elásticas (GPa)			Constantes piezoeléctricas ( $C/m^2$ )		
	Th <sup>a</sup>	Exp <sup>b</sup>	Otros <sup>c</sup>	Th <sup>a</sup>	Exp <sup>d</sup>	Otros <sup>e</sup>
$C_{11}$	203.91	206	217	$e_{15}$	-0.60	-0.37
$C_{12}$	132.01	118	117	$e_{31}$	-0.63	-0.62
$C_{13}$	118.46	118	121	$e_{33}$	1.23	0.96
$C_{33}$	188.21	211	225	Módulo de Bulk (GPa)		
$C_{44}$	34.61	44	50	147.41	142.4 <sup>f</sup>	

<sup>a</sup>Present work

<sup>b</sup>Dispersión de Brillouin, Ref.[67]

<sup>c</sup>DFT-LDA, <https://arxiv.org/abs/cond-mat/0507217>

<sup>d</sup>Método Resonancia - antiresonancia sobre cristal de ZnO, Ref.[68]

<sup>e</sup>Cálculo con base de ondas planas usando DFT, Ref.[151]

<sup>f</sup>Difracción de rayos X usando radiación sincrotrón sobre policristal de ZnO, Ref.[58]

## Convergencia de energía en nanohilos

En el estudio de convergencia se consideraron los nanohilos más pequeños de ZnO en las bases LDA y GGA. La prueba de estabilidad consistió en comparar energías totales, presión del sólido, componentes del tensor de tensiones y fuerzas residuales de los nanohilos. Éstos junto con las posiciones atómicas de celda unidad relajada, permite detectar si celdas adyacentes están interactuando o no. Los resultados se presentan en la tabla A.4.

Tabla A.4: Prueba de optimización con LDA y GGA para diferentes tamaños de la celda unidad.  $Lc - dd$  es la distancia entre dos nanohilos de celdas vecinas,  $Lc$  es el tamaño de la celda que contiene al nanohilo,  $E_t$  y  $P_{sol}$  son la energía total y la presión en la celda, mientras que  $F_{at}$  es la fuerza atómica máxima (Max) y residual (Res) en la celda.

$Lc - d(\text{Å})$	$Lc(\text{Å})$	$E_t(\text{eV})$	$P_{sol}(\text{GPa})$	Tensor de tensiones (GPa)						$F_{atMax}(\text{eV/Å})$	$F_{atRes}(\text{eV/Å})$
ZnO(48), LDA											
6	15.75	-44369.4470	0.46	0.04	0.00	-1.42	0.00	0.00	0.00	0.04	0.02
8	17.85	-44369.4531	0.37	-0.03	-0.03	-1.06	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01
10	19.95	-44369.4547	0.28	-0.01	-0.02	-0.83	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01
12	22.05	-44369.4521	0.23	0.00	-0.01	-0.69	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01
14	23.62	-44369.4516	0.20	0.00	-0.01	-0.59	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02
16	25.72	-44369.4487	0.18	-0.02	-0.02	-0.51	0.00	0.00	0.00	0.04	0.02
ZnO(48), GGA											
10	19.95	-54230.8887	0.34	-0.03	-0.06	-0.94	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01
12	22.05	-54230.8448	0.30	-0.01	-0.07	-0.81	0.00	0.00	0.00	0.04	0.02
14	23.625	-54230.8555	0.36	-0.15	-0.16	-0.77	0.00	0.00	0.00	0.04	0.01
16	25.725	-54230.8406	0.42	-0.27	-0.23	-0.75	0.00	0.00	0.00	0.04	0.02
ZnO(108), LDA											
10	26.41	-99844.0201	0.27	0.04	0.03	-0.86	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
12	28.35	-99844.0121	0.23	0.03	0.02	-0.75	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
14	30.40	-99844.0137	0.20	0.02	0.03	-0.66	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
16	32.40	-99844.0142	0.18	0.02	0.03	-0.58	0.00	0.00	0.00	0.01	-0.01

Como puede apreciarse, la energía total prácticamente no ha variado para los valores de  $Lc - d$  considerados, y para 10Å se consiguen componentes de tensiones y fuerzas residuales bajas. Si bien mientras más alejados estén los nanohilos, se obtendrá una mejor representación,

---

el costo computacional se incrementará porque tendremos que optimizar una celda de mayores dimensiones.





# Propiedades elásticas

## B.1. Criterio de estabilidad de Born

Si el sistema es mecánicamente estable, su matriz de constantes elásticas debe ser definida positiva, por lo que los menores complementarios deben ser positivos. Luego, para un sistema hexagonal

$$(B.1) \quad \det \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} > 0$$

El menor complementario  $2 \times 2$  resulta  $C_{11}^2 - C_{12}^2 > 0 \Rightarrow |C_{11}| > |C_{12}|$ , y el menor complementario  $3 \times 3$  es

$$(B.2) \quad \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} \end{pmatrix} > 0$$

$$(B.3) \quad C_{11}^2 C_{33} + C_{12} C_{13}^2 + C_{12} C_{13}^2 - C_{11} C_{13}^2 - C_{13}^2 C_{11} - C_{33} C_{12}^2 > 0$$

$$(B.4) \quad C_{11}^2 C_{33} + 2C_{12} C_{13}^2 - 2C_{11} C_{13}^2 - C_{33} C_{12}^2 > 0$$

$$(B.5) \quad C_{33}(C_{11}^2 - C_{12}^2) + 2C_{13}^2(C_{12} - C_{11}) > 0$$

$$(B.6) \quad C_{33}(C_{12} + C_{11}) - 2C_{13}^2 > 0$$

$$(B.7) \quad C_{33}(C_{12} + C_{11}) > 2C_{13}^2$$

## B.2. Propiedades direccionales

Un tensor que represente una magnitud física puede transformarse mediante la aplicación:  $S_{ijkl} = l_{im} l_{jn} l_{kp} l_{lq} S_{mnpq}$ . Teniendo en cuenta el trabajo de Voigt, y la simetría del sistema

hexagonal

$$(B.8) \quad S_{1111} = S_{2222} = S_{11}$$

$$(B.9) \quad S_{1122} = S_{2211} = S_{12}$$

$$(B.10) \quad S_{1133} = S_{3311} = S_{2233} = S_{3322} = S_{13}$$

$$(B.11) \quad S_{3333} = S_{33}$$

$$(B.12) \quad S_{2323} = S_{3232} = S_{2332} = S_{3223} = S_{1313} = S_{3131} = S_{1331} = S_{3113} = S_{44}$$

$$(B.13) \quad S_{1212} = S_{2121} = S_{1221} = S_{2112} = S_{66}$$

el módulo de Corte puede expresarse como:

$$(B.14) \quad S'_G = \frac{S'_{44} + S'_{55}}{2} = \frac{S'_{2323} + S'_{1313}}{2} = \frac{(l_{2m}l_{3n}l_{2p}l_{3q} + l_{1m}l_{3n}l_{1p}l_{3q})S_{mnpq}}{2}$$

Luego

$$(B.15) \quad S'_{1313} = S_{1111}(l_{11}^2 l_{31}^2 + l_{12}^2 l_{32}^2) + 2S_{1122}l_{11}l_{31}l_{12}l_{32}$$

$$(B.16) \quad + 2S_{1133}(l_{11}l_{31}l_{13}l_{33} + l_{12}l_{32}l_{13}l_{33})$$

$$(B.17) \quad + S_{2323}(l_{12}^2 l_{33}^2 + l_{13}^2 l_{32}^2 + 2l_{12}l_{33}l_{13}l_{32} + l_{11}^2 l_{33}^2 + l_{13}^2 l_{31}^2 + 2l_{11}l_{33}l_{13}l_{31})$$

$$(B.18) \quad + S_{3333}l_{13}^2 l_{33}^2 + S_{1212}(l_{11}^2 l_{32}^2 + l_{12}^2 l_{31}^2 + 2l_{11}l_{32}l_{12}l_{31})$$

Como  $S'_{1313} = \frac{S'_{55}}{4}$ , se tiene

$$(B.19) \quad \frac{S'_{55}}{4} = S_{11}(l_{11}^2 l_{31}^2 + l_{12}^2 l_{32}^2 + \frac{l_{11}^2 l_{32}^2}{2} + \frac{l_{12}^2 l_{31}^2}{2} + l_{11}l_{32}l_{12}l_{31}) + S_{33}l_{13}^2 l_{33}^2$$

$$(B.20) \quad + S_{12}(-\frac{l_{11}^2 l_{32}^2}{2} - \frac{l_{12}^2 l_{31}^2}{2} + l_{11}l_{31}l_{12}l_{32}) + 2S_{13}l_{13}l_{33}(l_{11}l_{31} + l_{12}l_{32})$$

$$(B.21) \quad + \frac{S_{44}}{4} [l_{33}^2(l_{11}^2 + l_{12}^2) + l_{13}^2(l_{31}^2 + l_{32}^2) + 2l_{13}l_{33}(l_{12}l_{32} + l_{11}l_{31})]$$

$$(B.22) \quad = \frac{(S_{11} - S_{12})}{2} (1 - l_{13}^2 - l_{33}^2 + l_{13}^2 l_{33}^2) - 2S_{13}l_{13}^2 l_{33}^2 + S_{33}l_{13}^2 l_{33}^2$$

$$(B.23) \quad + \frac{S_{44}}{4} [l_{33}^2(1 - l_{13}^2) + l_{13}^2(1 - l_{33}^2) - 2l_{13}^2 l_{33}^2]$$

$$(B.24) \quad S'_{55} = S_{44} + (1 - l_{33}^2 - l_{13}^2)[2(S_{11} - S_{12}) - S_{44}] + 4l_{13}l_{33}(S_{11} + S_{33} - S_{44} - 2S_{13})$$

Y mediante un procedimiento análogo, se llega a

$$(B.25) \quad S'_{44} = S_{44} + (1 - l_{33}^2 - l_{23}^2)[2(S_{11} - S_{12}) - S_{44}] + 4l_{23}l_{33}(S_{11} + S_{33} - S_{44} - 2S_{13})$$

Por lo tanto

$$(B.26) \quad S'_G = S_{44} + \left( S_{11} - S_{12} - \frac{S_{44}}{2} \right) (1 - l_{33}^2) + 2l_{33}^2 (1 - l_{33}^2) (S_{11} + S_{33} - S_{44} - 2S_{13})$$

En las notaciones  $l_{11}$ ,  $l_{12}$ , y  $l_{13}$  pertenecen al plano de corte (hkl), mientras que  $l_{21}$ ,  $l_{22}$ , y  $l_{23}$  corresponden a cosenos directores localizados perpendicularmente al plano (hkl). Además se ha tenido en cuenta la relación entre los cosenos directores:  $l_{11}l_{21} + l_{12}l_{22} + l_{13}l_{23} = 0$ .

