



# BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

---

---

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA  
Colegio de Ingeniería en Materiales

*Cálculo de las propiedades electrónicas del Pd/ZnO  
(0001) por primeros principios*

Febrero de 2023

Tesis presentada para obtener el grado de  
*Licenciatura en Ingeniería en Materiales*

Presenta

**CARLOS EMILIO ROCHA DÍAZ**

Director de tesis: **Dr. JOSÉ HUMBERTO CAMACHO GARCÍA**  
Facultad de Ingeniería Química  
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Co-directora de tesis: **Dra. MARÍA DE LOURDES RUÍZ PERALTA**  
Facultad de Ingeniería Química  
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla



## *Dedicatoria*

*A mi madre*

*Gracias por todo tu cariño y por todo tu sacrificio, fuiste la única que me apoyo hasta el final y fuiste valiente hasta el último de tus días. Sé que desde donde quiera que te encuentres estarás orgullosa de lo que logramos, porque sí este triunfo es de los dos.*

*¡LO LOGRAMOS MAMI!!*

## Agradecimientos

Al doctor José Humberto Camacho García y a la doctora María de Lourdes Ruiz peralta por la paciencia, el apoyo y toda la motivación que me brindaron en la elaboración de esta tesis.

Al doctor Juan Carlos Moreno Hernández por su valioso tiempo y por haberme guiado durante todo este proyecto.

Al doctor Ernesto Chigo Anota y al doctor Martín Salazar Villanueva por aceptar ser miembros del sínodo y por las observaciones que hicieron en pro de la elaboración de este trabajo.

Al instituto de física Luis Rivera Terrazas por permitirme el acceso a su sistema para la realización de todos los cálculos.

A mi familia simplemente por todo su apoyo en todo sentido, sin ustedes esto no hubiera sido posible.

A mis amigos de Puebla por ser la mejor forma de pasar el tiempo en la uni, por ser la mejor forma de gastar mi dinero, por acompañarme en las buenas y malas, por ser una gran familia, porque sin ustedes, esta etapa hubiera estado más que vacía y por todas las grandes experiencias que tuvimos juntos. Los quiero mucho.

A mis amigos de Huamantla por ser simplemente personas increíbles y de lo más admirables, por ser parte de mi familia y por sus grandes y sabios consejos. Ustedes fueron una gran influencia y motivación para seguir adelante, gracias.

A mi novia por ser una gran compañera, por ser un apoyo emocional inmenso y porque a pesar de nuestros obstáculos ha demostrado ser una mujer maravillosa y llena de amor en todo sentido. Gracias por eso mi amor, esto también va por ti.

## INDICE DE CONTENIDO

RESUMEN .....	8
INTRODUCCIÓN .....	9
CAPÍTULO I ANTECEDENTES.....	11
1.1 SEMICONDUCTORES .....	122
1.2 SEMICONDUCTORES INTRÍNSECOS Y EXTRÍNSECOS .....	133
1.3 ÓXIDO DE ZINC.....	144
1.4 MÉTODOS DE SÍNTESIS.....	177
1.5 PALADIO .....	188
1.6 PALADIO-ÓXIDO DE ZINC .....	199
1.7 OBJETIVOS.....	20
1.7.1 OBJETIVO GENERAL.....	20
1.7.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
CAPÍTULO II METODOLOGÍA.....	21
2.1 ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER .....	222
2.2 APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER.....	244
2.3 TEOREMA DE BLOCH.....	255
2.4 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD.....	266
2.5 TEOREMAS DE HOHENBERG Y KOHN .....	277
2.5.1 PRIMER TEOREMA DE HOHENBERG Y KOHN.....	277
2.5.2 SEGUNDO TEOREMA DE HOHENBERG Y KOHN.....	299
2.6 MÉTODO DE KOHN Y SHAM .....	30
2.7 ECUACIONES DE KOHN Y SHAM .....	322
2.8 CAMPO AUTOCONSISTENTE.....	322
2.9 FUNCIONALES .....	344
2.9.1 APROXIMACIÓN LOCAL DE LA DENSIDAD.....	344
2.9.2 APROXIMACIÓN DEL GRADIENTE GENERALIZADO .....	355
2.10 CONJUNTO BASE DE ONDAS PLANAS .....	366
2.11 PSEUDOPOTENCIALES.....	377
2.11.1 PSEUDOPOTENCIALES QUE CONSERVAN LA NORMA .....	399
2.11.2 PSEUDOPOTENCIALES ULTRASUAVES. ....	40
2.12 PUNTOS $k$ .....	40

2.13 MÉTODO DE LA SUPERCELDA.....	41
2.14 ADSORCIÓN.....	422
2.14.1 FISISORCIÓN.....	433
2.14.2 QUIMISORCIÓN.....	433
CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	444
3.1 PROPIEDADES ESTRUCTURALES DEL ZnO EN BULTO.....	466
3.2 PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LA SUPERFICIE (0001) DEL ZnO.....	477
3.3 ADSORCIÓN DE UN ÁTOMO DE PALADIO.....	499
3.4 ADSORCIÓN DE UNA MONOCAPA DE PALADIO.....	50
3.5 ESTABILIDAD DE LA ESTRUCTURA DE Pd/ZnO.....	533
3.6 DENSIDAD DE ESTADOS DE LA SUPERFICIE LIMPIA.....	555
3.7 DENSIDAD DE ESTADOS DE LA SUPERFICIE Pd-ZnO.....	58
3.8 CONCLUSIONES.....	61
BIBLIOGRAFÍA.....	622

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Estructura de bandas de un aislante, un semiconductor y un metal.....	13
Figura 2 Estructura cristalina del ZnO en fase wurtzita a) Celda unitaria b) Vista superior c) Red cristalina. Imagen tomada de la referencia [18].....	15
Figura 3 Superficies polares del ZnO a) Zn-polar (0001) b) O-polar (0001). Imagen tomada de la referencia [18].....	15
Figura 4 Diagrama que representa el ciclo de auto consistencia para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham para la optimización estructural de un sistema con geometría fija Imagen tomada de la referencia [41].....	33
Figura 5 Imagen representativa del comportamiento del pseudopotencial y la pseudo función de onda comparada con el potencial y la función de onda reales. $r_c$ es el radio de corte.....	38
Figura 6 Grafica de la optimización del volumen de celda unitaria para el ZnO en bulto. .	46
Figura 7 Estructura cristalina del ZnO en fase wurtzita.....	47
Figura 8 Superficie optimizada del ZnO en la dirección (0001) a) vista lateral b) vista superior.....	48
Figura 9 Imagen que muestra la posición de los sitios de alta simetría en donde se llevó a cabo la adsorción de paladio a) T4, b) H3, c) Bridge, d) Top.....	49

Figura 10 Imagen que muestra la adsorción de una monocapa de paladio en el sitio T4 sobre la superficie limpia a) Vista lateral b) Vista superior.....	51
Figura 11 Gráfica de las trayectorias de difusión en eV para un átomo de Pd sobre la superficie limpia. ....	52
Figura 12 Gráfica que muestra las energías de formación de la superficie con paladio adsorbido en los distintos sitios de alta simetría. ....	55
Figura 13 Gráfica de densidad de estados parcial de la superficie limpia. ....	56
Figura 14 Acercamiento de la región por encima del nivel de Fermi de 0 a 2.5 eV de la superficie limpia. ....	57
Figura 15 Gráfica de densidad de estados parcial de la superficie con una monocapa de paladio en el sitio T4. ....	58
Figura 16 Acercamiento de la región por encima del nivel de Fermi de 0 a 2.5 eV de la superficie Pd-ZnO. ....	59

#### ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Tabla de parámetros de red, relación c/a y band gap del ZnO calculados mediante métodos teóricos y experimentales. ....	16
Tabla 2 Tabla de parámetros estructurales del ZnO en bulto .....	47
Tabla 3 Tabla de energías relativas de las geometrías con Pd adsorbido. La energía de referencia corresponde al sitio más estable cuando el átomo de Pd está sobre la superficie. ....	50

## RESUMEN

El Óxido de Zinc (ZnO) es un material que, en años recientes ha generado gran interés en el desarrollo de materiales para aplicaciones fotocatalíticas debido en principio a propiedades tales como su no toxicidad para el ser humano y el medio ambiente y su capacidad de absorber energía en la región ultravioleta-visible, además de ser compatible con una gran variedad de elementos, barato y de fácil obtención.

En el presente trabajo se realizó un estudio de primeros principios a partir de la teoría del funcional de la densidad (DFT) con el código *PWscf* de la paquetería *quantum espresso* para estudiar el fenómeno de adsorción de paladio (Pd) sobre la superficie (0001) de óxido de zinc (ZnO) con periodicidad 2X2 en cuatro distintos sitios de alta simetría.

Se estudió la cobertura de Pd de  $\frac{1}{4}$  de monocapa y 1 monocapa. En principio se buscó que las facetas del ZnO con el metal incorporado fueran energéticamente favorables para minimizar la energía de formación y obtener la heteroestructura más estable de cada geometría. Los resultados indican que para  $\frac{1}{4}$  de monocapa, el sitio H3 exhibe la energía de formación más baja, sin embargo, esto cambia para el caso de 1 monocapa en donde el sitio T4 resulta ser el más favorable. Esta última geometría fue la considerada para realizar el análisis de la estructura electrónica.

Las propiedades electrónicas se analizaron mediante el cálculo de la densidad de estados total y parcial de la superficie, cuyos resultados confirman que la presencia del metal aumenta los estados electrónicos por encima del nivel de Fermi, lo que sugiere un comportamiento semiconductor, que permitiría la aplicación del material en procesos de oxidación avanzada.

## INTRODUCCIÓN

A lo largo de los años, el uso y descubrimiento de nuevos materiales ha dado lugar a la fabricación de un sinnúmero de artefactos y dispositivos utilizados en la vida cotidiana cuyo desempeño está en función de las características físicas, químicas, mecánicas y eléctricas de los materiales con los que están hechos. Una de las propiedades más importantes en un material es la estructura electrónica ya que muchos parámetros inherentes a ella están asociados a fenómenos ópticos, estructurales, magnéticos, electrónicos, etc. debido a la dinámica y los cambios en la energía de los átomos y moléculas que conforman el sólido. De la mano de la computación y basándose en teorías de la mecánica cuántica y la mecánica estadística, se ha logrado un notable avance en el desarrollo de algoritmos utilizados en el cálculo de las propiedades electrónicas de los átomos basados en el funcional de la densidad, a estos cálculos se les conoce como estudios de primeros principios o estudios *ab-initio* cuya finalidad es dar un pronóstico del comportamiento experimental de los materiales. El estudio de la estructura electrónica de los óxidos metálicos se ha vuelto uno de los temas más atractivos por la comunidad científica en el campo de la física del estado sólido. Entre los óxidos metálicos que más destacan se encuentra el óxido de Zinc (ZnO) cuyas propiedades electrónicas han sido ampliamente estudiadas y en los últimos años se han desarrollado trabajos de tipo teórico y experimental enfocados en la modificación de su morfología para evaluar la respuesta ante la adición de distintas impurezas dan lugar nuevas propiedades y comportamientos del compuesto [1-3]. Por otro lado, el paladio es uno de los elementos más eficientes en la obtención de compuestos inorgánicos ya que es tolerante a una gran variedad de grupos funcionales y sus estados de oxidación (0 y +2) permiten que pueda interactuar con diferentes tipos de sustratos [4] además de que tiene una alta afinidad con el hidrógeno, lo que permite el uso de nanomateriales de paladio en procesos de catálisis y purificación de aire [5]. Gran parte de los estudios de primeros principios que se han reportado sobre el sistema paladio-óxido de zinc, se enfocan en el dopaje mediante la incorporación

de átomos sustitucionales e intersticiales dentro de la matriz, lo que le confiere distintas propiedades tales como ferromagnetismo [6] o sobre la superficie en donde se demuestra el aumento en la sensibilidad a la detección de gases [7]. Por otro lado, estudios realizados en distintas estructuras bidimensionales de ZnO en fase wurtzita como monocapas y nano alambres indican que la adsorción de metales nobles (entre los que destaca el paladio) puede considerarse como una estrategia prometedora para ajustar las propiedades electrónicas y magnéticas de estas estructuras y ampliar su uso en el campo de la nanoelectrónica y espintrónica [8]. No obstante, en muchos estudios experimentales se ha observado que uno de los principales fenómenos que ocurren cuando el paladio es adsorbido en la superficie de óxido de zinc, es el incremento en las propiedades fotocatalíticas debido a que se ha demostrado que, en muchos casos la existencia de metales nobles en distintas superficies inhibe la recombinación de pares electrón-hueco foto inducidos [9]. Tomando en cuenta que la adsorción es una de las primeras etapas en los procesos avanzados de oxidación y que la superficie 0001 del ZnO es la más estable y ofrece el mejor rendimiento fotocatalítico de sus cuatro posibles superficies de crecimiento [10], el presente trabajo tiene por objetivo llevar a cabo un estudio de primeros principios en donde se analice el cambio en las propiedades electrónicas cuando el paladio es depositado sobre esta superficie.

# **CAPÍTULO I**

## **ANTECEDENTES**

## 1.1 SEMICONDUCTORES

Los semiconductores son considerados materiales muy prometedores debido a su alta demanda en campos como la computación, comunicaciones y áreas donde se requieren dispositivos de alto rendimiento. Este tipo de materiales tienen características físicas propias que los distinguen de los conductores y aislantes. Mientras que los conductores permiten fácilmente el paso de la corriente eléctrica los aislantes no lo hacen. Sin embargo, los semiconductores se encuentran en un punto medio y pueden comportarse como conductores o aislantes bajo ciertas condiciones.

Para explicar el comportamiento de un semiconductor, es necesario describir la configuración de los orbitales al unirse un gran número de átomos. La interacción entre dos orbitales atómicos, conduce a la formación de un orbital molecular. En la formación de un sólido, la cantidad de orbitales moleculares es tan grande y la diferencia de energía entre ellos, es tan pequeña que se pueden describir en forma más adecuada como una banda [11]. Este conjunto de niveles de energía tan cercanos se conoce como *banda de valencia* y está ocupada por los electrones que se encuentran ligados al átomo, mientras que la parte superior de los niveles energéticos corresponde a los orbitales moleculares vacíos que se forman por el traslape de los orbitales  $3p$ . Este conjunto de niveles vacíos se conoce como *banda de conducción*, en donde se encuentran aquellos electrones que han sido suministrados de energía suficiente para separarse de los niveles de valencia y moverse libremente. Las bandas de valencia y de conducción se encuentran separadas entre sí por un espacio llamado *brecha de energía prohibida* ( $E_g$ ) que se define como la diferencia de energía que existe entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción [11]. En esta banda no pueden permanecer los electrones debido a que no existen niveles energéticos y la diferencia que hay entre un material conductor y un aislante, es definida por el ancho de esta banda.

Para un aislante el valor de la  $E_g$  es mayor o igual a 4eV mientras que los materiales conductores no poseen  $E_g$  ya que suele haber un traslape entre la banda de valencia y la banda de conducción. Los semiconductores poseen una  $E_g$  mayor a 0.1 y menor a 4eV, es decir al no tener una  $E_g$  tan alta no pueden ser considerados aislantes y por el hecho de tener una  $E_g$ , no pueden considerarse conductores. La figura 1 representa la estructura de bandas de un conductor, un semiconductor y un aislante.

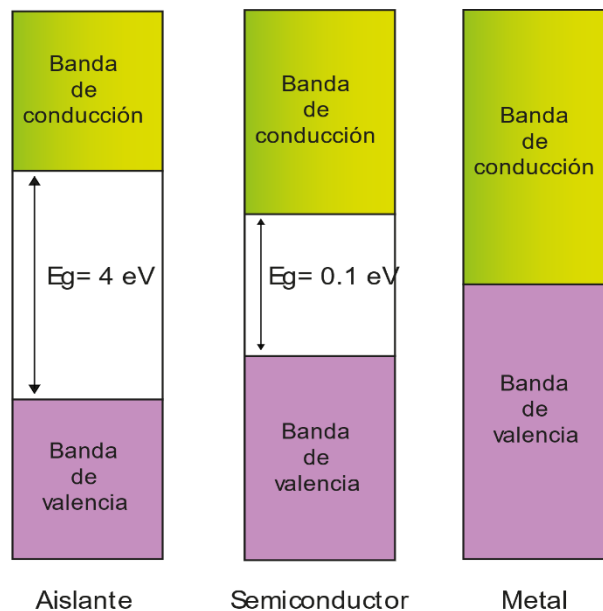


Figura 1 Estructura de bandas de un aislante, un semiconductor y un metal.

## 1.2 SEMICONDUCTORES INTRÍNSECOS Y EXTRÍNSECOS

En un material semiconductor los electrones ( $e^-$ ) pueden ser promovidos de la banda de valencia a la banda de conducción si se hace incidir una energía mayor o igual al valor de su brecha de energía prohibida. Cada electrón que fue promovido a la banda de conducción dejará un espacio vacío o hueco ( $h^+$ ) en la banda de valencia el cual puede ser considerado como un portador de carga positiva dentro de esta zona. De tal manera para un semiconductor que carece de impurezas se puede deducir que habrá un número igual de electrones en la banda de conducción que de huecos en la banda de valencia. A este semiconductor se le conoce como

intrínseco, algunos ejemplos son el galio, germanio, silicio, indio, entre otros. Por otro lado, se pueden introducir impurezas para controlar las concentraciones de huecos y electrones en las bandas, a estos semiconductores se les conoce como extrínsecos y dependiendo de la impureza utilizada se pueden obtener semiconductores tipo  $n$  y tipo  $p$  [12]. Algunos ejemplos de estos semiconductores son: InAs, GaAs, GaN entre otros.

### 1.3 ÓXIDO DE ZINC

El óxido de zinc (ZnO) es un material multifuncional gracias a sus propiedades físicas y químicas únicas y ha tenido un papel protagónico en el desarrollo tecnológico. Algunas de sus propiedades como su brecha energética prohibida (3.3 eV a temperatura ambiente) y su energía de enlace del excitón (60 meV) [13] lo hacen el material perfecto para la fabricación de celdas solares, sensores de gas, diodos de emisión de luz (*LEDs*), láseres y dispositivos móviles [14-16], además de ser un material compatible con el ambiente, barato y de fácil obtención. El Óxido de Zinc es clasificado como un semiconductor de banda directa, tiene una diferencia de electronegatividades entre los cationes  $Zn^{+2}$  y los aniones  $O^{-2}$  que lo hacen uno de los compuestos más iónicos del grupo 12-16 [17] y puede tener estructuras cristalinas tipo blenda de zinc (cúbica), NaCl (cúbica) y wurtzita (hexagonal) siendo esta última la estructura más estable a condiciones ambiente debido a la fuerte repulsión entre sus nubes de carga [18]. Cada átomo de Zinc se encuentra rodeado por 4 átomos de oxígeno en las esquinas de un tetraedro (coordinación típica de los enlaces con hibridación  $sp^3$ ) y viceversa para formar la estructura tipo wurtzita perteneciente al grupo espacial  $P6_3mc$  y que se conforma por capas alternadas de átomos a lo largo del eje  $Z$  como se muestra en la figura 2, separados por una distancia  $C$  multiplicado por una cantidad  $u = 3/8 = 0.375$  donde  $C$  es el parámetro de red y  $u$  se define como la longitud del enlace paralelo al eje  $C$ , es decir, un parámetro interno que denota la distancia más corta entre dos átomos de Zn y O.

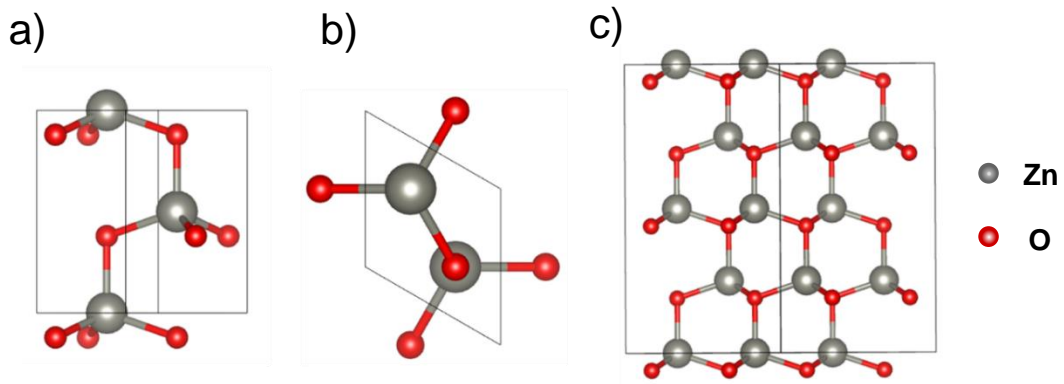


Figura 2 Estructura cristalina del ZnO en fase wurtzita a) Celda unitaria b) Vista superior c) Red cristalina. Imagen tomada de la referencia [18].

El ZnO muestra cuatro superficies de crecimiento preferencial:  $(10\bar{1}0)$ ,  $(11\bar{2}0)$ ,  $(0001)$  y  $(000\bar{1})$  siendo estas dos últimas categorizadas como superficies polares y juegan un papel importante en las aplicaciones de este material. Estas dos estructuras crecen a lo largo del eje C y se les encuentra en la literatura como Zn-polar  $(0001)$  y O-polar  $(000\bar{1})$ . El cambio en la polaridad afecta ciertas características como el modo de crecimiento (véase la figura 3) la formación de defectos, dislocaciones y la forma en que reaccionan los átomos que interactúan con la superficie.

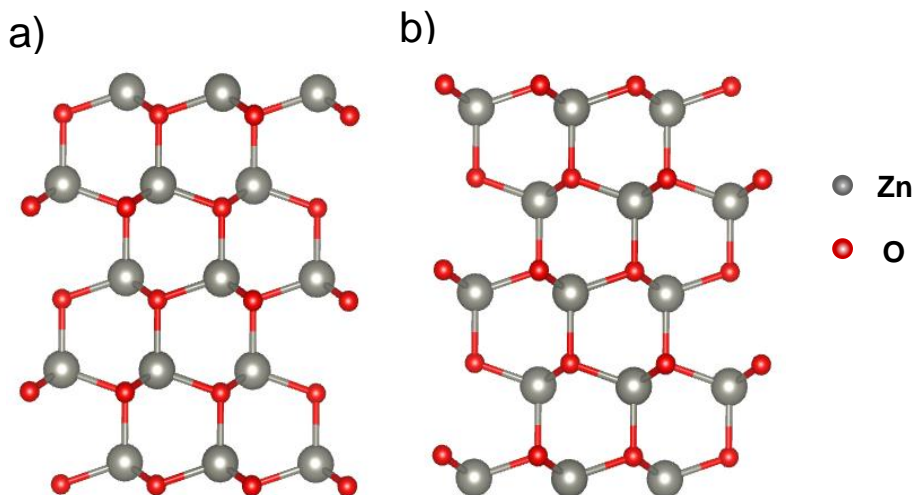


Figura 3 Superficies polares del ZnO a) Zn-polar  $(0001)$  b) O-polar  $(000\bar{1})$ . Imagen tomada de la referencia [18]

Estudios como el de Yufei et al. [19] Muestran que la energía de la superficie Zn-polar es mayor que la de su contraparte, lo que quiere decir que es más inestable y activa. Sin embargo, se ha demostrado que la superficie (0001) tiene la más alta actividad fotocatalítica de todas las cuatro superficies. McLaren et al. [20] Descubrió que los iones  $^{-}OH$  tienen una adsorción preferente sobre la superficie (0001) debido a la carga positiva, la cual reacciona con los huecos del semiconductor y genera radicales  $OH$  promoviendo la reacción fotocatalítica.

Los parámetros de red de los materiales cristalinos se calculan mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) y suelen variar dependiendo del método de síntesis, formación de defectos puntuales y temperatura [21]. Sin embargo, no suele haber una gran diferencia en los resultados y los valores determinados tanto experimental como teóricamente están en buen acuerdo. Para el ZnO en fase wurtzita, los valores se encuentran en un rango de 3.2475 a 3.2501 Å para el parámetro de red  $a$  y 5.2042 a 5.2075 Å para el parámetro  $c$ .

**Tabla 1** Parámetros de red, relación  $c/a$  y brecha energética del ZnO calculados mediante métodos teóricos y experimentales.

$a$ (Å)	$c$ (Å)	Wurtzita $c/a$	<i>Band gap</i> (eV)	Referencia
3.26	5.27	1.61	2.18	22 <sup>A</sup>
3.248	5.20	1.6	3.37	23 <sup>B</sup>
3.1836	5.1497	1.617	0.79	24 <sup>C</sup>
3.2427	5.1948	1.6020	3.44	25 <sup>D</sup>

<sup>A</sup> Calculado mediante DFT usando el funcional PBE-GGA

<sup>B</sup> Cálculos obtenidos mediante DRX

<sup>C</sup> Calculado mediante DFT usando el funcional LDA+U

<sup>D</sup> Cálculos obtenidos mediante DRX

## 1.4 MÉTODOS DE SÍNTESIS

El óxido de zinc se presenta en una gran variedad de estructuras cuyas características ofrecen distintas aplicaciones. La variedad de métodos de síntesis como deposición de vapor, síntesis hidrotermal, sol-gel, precipitación de micro emulsiones y procesos mecano químicos, hacen posible obtener productos que difieren en tamaño, forma y estructura. El ZnO tiene propiedad fotocatalíticas que le permiten ser usado en la degradación de compuestos orgánicos, no obstante, es necesario llevar a cabo un método de síntesis adecuado que permita obtener el material con las características idóneas para este fin. Un ejemplo es la técnica de precipitación controlada realizada por Hong et al. [26] en donde se utilizó acetato de zinc y carbonato de amonio como precursores disueltos en una solución acuosa de etilenglicol y se realizó una destilación azeotrópica heterogénea del precursor previa la calcinación del precipitado a una temperatura de 400°C durante tres horas lo cual resultó en una morfología esférica con un diámetro promedio de 30nm donde la destilación azeotrópica heterogénea redujo por completo la aparición de aglomerados y disminuyó el tamaño de las partículas de ZnO permitiendo un mejor rendimiento en la degradación de componentes orgánicos.

En otro trabajo experimental [27] se demostró que las estructuras de las partículas del material obtenido dependían de ciertos tipos de modificaciones en el proceso de precipitación. Se observó que la forma de las partículas de ZnO dependían de parámetros como la concentración del precursor acetato de zinc, el tipo de agente precipitante y la cantidad de fase orgánica resultando en diferentes estructuras como elipsoides, varillas y hojuelas cuya estabilidad química amplía el rango de aplicaciones de este material.

## 1.5 PALADIO

El paladio es un elemento que es muy utilizado en la innovación en el sector energético ya que muchos nanomateriales a base de paladio han servido en aplicaciones como síntesis de compuestos orgánicos, sistemas de purificación de aire (como en los catalizadores de motores a gasolina), detección de hidrógeno etc. esto debido a la capacidad de este metal de tolerar varios grupos funcionales, ser compatible con distintos tipos de sustratos y tener una alta afinidad con el hidrógeno. El paladio ha sido en los últimos años una alternativa al uso de materiales como el oro, la plata y el platino por lo que se ha explotado recientemente al punto de que su precio se ha incrementado exponencialmente con respecto al de otros metales preciosos. En 2015 el costo del paladio era de aproximadamente \$614 USD por onza mientras que el platino se encontraba en los \$997 USD por onza (Kitco Gold Index, Ago 15, 2015) por lo que muchas empresas automotrices comenzaron a sustituir platino por paladio en sus catalizadores haciendo que su precio aumente a gran velocidad (\$2162 USD por onza en la actualidad). No obstante, se ha incursionado en el reciclaje de este elemento en los sistemas de purificación que ya han concluido su vida útil [28] o mediante procesos avanzados de oxidación en los que se pueden recuperar [29] lo que propone una solución prometedora a la gran demanda de este elemento.

Una de las características principales que dicta el comportamiento de los elementos es su estructura electrónica. Para el caso del platino y el paladio (ambos elementos del grupo 10) se observa que el platino tiene un solo electrón en el orbital 6s y su orbital 5d se encuentra parcialmente lleno mientras que el paladio cuenta con un orbital 4d totalmente lleno. Estas condiciones favorecen la pérdida de dos electrones para formar iones  $Pt^{2+}$  y  $Pd^{2+}$  lo que puede ser útil por ejemplo en la síntesis de nanopartículas metálicas in-situ. Entre los metales nobles como lo son Ag, Au, Pd y Pt, los potenciales de reducción estándar obedecen el orden siguiente:  $E^0_{Ag} < E^0_{Pd} < E^0_{Pt} < E^0_{Au}$ , lo que significa que la plata es el elemento más fácil de reducir mientras que el oro es el más difícil, razón por la cual la plata ofrece una actividad

fotocatalítica mucho mejor que la del paladio, no obstante el paladio también ha demostrado ser un elemento eficiente en diferentes campos debido a su actividad catalítica y selectividad como por ejemplo en conversión catalítica de hidrocarburos, reacciones de evolución de hidrógeno, reactores de membrana, etc. Por lo que el estudio de este metal en fotocatalisis es una propuesta prometedora.

## 1.6 PALADIO-ÓXIDO DE ZINC

Las estructuras de ZnO en fase wurtzita con paladio incorporado se pueden formar mediante la sustitución de oxígeno por paladio resultando en una estructura químicamente estable ya que el metal de transición acepta dos electrones de Zn en la estructura completando sus niveles  $d^{10}$  y pueden exhibir propiedades ferromagnéticas a partir de las cuales se pueden crear semiconductores magnéticos diluidos [30], también pueden formarse por procesos de interacción por adsorción en los que el paladio toma lugar en distintas posiciones geométricas con respecto a la estructura del sustrato. Algunos estudios de este compuesto relacionados con el fenómeno de adsorción se han usado para explorar su comportamiento en mecanismos de detección de gases [31-32] y su eficiencia en procesos avanzados de oxidación como la fotocatalisis [5, 33].