El módulo de Young para una tensión unidireccional se define como el cociente entre la tensión y la deformación longitudinal, por ejemplo  $Y = [S_{1111}]^{-1}$ . En consecuencia, calculamos la componente de complianza como sigue:

$$(B.27) \quad S'_{1111} = l_{1m}l_{1n}l_{1p}l_{1q}S_{mnpq}$$

$$(B.28) \quad = S_{1111}l_{11}^4 + S_{1122}l_{11}^2l_{12}^2 + S_{2211}l_{12}^2l_{11}^2 + S_{2222}l_{12}^4 + S_{2323}l_{12}^2l_{13}^2$$

$$(B.29) \quad + S_{3232}l_{13}^2l_{12}^2 + S_{2332}l_{12}^2l_{13}^2 + S_{3223}l_{13}^2l_{12}^2 + S_{1313}l_{11}^2l_{13}^2 + S_{3131}l_{13}^2l_{11}^2$$

$$(B.30) \quad + S_{1331}l_{11}^2l_{13}^2 + S_{3113}l_{13}^2l_{11}^2 + S_{3333}l_{13}^4 + S_{1212}l_{11}^2l_{12}^2$$

$$(B.31) \quad + S_{2121}l_{11}^2l_{12}^2 + S_{1221}l_{11}^2l_{12}^2 + S_{2112}l_{11}^2l_{12}^2 + S_{1133}l_{11}^2l_{13}^2$$

$$(B.32) \quad + S_{3311}l_{13}^2l_{11}^2 + S_{2233}l_{12}^2l_{13}^2 + S_{3322}l_{13}^2l_{12}^2$$

$$(B.33)$$

$$S'_{11} = S_{11}(l_{11}^4 + l_{12}^4) + 2S_{12}l_{11}^2l_{12}^2 + 2S_{13}l_{13}^2(l_{11}^2 + l_{12}^2) + S_{33}l_{13}^4 + 4\frac{S_{44}}{4}l_{13}^2(l_{11}^2 + l_{12}^2) + 4\frac{S_{66}}{4}l_{11}^2l_{12}^2$$

Reescribiendo, queda

$$(B.34) \quad S'_{11} = S_{11}(l_{11}^2 + l_{12}^2)^2 - 2S_{11}l_{11}^2l_{12}^2 + 2S_{12}l_{11}^2l_{12}^2 + 2S_{13}l_{13}^2(1 - l_{13}^2)$$

$$(B.35) \quad + S_{33}l_{13}^4 + S_{44}l_{13}^2(1 - l_{13}^2) + 2(S_{11} - S_{12})l_{11}^2l_{12}^2$$

Finalmente

$$(B.36) \quad Y^{-1} = S'_{11} = S_{11}(1 - l_{13}^2)^2 + S_{33}l_{13}^4 + (S_{44} + 2S_{13})l_{13}^2(1 - l_{13}^2)$$

El módulo de Bulk direccional se escribe como

$$(B.37) \quad B^{-1} = S_{ijkl}l_i l_j$$

$$(B.38) \quad = S_{1111}l_1^2 + S_{1122}l_1^2 + S_{2211}l_2^2 + S_{2222}l_2^2 + S_{3333}l_3^2 + S_{1133}l_1^2 + S_{3311}l_3^2$$

$$(B.39) \quad + S_{2233}l_2^2 + S_{3322}l_3^2$$

$$(B.40) \quad = (S_{11} + S_{12} + S_{13})l_1^2 + (S_{12} + S_{22} + S_{13})l_2^2 + (S_{33} + 2S_{13})l_3^2$$

$$(B.41) \quad = (S_{11} + S_{12} + S_{13})(l_1^2 + l_2^2) + (S_{33} + 2S_{13})l_3^2$$

$$(B.42) \quad = (S_{11} + S_{12} + S_{13}) - (S_{11} + S_{12} - S_{13} - S_{33})l_3^2$$

mientras que el coeficiente de Poisson queda representado por

$$(B.43) \quad v_{32} = -\frac{S'_{23}}{S'_{33}} = -\frac{l_{2m}l_{2n}l_{3p}l_{3q}S_{mnpq}}{l_{3m}l_{3n}l_{3p}l_{3q}S_{mnpq}}$$

$$(B.44) \quad = -\frac{l_{23}^2l_{33}^2(S_{11} + S_{33} - 2S_{13} - S_{44}) + S_{12}(1 - l_{23}^2 - l_{33}^2) + S_{13}(l_{33}^2 + l_{23}^2)}{S_{11}(1 - l_{33}^2)^2 + S_{33}l_{33}^4 + (2S_{13} + S_{44})l_{33}^2(1 - l_{33}^2)}$$





## Propiedades electrónicas

Bajo la aplicación de un campo eléctrico estático  $\vec{E}$ , y considerando la ley de conservación de la energía, el cambio de energía del electrón  $\epsilon$  durante un cierto intervalo de tiempo  $dt$  se escribe como

$$(C.1) \quad d\epsilon = \vec{F} \cdot d\vec{r} = \vec{F} \cdot d\vec{v}dt,$$

donde  $\vec{F} = -e\vec{E}$  ( $e$  es la carga del electrón). Como el momento para el electrón libre es  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ , en el semiconductor  $\vec{p}$  sería un cuasimomento de los electrones. Siendo  $\epsilon = \epsilon(k)$ , obtenemos

$$(C.2) \quad \frac{d\epsilon}{d\vec{k}} \frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{d\vec{p}}{dt} \cdot \vec{v} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} \cdot \vec{v} \Rightarrow \frac{d\epsilon}{d\vec{k}} = \hbar \cdot \vec{v} \Rightarrow \vec{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{d\epsilon}{d\vec{k}} \Rightarrow \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left( \frac{d\epsilon}{d\vec{k}} \right).$$

Para la componente  $i$ -ésima, resulta

$$(C.3) \quad \frac{dv_i}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left( \frac{d\epsilon}{dk_i} \right) = \frac{1}{\hbar} \sum_j \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_i \partial k_j} \frac{\partial k_j}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \sum_j \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_i \partial k_j} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial p_j}{\partial t} = \frac{1}{\hbar^2} \left( \sum_j \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_i \partial k_j} \right) F_j.$$

Comparando esta última expresión con la forma de la segunda ley de Newton, el término entre paréntesis puede asociarse a un tensor de masa efectiva  $M_{ij}$ ,

$$(C.4) \quad M_{ij}^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_j \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_i \partial k_j}.$$

Esta masa efectiva es estimada aplicando una de la regresión cuadrática  $f(x) = a_1 + a_2\epsilon + a_3\epsilon^2$  sobre las curvas correspondientes a las bandas de energía de valencia y de conducción en función del vector de onda.

En nuestro caso, los sistemas son sujetos a un conjunto de deformaciones que traccionan el material en la dirección [0001], y nuestra estructura de bandas recorre los puntos de alta simetría  $\Gamma$ -A de la estructura wurtzita. Así, la masa efectiva que se calcula en este trabajo puede escribirse como  $m_{zz}^* = \frac{\hbar^2}{2a_3}$ .





## Apéndice: Materiales en el bulk

### Estructura de bandas y densidad de estados(DOS)

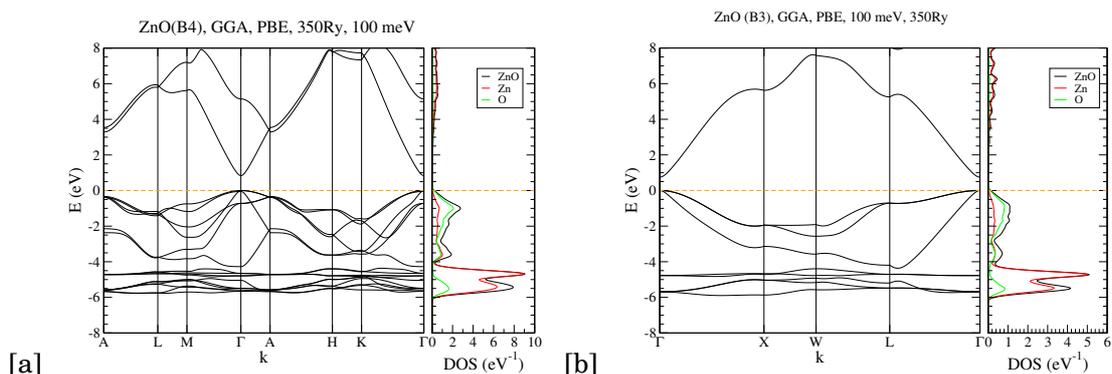


Figura D.1: Estructura de bandas y densidad de estados del ZnO en la fase wurtzita(B4) [a] y zincblenda(B3) [b]. La energía de Fermi está referida al máximo nivel de la banda de valencia.

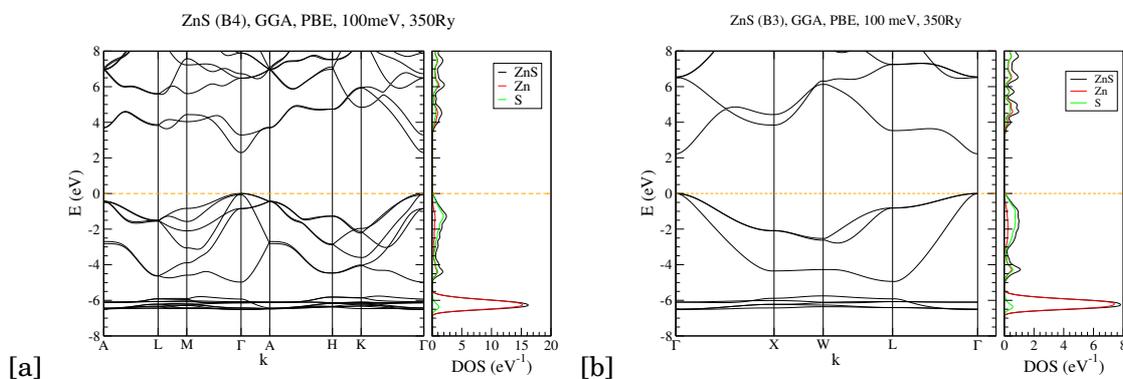


Figura D.2: Estructura de bandas y densidad de estados del ZnS en la fase wurtzita(B4) [a] y zincblenda(B3) [b]. La energía de Fermi está referida al máximo nivel de la banda de valencia.