Los sistemas comprendidos por paladio y óxido de zinc se han visto envueltos en varios estudios enfocados en describir distintos tipos de comportamientos, por ejemplo Miaojuan et al., estudiaron mediante primeros principios el comportamiento ferromagnético que puede inducir el Pd en el ZnO ya que en principio el paladio se considera un elemento intrínsecamente paramagnético sin embargo, se demostró que dependiendo de factores como la estructura atómica local y el ambiente que rodea al elemento, se pueden obtener las características de un semiconductor magnético diluido [30]. También se ha estudiado el rendimiento de este material en dispositivos de detección de hidrógeno ya que, si bien el ZnO es por sí mismo un buen detector de este elemento, los óxidos no pueden ser tan selectivos en la

detección de diferentes tipos de gases por lo que elementos como el paladio incrementan la eficiencia para estas aplicaciones [34].

Sin embargo, el uso más común de este compuesto es en procesos catalíticos. A pesar de que el ZnO es un fotocatalizador que no responde a la luz visible, la incorporación de metales nobles tales como el platino, el paladio, el oro y la plata hacen posible modificar sus propiedades ópticas y electrónicas ya que la existencia de estos grupos atómicos en la superficie de partículas semiconductoras inhibe la recombinación de pares electrón hueco que han sido foto inducidos lo que permite aprovechar mejor la absorción de radiación visible [35].

## 1.7 OBJETIVOS

### 1.7.1 OBJETIVO GENERAL

Realizar el cálculo de propiedades electrónicas por primeros principios de la superficie (0001) del óxido de zinc (ZnO) en fase wurtzita y simular la adsorción de átomos de paladio en distintos sitios de alta simetría.

### 1.7.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Construir y optimizar los parámetros estructurales del ZnO
- Construir y optimizar la superficie (0001) del ZnO a partir de la estructura en bulto
- Decorar la superficie con átomos de paladio en 4 sitios de alta simetría (*H3, T4, TOP y BRIDGE*)
- Calcular la densidad de estados de las configuraciones más estables
- Obtener las energías de formación de cada sistema

# **CAPÍTULO II**

## **METODOLOGÍA**

## 2.1 ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER

Los avances de las investigaciones en el campo de la física del estado sólido, han permitido el desarrollo de nuevos materiales con características únicas que pueden predecirse a partir del estudio de las interacciones electrostáticas de los átomos que participan en la formación de un material, para llevar a cabo este estudio, se considera a los sólidos cristalinos como redes periódicas de átomos que interactúan entre sí y a su vez, estos están conformados por núcleos y electrones que orbitan a su alrededor. En los niveles llenos (donde se encuentran los orbitales de menor energía) los electrones están fuertemente ligados debido a su cercanía con los núcleos atómicos y su distribución alrededor de éstos, es similar a la que ocurre cuando los átomos están aislados, por otro lado existen electrones que se encuentran en niveles de energía más externos y están expuestos al entorno del átomo, a estos electrones se les llama electrones de valencia y son los que le confieren al material sus propiedades estructurales características por lo que son los de mayor interés en el estudio de primeros principios. La ecuación de Schrödinger sirve como fundamento básico en este tema, ya que describe un sistema de  $n$  núcleos y  $n$  electrones mediante la consideración de todas las posibles interacciones entre ellos con la siguiente ecuación:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

De donde: H es el operador hamiltoniano,  $\Psi$  es la función de onda y E es la energía del sistema. El operador hamiltoniano (Ecuación 2), describe las energías cinética y potencial asociadas a la interacción coulombica de los electrones con el núcleo.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN} \quad (2)$$

Cuyos operadores son los siguientes:

Energía cinética de los electrones

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} \quad (3)$$

Potencial de interacción coulombica entre dos electrones

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (4)$$

Energía cinética de los núcleos

$$\hat{T}_N = \sum_{I=1}^N \frac{P_I^2}{2M_I} \quad (5)$$

Potencial de interacción coulombica entre dos núcleos

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (6)$$

Potencial de interacción coulombica entre un electrón y un núcleo

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{ij} \frac{Z_i e^2}{|R_i - r_j|} \quad (7)$$

Donde De donde  $P_I$  y  $P_i$  representan la energía cinética de los iones y electrones,  $r$  y  $R$  representan las coordenadas de los iones y electrones,  $Z$  es la carga del ion,  $e$  es la carga del electrón y  $m$  y  $M$  representan las masas de las partículas

$$\hat{H} = \sum_{I=1}^N \frac{P_I^2}{2M_I} + \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_i} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} - \sum_{ij} \frac{Z_i e^2}{|R_i - r_j|} \quad (8)$$

La ecuación de Schrödinger a simple vista parece muy complicada de resolver ya que los cálculos se dificultan para sistemas que contienen más de un electrón, es por ello por lo que se requiere introducir algunas simplificaciones y aproximaciones que den solución a la ecuación de Schrödinger y permitan la evaluación del sistema con una óptima precisión. Una de las aproximaciones más conocidas es la aproximación de Born-Oppenheimer.

## 2.2 APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER

La principal problemática de la ecuación de Schrödinger radica en el hecho de que en un sistema existe una gran cantidad de núcleos y electrones interactuantes lo que hace muy complejo el método de solución, sin embargo, es posible explotar la diferencia que existe entre las masas de los núcleos y electrones para desacoplar los grados de libertad electrónicos y nucleares del sistema de estudio. La aproximación de Born-Oppenheimer [36] propone separar el movimiento electrónico del movimiento iónico, basándose en el hecho de que los electrones son menos masivos que los núcleos (más de 1800 veces menor) y en consecuencia sus velocidades son mucho mayores, de manera que se puede considerar que los electrones se ajustan instantáneamente a una posición determinada de los núcleos.

Se puede decir que los electrones ven a los núcleos como inmóviles y debido a esta consideración, la energía cinética de los núcleos es cero y el potencial de interacción coulombica entre un par de núcleos permanece constante permitiendo estudiar el problema del sólido cristalino como dos problemas desacoplados: el movimiento electrónico en presencia de núcleos fijos en una cierta configuración  $R_I$ , y el movimiento de los iones en un campo electrónico. Como se ha mencionado antes, los electrones se ajustan instantáneamente a la posición de los núcleos por lo que la función de onda  $\Psi(\{r_i\}, \{R_I\})$  que describe al sistema se puede separar como el producto de una función de onda electrónica y una nuclear de la siguiente forma:

$$\Psi(\{r_i\}, \{R_I\}) = \psi_e(\{r_i\}, \{R_I\}) \varphi(\{R_I\}) \quad (9)$$

Donde  $\psi_e(\{r_i\}, \{R_I\})$  representa la función de onda electrónica y  $\varphi(\{R_I\})$  representa la función de onda nuclear. Ahora la función de onda electrónica  $\psi_e$  depende únicamente de las posiciones de los electrones de valencia  $\{r_i\}$  y de las coordenadas nucleares fijas  $\{R_I\}$  y de esta forma se asegura que los electrones se mueven en el potencial estacionario creado por los núcleos.

Tomando en cuenta lo anterior, se puede definir nuevamente un hamiltoniano electrónico para las coordenadas fijas  $\{R_I\}$ :

$$\hat{H}_{elec}(R) \equiv \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN} \quad (10)$$

Ahora, utilizando el hamiltoniano electrónico, con una configuración estática de los núcleos, la solución de la ecuación de Schrödinger es una función de onda y una energía electrónicas

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN}) \psi_e(\{r_i\}, \{R_I\}) = E_e(r) \psi_e(\{r_i\}, \{R_I\}) \quad (11)$$

La ecuación que en la aproximación de Born-Oppenheimer representa la dinámica nuclear, también es una ecuación de tipo de Schrödinger cuyo potencial es la energía electrónica obtenida al resolver la ecuación electrónica (11) para las distintas configuraciones de los núcleos:

$$(\hat{T}_N + E_e(r)) \varphi\{R_I\} = E \varphi(\{R_I\}) \quad (12)$$

### 2.3 TEOREMA DE BLOCH

A pesar de que la aproximación de Born-Oppenheimer permite con éxito el desacoplamiento del movimiento electrónico y nuclear, esta teoría trae consigo el problema electrónico ya que ahora se tiene un sistema con una gran cantidad de electrones que interactúan entre sí debido al movimiento nuclear, por lo que el hamiltoniano para este nuevo sistema contiene potenciales de interacción electrón-núcleo y potenciales de interacción electrón-electrón. Todas estas interacciones en el sistema se pueden representar con un potencial efectivo  $U(\vec{r})$  y si se considera un cristal perfecto, se puede suponer que el potencial  $U(\vec{r})$  en que se mueve el electrón (que engloba los efectos de los otros electrones más los iones) debe tener la periodicidad del cristal, es decir, debe mostrar la simetría de traslación de la red de Bravais, matemáticamente expresado como:

$$U(\vec{r} + \vec{t}) = U(\vec{r}) \quad (13)$$

Para todos los vectores  $\vec{t}$  de la red.

De tal forma se puede considerar al sistema como de electrones independientes, los cuales obedecen una ecuación de Schrödinger mono electrónica:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r}) \right) \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (14)$$

Donde ahora  $U(\vec{r})$  es un potencial local periódico con la periodicidad de la red asociada al cristal.

A aquellos electrones que satisfacen la ecuación (14) con la condición (13) se les llama electrones de Bloch [37]. La función de onda que les representa es independiente de la energía electrónica y adopta la forma del producto de una onda plana  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$  por una función  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  que tiene la periodicidad de la red cristalina.

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (15)$$

Donde  $u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{t}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$  para todo  $\vec{t}$  de la red de Bravais y el subíndice  $\vec{k}$  indica que la función  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  depende del vector de onda  $\vec{k}$

## 2.4 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

La teoría del funcional de la densidad (DFT) es un proceso alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica, permitiendo reemplazar el problema de un sistema de muchos cuerpos fuertemente interactuantes por un problema de partículas independientes o no interactuantes moviéndose en un potencial efectivo no local. Esta teoría fue desarrollada en 1964 a partir de dos teoremas formulados por Hohenberg y Kohn y posteriormente, en 1965 Kohn y Sham.

## 2.5 TEOREMAS DE HOHENBERG Y KOHN

### 2.5.1 PRIMER TEOREMA DE HOHENBERG Y KOHN

El primer teorema de Hohenberg y Kohn [38] establece que: *El potencial externo es funcional único de la densidad debido a que al mismo tiempo el potencial fija al hamiltoniano y se observa que el estado base completo del sistema de muchas partículas es funcional único de la densidad electrónica.*

Esto quiere decir que se espera que un mapeo de la  $\rho(r)$  al potencial externo  $\hat{V}_{ext}$  sea preciso considerando una constante, esto debido a que las ecuaciones de Schrödinger con  $\hat{H}_{elec}$  y  $\hat{H}_{elec}$  más una constante conducen exactamente a las mismas funciones propias y las energías son únicamente elevadas por el valor de esa constante. Si esto es correcto, la densidad electrónica contiene toda la información del sistema, sirviendo para obtener cada propiedad física del estado base, incluso la de algunos estados electrónicos excitados y es posible determinar el número total de electrones a partir de la siguiente ecuación:

$$N = \int \rho(r) dr \quad (16)$$

El potencial externo mencionado en la definición es el que distingue un sistema de N partículas de otros sistemas distintos con el mismo número de partículas, en otras palabras, existe una correspondencia uno a uno entre la densidad del estado base de un sistema de muchos electrones y el potencial externo. Sistemas físicos diferentes con el mismo número de electrones y con potenciales externos diferentes tienen diferentes contribuciones electrónicas, lo que supone que una distribución electrónica determinada, conduce a un potencial externo concreto. Hohenberg y Kohn demostraron esta afirmación mediante el método de la contradicción.

Para ello hay que considerar la densidad  $\rho(r)$  de un estado base no degenerado (es decir que hay únicamente una función de onda para este estado) y asumir que para esta densidad existen dos potenciales externos  $\hat{V}_{ext}$  y  $\hat{V}'_{ext}$  con sus respectivos

hamiltonianos  $\hat{H}_{elec}$  y  $\hat{H}'_{elec}$  los cuales producen dos funciones de onda diferentes para el estado base  $\psi$  y  $\psi'$ . Las energías correspondientes son:

$$E_0 = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (17)$$

$$E_0 = \int \hat{V}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle \quad (18)$$

Y

$$E'_0 = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle \quad (19)$$

$$E'_0 = \int \hat{V}'(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \langle \psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi' \rangle \quad (20)$$

Donde  $\hat{T}$  y  $\hat{V}_{ee}$  son operadores de la energía cinética y de la energía de interacción electrón-electrón respectivamente.

Si se aplica el principio variacional para ambos hamiltonianos  $\hat{H}_{elec}$  y  $\hat{H}'_{elec}$  en el caso de estados no degenerados se obtiene lo siguiente:

$$E_0 < \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (21)$$

$$E_0 = \int \hat{V}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \langle \psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi' \rangle \quad (22)$$

$$E_0 = E'_0 + \int \hat{V}'(\vec{r}) - \hat{V}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (23)$$

Análogamente para  $\hat{H}'$ :

$$E'_0 < \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle \quad (24)$$

$$E'_0 = \int \hat{V}'(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (25)$$

$$E'_0 = E_0 + \int \hat{V}'(\vec{r}) - \hat{V}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (26)$$

Finalmente, si sumamos las ecuaciones 23 y 26, obtenemos:

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0 \quad (27)$$

Lo que supone una contradicción. Por lo tanto, no pueden existir dos potenciales externos que produzcan la misma densidad electrónica.

En resumen, el primer teorema de Hohenberg y Kohn establece que dos sistemas descritos por operadores hamiltonianos cuyos potenciales externos difieren en más de una constante, no pueden tener estados fundamentales con la misma densidad electrónica, por lo que el potencial externo queda determinado por la densidad electrónica del estado fundamental [39].

## 2.5.2 SEGUNDO TEOREMA DE HOHENBERG Y KOHN

Si bien el primer teorema de Hohenberg y Kohn explica la existencia de una densidad electrónica que define al sistema, no es útil para proporcionar la forma de cómo debe ser esta densidad o cómo se debe obtener. Análogamente a la teoría de orbitales moleculares, es necesario optimizar la cantidad fundamental que en este caso es la densidad electrónica  $\rho(r)$ .

El segundo teorema dice que: *para un potencial externo determinado es posible construir un funcional de la densidad de modo que la densidad y la energía del estado fundamental sean las correspondientes al mínimo de dicho funcional.*

Para demostrar este teorema, asumimos que tenemos una densidad electrónica cuya integral es igual al número de electrones  $N$  del sistema de estudio y como ya se vio en el teorema anterior esta densidad está asociada a una función de onda y a un hamiltoniano.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{int} + \sum_{i=1}^N \hat{V}(i) \quad (28)$$

Nótese que ahora se ha sustituido el potencial externo por un potencial interno que representa las posiciones y actúa sobre la  $i$ -ésima partícula.

Ahora, para todas las densidades  $\rho(\vec{r})$  se define el siguiente funcional de la densidad.

$$E_v[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (29)$$

Siendo  $F_{HK}[\rho]$  el potencial universal de Hohenberg-Kohn que es la suma de las energías cinéticas y potenciales de los electrones cuya expresión es la siguiente:

$$F_{HK}[\rho] = \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{int} | \psi \rangle \quad (30)$$

Este funcional es independiente del potencial externo local y sólo se ve afectado por el potencial mediante el cual interaccionan los electrones, por lo tanto, es el mismo funcional para átomos, moléculas y sólidos.