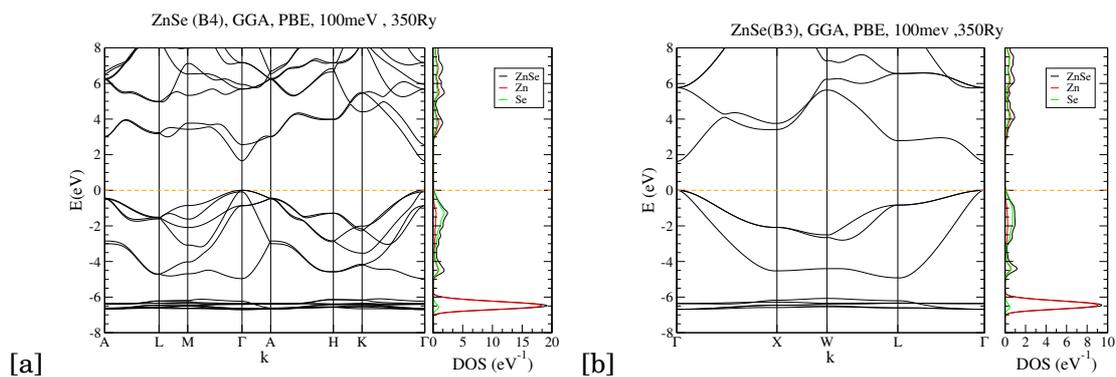


Figura D.3: Estructura de bandas y densidad de estados del ZnSe en la fase wurtzita (B4) [a] zincblenda(B3) [b]. La energía de Fermi está referida al máximo nivel de la banda de valencia.

## Fonones

En una estructura wurtzita, con una base de 4 átomos en la celda unidad, se tienen 12 modos normales, tres de los cuales serán acústicos y de frecuencia nula. De acuerdo con la teoría de grupo, en el punto  $\Gamma$  se tienen los modos normales de vibración:  $2A_1 + 2E_1 + 2E_2 + 2B_1$  (fig.D.4). Un par  $A_1$  y  $E_1$  son modos acústicos y los otros  $A_1 + E_1 + 2B_1 + 2E_2$  son modos ópticos, los modos B son silenciosos (no son activos infrarrojos ni Raman). En una estructura zincblenda, con una base de 2 átomos en la celda unidad, se tienen 6 modos normales de vibración, tres de ellos son acústicos y tres son ópticos.

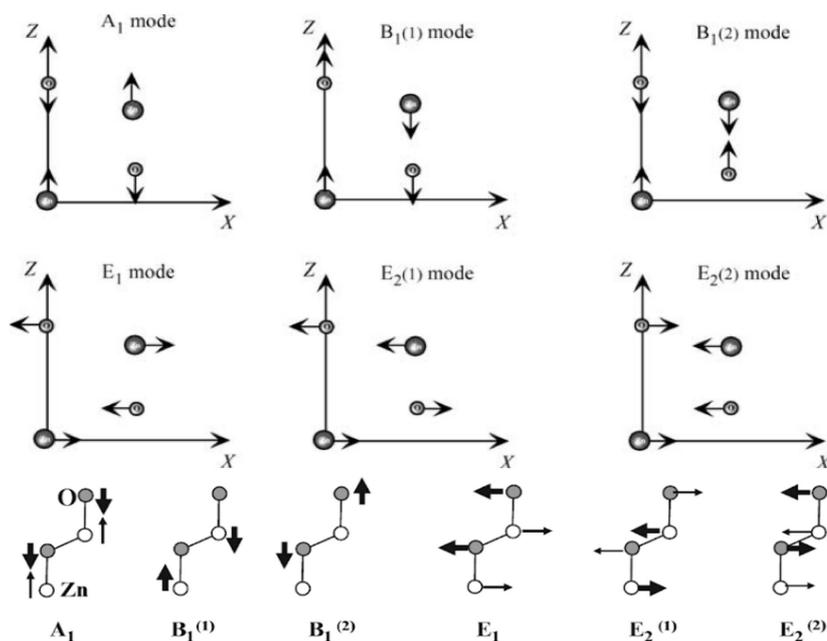


Figura D.4: Esquema de desplazamiento de los átomos según los modos normales de vibración de la fase wurtzita. Figuras extraídas de las referencias [5, 152].

Los modos vibracionales en el estado de equilibrio, se presentan organizados en la tabla D.1, siguiendo la notación usada en teoría de grupo. En la misma se puede observar, que en general, las estimaciones realizadas están en consistencia con otros cálculos de primeros principios y datos experimentales.

Tabla D.1: Modos normales de vibración obtenidos usando SIESTA, en unidades de  $cm^{-1}$ , comparados con otros resultados de primeros principios y experimentales.

<b>Wurtzite (B4)</b>											
	ZnO				ZnS				ZnSe	BeO	
	Th <sup>a</sup>	Th <sup>b</sup>	Exp <sup>c</sup>	Exp <sup>d</sup>	Th <sup>a</sup>	Th <sup>e</sup>	Exp <sup>f</sup>	Exp <sup>g</sup>	Th <sup>a</sup>	Th <sup>a</sup>	Exp <sup>h</sup>
$E_2^1$	40.0	91.00	99.00	98.00	45.30	81.70	72.00	55.00	195.90	317.60	337.67
$B_1^1$	252.50	261.00	-	-	207.41	-	-	-	163.79		
$A_1(\text{TO})$	375.80	391.00	382.00	378.00	279.45	315.06	273.00	274.00	202.22	676.10	681.33
$E_1(\text{TO})$	388.40	409.00	414.00	410.00	271.69	328.34	273.00	274.00	200.28	734.10	722.33
$E_2^2$	434.9	440.00	439.00	438.00	278.43	333.08	-	-	-	700.1	681.33
$B_1^2$	519.8	552.00	-	-	326.95	-	-	-	207.00	.854.7	
<b>Zinc Blende (B3)</b>											
	ZnO			ZnS				ZnSe			
	Th <sup>a</sup>	Th <sup>b</sup>		Th <sup>a</sup>	Th <sup>i</sup>	Th <sup>e</sup>	Exp <sup>j</sup>	Exp <sup>k</sup>	Th <sup>a</sup>	Exp <sup>l</sup>	Exp <sup>12</sup>
$F$	407.5	403.00		284.86	274.33	328.01	275.67	276.67	214.16	221	213

<sup>a</sup>Presente trabajo, SIESTA, PBE, GGA

<sup>b</sup>ABINIT-LDA, Ref.[153]

<sup>c</sup>Espectroscopía Raman a temperatura ambiente, Ref.[154]

<sup>d</sup>Espectroscopía Raman, Ref.[148]

<sup>e</sup>DFT-CRYSTAL09-B3LYP-D, Ref.[59]

<sup>f</sup>Espectro Raman, Ref.[155]

<sup>g</sup>Efecto Raman de Primer orden en cristales tipo wurtzita, Ref. [156]

<sup>h</sup>Espectroscopía Raman y modelado teórico, Ref.[157]

<sup>i</sup>LDA, FP-LMTO, Ref. [64]

<sup>j</sup>Dispersión de neutrones, Ref.[158]

<sup>k</sup>Dispersión de neutrones, Ref. [159]

<sup>l</sup>Dispersión inelástica de neutrones, Ref [160]

## Parámetro de Grüneisen y capacidad calorífica

### ZnO (B4) : Grüneisen parameters

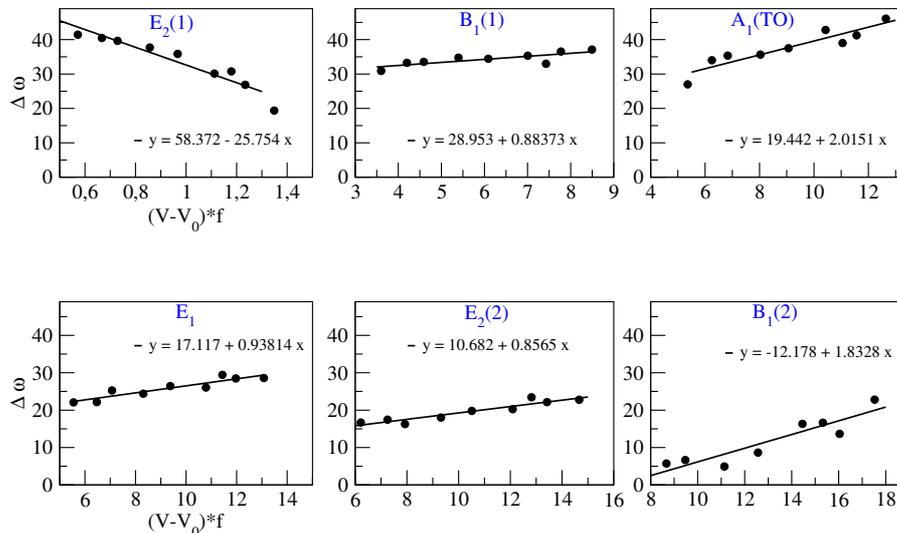


Figura D.5: Variación del fonón  $\Delta\omega$  como una función del cambio de volumen  $(V - V_0)$  y la frecuencia  $f$  en la fase wurtzita(B4) del ZnO. La pendiente en la regresión es el parámetro de Grüneisen. La frecuencia más baja en ZnO muestra un parámetro de Grüneisen negativo, lo cual ha sido reportado en otros trabajos([85]).

### ZnS (B4) : Grüneisen parameters

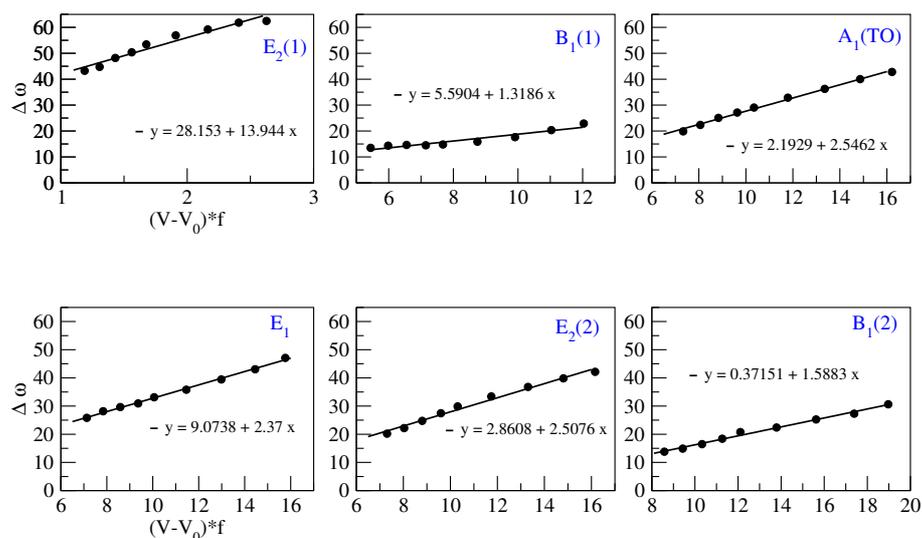


Figura D.6: Variación del fonón  $\Delta\omega$  como una función del cambio de volumen  $(V - V_0)$  y la frecuencia  $f$  en la fase wurtzita(B4) del ZnS. La pendiente de la curva es el parámetro de Grüneisen.

### Grüneisen parameters in Zincblende (B3) phase

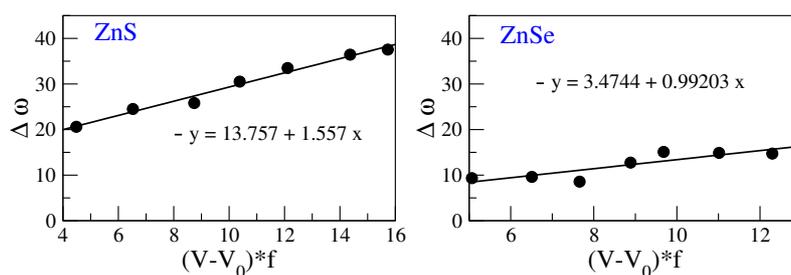


Figura D.7: Variación del fonón  $\Delta\omega$  en función del cambio de volumen  $(V - V_0)$  y la frecuencia  $f$  en ZnS(B3) y ZnSe(B3). La pendiente de la curva es el parámetro de Grüneisen.

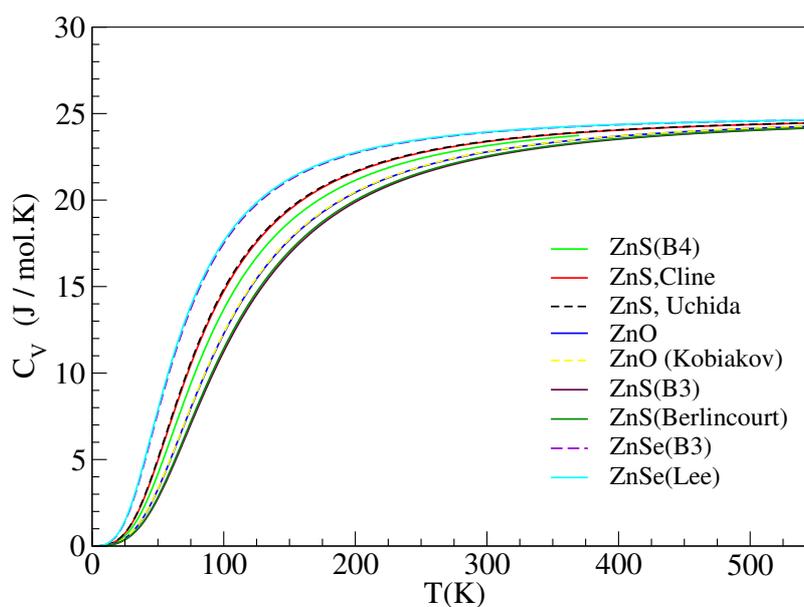


Figura D.8: Capacidad calorífica en función de la temperatura absoluta en todos los sistemas estudiados. Las curvas trazadas usando constantes elásticas experimentales han sido etiquetadas indicando uno de los autores de los trabajos de Cline et al.[70], Uchida y Saito[71], Kobiakov[68], Berlincourt et al.[72], y Lee[75].





## Apéndice: Nanohilos

En la figura E.1 se observa la reducción del módulo de Young con el aumento del diámetro en todos los nanohilos. Debido a los costos computacionales altos, las curvas no se muestran completas, sin embargo el área bajo la curva nos indica que la tenacidad relativa a la dirección [0001] hasta una deformación del 12% se incrementa con la disminución del tamaño del nanohilo.

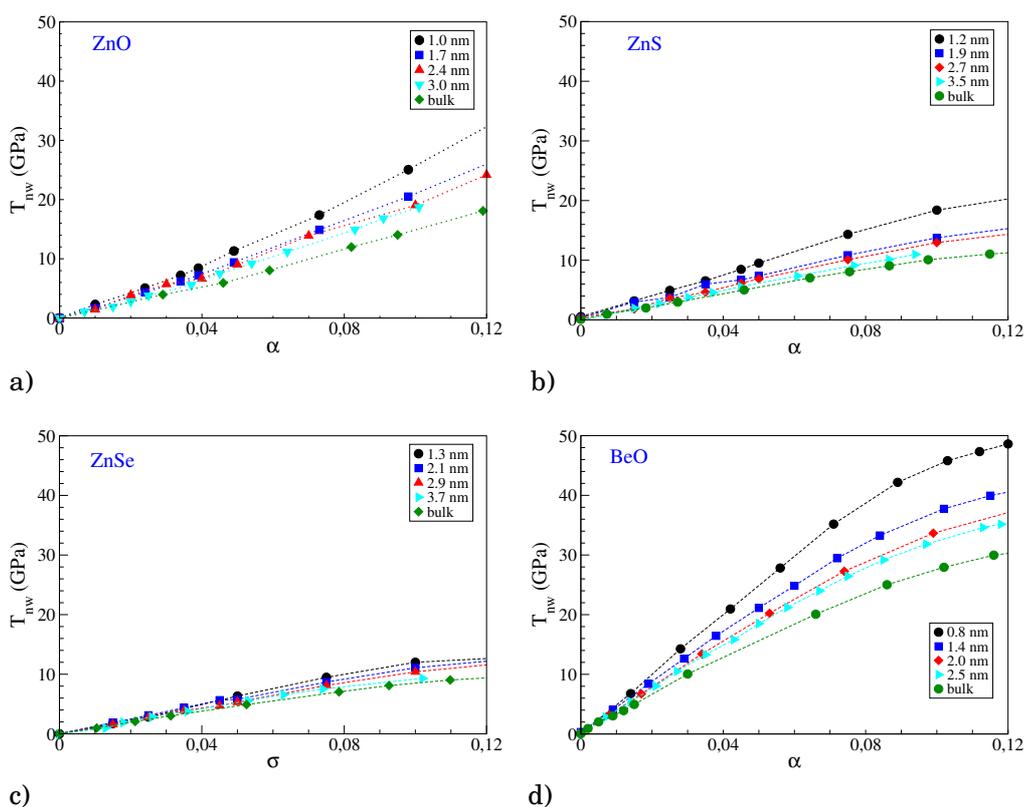


Figura E.1: Tensión uniaxial de los nanohilos  $T_{nw}$ , en unidades de GPa, en función de la deformación unitaria  $\alpha$  en la dirección [0001].

A partir de la figura E.3, se distingue que los átomos de oxígeno más externos aportan estados en el máximo de la banda de valencia, en tanto que los oxígenos que se contraen tienen

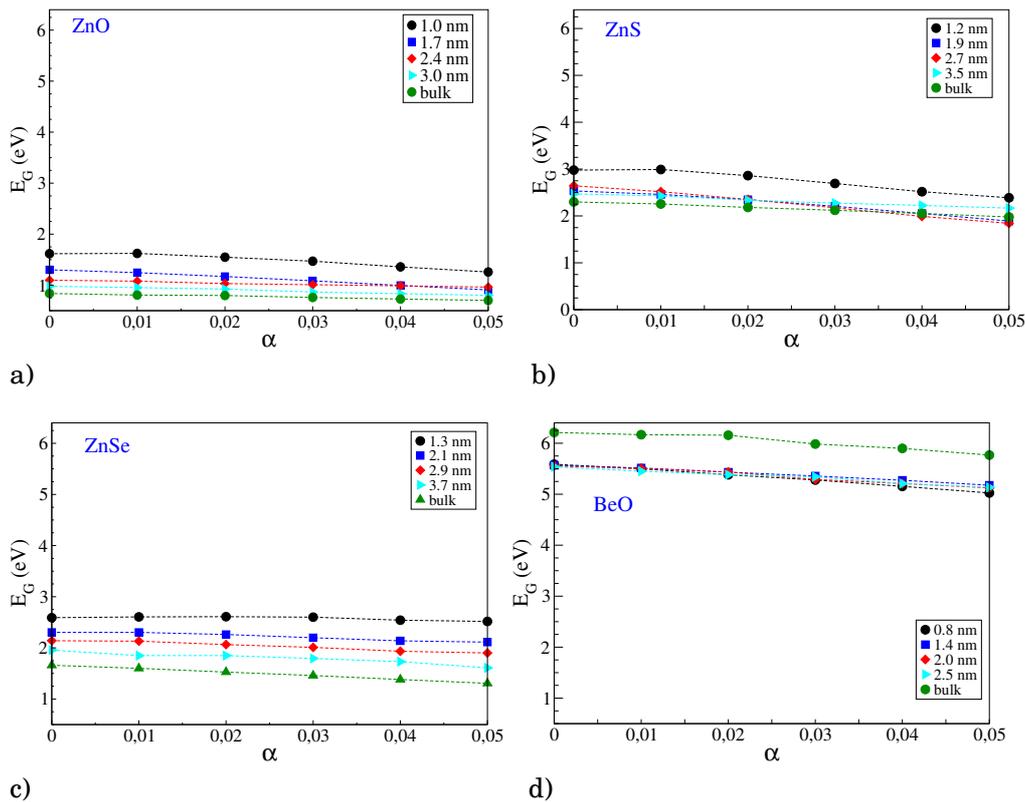


Figura E.2: Energía de la banda prohibida  $E_G$  con dependencia de la deformación unitaria  $\alpha$ . En nanohilos de  $ZnX$  ( $X = O, S, Se$ ) se reduce conforme aumenta el tamaño, y viceversa en nanohilos de  $BeO$ . La variación con la deformación es no lineal para los nanohilos más pequeños y se vuelve lineal para los nanohilos de mayor tamaño.

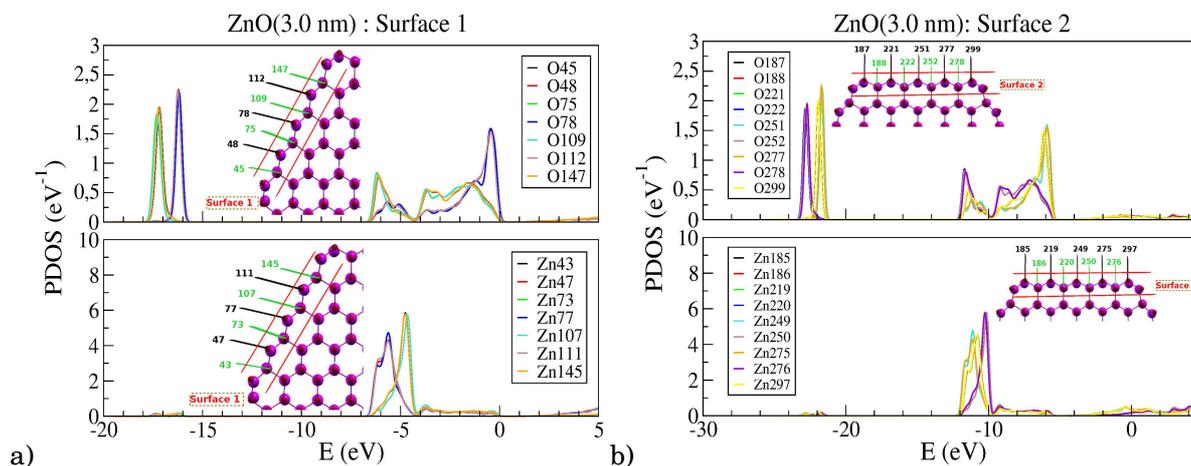


Figura E.3: Densidad de estados proyectada relativa a los átomos de la superficie en dos caras externas. La figura insertada contiene una cara externa del nanohilo, donde las esferas rojas y violetas son los átomos de  $O$  y  $Zn$ , respectivamente.

estados menos energéticos. Entre  $-18$  y  $-15$  eV aparecen dos picos cuya separación se reduce con el aumento de la tensión.