Ahora, si se considera a  $\tilde{\Psi}[\rho]$  como la función de onda que minimiza a  $\hat{T} + \hat{V}_{int}$ . De acuerdo con la definición de  $\tilde{\Psi}[\rho]$ , el funcional  $E_v[\rho]$  se puede escribir como:

$$E_v[\rho] = \langle \tilde{\Psi}[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{int} | \tilde{\Psi}[\rho] \rangle = \langle \tilde{\Psi}[\rho] | \hat{H} | \tilde{\Psi}[\rho] \rangle = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (31)$$

Y de acuerdo con el principio variacional de la mecánica cuántica:

$$\min_{\rho} \{ E_v[\rho] \} = \min_{\rho} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \{ \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \} \right\} = \min_{\Psi} \{ \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \} = E_0 \quad (32)$$

Donde  $E_0$  es la energía del estado base del sistema.

Ahora para la densidad  $\tilde{\rho}_0$  que minimiza a  $E_v[\rho]$  se tiene que:

$$E_v[\tilde{\rho}_0] = \langle \tilde{\Psi}[\tilde{\rho}_0] | \hat{H} | \tilde{\Psi}[\tilde{\rho}_0] \rangle = \min_{\rho} \{ E_v[\rho] \} = E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (33)$$

Esta última igualdad conforma la definición del estado fundamental  $\Psi_0$  por lo tanto  $\tilde{\Psi}[\rho] \equiv \Psi_0$  y  $\tilde{\rho}_0 \equiv \rho_0$ .

## 2.6 MÉTODO DE KOHN Y SHAM

En 1965, Walter Kohn y Lu Sham [40] propusieron una solución al problema de resolver un sistema de partículas interactuantes emparejando la densidad del estado fundamental de este sistema con la de un sistema de partículas no interactuantes moviéndose en un potencial efectivo debido a los otros electrones y a los iones.

La propuesta parte de la suposición de que, para un sistema de partículas interactuantes, existe un sistema equivalente no interactuante (sistema de referencia) cuya densidad en el estado base, coincide con la de un sistema interactuante. A partir de esta suposición se puede reemplazar la energía cinética de un sistema de electrones interactuantes por la de un sistema de referencia.

La aproximación de densidades mediante el método de Kohn y Sham se resuelve fácilmente ya que da un conjunto de ecuaciones que pueden ser resueltas mediante métodos numéricos y que proporcionan la energía del estado base y la densidad del caso principal.

$$E[\{\Psi_i\}] = 2 \sum_i \int \Psi_i \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \right] \nabla^2 \Psi_i d^3r + \int V_{ion} \rho(r) d^3r + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{ion}(R_i) + E_{xc}[\rho(r)] \quad (34)$$

- De esta expresión, la primera sumatoria corresponde a la energía cinética de los electrones en un sistema con la misma densidad electrónica  $\rho(r)$  que el sistema real.
- En el segundo término se consideran las interacciones electrón-ion donde  $V_{ion}$  representa el potencial estático de las interacciones electrón-ion y la densidad electrónica  $\rho(r)$  viene dada por:

$$\rho(r) = 2 \sum_i |\Psi_i(r)|^2 \quad (35)$$

- El tercer término representa la energía de coulomb asociada a las interacciones entre electrones
- El cuarto término es la energía de coulomb asociada a las interacciones entre núcleos en la posición  $R$ .
- El último término es la energía de intercambio correlación de un sistema interactuante y contiene información de la energía de correlación, energía de intercambio, energía de correlación coulombica y corrección de la auto interacción.

## 2.7 ECUACIONES DE KOHN Y SHAM

En las ecuaciones de Kohn y Sham la energía cinética de los electrones es la de un sistema con la misma densidad que el sistema real, pero en el cual no hay interacciones electrónicas.

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{EXC}(r) \right] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (36)$$

Donde  $\Psi_i(r)$  es la función de onda del estado electrónico  $i$ ,  $\epsilon_i$  son los valores propios de Kohn y Sham,  $V_H(r)$  es el potencial de Hartree de los electrones dado por la siguiente ecuación.

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (37)$$

Y el potencial de intercambio-correlación derivado de  $E_{XC}[\rho(r)]$  viene dado por:

$$V_{EXC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (38)$$

Las ecuaciones de Kohn y Sham deben ser resueltas de forma auto consistente con el fin de que los estados electrónicos ocupados generen una densidad de carga que produzca el potencial electrónico que se usó para construir las ecuaciones. Un gran acierto de estas ecuaciones es que permiten resolver un conjunto de  $N$  ecuaciones desacopladas en lugar de una ecuación acoplada de  $N$  electrones lo que permite hallar de un modo práctico la energía cinética de un sistema de electrones independientes exactamente para una densidad determinada.

## 2.8 CAMPO AUTOCONSISTENTE

Mejor conocido como *Self Consistent Field (SCF)* el campo auto consistente es un método de cálculo utilizado para lograr la optimización geométrica de un sistema. El primer paso es dar un valor inicial ya sea siguiendo criterios de referencia o al azar, se realizan cálculos en forma secuencial y el valor final se compara con el valor de entrada. Si la diferencia de estos valores es menor a la especificada en el

criterio de convergencia, entonces el resultado obtenido es el esperado [41]. Por lo general es muy difícil obtener el resultado final en la primera iteración, por lo que en este caso el valor de salida sustituye al valor inicial y se realizan de nuevo los cálculos hasta lograr el criterio de convergencia. La convergencia de muchos sistemas depende del valor inicial ya que la optimización requiere menos iteraciones si el valor inicial es cercano al resultado buscado.

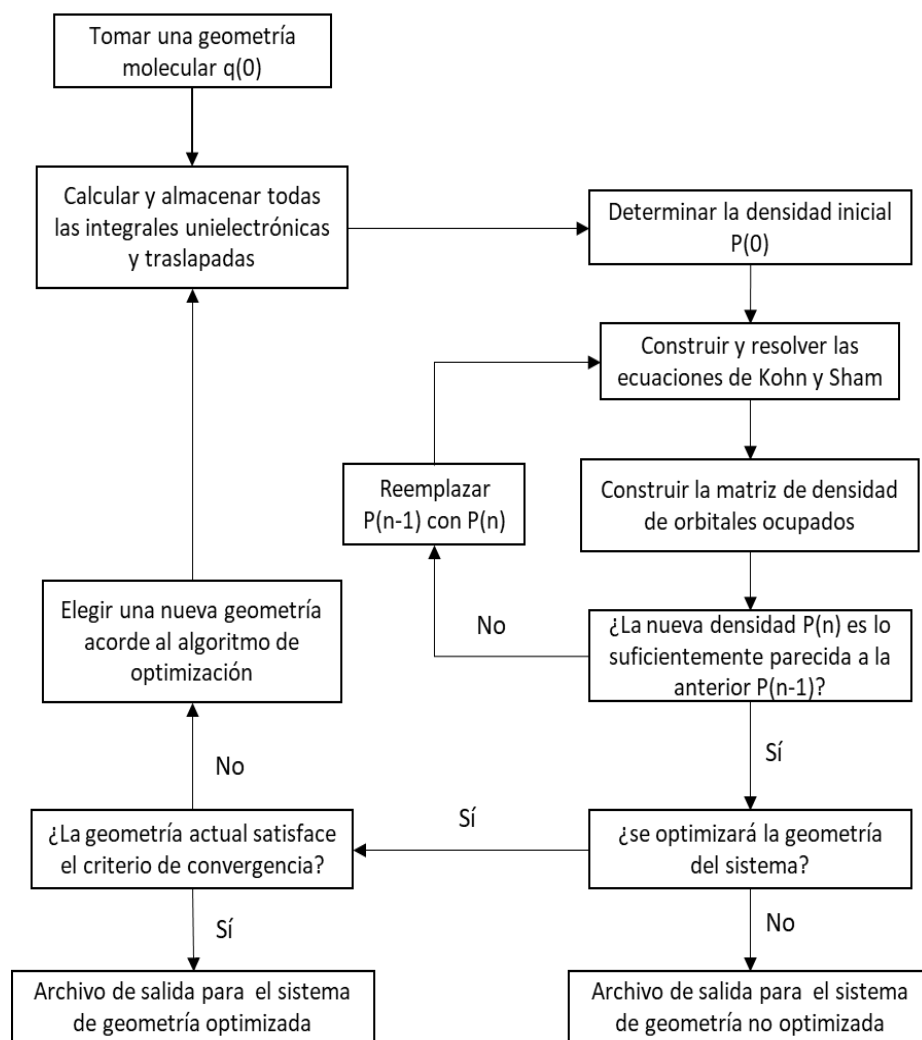


Figura 4. Diagrama que representa el ciclo de auto consistencia para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham para la optimización estructural de un sistema con geometría fija Imagen tomada de la referencia [41]

## 2.9 FUNCIONALES

Actualmente no se tiene un valor exacto del factor de intercambio correlación, por lo que, para poder incorporarlo se tiene que realizar una aproximación análogamente al proceso de solución de la ecuación de Schrödinger. Varias aproximaciones han sido desarrolladas para el factor de intercambio correlación, de las cuales, las más usadas en el método de DFT son *LDA* y *GGA*. Estos funcionales pueden reproducir propiedades estructurales de los metales, semiconductores y aislantes con un pequeño porcentaje de error.

### 2.9.1 APROXIMACIÓN LOCAL DE LA DENSIDAD

La aproximación local de la densidad (*LDA* por sus siglas en inglés) [42] es un método sencillo para describir la energía de intercambio correlación de un sistema electrónico. Esta aproximación se construye a partir la suposición de que en cada punto en una molécula o sólido existe una densidad electrónica bien definida, y se asume que un electrón en tal punto experimenta la misma interacción de muchos cuerpos por los electrones a su alrededor como si la densidad de estos electrones tuviera el mismo valor a través de todo el espacio como en la posición del electrón de referencia [43]. Es decir que a cada punto de un sistema que tiene asociada una densidad, se le hace corresponder la energía de intercambio-correlación de todo un gas homogéneo de electrones interactuantes con la misma densidad. Este funcional es una forma más general de la Aproximación de Densidad de Spin Local (*LSDA*) que considera las dos posibles orientaciones de spin  $\rho \uparrow(\vec{r})$  y  $\rho \downarrow(\vec{r})$  cuya densidad total es  $\rho(\vec{r}) = \rho \uparrow(\vec{r}) + \rho \downarrow(\vec{r})$ .

$$E_{XC}^{LDA} = \int \mathcal{E}_{XC}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (39)$$

Donde  $\mathcal{E}_{XC}(\rho)$  es la energía de intercambio-correlación de un gas homogéneo de electrones donde la parte de intercambio está dada por:

$$\mathcal{E}_X(\rho) = -\frac{0.458}{r_s} \quad (40)$$

Donde  $r_s$  es el radio de una esfera que contiene un electrón dado por  $\left(\frac{4\pi}{3}\right)r_s^3 = \rho^{-1}$ . Y la parte de correlación fue estimada por E.P Wigner [44].

$$\mathcal{E}_c(\rho) = -\frac{0.44}{r_s+7.8} \quad (41)$$

## 2.9.2 APROXIMACIÓN DEL GRADIENTE GENERALIZADO

La LDA es una aproximación muy limitante al considerar que los funcionales solo dependen de las variables locales  $\rho \uparrow(\vec{r})$  y  $\rho \downarrow(\vec{r})$ . Una forma de mejorar la aproximación es que la energía de intercambio correlación no solo dependa de la densidad en un punto ( $\vec{r}$ ) sino también de la variación de la densidad alrededor de ese punto, es decir, de la magnitud del gradiente de la densidad  $\nabla\rho(\vec{r})$  para tener en cuenta la no homogeneidad de la verdadera densidad electrónica. La expresión para dicha aproximación queda definida de la siguiente forma:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \mathcal{E}_{XC}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r}^3 + \int F_{XC}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]d\vec{r} \quad (42)$$

Donde  $F_{XC}$  es una corrección funcional determinada y  $\mathcal{E}_{XC}$  es la energía de intercambio-correlación para un gas homogéneo. No existe una forma funcional de esta aproximación que pueda reconocerse como la mejor opción para los cálculos de primeros principios, sin embargo, se han propuesto muchas parametrizaciones para este funcional entre estas podemos mencionar la Langreth [45], la LYP [46], la B88 [47] y la PBE [48]. Siendo esta última la más ocupada y la implementada en el presente trabajo ya que ha demostrado ser muy eficiente en el estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de semiconductores.

En conclusión, el tener en cuenta los efectos del gradiente de densidad conduce a una mejora en las geometrías calculadas, frecuencias y densidades de carga, en comparación con el funcional LDA.

## 2.10 CONJUNTO BASE DE ONDAS PLANAS

Como se vió en el teorema de Bloch, una función de onda electrónica puede ser representada como el producto de una onda plana  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$  por una función  $u_{\vec{K}}(\vec{r})$  con la periodicidad de la red cristalina de la siguiente forma:

$$\Psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k}\vec{r})} u_{\vec{K}}(\vec{r}) \quad (15)$$

En donde el término  $u_{\vec{K}}(\vec{r})$  es una función periódica que contiene toda la información de la red cristalina y puede expandirse en un conjunto discreto de ondas planas.

$$u_{\vec{K}}(\vec{r}) = \sum_G C_k \cdot e^{i(\vec{G}\vec{r})} \quad (43)$$

Donde  $\vec{G}$  representa a los vectores de la red recíproca y está definida por  $\vec{G} \cdot \vec{l} = 2\pi m$

Si se introduce la ecuación 43 en el teorema de Bloch, obtenemos una expresión para la función de onda en términos de una suma infinita de ondas planas.

$$\Psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \sum_G C_{k+\vec{G}} \cdot e^{i(\vec{K}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (44)$$

Debido a que la expansión de los estados electrónicos en términos de ondas planas es infinita, es conveniente establecer un límite máximo para truncar dicha expansión. A este límite se le conoce como energía de corte.

$$\frac{1}{2} |\vec{K} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (45)$$

El valor de la energía de corte permite controlar el número de ondas planas utilizadas para la expansión de la función de onda, sin embargo, los valores altos de estas energías repercuten en el costo computacional, para ello es necesario recurrir al uso de pseudopotenciales ultrasuaves que pueden reducir considerablemente esta limitación.

## 2.11 PSEUDOPOTENCIALES

En la práctica hay que tener en cuenta la distinción de los electrones que forman al sistema debido a la construcción de las ecuaciones acopladas en tres dimensiones. Están los electrones de valencia que son los responsables de formar enlaces y los electrones de coraza (*Core*) que se encuentran fuertemente ligados al núcleo. Estos últimos se pueden considerar como fijos, pero tomando en cuenta que sí son afectados, aunque de forma menos intensa por el campo cristalino o molecular. En ciertos casos también existen aquellos electrones que, aunque no participan en la formación de enlaces, sí tienen energías cercanas a los electrones de valencia, estos son llamados *electrones de semi-coraza*. Tomando en cuenta esta distinción, se usa el método de pseudopotenciales que resuelve el problema electrónico para describir las propiedades del sistema.

Un conjunto base de ondas planas representa un problema a la hora de describir las funciones de onda de los electrones cercanos al núcleo ya que se necesita una gran cantidad de estas ondas para dar cuenta de las rápidas oscilaciones de las funciones de onda en esa región. No obstante, los electrones de valencia son los que en su mayoría le confieren las propiedades al sólido por lo que son de mayor relevancia en el cálculo. Tomando en cuenta lo anterior, el método de aproximación por pseudopotenciales simplifica los cálculos de energía total prescindiendo de los estados electrónicos cercanos al núcleo representándolos por un pseudopotencial más suave que el potencial iónico original y trabajando sobre unas pseudofunciones de onda que varían suavemente. Estas pseudofunciones ahora se pueden representar con un número mucho más pequeño de ondas planas lo que hace que el tiempo de cálculo, el espacio requerido para almacenar datos y por ende, el costo computacional sea considerablemente menor.

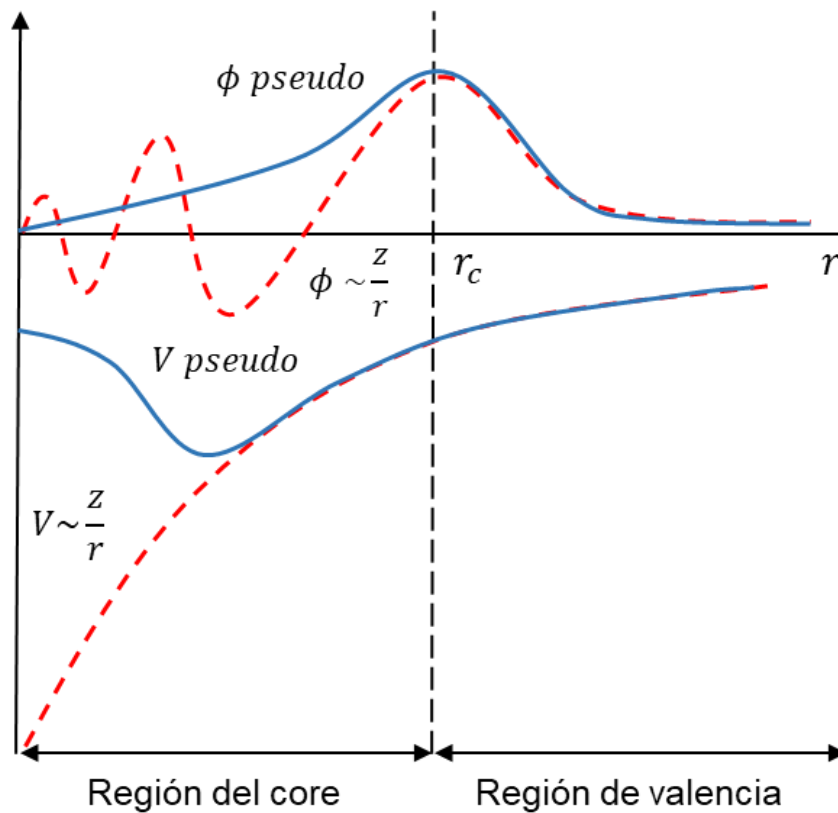


Figura 5. Imagen representativa del comportamiento del pseudopotencial y la pseudo función de onda comparada con el potencial y la función de onda reales.  $r_c$  es el radio de corte.

En la figura 5 Se representan los potenciales de un electrón de valencia y un pseudo electrón, así como sus respectivas funciones de onda. Se puede apreciar que la función de onda correspondiente al electrón presenta rápidas oscilaciones como producto de un potencial iónico fuerte. Mientras que la pseudofunción de onda y el pseudopotencial son funciones más suaves que como ya mencionamos, se pueden representar con una cantidad menor de ondas planas. También existe una región a partir de la cual los valores del potencial y la función de onda para todos los electrones y pseudo electrones son los mismos. A esa región se le conoce como radio de corte  $r_c$ .

La construcción de cualquier pseudopotencial busca que las propiedades de dispersión sean idénticas a las propiedades de dispersión del potencial iónico original. También se espera que el mismo pseudopotencial funcione en los distintos sólidos en los que esté presente el átomo.

Para la construcción de estos pseudopotenciales existen dos principales métodos:

- Método de los pseudopotenciales empíricos: En este método el pseudopotencial se construye tomando como referencia datos experimentales, para que los resultados coincidan en ciertos puntos de alta simetría con los experimentos.
- Pseudopotenciales Ab-Initio: Estos pseudopotenciales se construyen utilizando únicamente la información de los átomos que conforman el cristal (primeros principios) es decir, sin usar ningún dato experimental.

### 2.11.1 PSEUDOPOTENCIALES QUE CONSERVAN LA NORMA

Estos se construyen a partir de un cálculo atómico con todos los electrones (Es decir que se toman en cuenta los electrones de valencia, coraza y semi-coraza). Una de las principales condiciones de conservación de la norma es que la carga dentro del carozo sea igual a la de la función de onda de todos los electrones. Sin embargo, también hay una serie de condiciones para estos pseudopotenciales.

- En cada valor  $l$  del momento angular, la pseudofunción de onda debe ser igual a la función de onda que considera todos los electrones para cualquier valor de  $r$  más allá del radio de corte.
- Para cada valor  $l$  del momento angular, el autovalor de la pseudofunción de onda de los electrones de valencia debe ser igual a la función de onda de todos los electrones.
- La pseudofunción de onda debe carecer de nodos. Esta condición influye en el valor del radio de corte, que debe estar después del último nodo de la función de onda de todos los electrones para que se cumpla este requisito.

### 2.11.2 PSEUDOPOTENCIALES ULTRASUAVES.

Si bien los pseudopotenciales que conservan la norma permiten el cálculo de las propiedades del sistema usando ondas planas, se ve limitado por sus propias condiciones de conservación de norma por ejemplo en el caso de los orbitales  $2p$  del oxígeno o los  $3d$  del níquel es imposible obtener pseudofunciones de onda más suaves que las funciones de onda de todos los electrones. Los pseudopotenciales ultrasuaves pueden tomar más de una energía de referencia para  $l$  lo que permite una mejor aproximación a la función de onda de todos los electrones.

Vanderbilt [49] describió una serie de características que permiten incrementar el radio de corte para estos pseudopotenciales.

- El pseudopotencial se vuelve local en el carozo y se desvanece fuera de él.
- La condición de conservar la norma es removida con el objetivo de que el pseudopotencial construido sea lo más suave posible.
- EL pseudopotencial se encuentra involucrado en el proceso auto consistente de apantallamiento.

### 2.12 PUNTOS $k$

Como se ha venido mencionando, en un cristal existe un número infinito de electrones interactuantes y por consecuencia un número infinito de funciones de onda electrónicas. No obstante, un cristal se puede describir por la repetición de una celda unitaria definida por vectores de red  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ , y  $\mathbf{a}_3$  a lo largo de la red de Bravais ( $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ ) donde  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_3$  son números enteros. Por lo tanto, un sólido cristalino puede ser descrito a partir de una celda unitaria repetitiva con un número determinado de electrones.

El teorema de Bloch nos permite reducir el estudio de un sistema con un gran número de electrones a una celda unitaria con un número finito de estos. Recordando la ecuación (15) se tiene que:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (15)$$

Donde el subíndice  $\vec{k}$  indica que la función de onda que tiene la periodicidad de la red cristalina  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  depende del vector de onda  $\vec{k}$ . Este vector de onda son puntos en el espacio recíproco definidos dentro de la primera zona de Brillouin que a su vez conforma el conjunto de puntos más cercano al origen en el espacio recíproco que cualquier otro punto en la red recíproca. Algunas cantidades físicas como la energía de bandas y la densidad electrónica corresponden a integrales sobre la primera zona de Brillouin que pueden aproximarse mediante una suma sobre un conjunto finito de puntos K.

$$g = \frac{V}{(2\pi)^3} \int g(\vec{k}) d\vec{k} \quad (46)$$

La forma de representar este mallado de integración es  $N_1 \times N_2 \times N_3 \dots \times N_x$ , mientras mayor sea el número de puntos de integración, mejor será la aproximación a la integral. Cabe recalcar que, si este mallado no es lo suficientemente correcto, puede haber problemas de inestabilidad en los ciclos de auto consistencia (SCF) ya que, hasta los más pequeños cambios en la energía de Fermi, podrían incluir o excluir en el espacio recíproco un número distinto de estados electrónicos produciendo cambios considerables en las propiedades físicas que se calculan.

## 2.13 MÉTODO DE LA SUPERCELDA

Los cristales son sistemas con periodicidad que puede considerarse infinita en donde existe una gran cantidad de electrones interactuantes a los cuales se les asocia una función de onda que se extiende por todo el cristal. Se ha visto que estos dos casos pueden ser tratados mediante el cálculo en un sistema periódico y aplicando el teorema de Bloch para las funciones de onda. No obstante, es necesario considerar que muchas veces la simetría traslacional puede verse interrumpida como en el caso de las moléculas, la formación de defectos o las nanoestructuras. Para ello es conveniente estudiar estos casos de forma que se

pueda introducir una periodicidad artificial dependiendo del sistema que se desee tratar. La construcción de una supercelda permite estudiar este tipo de sistemas de forma periódica. En este estudio se emplea una geometría de “rebanada o losa” de material y consta de entre 5 a 20 capas atómicas en donde existe suficiente espacio entre el sistema y sus copias, de esta forma las interacciones del defecto o impureza que se estudie son prácticamente despreciables. Para los casos centro simétricos, se requiere que las rebanadas sean lo suficientemente gruesas para aproximarse al comportamiento en bulto mientras que para el caso contrario un lado de la losa se pasiva para llenar los estados electrónicos del sistema siguiente.

## 2.14 ADSORCIÓN

La adsorción es un tema muy importante en el estudio de superceldas, ya que este mecanismo está presente en distintos campos de la industria y la tecnología y es una de las primeras etapas en distintos mecanismos de reacción como Procesos de Oxidación Avanzada (POA's), producción de fármacos, análisis e identificación de sustancias y métodos de síntesis de películas delgadas y semiconductores, etc.

La adsorción es un proceso que tiene lugar en la superficie de un material cuando las partículas (átomos, moléculas o iones) también definidas como “adsorbato” forman enlaces ya sean fuertes o débiles con los átomos de la superficie del material (sustrato) a través de interacciones electrostáticas. La adsorción que se lleva a cabo cuando existen interacciones débiles, se conoce como fisorción y el tipo de fuerza que se asocia a este fenómeno son las interacciones de tipo Van der Waals. Por otro lado, existen interacciones más fuertes de corto alcance entre el adsorbato y el sustrato en donde se pueden formar enlaces de otro tipo, a este proceso se le llama quimisorción.

### 2.14.1 FISISORCIÓN

En este proceso, la molécula que es adsorbida mantiene su identidad y difícilmente se ve afectada por la interacción con el sustrato ya que la energía es insuficiente para romper el enlace. El mecanismo que se lleva a cabo es un enlace de Van der Waals en el que las fuerzas de atracción entre las dos especies se deben a un momento dipolar cuando el adsorbato interacciona con la superficie.

### 2.14.2 QUIMISORCIÓN

En el proceso de quimisorción se forma un verdadero enlace químico entre el adsorbato y el sustrato equivalente a los enlaces iónicos y covalentes lo que significa que la estructura electrónica de ambos es perturbada debido a la formación de un orbital molecular de cierto tipo de hibridación.

# **CAPÍTULO II**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En este capítulo se presentan los resultados de la optimización estructural y la simulación de la adsorción de paladio sobre la superficie (0001) del óxido de zinc, ya que, para fines de su aplicación en procesos de fotocatalisis, el ZnO es un material no tóxico para el ser humano y con la capacidad para absorber radiación dentro del rango ultravioleta-visible. Para ello se han realizado cálculos de primeros principios bajo la teoría del funcional de la densidad, utilizando como herramienta el código *PWSCF* (*plane-wave self-consistent field*) de la paquetería *Quantum ESPRESSO* [50] que usa como conjunto base ondas planas y pseudopotenciales.

Se trataron las energías de intercambio-correlación utilizando la aproximación de gradiente generalizado (*GGA*) junto con la parametrización *Perdew-Burke-Ernzerhof*. Se usaron pseudopotenciales ultrasuaves para las interacciones electrón-ion y para los estados de Kohn-Sham que se expanden en ondas planas se empleó un límite de energía de 30 *Ry*. El muestreo de la primera zona de Brillouin para la integración en el espacio recíproco se realizó con un mallado especial Monkhorst-pack de 5 X 5 X 3 para generar los puntos *k* del ZnO.

Para la determinar cuál de las estructuras es más favorable se obtuvieron las energías de formación para las diferentes configuraciones de la adsorción del átomo de paladio. Para ello se utilizaron las superficies optimizadas y se depositó un átomo en cada uno de los sitios de alta simetría, dejando libres las coordenadas del paladio para obtener los mínimos de energía. Finalmente se ha obtenido la densidad de estados total y proyectada de la configuración más estable con una monocapa de Pd, para lo cual se cambió el mallado de puntos *k* a 17 X 17 X 1 ya que este cambio ofrece un cálculo más preciso.

### 3.1 PROPIEDADES ESTRUCTURALES DEL ZnO EN BULTO.

EL primer paso, consiste en la optimización de los parámetros de red intentando obtener una cercanía a los valores estructurales experimentales reportados en la literatura. El ZnO logra su geometría de equilibrio en la fase wurtzita cuyo grupo espacial  $P63mc$  (186) corresponde a una celda hexagonal. La optimización estructural se obtuvo a partir de la minimización de la energía de la estructura cristalina con respecto a los siguientes parámetros: Energía de corte " $E_{cut}$ ", Mallado de puntos  $k$  " $K_{points}$ ", parámetros de red " $a=b$ ", volumen de celda unitaria " $V$ " y relación " $c/a$ ".

Se optimizó el volumen de la celda unitaria variando los valores del parámetro de red " $a=b$ " y con los cálculos de energía total para valores mayores y menores al ideal se construyó una curva de energía contra volumen reportada en la figura 6 con el fin de obtener la energía de equilibrio  $E_0$ , el volumen de equilibrio  $V_0$  y por consecuencia el parámetro de red óptimo  $a=b$ .