En las figuras E.4 y E.5,  $ZnS(3.5 \text{ nm})$  and  $ZnSe(3.7 \text{ nm})$  presentan aspectos similares, los átomos externos de azufre(selenio) contribuyen a la densidad de estados en la proximidad del

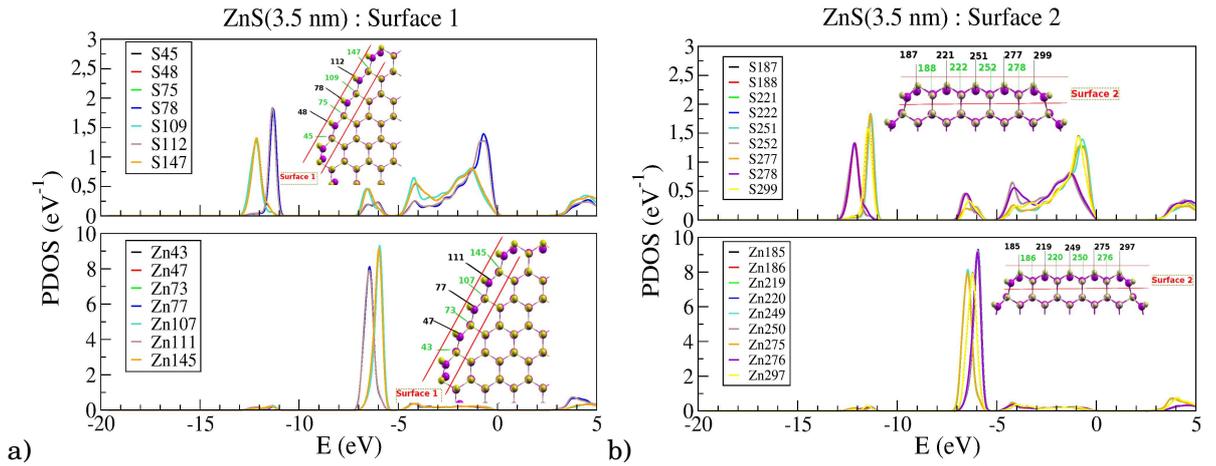


Figura E.4: Densidad de estados proyectada relativa a los átomos de la superficie en dos caras externas. La figura insertada contiene una cara externa del nanohilo, donde las esferas amarillas y violetas son los átomos de S y Zn, respectivamente.

máximo nivel de valencia, mientras que los átomos aportan estados de energía profundos.

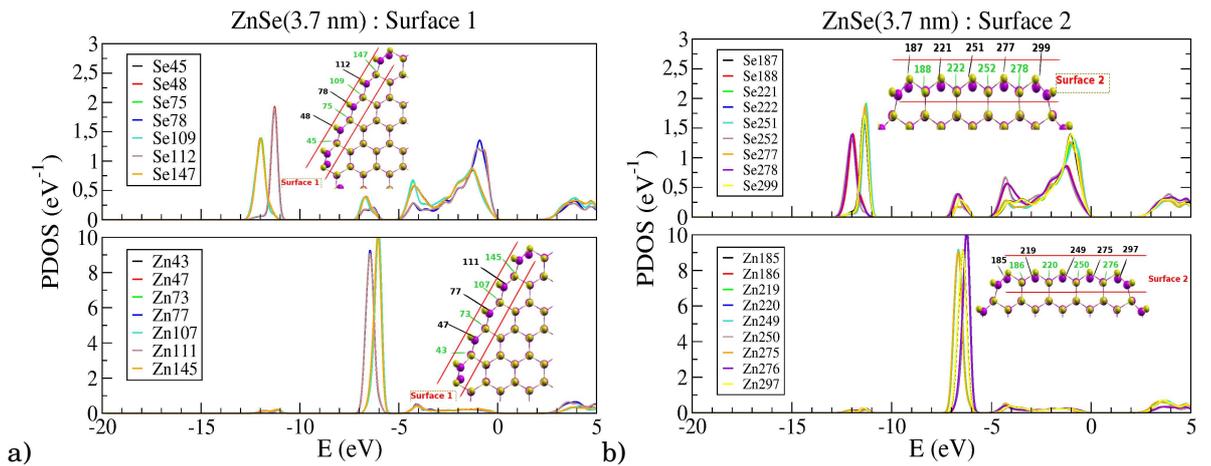


Figura E.5: Densidad de estados proyectada relativa a los átomos de la superficie en dos caras externas. La figura insertada contiene una cara externa del nanohilo, donde las esferas amarillas y violetas son los átomos de Se y Zn, respectivamente.

En todos los nanohilos se observó la reducción del ancho de las bandas con el incremento de la tensión, provocando picos mejor definidos.

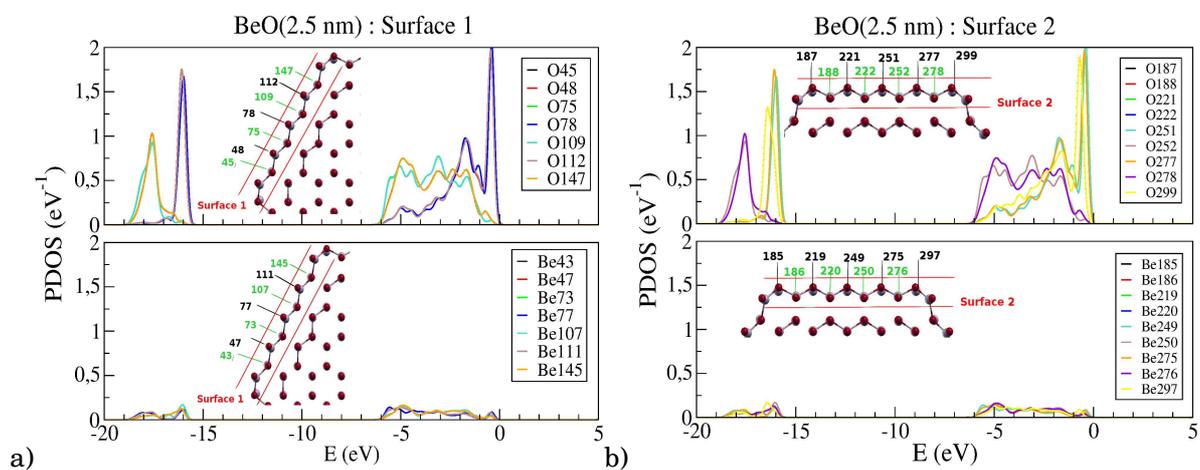


Figura E.6: Densidad de estados proyectada relativa a los átomos de la superficie en dos caras externas. La figura insertada contiene una cara externa del nanohilo, donde las esferas rojas y grises son los átomos de O y Be, respectivamente.

# Bibliografia

- [1] Oleg Grachev Erik M. Freer, Samuel Martin Xiangfeng Duan, and David P. Stumbo. High-yield self-limiting single-nanowire assembly with dielectrophoresis. *Nat Nano*, 5(7):525–530, 2010.
- [2] Ruoxue Yan, Ji-Ho Park, Yeonho Choi, Chul-Joon Heo, Seung-Man Yang, Luke P. Lee, and Peidong Yang. Nanowire-based single-cell endoscopy. *Nat Nano*, 7(3):191–196, Mar 2012.
- [3] Sheng Xu, Yong Qin, Chen Xu, Yaguang Wei, Rusen Yang, and Zhong Lin Wang. Self-powered nanowire devices. *Nat Nano*, 5(5):366–373, May 2010.
- [4] C. Klingshirn. ZnO: From basics towards applications. *Phys. Stat. Sol. b*, 244(9):3027–3073, 2007.
- [5] Uğur Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, a. Teke, M. a. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4):041301, 2005.
- [6] G Stan, C V Ciobanu, P M Parthangal, and R F Cook. Diameter-Dependent Radial and Tangential Elastic Moduli of ZnO Nanowires. *Nano Lett.*, 7(12):3691–3697, 2007.
- [7] M. Lucas, W. J. Mai, R. S. Yang, Z. L Wang, and E. Riedo. Aspect Ratio Dependence of the Elastic Properties of ZnO Nanobelts. *Nano Lett.*, 7(5):1314–1317, 2007.
- [8] J. Im, Franckevičius M. Luo, J., Gao P. Pellet, N., Zakeeruddin S. M. Thomas, M., Graetzel M. Nazeeruddin, M. K., and N Park. Nanowire perovskite solar cell. *Nano Letters*, 2015.
- [9] C A Ponce, M A Caravaca, and R A Casali. Ab Initio Studies of Structure, Electronic Properties, and Relative Stability of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles as a Function of Stoichiometry, Temperature, and Oxygen Partial Pressure. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(27):15604–15617, 2015.
- [10] C A Ponce, R A Casali, and M A Caravaca. Ab initio study of mechanical and thermo-acoustic properties of tough ceramics: applications to HfO<sub>2</sub> in its cubic and orthorhombic phase. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(4):045213, jan 2008.

- [11] M A Caravaca, J C Mi no, V J Pérez, R A Casali, and C A Ponce.  
Ab initio study of the elastic properties of single and polycrystal TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> in the cotunnite structure.  
*Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(1):015501, 2009.
- [12] R A Casali, J Lasave, M A Caravaca, S Koval, C A Ponce, and R L Migoni.  
Ab initio and shell model studies of structural, thermoelastic and vibrational properties of SnO<sub>2</sub> under pressure.  
*Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(13):135404, 2013.
- [13] José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal.  
The siesta method for ab initio order- n materials simulation.  
*Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745, 2002.
- [14] P. Hohenberg and W. Kohn.  
Inhomogeneous electron gas.  
*Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [15] W. Kohn and L. J. Sham.  
Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, 1965.
- [16] Robert G Parr.  
Density functional theory of atoms and molecules.  
In *Horizons of Quantum Chemistry*, pages 5–15. Springer, 1980.
- [17] Gyaneshwar P Srivastava.  
*The physics of phonons*.  
CRC press, 1990.
- [18] DM Ceperley and BJ Alder.  
Exchange-correlation potential and energy for density-functional calculation.  
*Phys. Rev. Lett*, 45:567–581, 1980.
- [19] John P Perdew and Alex Zunger.  
Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems.  
*Physical Review B*, 23(10):5048, 1981.
- [20] Juan Beltrán Juan Andrés.  
Química teórica y computacional.  
*Castellón de La Plana, Universidad Jaime I*.
- [21] Charles Kittel.  
*Introduction to solid state physics*.  
Wiley, 2005.
- [22] NW Ashcroft and ND Mermin.  
*Solid State Physics*.  
Harcourt College Publishers, 1979.
- [23] Car Fiolhais, Fernando Nogueira, and Miguel AL Marques.  
*A primer in density functional theory*, volume 620.  
Springer Science & Business Media, 2003.