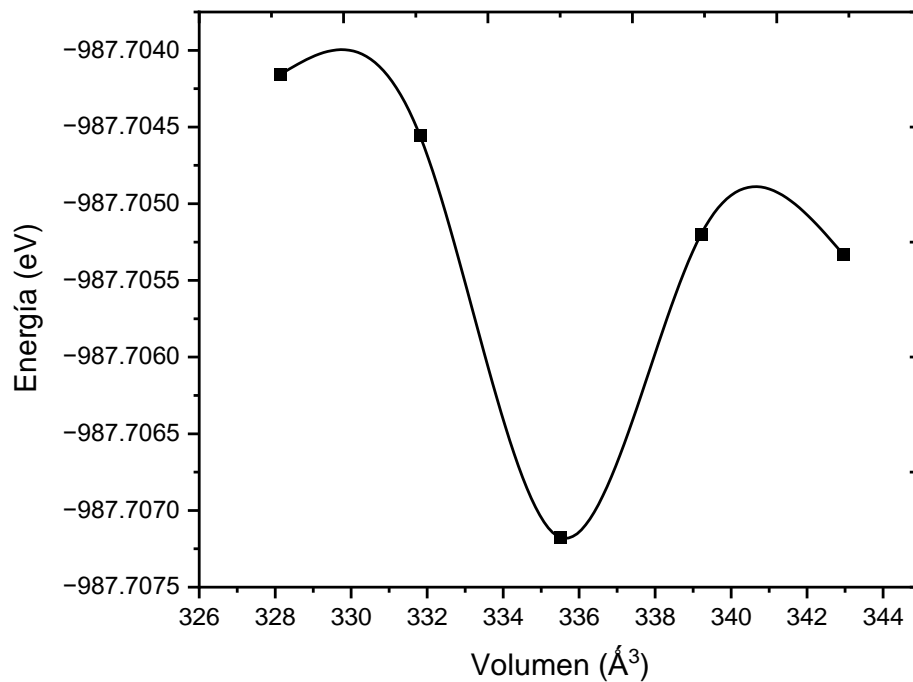
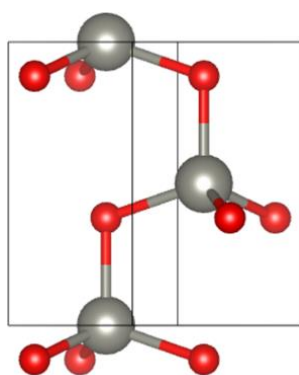


Figura 6 Gráfica de la optimización del volumen de celda unitaria para el ZnO en bulto

Los parámetros de red calculados fueron  $a=b=3.289 \text{ \AA}$ ,  $c=5.307 \text{ \AA}$ ,  $c/a=1.6$  los cuales se encuentran en buen acuerdo con cálculos experimentales para esta fase [51] y con algunos trabajos teóricos realizados previamente [52]. El porcentaje de error obtenido para este caso fue del 0.86 % comparado con la relación  $c/a$  calculada por Camarillo Salazar et al., quién también utilizó una base de ondas planas para la expansión de las funciones de onda electrónicas. En la figura 7 se presenta el modelo de la estructura en bulto para el ZnO junto con sus parámetros estructurales (Tabla 2). Tomando en cuenta esta estructura optimizada, se construye la superficie (0001) del ZnO.



**Tabla 2** parámetros estructurales del ZnO en bulto

Red de Bravais: Hexagonal		
Grupo espacial: 186 (P63mc)		
Parámetros de red	$a=b [\text{\AA}]$	$c[\text{\AA}]$
	3.28	5.30
Ángulos	$\alpha = \beta$ 90°	$\gamma$ 120°

Figura 7 Estructura cristalina del ZnO en fase wurtzita.

### 3.2 PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LA SUPERFICIE (0001) DEL ZnO.

Para el caso de la construcción de la superficie de ZnO se ha considerado una estructura de 36 átomos con terminación en Zn en la última monocapa con una periodicidad 2X2 ya que se ha reportado que esta es la configuración más estable [10] Componiéndose de 4 bicapas de ZnO cada una formada por 4 átomos de Zinc y Oxígeno. Con el objetivo de evitar la transferencia de carga con los sistemas inferiores, el sistema fue pasivado mediante la saturación de los enlaces sueltos que se encuentran en la primera bicapa con átomos de hidrógeno ficticios, que completan los niveles de energía del oxígeno.

En el estudio de superceldas, es necesario tomar en cuenta la interacción entre el bulto y la superficie ya que esto permite simular sistemas tales como cúmulos, nanopartículas, nano tubos, etc. Para simular dichas condiciones, las posiciones de la primera y segunda bicapa junto con los átomos de hidrógeno fueron fijadas en las posiciones previamente relajadas correspondientes al cálculo en bulto, mientras que las posiciones superiores (tercera y cuarta bicapa) que describen muy bien la interacción de la superficie con el medio o las impurezas que se deseen estudiar, se dejaron libres para la optimización estructural. Un espacio vacío de 15 Å fue utilizado para evitar las interacciones entre el sistema y sus copias y la optimización de la superficie se hizo con un mallado de puntos  $k$  de 5 X 5 X 1.

En la figura 8 se muestra la estructura con las características descritas a la que desde ahora se le llamará “superficie limpia”.

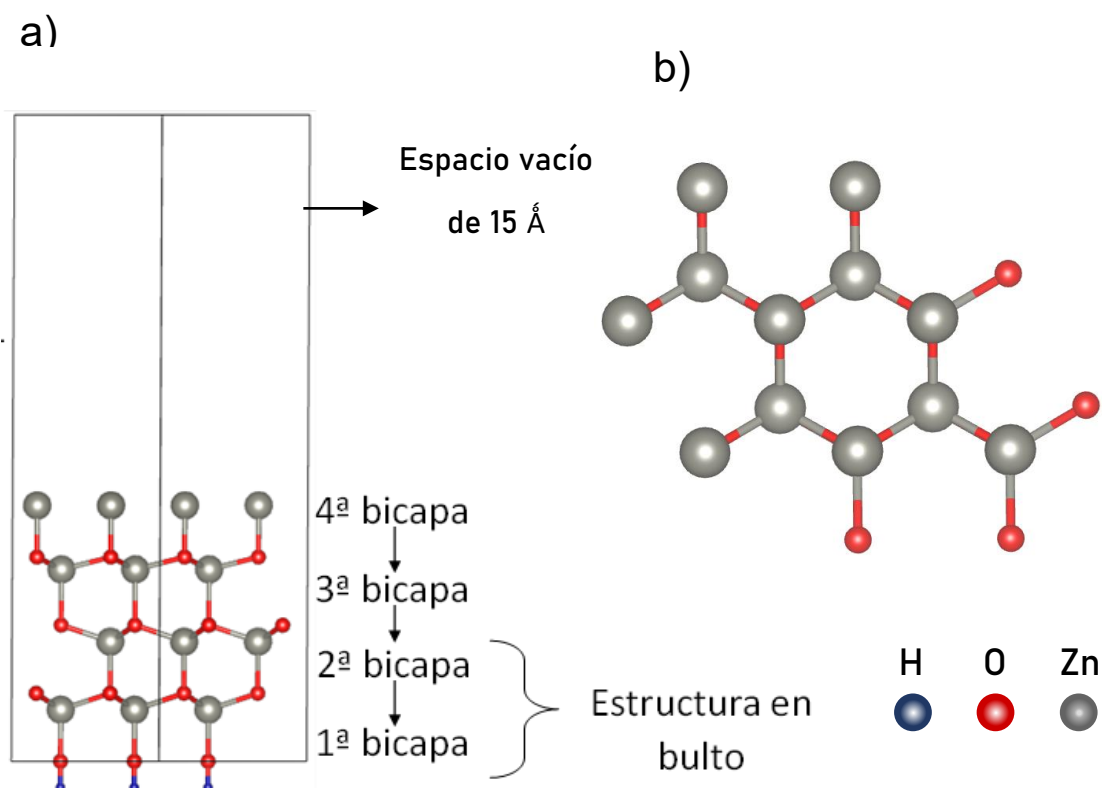


Figura 8. Superficie optimizada del ZnO en la dirección (0001) a) vista lateral b) vista superior.

### 3.3 ADSORCIÓN DE UN ÁTOMO DE PALADIO.

El estudio de adsorción se llevó a cabo colocando un átomo de paladio (1/4 de monocapa) sobre la superficie limpia en los cuatro sitios de alta simetría ilustrados en la figura 9. El sitio Top se sitúa sobre un átomo de Zn de la primera monocapa. El sitio *T4* es aquél en donde el paladio encuentra sobre un Zn de la segunda monocapa. Para el sitio *H3* el paladio se coloca en medio de dos sitios *T4* adyacentes y, por último, el sitio Bridge es el que se encuentra entre un sitio *Top* y un sitio *T4* adyacentes.

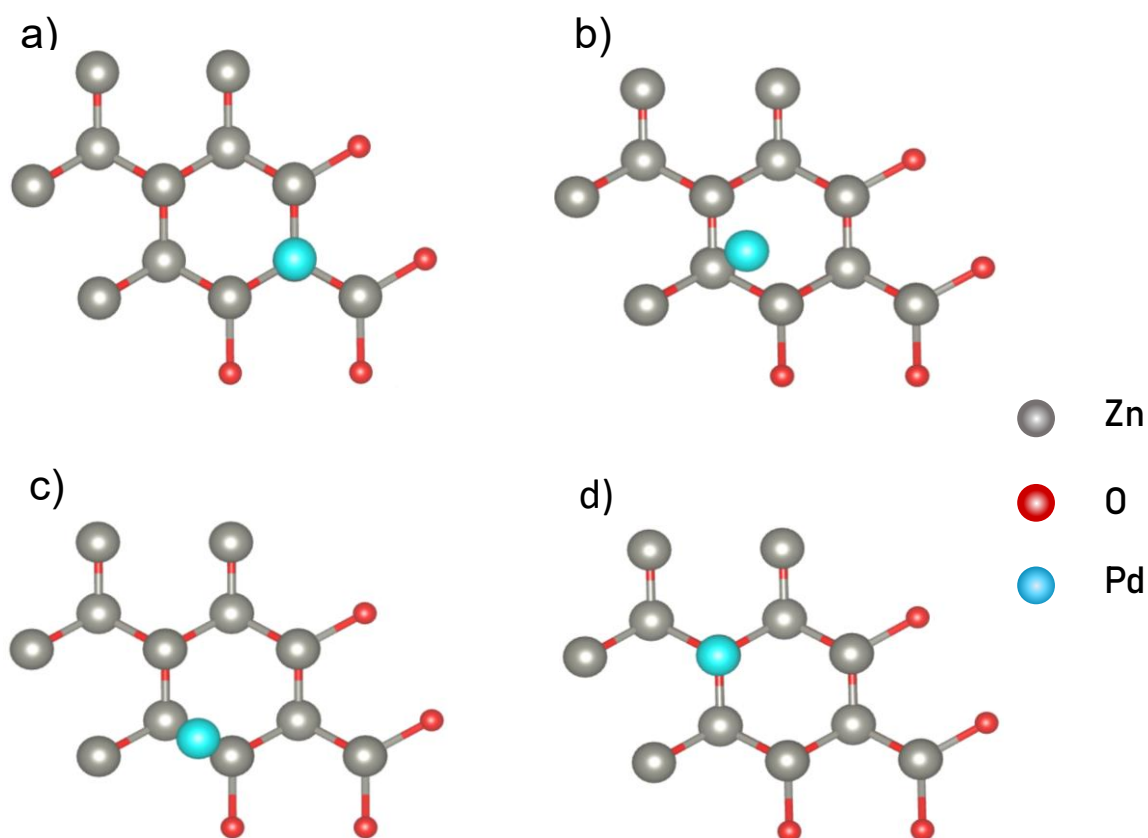


Figura 9. Imagen que muestra la posición de los sitios de alta simetría en donde se llevó a cabo la adsorción de paladio a) *T4*, b) *H3*, c) *Bridge*, d) *Top*.

Los resultados de la adsorción de paladio resumidos en la Tabla 3 indican que, para 1 átomo de paladio adsorbido, la configuración más favorable es aquella donde el átomo se coloca en el sitio *H3* por lo que esta energía se toma como el valor cero. La siguiente configuración más estable corresponde al sitio *T4* con una energía relativa de 0.55 eV seguida del sitio *Bridge* y *Top*.

**Tabla 3.** Tabla de energías relativas de las geometrías con Pd adsorbido. La energía de referencia corresponde al sitio más estable cuando el átomo de Pd está sobre la superficie.

Sitio	1/4 de monocapa	1 monocapa
<i>H3</i>	0.00	0.38
<i>T4</i>	0.55	0.00
<i>Bridge</i>	0.57	2.40
<i>Top</i>	2.25	4.32

### 3.4 ADSORCIÓN DE UNA MONOCAPA DE PALADIO.

Posterior al estudio de adsorción de 1 átomo de paladio, se prosiguió con la colocación de una monocapa completa sobre la superficie limpia, depositada en los 4 sitios de alta simetría previamente descritos y se empleó una metodología análoga para el cálculo de energías relativas que se reportan en la Tabla 3.

En este caso se observó que la adsorción de una monocapa de paladio en el sitio *T4* es la que ofrece la menor energía seguido del sitio *H3* que es metaestable y por último los sitios *Bridge* y *Top*, contrastando con los resultados de adsorción de ¼ de monocapa. La tendencia que tienen los átomos a converger hacia el sitio *T4* también se ha visto reportada en otros estudios de adsorción de la superficie polar (0001) del ZnO en fase wurtzita [53].

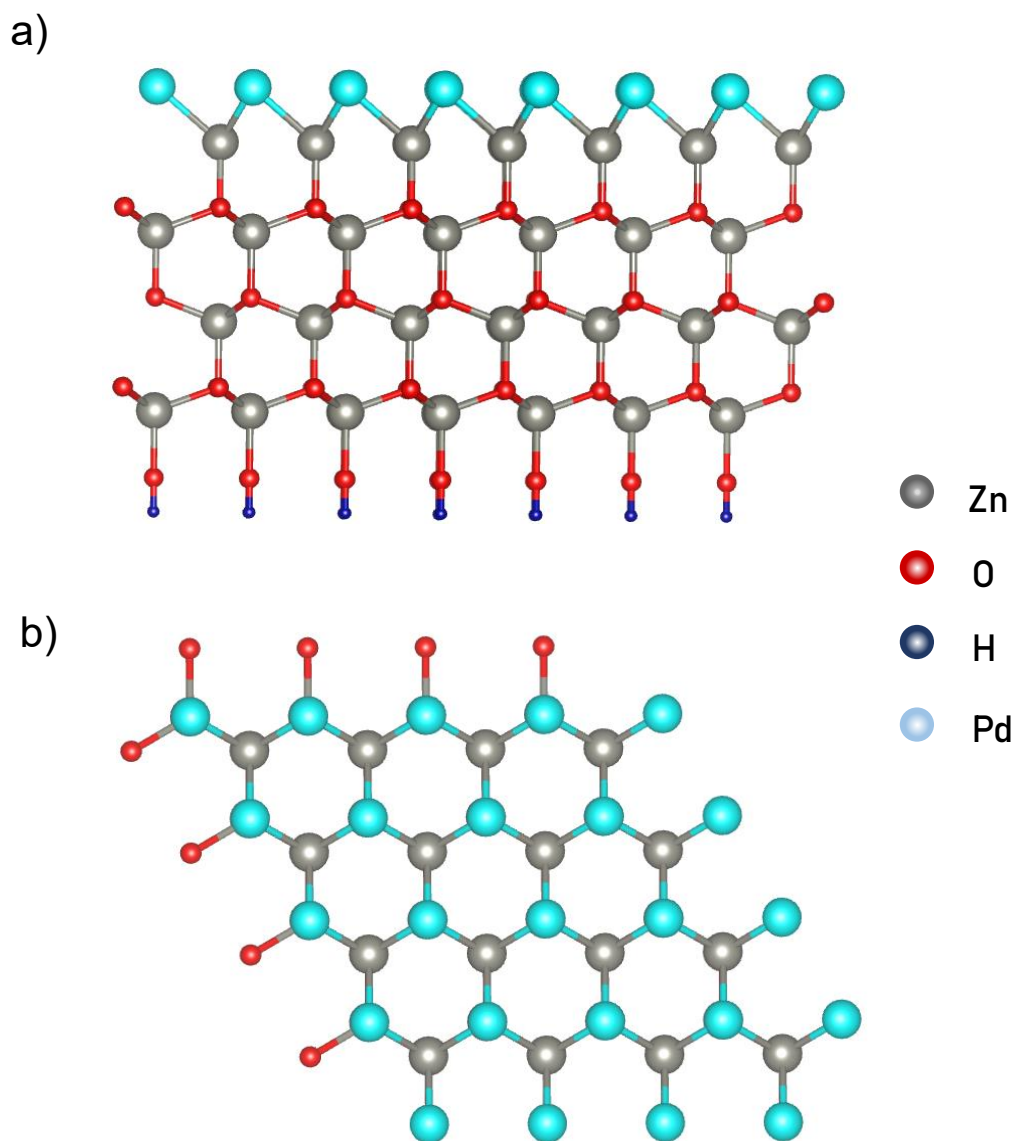


Figura 10. Imagen que muestra la adsorción de una monocapa de paladio en el sitio *T4* sobre la superficie limpia a) Vista lateral b) Vista superior.