- [24] James C Phillips and Leonard Kleinman.  
New method for calculating wave functions in crystals and molecules.  
*Physical Review*, 116(2):287, 1959.
- [25] Leonard Kleinman and DM Bylander.  
Efficacious form for model pseudopotentials.  
*Physical Review Letters*, 48(20):1425, 1982.
- [26] N. Troullier and José Luriaas Martins.  
Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations.  
*Phys. Rev. B*, 43:1993–2006, Jan 1991.
- [27] Hugh D Freedman Young, Roger A Flores Flores, et al.  
*Sears-Zemansky Física universitaria*.  
2009.
- [28] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof.  
Generalized gradient approximation made simple.  
*Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [29] Alberto García.  
*ATOM User Manual*.  
Universidad del País Vasco, Bilbao, SPAIN, 2006.
- [30] Francis Birch.  
Finite elastic strain of cubic crystals.  
*Phys. Rev.*, 71:809–824, Jun 1947.
- [31] Lev Davidovich Landau, Evgenij M Lifsic, LP Pitaevskii, and AM Kosevich.  
*Course of Theoretical Physics: Volume 7, Theory of Elasticity*.  
Pergamon Press, 1986.
- [32] John F. Nye.  
*Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*.  
Oxford University Press, 1985.
- [33] Lars Fast, J. M. Wills, Börje Johansson, and O. Eriksson.  
Elastic constants of hexagonal transition metals: Theory.  
*Physical Review B*, 51(24):17431–17438, 1995.
- [34] J. Peter Watt and Louis Peselnick.  
Clarification of the Hashin-Shtrikman bounds on the effective elastic moduli of polycrystals with hexagonal, trigonal, and tetragonal symmetries.  
*Journal of Applied Physics*, 51(3), 1980.
- [35] Robert Meister and Louis Peselnick.  
Variational method of determining effective moduli of polycrystals with tetragonal symmetry.  
*Journal of Applied Physics*, 37(11), 1966.
- [36] G. R. Stewart.  
Measurement of low-temperature specific heat.  
*Review of Scientific Instruments*, 54(1):1–11, 1983.
- [37] W. Voigt.  
*Lehrbuch der Kristallphysik*.  
Vieweg+Teubner Verlag, 1966.

- [38] Faming Gao, Julong He, Erdong Wu, Shimin Liu, Dongli Yu, Dongchun Li, Siyuan Zhang, and Yongjun Tian.  
Hardness of covalent crystals.  
*Physical Review Letters*, 91(1):1–4, 2003.
- [39] J.C. Phillips.  
Ionicity of the chemical bond in crystals.  
*Reviews of Modern Physics*, 42(3):317–356, 1970.
- [40] Antonín Šimůnek and Jiří Vackář.  
Hardness of covalent and ionic crystals: First-principle calculations.  
*Phys. Rev. Lett.*, 96:085501, Mar 2006.
- [41] Yingchun Ding, Min Chen, and Wenjuan Wu.  
Mechanical properties, hardness and electronic structures of new post-cotunnite phase (Fe<sub>2</sub>P-type) of TiO<sub>2</sub>.  
*Physica B: Condensed Matter*, 433(Supplement C):48 – 54, 2014.
- [42] Xing-qiu Chen, Li Dianzhong Niu, Haiyang, and Yiyi Li.  
Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses.  
*Intermetallics*, 19(9):1275–1281, 2011.
- [43] S.F. Pugh.  
Xcii. relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals.  
*The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367):823–843, 1954.
- [44] Duc Tam Ho, Soon-Yong Kwon, Harold S. Park, and Sung Youb Kim.  
Negative thermal expansion of ultrathin metal nanowires: A computational study.  
*Nano Letters*, 17(8):5113–5118, 2017.
- [45] Richard John Borg and George Julian Dienes.  
*The physical chemistry of solids*.  
Academic Press, 1992.
- [46] R. D. King-Smith Vanderbilt and David.  
Theory of polarization of crystalline solids.  
*Phys. Rev. B*, 47(3):1651–1654, 1993.
- [47] Emilio Artacho, Eduardo Anglada, Oswaldo Diéguez, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Richard M Martin, Pablo Ordejón, José Miguel Pruneda, Daniel Sánchez-Portal, et al.  
The siesta method; developments and applicability.  
*Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(6):064208, 2008.
- [48] Xavier Gonze, Bernard Amadon, P-M Anglade, J-M Beuken, François Bottin, Paul Boulanger, Fabien Bruneval, Damien Caliste, Razvan Caracas, Michel Côté, et al.  
Abinit: First-principles approach to material and nanosystem properties.  
*Computer Physics Communications*, 180(12):2582–2615, 2009.
- [49] Raffaele Resta.  
Polarization in kohn-sham density-functional theory.  
*The European Physical Journal B*, 91, 2018.

- [50] Raffaele Resta.  
Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach.  
*Reviews of modern physics*, 66(3):899, 1994.
- [51] J. Zak.  
Berry's phase for energy bands in solids.  
*Phys. Rev. Lett.*, 62:2747–2750, Jun 1989.
- [52] E.I. Blount.  
Formalisms of band theory.  
volume 13 of *Solid State Physics*, pages 305–373. Academic Press, 1962.
- [53] Raffaele Resta.  
Theory of the electric polarization in crystals.  
*Ferroelectrics*, 136(1):51–55, 1992.
- [54] Serge Desgreniers.  
High-density phases of zno: structural and compressive parameters.  
*Phys. Rev. B*, 58:14102–14105, Dec 1998.
- [55] H. Karzel, M. Köfferlein W. Potzel, M. Steiner U. Hiller W. Schiessl, D. W. Mitchell  
G. M. Kalvius, P. Blaha T. P. Das, K. Schwarz, and M. P. Pasternak.  
Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures.  
*Phys. Rev. B*, 53:11425–11438, May 1996.
- [56] Serge Desgreniers, Luc Beaulieu, and Ian Lepage.  
Pressure-induced structural changes in zns.  
*Phys. Rev. B*, 61:8726–8733, Apr 2000.
- [57] J. E. Jaffe and A. C. Hess.  
Hartree-fock study of phase changes in zno at high pressure.  
*Phys. Rev. B*, 48:7903–7909, Sep 1993.
- [58] John E. Jaffe, James A. Snyder, Zijing Lin, and Anthony C. Hess.  
Lda and gga calculations for high-pressure phase transitions in zno and mgo.  
*Phys. Rev. B*, 62:1660–1665, Jul 2000.
- [59] Felipe A. La Porta, Lourdes Gracia, Juan Andrés, Julio R. Sambrano, Jose A. Varela, and  
Elson Longo.  
A dft study of structural and electronic properties of zns polymorphs and its pressure-induced phase transitions.  
*Journal of the American Ceramic Society*, 97(12):4011–4018, 2014.
- [60] S. Ferahtia, S. Saib, N. Bouarissa, and S. Benyettou.  
Structural parameters, elastic properties and piezoelectric constants of wurtzite zns and  
znse under pressure.  
*Superlattices and Microstructures*, 67(0):88 – 96, 2014.
- [61] A B M Almamun Ashrafi, Akio Ueta, Adrian Avramescu, Hidekazu Kumano, Ikuo Sue-  
mune, Young-woo Ok, and Tae-yeon Seong.  
Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs(001) sub-  
strates with ZnS buffer layers.  
76(5):500, 2000.

- [62] A. Qteish and A. Muñoz.  
Stability and structural properties of zns and znse under high pressure.  
*physica status solidi (b)*, 223(2):417–422, 2001.
- [63] S. Ves, U. Schwarz, N. E. Christensen, K. Syassen, and M. Cardona.  
Cubic zns under pressure: Optical-absorption edge, phase transition, and calculated equation of state.  
*Phys. Rev. B*, 42:9113–9118, Nov 1990.
- [64] R.A. Casali and N.E. Christensen.  
Elastic constants and deformation potentials of zns and znse under pressure.  
*Solid State Communications*, 08(10):793 – 798, 1998.
- [65] Adisak Boonchun and Walter R. L. Lambrecht.  
First-principles study of the elasticity, piezoelectricity, and vibrational modes in  $LiGaO_2$  compared with zno and gan.  
*Phys. Rev. B*, 81:235214, Jun 2010.
- [66] Waheed A. Adeagbo, Stefan Thomas, Sanjeev K. Nayak, Arthur Ernst, and Wolfram Hergert.  
First-principles study of uniaxial strained and bent zno wires.  
*Phys. Rev. B*, 89:195135, May 2014.
- [67] G Carlotti, D Fioretto, G Socino, and E Verona.  
Brillouin scattering determination of the whole set of elastic constants of a single transparent film of hexagonal symmetry.  
*Journal of Physics: Condensed Matter*, 7(48):9147, 1995.
- [68] I.B. Kobiakov.  
Elastic, piezoelectric and dielectric properties of zno and cds single crystals in a wide range of temperatures.  
*Solid State Communications*, 35(3):305 – 310, 1980.
- [69] M. Catti, Y. Noel, and R. Dovesi.  
Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende zno and zns by first-principles calculations.  
*Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(11):2183 – 2190, 2003.
- [70] Carl F. Cline, Harold L. Dunegan, and Glenn W. Henderson.  
Elastic constants of hexagonal beo, zns, and cdse.  
*Journal of Applied Physics*, 38(4), 1967.
- [71] Naoya Uchida and Shoichi Saito.  
Elastic and photoelastic constants of  $\alpha$ -ZnS.  
*Journal of Applied Physics*, 43(3), 1972.
- [72] Don Berlincourt, Hans Jaffe, and L. R. Shiozawa.  
Electroelastic properties of the sulfides, selenides, and tellurides of zinc and cadmium.  
*Phys. Rev.*, 129:1009–1017, Feb 1963.
- [73] Suryanarayana S. Bhagavantam.  
Elastic constants of piezo-electric crystals.  
*Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A*, 20(5):304–309, 1945.
- [74] Swati Khatta, Veerpal Kaur, S. K Tripathi, and Satya Prakash.  
The first principles study of elastic and thermodynamic properties of znse.  
*AIP Conference Proceedings*, 1953(1):130016, 2018.