Para estudiar la difusión de paladio sobre la superficie, se deben calcular las trayectorias de difusión. Para el caso de los sitios estables y metaestables, se obtienen al relajar todas las coordenadas de los átomos, mientras que para sitios inestables se fijan las coordenadas laterales ( $X$  e  $Y$ ) dejando que la coordenada  $Z$  se relaje hasta lograr la mínima energía. Esto corresponde a tener un mapeo para la difusión de los átomos. En otras palabras, los valores mínimos de las trayectorias de difusión dan los sitios de adsorción mientras que las barreras de difusión representan los puntos de equilibrio inestable. Los resultados para la difusión de paladio se muestran en la figura 11 se observa que el punto de equilibrio inestable corresponde al sitio Bridge con una energía de 2.4 eV. La difusión a través del sitio Top es poco favorable ya que presenta una barrera de energía muy grande y genera una distorsión considerable en la superficie.

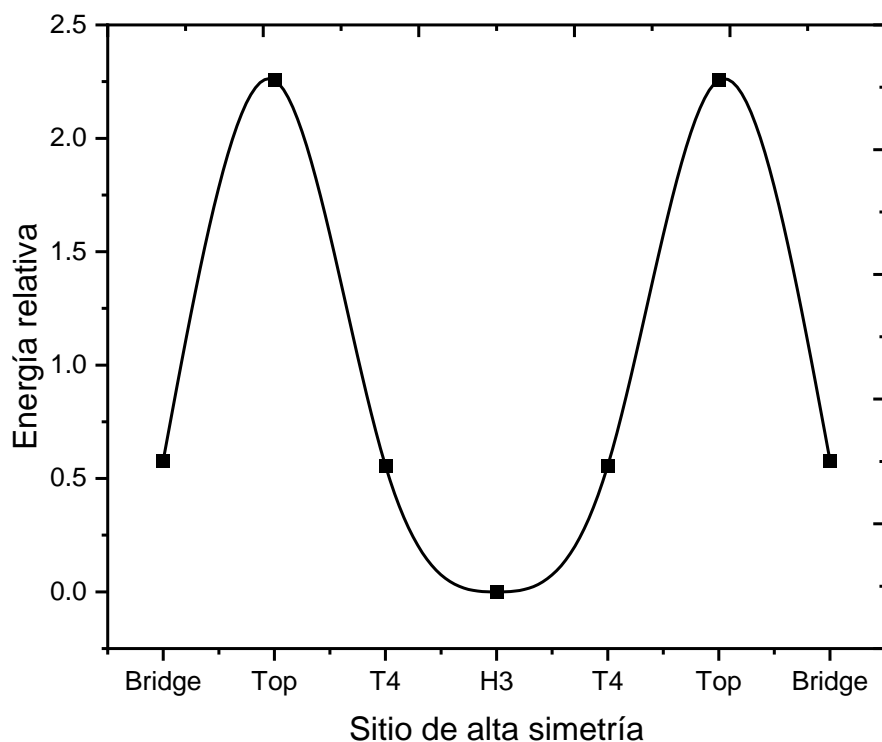


Figura 11. Gráfica de las trayectorias de difusión en eV para un átomo de Pd deposita sobre la superficie limpia.

### 3.5 ESTABILIDAD DE LA ESTRUCTURA DE Pd/ZnO.

La formación de la interfaz se estudia analizando la estabilidad al incrementar la cobertura de Pd sobre la superficie. Las energías totales para el sistema con diferente número de átomos dificultan la comparación para definir la estabilidad del sistema, por lo tanto, se utiliza la energía de formación (*SFE*) que es independientes del número de átomos y para el caso de estudio se expresa como:

$$E_f = E_{total} - E_{ref} - \Delta n_{Pd} \mu_{Pd} \quad (47)$$

Siendo  $E_f$  la energía de formación de superficie,  $E_{total}$  la energía total del sistema con una monocapa de paladio adsorbido y  $E_{ref}$  la energía de la superficie limpia. El último término de la ecuación corresponde al número de átomos de paladio sobre la superficie multiplicado por su potencial químico.

Tomando en cuenta que el potencial químico se define como la derivada de la energía libre de Gibbs con respecto del número de partículas de tipo  $i$ :

$$\mu = \frac{dG}{dn_i} \quad (48)$$

$$G = E + PV - TS \quad (49)$$

Si bien el término dependiente de la temperatura se puede incluir, se ignora debido a las siguientes razones:

- No es factible calcular entropías de varios estados en bulto y superficie.
- Los términos dependientes de la temperatura tienden a cancelarse debido a las relevantes diferencias de energías libres de estados condensados así que sus contribuciones son muy pequeñas.
- Esta aproximación ha estado implícita en los recientes cálculos DFT calculando las transiciones de fase usando solo la energía a  $T=0$ .

Tomando en cuenta lo anterior y definiendo al potencial químico como la energía mínima que puede tener un átomo de cierto elemento, se establece el potencial químico como la energía total por átomo calculado a  $T=0$ .

El potencial químico del paladio fue calculado utilizando la estructura cristalina de este elemento correspondiente a una celda cúbica centrada en las caras y se optimizó el parámetro de red de 3.88 Å que está en acuerdo con reportes de las propiedades estructurales del paladio [54].

Asumiendo que tanto la superficie como el ZnO en bulto están en equilibrio termodinámico, se tiene la siguiente expresión:

$$\mu_{ZnO(bulto)} = \mu_{Zn(bulto)} + \mu_O - \Delta H^{ZnO} \quad (50)$$

Donde  $\mu_{Zn(bulto)}$  es el potencial químico del Zn y  $\mu_O$  el potencial químico del oxígeno para el cuál se calculó la energía del oxígeno molecular.  $\Delta H^{ZnO}$  Corresponde a la entalpía de formación para el óxido de zinc (-3.3 eV) la cual concuerda con los resultados teóricos y experimentales reportados [55]. Las restricciones de la ecuación (50) definen los límites inferior y superior correspondientes a las condiciones ricas en Zn y O respectivamente de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\mu_{Zn(bulto)} - \Delta H_f^{ZnO} \leq \mu_{Zn} \leq \mu_{Zn(bulto)} \quad (51)$$

En la figura 12 se muestran las energías de formación de las configuraciones más estables.

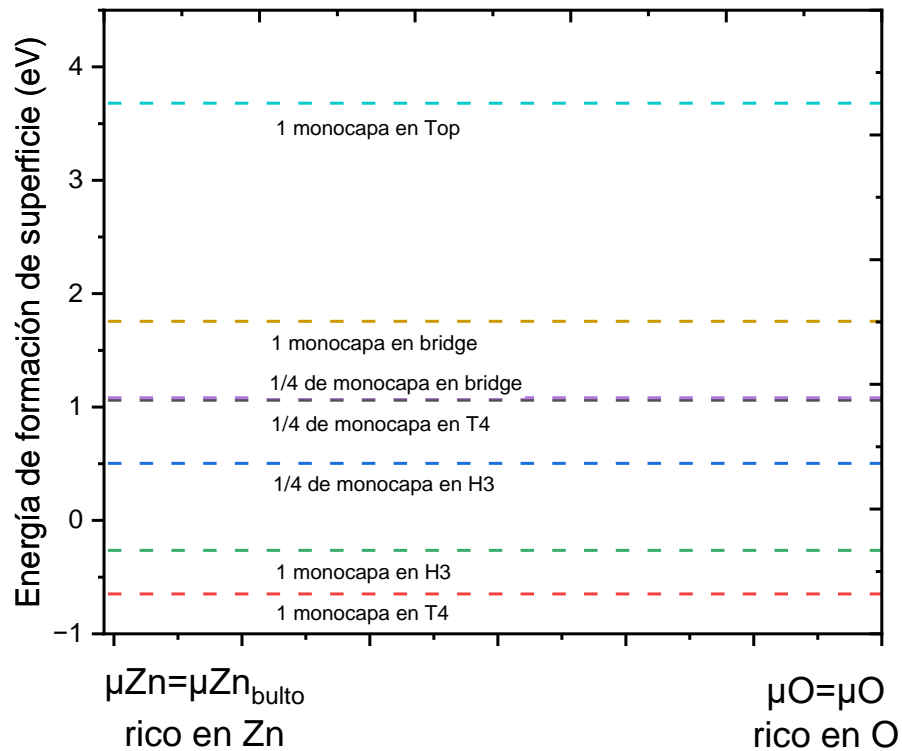


Figura 12. Gráfica que muestra las energías de formación de la superficie con paladio adsorbido en los distintos sitios de alta simetría.

### 3.6 DENSIDAD DE ESTADOS DE LA SUPERFICIE LIMPIA.

Tomando en cuenta las estructuras que presentaron los mínimos de energía, se realizó el estudio de las propiedades electrónicas del compuesto a partir de los cálculos de la densidad de estados total y parcial. Para conocer el cambio en dichas propiedades, es necesario tener una referencia que nos permita diferenciar el efecto que tiene la presencia del paladio sobre la superficie, por tal motivo se calculó la densidad de estados de la superficie 0001 del ZnO (superficie limpia). En la figura 13 se puede observar una línea punteada que indica el nivel de Fermi y que divide la gráfica en dos regiones: la primera región se encuentra situada por debajo del nivel de Fermi (valores negativos) y corresponde a los estados electrónicos ocupados, mientras que la región situada por arriba del nivel de Fermi (valores positivos) pertenece a los estados electrónicos desocupados.

En los diagramas de bandas, esta primer y segunda región son conocidas como banda de valencia y banda de conducción respectivamente. El cero de la energía se ha colocado en el nivel de Fermi, para el Zinc se han colocado las contribuciones de los orbitales  $p$ ,  $d$  y  $s$ , mientras que para el oxígeno se graficaron solamente los orbitales  $p$  debido a que las contribuciones de los orbitales  $s$  son significativamente bajas. En general, la banda de valencia se compone de tres regiones principales, la región más profunda no se ha graficado debido a que las contribuciones de interés son las que están más cercanas al nivel de Fermi. La región media (de -4 a -3 eV) se compone principalmente de los orbitales  $2p$  del O y  $3d$  del Zn con una aportación mayoritaria de los orbitales  $d$ , en la región superficial (-2.5 a 0 eV) se observa que los orbitales  $2p$  del O generan tres señales principales en -2.3, -1.2 y -0.3 eV respectivamente, con una aportación mínima de los orbitales  $3d$  y  $3p$  del zinc

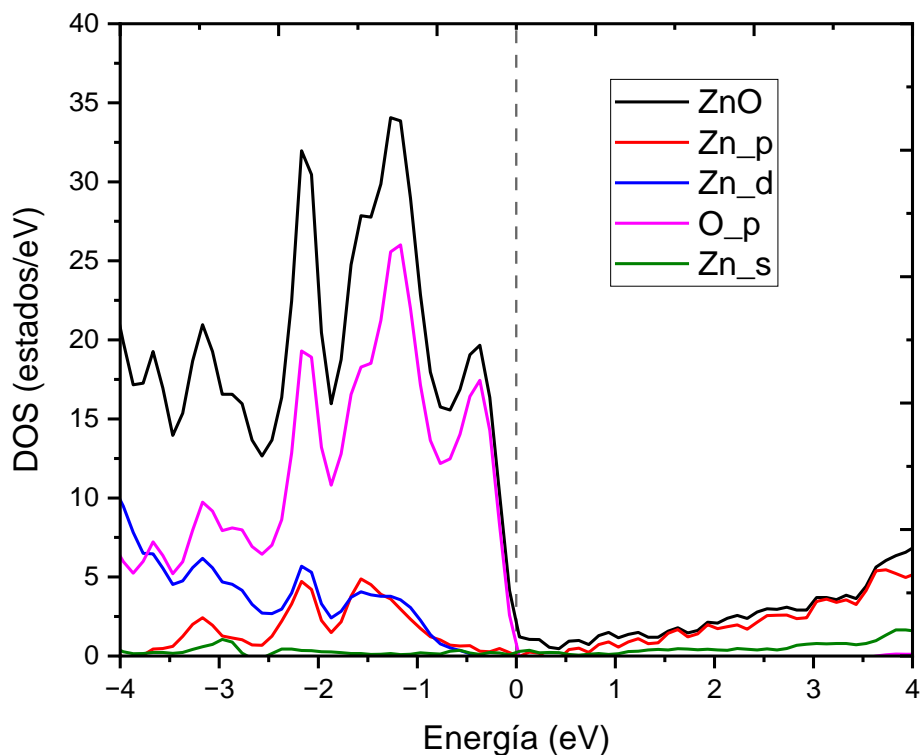


Figura 13. Gráfica de densidad de estados parcial de la superficie limpia.

Los estados que se encuentran por encima del nivel de Fermi (figura 14) son principalmente formados por los orbitales  $3p$  del Zn, sin embargo, también se observa una pequeña aportación de los orbitales  $2p$  del O y  $4s$  del Zn. La aproximación GGA da un valor de brecha de energía prohibida de 0.6 eV, el cual está en acuerdo con recientes estudios sobre este semiconductor en el marco de la teoría DFT [56]. El método DFT presenta cierta dificultad en el cálculo de sistemas fuertemente correlacionados como aquellos que involucran un metal de transición. La dificultad radica en localizar la energía de enlace del electrón del estado  $d$ , lo que conduce a la sobreestimación de la hibridación con el estado  $p$  y como resultado, el efecto de acoplamiento  $p-d$  mejora y recorre la banda de valencia hacia la banda de conducción, lo que provoca una disminución en la brecha de energía prohibida. Sin embargo, cualitativamente estos cálculos resultan de gran utilidad para estudiar la naturaleza de la brecha de energía y explicar el efecto y el comportamiento de la superficie cuando el átomo es depositado.