- [75] B. H. Lee.  
Elastic constants of znse and znse between 77° - 300° k.  
*Journal of Applied Physics*, 41(7), 1970.
- [76] Louis Peter Martin, David Dadon, and Moshe Rosen.  
Evaluation of ultrasonically determined elasticity-porosity relations in zinc oxide.  
*Journal of the American Ceramic Society*, 79(5):1281–1289, 1996.
- [77] Naohiro Soga and Orson L. Anderson.  
Anomalous behavior of the shear, sound velocity under pressure for polycrystalline  
zno.  
*Journal of Applied Physics*, 38(7), 1967.
- [78] David Singh and Y. P. Varshni.  
Debye temperatures for hexagonal crystals.  
*Phys. Rev. B*, 24:4340–4347, Oct 1981.
- [79] Te-hua Fang, Win-jin Chang, and Chao-ming Lin.  
Nanoindentation characterization of ZnO thin films.  
*Materials Science and Engineering A*, 452:715–720, 2007.
- [80] D.A. Lucca, R. Ghisleni M.J. Klopstein, and G. Cantwell.  
Investigation of polished single crystal zno by nanoindentation.  
*CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 51(1):483 – 486, 2002.
- [81] Lucca D. A. Klopstein, M. J. and G. Cantwell.  
Effects of illumination on the response of (0001)zno to nanoindentation.  
*physica status solidi (a)*, 196(1):R1–R3, 2003.
- [82] Sadao Adachi.  
*Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*.  
2005.
- [83] C. Levade S. Koubaïti, J.J. Couderc and G. Vanderschaeve.  
Protoplastic effect and vickers microhardness in zns sphalerite.  
*Scripta Materialia*, 34(6):869 – 875, 1996.
- [84] Ichiro Yonenaga.  
Mechanical stability of power device materials high temperature hardness of sic, aln and  
gan.  
*Chemistry for Sustainable Development*, 9:19–21, 2001.
- [85] Xufei Wu, Vikas Varshney Jonghoon Lee, Ajit K. Roy Jennifer L. Wohlwend, and Tengfei  
Luo.  
Thermal Conductivity of Wurtzite Zinc-Oxide from First-Principles Lattice Dynamics -  
a Comparative Study with Gallium Nitride.  
*Scientific Reports volume*, 6(22504), 2016.
- [86] A. J. Majumdar and Rustum Roy.  
P-T dependence of the sphalerite - wurtzite inversion in ZnS.  
*The American Mineralogist*, 50(8):1121–1125, 1965.
- [87] R. R. Reeber and G. W. Powell.  
Thermal Expansion of ZnS from 2° to 317°K.  
*Journal of Applied Physics*, 38(4):1531–1534, 1967.

- [88] T F Smith and G K White.  
The low-temperature thermal expansion and Gruneisen parameters of some tetrahedrally bonded solids.  
*Journal of Physics C: Solid State Physics*, 8(24):4258, 1975.
- [89] I. Hamdi, M. Aouissi, A. Qteish, and N. Meskini.  
Pressure dependence of vibrational, thermal, and elastic properties of ZnSe: An ab initio study.  
*Phys. Rev. B*, 73:174114, May 2006.
- [90] D. Taylor.  
Negative Thermal Expansion Materials.  
*Br. Ceram. Trans.*, 83:5, 1984.
- [91] Ibach H.  
Thermal Expansion of Silicon and Zinc Oxide (II).  
*physica status solidi (b)*, 33(1):257–265, 1969.
- [92] S. Q. Wang.  
First-principles study of the anisotropic thermal expansion of wurtzite ZnS.  
*Applied Physics Letters*, 88(6):061902, 2006.
- [93] Ching H. Su, Shari Feth, and S. L. Lehoczky.  
Thermal expansion coefficient of znse crystal between 17 and 1080 °c by interferometry.  
*Materials Letters*, 63(17):1475–1477, 2009.
- [94] Xuewen Fu, Zhi Min Liao, Ren Liu, Fang Lin, Jun Xu, Rui Zhu, Wei Zhong, Yingkai Liu, Wanlin Guo, and Dapeng Yu.  
Strain loading mode dependent bandgap deformation potential in zno micro/nanowires.  
*ACS Nano*, 9(12):11960–11967, 2015.
- [95] Matt Law, Lori E Greene, Aleksandra Radenovic, Tevye Kuykendall, Jan Liphardt, and Peidong Yang.  
ZnO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO – TiO<sub>2</sub> core-shell nanowire dye-sensitized solar cells.  
*J. Phys. Chem. B*, 110(45):22652–22663, 2006.
- [96] Zi-yue Zhang.  
Strain engineering for ZnO nanowires: First-principle calculations.  
*Physics Letters A*, 378(16-17):1174–1179, 2014.
- [97] J Hu, X W Liu, and B C Pan.  
A study of the size-dependent elastic properties of ZnO nanowires and nanotubes.  
*Nanotechnology*, 19(28):285710, 2008.
- [98] Wen-Jay Lee, Jee-Gong Chang, Shin-Pon Ju, Meng-Hsiung Weng, and Chia-Hung Lee.  
Structure-dependent mechanical properties of ultrathin zinc oxide nanowires.  
*Nanoscale Research Letters*, 6(1):352, 2011.
- [99] Esteban Broitman, Muhammad Yousuf Soomro, Jun Lu, Magnus Willander, and Lars Hultman.  
Nanoscale piezoelectric response of ZnO nanowires measured using a nanoindentation technique.  
*Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 15(26):11113–8, 2013.
- [100] Hao Wei, Yanjie Su, Shangzhi Chen, Ying Liu, Yang Lin, and Yafei Zhang.  
One-pot synthesis of ultranarrow single crystal ZnSe nanowires.  
*Materials Letters*, 67(1):269–272, 2012.

- [101] Yunchao Li, Dong and Xing, Guanjie and Tang, Shilin and Li, Xiaohong and Fan, Louzhen and Li.  
Ultrathin ZnSe nanowires: one-pot synthesis via a heat-triggered precursor slow releasing route, controllable Mn doping and application in UV and near-visible light detection.  
*Nanoscale*, 9(39):15044–15055, 2017.
- [102] Samar Tarish, Ahmed Al-Haddad, Rui Xu, Dawei Cao, Zhijie Wang, Shengchun Qu, Ghulam Nabi, and Yong Lei.  
The shift of the optical absorption band edge of ZnO/ZnS core/shell nanotube arrays beyond quantum effects.  
*J. Mater. Chem. C*, 4(7):1369–1374, 2016.
- [103] Xianfu Wang, Hongtao Huang, Bo Liang, Zhe Liu, Di Chen, and Guozhen Shen.  
ZnS Nanostructures: Synthesis, Properties, and Applications.  
*Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 38(March 2013):57–90, 2013.
- [104] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack.  
Special points for brillonin-zone integrations.  
*Physical Review B*, 13(12):5188–5192, 1976.
- [105] Sumio Iijima and Toshinari Ichihashi.  
Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter.  
*Nature*, 363:603–605, 1993.
- [106] D. S Bethune, de Vries M. S. Kiang, C. H., Savoy R. Gorman, G., and Beyers R. Vazquez, J.  
Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls.  
*Nature*, 363:605–607, 1993.
- [107] Yong Zhu.  
Mechanics of Crystalline Nanowires: An Experimental Perspective.  
*Applied Mechanics Reviews*, 69(January):1–24, 2017.
- [108] Lucy A Valdez, María A Caravaca, and Ricardo A Casali.  
Ab-initio study of elastic anisotropy, hardness and volumetric thermal expansion coefficient of zno, zns, znse in wurtzite and zinblende phases.  
*Journal of Physics and Chemistry of Solids*, page 17, 2019.
- [109] Francesca Baletto and Riccardo Ferrando.  
Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects.  
*Rev. Mod. Phys.*, 77:371–423, May 2005.
- [110] Guan-Hung Shen, Andrew Ronaldi Tandio, and Franklin Chau-Nan Hong.  
Hydrothermally synthesized ultrathin zinc oxide nanowires based field-effect transistors.  
*Thin Solid Films*, 618:100–106, 2016.  
TACT 2015 International Thin Films Conference.
- [111] Po-Hsun Shih and Sheng Yun Wu.  
Growth mechanism studies of zno nanowires: Experimental observations and short-circuit diffusion analysis.  
*Nanomaterials(Basel)*, 7(7):188, Jul 2017.

- [112] Alexander Shkurmanov, Chris Sturm, Helena Franke, Jörg Lenzner, and Marius Grundmann.  
Low-temperature pld-growth of ultrathin zno nanowires by using  $\text{zn}_x\text{al}_{1-x}\text{o}$  and  $\text{zn}_x\text{ga}_{1-x}\text{o}$  seed layers.  
*Nanoscale Research Letters*, 12, 12 2017.
- [113] Zengxing Zhang, Huajun Yuan, Dongfang Liu, Lifeng Liu, Jun Shen, Yanjuan Xiang, Wenjun Ma, Weiya Zhou, and Sishen Xie.  
Growth of ultrafine zns nanowires.  
*Nanotechnology*, 18:145607, 2007.
- [114] Mohammad Reza Khanlary, Shima alijarahi, and Ali Reyhani.  
Growth temperature dependence of vls-grown ultra-long zns nanowires prepared by cvd method.  
*Journal of Theoretical and Applied Physics*, 12(2):121–126, Jun 2018.
- [115] Hao Wei, Yanjie Su, Shangzhi Chen, Ying Liu, Yang Lin, and Yafei Zhang.  
One-pot synthesis of ultranarrow single crystal ZnSe nanowires.  
*Materials Letters*, 67(1):269–272, 2012.
- [116] Xiaosheng Fang, Limin Wu, and Linfeng Hu.  
ZnS nanostructure arrays: A developing material star.  
*Advanced Materials*, 23(5):585–598, 2011.
- [117] Ravi Agrawal, Jeffrey T Paci, and Horacio D Espinosa.  
Large-scale density functional theory investigation of failure modes in zno nanowires.  
*Nano letters*, 10(9):3432–8, Sep 2010.
- [118] Andrei V Bandura, Robert A Evarestov, Sergey I Lukyanov, Sergei Piskunov, and Yuri F Zhukovskii.  
Simulation of young's moduli for hexagonal zno  $[0, \hat{0}, \hat{1}]$ -oriented nanowires: first principles and molecular mechanical calculations.  
*Materials Research Express*, 4(8):085014, 2017.
- [119] Jianying He, Jianyang Wu, Shijo Nagao, Lijie Qiao, and Zhiliang Zhang.  
Size-dependent phase transformation and fracture of zno nanowires.  
*Procedia IUTAM*, 21:86 – 93, 2017.  
2016 IUTAM Symposium on Nanoscale Physical Mechanics.
- [120] C. Q. Chen, Y. Shi, Y. S. Zhang, J. Zhu, and Y. J. Yan.  
Size dependence of young's modulus in zno nanowires.  
*Phys. Rev. Lett.*, 96:075505, Feb 2006.
- [121] a Asthana, K Momeni, a Prasad, Y K Yap, and R S Yassar.  
In situ observation of size-scale effects on the mechanical properties of ZnO nanowires.  
*Nanotechnology*, 22(26):265712, jul 2011.
- [122] Xiaoguang Wang, Kai Chen, Yongqiang Zhang, Jingchun Wan, Oden L. Warren, Jason Oh, Ju Li, Evan Ma, and Zhiwei Shan.  
Growth conditions control the elastic and electrical properties of zno nanowires.  
*Nano Letters*, 15(12):7886–7892, 2015.
- [123] Junghwan Moon, Maenghyo Cho, and Min Zhou.  
Size- and structure-dependence of thermal and mechanical behaviors of single-crystalline and polytypic superlattice zns nanowires.  
*Journal of Applied Physics*, 117(21):214307, 2015.

- [124] Xiaodong Li, Qihua Xiong Xinnan Wang, and Peter C. Eklund.  
Mechanical properties of zns nanobelts.  
*Nano Letters*, 5:1982–1986, 2005.
- [125] Mo-Rigen He, Rong Yu, and Jing Zhu.  
Reversible wurtzite-tetragonal reconstruction in zno( $10\bar{1}0$ ) surfaces.  
*Angewandte Chemie International Edition*, 51(31):7744–7747, 2012.
- [126] Knut W. Urban.  
Studying atomic structures by aberration-corrected transmission electron microscopy.  
*Science*, 321(5888):506–510, 2008.
- [127] Baima J., Rérat M Erba A., R. Orlando,†, and Dovesi R.  
Beryllium oxide nanotubes and their connection to the flat monolayer.  
*J. Phys. Chem. C*, 117(24):12864–2872, 2013.
- [128] H. J. Xiang, Jinlong Yang, J. G. Hou, and Qingshi Zhu.  
Piezoelectricity in zno nanowires: A first-principles study.  
*Applied Physics Letters*, 89(22), 2006.
- [129] Xuejuan Zhang, Mingwen Zhao, Shishen Yan, Tao He, Weifeng Li, Xiaohang Lin, Zexiao Xi, Zhenhai Wang, Xiangdong Liu, and Yueyuan Xia.  
First-principles study of zns nanostructures: nanotubes, nanowires and nanosheets.  
*Nanotechnology*, 19(30):305708, 2008.
- [130] Hongxia Chen, Daning Shi, Jingshan Qi, and Baolin Wang.  
Electronic and mechanical properties of ZnS nanowires with different surface adsorptions.  
*Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 42(1):32–37, 2009.
- [131] V. E. Degtyarev and N. V. Demarina S. V. Khazanova.  
Features of electron gas in inas nanowires imposed by interplay between nanowire geometry, doping and surface states.  
*Scientific Reports*, 7(3411):2045–2322, 2017.
- [132] C A Ponce, M A Caravaca, and R A Casali.  
Ab Initio Studies of Structure, Electronic Properties, and Relative Stability of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles as a Function of Stoichiometry, Temperature, and Oxygen Partial Pressure.  
*Journal of Physical Chemistry C*, 119(27):15604–15617, 2015.
- [133] Ching Yern Chee, Kalyani Nadarajah, Mohammad Khalid Siddiqui, and Yhoong Wong.  
Optical and structural characterization of solution processed zinc oxide nanorods via hydrothermal method.  
*Ceramics International*, 40(7, Part A):9997 – 10004, 2014.
- [134] Gaëlle Amiri, Ahmed Souissi, Nadia Hanèche, Christèle Vilar, Alain Lusson, Vincent Sallet, and Pierre Galtier.  
Synthesis and characterization of core-shell ZnO/ZnSe nanowires grown by MOCVD.  
*Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 250(i):2132–2136, 2013.
- [135] Yong Zhang, Zhiming Wu, Jinjian Zheng, Xiangnan Lin, Huahan Zhan, Shuping Li, Junyong Kang, Joel Bleuse, and Henri Mariette.  
ZnO/ZnSe type II core-shell nanowire array solar cell.  
*Solar Energy Materials and Solar Cells*, 102:15–18, jul 2012.

- [136] Amin Torabi and Viktor N. Staroverov.  
Band Gap Reduction in ZnO and ZnS by Creating Layered ZnO/ZnS Heterostructures.  
*The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(11):2075–2080, 2015.
- [137] Guangxia Cao, Hanjia Yang, Kunquan Hong, Wenjia Hu, and Mingxiang Xu.  
Synthesis of long ZnO/ZnS CORE-shell nanowires and their optical properties.  
*Materials Letters*, 161:278281, 2015.
- [138] Satish C. Rai, Kai Wang, Yong Ding, Jason K. Marmon, Manish Bhatt, Yong Zhang, Weilie Zhou, and Zhong Lin Wang.  
Piezo-phototronic effect enhanced uv/visible photodetector based on fully wide band gap type-ii zno/zns core/shell nanowire array.  
*ACS Nano*, 9(6):6419–6427, 2015.  
PMID: 26039323.
- [139] Taher Ghrib, Muneera Abdullah Al-Messiere, and Amal Lafi Al-Otaibi.  
Synthesis and Characterization of ZnO/ZnS Core/Shell Nanowires.  
*Journal of Nanomaterials*, 2014:1–8, 2014.
- [140] Sehee Jeong, Minhyeok Choe, Jang Won Kang, Min Woo Kim, Wan Gil Jung, Young Chul Leem, Jaeyi Chun, Bong Joong Kim, and Seong Ju Park.  
High-performance photoconductivity and electrical transport of ZnO/ZnS core/shell nanowires for multifunctional nanodevice applications.  
*ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(9):6170–6176, 2014.
- [141] K Wang, J J Chen, Z M Zeng, J Tarr, W L Zhou, Y Zhang, Y F Yan, C S Jiang, and J Pern.  
Synthesis and photovoltaic effect of vertically aligned ZnO/ZnS core/shell nanowire arrays.  
123105(2010):15–18, 2013.
- [142] Joshua Schrier, Denis O Demchenko, Lin-wang Wang, and a Paul Alivisatos.  
Optical Properties of ZnO / ZnS and ZnO / ZnTe Heterostructures for Photovoltaic Applications.  
*Nano Letters*, 7(8):2377–82, 2007.
- [143] Minjie Zhou, Zao Yi, Kai Li, Jicheng Zhang, and Weidong Wu.  
Synthesis and characterization of aligned ZnO/BeO core/shell nanocable arrays on glass substrate.  
*Nanoscale Research Letters*, 6(506):1–6, 2011.
- [144] Tobias Voss, Iryna Kudyk, Lars Wischmeier, and Jürgen Gutowski.  
Nonlinear optics with zno nanowires.  
*physica status solidi (b)*, 246(2):311–314, 2009.
- [145] Richard Cisek, Nehad Hirmiz, Ankur Saxena, Alexander Shik, Harry E. Ruda, and Virginijus Barzda.  
Nonlinear optical properties of znse nanowires investigated with shg polarization microscopy.  
In *Nonlinear Optics*, page NThB5. Optical Society of America, 2011.
- [146] Qiang Fu, Zi Yue Zhang, Liangzhi Kou, Peicai Wu, Xiaobing Han, Xinli Zhu, Jingyun Gao, Jun Xu, Qing Zhao, Wanlin Guo, and Dapeng Yu.  
Linear strain-gradient effect on the energy bandgap in bent cds nanowires.  
*Nano Research*, 4:308–314, 03 2010.

- [147] Kevin Guilloy, Nicolas Pauc, Alban Gassenq, Yann-Michel Niquet, Jose-Maria Escalante, Ivan Duchemin, Samuel Tardif, Guilherme Osvaldo Dias, Denis Rouchon, Julie Widiez, Jean-Michel Hartmann, Richard Geiger, Thomas Zabel, Hans Sigg, Jerome Faist, Alexei Chelnokov, Vincent Reboud, and Vincent Calvo.  
Germanium under high tensile stress: Nonlinear dependence of direct band gap vs strain.  
*ACS Photonics*, 3(10):1907–1911, 2016.
- [148] B. H. Bairamov, A. Heinrich, G. Irmer, V. V. Toporov, and E. Ziegler.  
Raman study of the phonon halfwidths and the phonon-Åplason coupling in ZnO.  
*physica status solidi (b)*, 119(1):227–234, 1983.
- [149] E F Venger, A V Melnichuk, L Yu. Melnichuk, and Yu. A Pasechnik.  
Anisotropy of the ZnO single crystal reflectivity in the region of residual rays.  
*physica status solidi (b)*, 188(2):823–831, 1995.
- [150] F. J. ManjoÃn, B. MariÃ, J. Serrano, and a. H. Romero.  
Silent Raman modes in zinc oxide and related nitrides.  
*Journal of Applied Physics*, 97(5):053516, 2005.
- [151] S.-H. Jang and S. F. Chichibu.  
Structural, elastic, and polarization parameters and band structures of wurtzite ZnO and MgO.  
*Journal of Applied Physics*, 112(7):073503, 2012.
- [152] Claus F. Klingshirn, Axel Hoffmann Andreas Waag, and Jean Geurts.  
*From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, volume 120.  
2010.
- [153] J. Serrano, A. H. Romero, F. J. Manj3n, R. Lauck, M. Cardona, and A. Rubio.  
Pressure dependence of the lattice dynamics of ZnO: An *ab initio* approach.  
*Phys. Rev. B*, 69:094306, Mar 2004.
- [154] Fred3ric Decremps, Julio Pellicer-Porres, A. Marco Saitta, Jean-Claude Chervin, and Alain Polian.  
High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO.  
*Phys. Rev. B*, 65:092101, Feb 2002.
- [155] O. Brafman and S. S. Mitra.  
Raman Effect in Wurtzite- and Zinc-Blende-Type ZnS Single Crystals.  
*Phys. Rev.*, 171:931–934, Jul 1968.
- [156] C. A. Arguello, D. L. Rousseau, and S. P. S. Porto.  
First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals.  
*Phys. Rev.*, 181:1351–1363, May 1969.
- [157] A. P. Jephcoat, R. J. Hemley, H. K. Mao, R. E. Cohen, and M. J. Mehl.  
Raman spectroscopy and theoretical modeling of beo at high pressure.  
*Phys. Rev. B*, 37:4727–4734, Mar 1988.
- [158] H. Bilz and W. E. Kress.  
In M. Cardona P. Fulde H.-J. Queisser, editor, *Phonon Dispersion Relations in Insulators*, volume 10. Springer Series in Solid-State Sciences, 1980.
- [159] N. Vagelatos, D. Wehe, and J. S. King.  
Phonon dispersion and phonon densities of states for ZnS and ZnTe.  
*The Journal of Chemical Physics*, 60(9):3613–3618, 1974.

- [160] B. Hennion, F. Moussa, G. Pepy, and K. Kunc.  
Normal modes of vibrations in znse.  
*Physics Letters A*, 36(5):376 – 378, 1971.