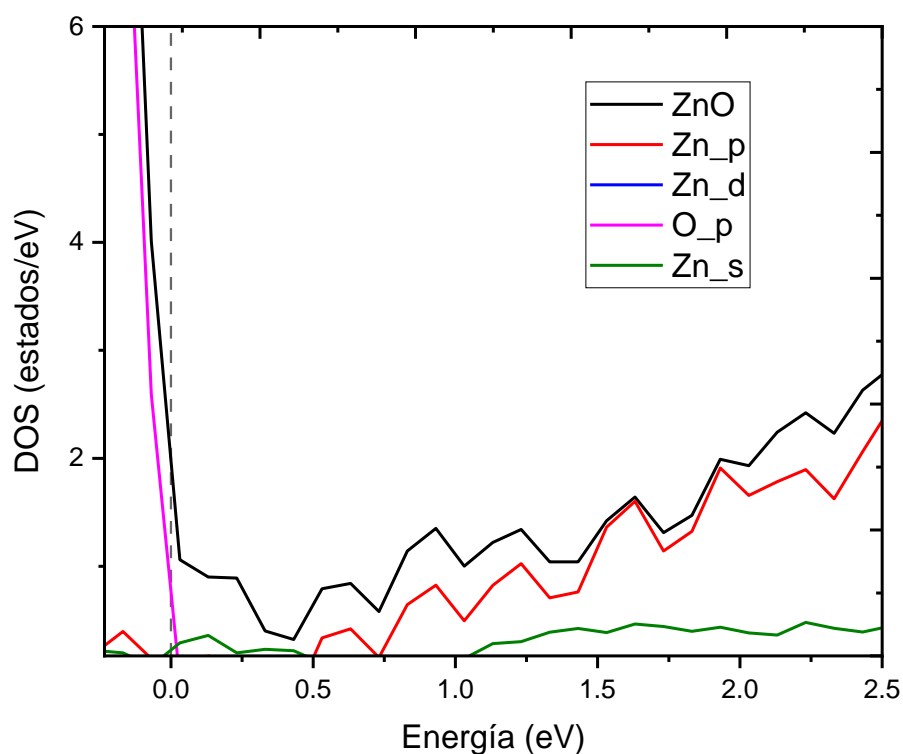


Figura 14. Acercamiento de la región por encima del nivel de Fermi de 0 a 2.5 eV de la superficie limpia.

### 3.7 DENSIDAD DE ESTADOS DE LA SUPERFICIE Pd-ZnO.

Después de estudiar la densidad de estados de la superficie limpia, se analizaron los efectos de la interfase Pd-ZnO. La figura 15 muestra que la banda de valencia superior se compone de los orbitales  $3d$  del Zn y  $2p$  del O, también se observa la aparición de una nueva señal aproximadamente en  $-2$  eV correspondiente a los orbitales  $4d$  del Pd. Los estados aportados por dichos orbitales van a permitir que exista una mayor cantidad de electrones cerca de la banda de conducción por lo que se requerirá de una menor energía para promoverlos.

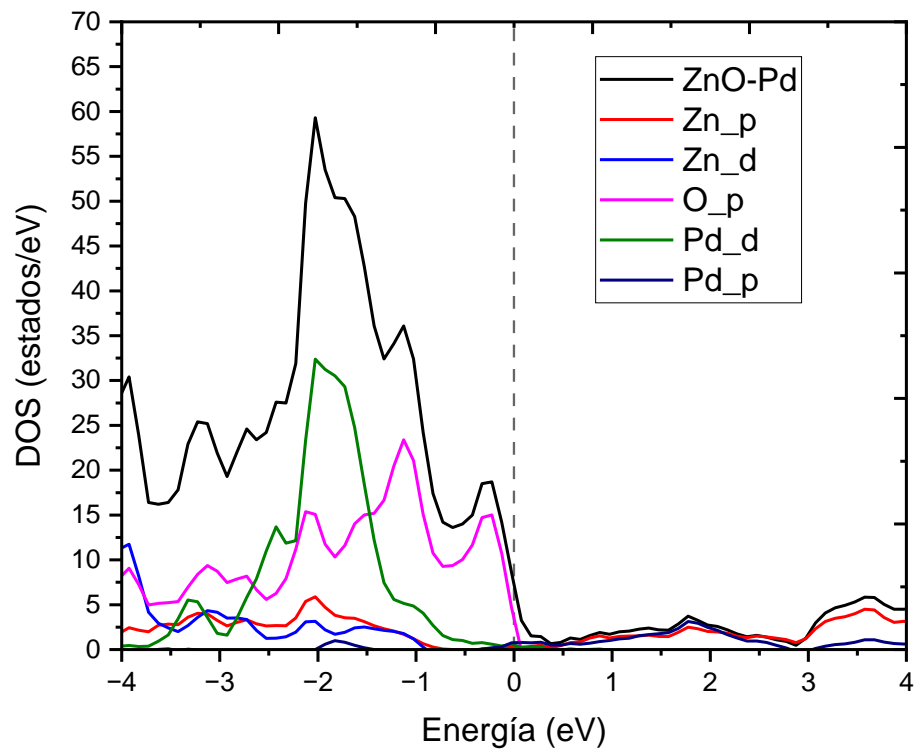


Figura 15. Gráfica de densidad de estados parcial de la superficie con una monocapa de paladio en el sitio  $T4$ .

Por otro lado, en la banda de conducción se observa la presencia de estados electrónicos inducidos por los orbitales  $p$  del paladio y  $p$  del Zn. Haciendo un acercamiento en la región de 0 a 2 eV (figura 16) se puede notar la desaparición del gap de 0.6 eV que se observó en la superficie limpia y la aparición de un pseudo gap que se encuentra más cerca del nivel de Fermi (0.35 eV) y en el que intervienen los orbitales  $p$  del oxígeno y  $d$  del paladio, sin embargo, las aportaciones mayoritarias son las correspondientes a los orbitales  $p$  del paladio y el zinc. Si bien las aportaciones que generan este nuevo pseudo gap no son suficientes para que el material tenga un comportamiento conductor, su principal función es actuar como una trampa que impide el regreso de los electrones de la banda de conducción hacia la banda de valencia. Los estados electrónicos aportados por el paladio aumentan gradualmente en el rango de 1 a 2 eV, lo que sugiere que en esa región el material

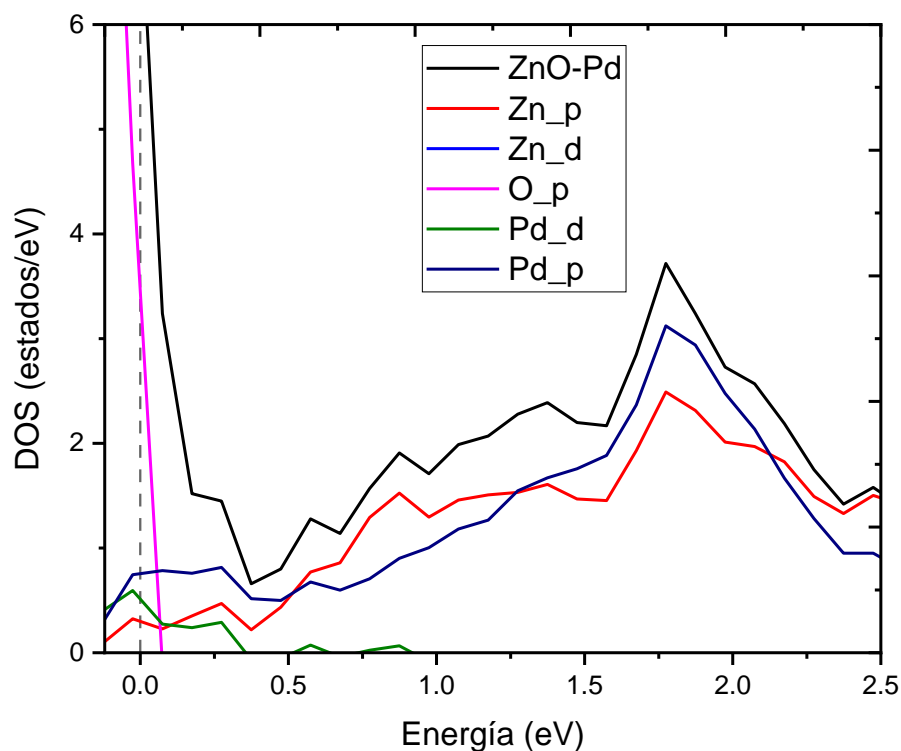


Figura 16. Acercamiento de la región por encima del nivel de Fermi de 0 a 2.5 eV de la superficie Pd-ZnO.

Cuando el paladio entra en contacto con el ZnO cuya naturaleza es de conducción tipo  $n$ , se induce la formación de una unión de Schottky que, en esencia es una capa de carga espacial que surge de la diferencia de energía entre el Nivel de Fermi del metal y la banda de conducción del semiconductor, acertadamente denominada energía de barrera de Schottky [57] y que facilita la captura de electrones en la unión, por lo que los electrones libres se transferirán entre la superficie y el metal debido a la diferencia de sus funciones trabajo [58]. Dentro de esta región del espacio, el nivel de energía de los electrones libres aumenta gradualmente a medida que se acerca a la interfaz metal/semiconductor, provocando la formación de un campo eléctrico con un vector desde el lado del semiconductor al lado del metal para semiconductores de tipo  $n$  y en dirección inversa para semiconductores de tipo  $p$ . Traduciendo esto en términos de las aplicaciones, si suponemos que al compuesto Pd/ZnO se le hace incidir energía dentro de la región ultravioleta-visible, un electrón ( $e^-$ ) de la banda de valencia será promovido a la banda de conducción dejando un hueco ( $h^+$ ) en la banda de valencia. La principal función del paladio es atrapar los electrones en la banda de conducción del ZnO debido a la existencia de los estados que se discutió anteriormente, permitiendo la formación de radicales superóxido  $O_2^{\bullet-}$  e inhibiendo la recombinación de los pares electrón-hueco, a su vez, los huecos reaccionan con el agua para generar radicales libres  $OH^{\bullet}$ .

### 3.8 CONCLUSIONES.

La simulación de los parámetros de red de la estructura de ZnO en bulto mostró cercanía con los valores teóricos y experimentales reportados, por lo que dicha estructura se consideró para los cálculos.

El estudio de adsorción demostró que el sitio *T4* es el sitio de formación más favorable ya que exhibe la energía de formación más baja cuando una monocapa de paladio es depositada sobre la superficie de ZnO.

La gráfica de densidad de estados de la superficie limpia muestra que el ZnO exhibe un comportamiento semiconductor y muestra un valor de brecha de energía prohibida de 0.6 eV

Los resultados de la densidad de estados de la superficie Pd-ZnO mostraron la aparición de un pseudo gap cerca del nivel de Fermi, formado por los estados que aporta el paladio en esa región, lo que pone en evidencia el efecto que tiene el paladio sobre la superficie.

Los nuevos estados que aporta el paladio después de la adsorción, permiten retener electrones en la banda de conducción, lo que sugiere que la superficie tiene un comportamiento semiconductor.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. bo Zhong et al., «Improved photocatalytic performance of Pd-doped ZnO», *Curr. Appl. Phys.*, vol. 12, n.o 3, pp. 998-1001, may 2012, doi: 10.1016/j.cap.2012.01.003.
- [2] C. Xu, L. Cao, G. Su, W. Liu, X. Qu, y Y. Yu, «Preparation, characterization and photocatalytic activity of Co-doped ZnO powders», *J. Alloys Compd.*, vol. 497, n.o 1-2, pp. 373-376, may 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.03.076.
- [3] C. Wu, «Facile one-step synthesis of N-doped ZnO micropolyhedrons for efficient photocatalytic degradation of formaldehyde under visible-light irradiation», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 319, pp. 237-243, nov. 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.04.217.
- [4] P. Ruiz-Castillo y S. L. Buchwald, «Applications of Palladium-Catalyzed C–N Cross-Coupling Reactions», *Chem. Rev.*, vol. 116, n.o 19, pp. 12564-12649, oct. 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00512.
- [5] A. Chen y C. Ostrom, «Palladium-Based Nanomaterials: Synthesis and Electrochemical Applications», *Chem. Rev.*, vol. 115, n.o 21, pp. 11999-12044, nov. 2015, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00324.
- [6] D.A. Dugato, «Magnetorresistencia e corrientes de spin em multicamadas de Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>/ZnO/Pd»
- [7] Y. Zeng et al., «Enhanced ammonia sensing performances of Pd-sensitized flowerlike ZnO nanostructure», *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 156, n.o 1, pp. 395-400, ago. 2011, doi: 10.1016/j.snb.2011.04.064.
- [8] N. Aggarwal, A. Vasishth, B. Singh, y B. Singh, «Investigation of room temperature ferromagnetic behaviour in dilute magnetic oxides», *Integr. Ferroelectr.*, vol. 186, n.o 1, pp. 10-16, ene. 2018, doi: 10.1080/10584587.2017.1369317.
- [9] Y. Chang et al., «Optical Properties and Photocatalytic Performances of Pd Modified ZnO Samples», *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n.o 43, pp. 18761-18767, oct. 2009, doi: 10.1021/jp9050808.
- [10] H. Zhang, S. Lu, W. Xu, y F. Yuan, «First-principles study of electronic structures and photocatalytic activity of low-Miller-index surfaces of ZnO», *J. Appl. Phys.*, vol. 113, n.o 3, p. 034903, ene. 2013, doi: 10.1063/1.4775766.
- [11] Charles Kittel, «Introducción a la física del estado sólido» (3a. ed.). Editorial Reverté, 2012.

- [12] McKelvey, «Física del estado sólido y de semiconductores». 1ª ed. LIMUSA, 1994
- [13] V. Srikant y D. R. Clarke, «On the optical band gap of zinc oxide», *J. Appl. Phys.*, vol. 83, n.o 10, pp. 5447-5451, may 1998, doi: 10.1063/1.367375.
- [14] G. Coccoletzi, J. Martínez-Juárez, A. Méndez-Blas, R. Ponce-Pérez, y M. J. Robles-Aguila, «Electronic property enhancement of zinc oxide by surface decoration with carbon nanotubes: experimental and theoretical studies», *Appl. Phys. A*, vol. 126, n.o 1, p. 7, ene. 2020, doi: 10.1007/s00339-019-3187-3.
- [15] González Lemus, N.V «Diseño computacional multiescala de nanomateriales y su integración en dispositivos MEMS con funcionalidad óptica» (Doctorado). UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL, 2013.
- [16] Q. Zhou, G. Zhang, S. Tian, y X. Zhang, «First-Principles Insight into Pd-Doped ZnO Monolayers as a Promising Scavenger for Dissolved Gas Analysis in Transformer Oil», *ACS Omega*, vol. 5, n.o 28, pp. 17801-17807, jul. 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c02592.
- [17] A. Filippetti, V. Fiorentini, G. Cappellini, y A. Bosin, «Anomalous relaxations and chemical trends at III-V semiconductor nitride nonpolar surfaces», *Phys. Rev. B*, vol. 59, n.o 12, pp. 8026-8031, mar. 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.59.8026.
- [18] Márquez Álvarez, J. «Estudio por primeros principios de propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas para el compuesto ZnO codopado con Titanio y Vanadio» (Maestría). Universidad del Norte División de Ciencias Básicas, 2017
- [19] Z. Yufei, G. Zhiyou, G. Xiaoqi, C. Dongxing, D. Yunxiao, y Z. Hongtao, «First-principles of wurtzite ZnO (0001) and (000 $\bar{1}$ ) surface structures», *J. Semicond.*, vol. 31, n.o 8, p. 082001, ago. 2010, doi: 10.1088/1674-4926/31/8/082001.
- [20] A. McLaren, T. Valdes-Solis, G. Li, y S. C. Tsang, «Shape and Size Effects of ZnO Nanocrystals on Photocatalytic Activity», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n.o 35, pp. 12540-12541, sep. 2009, doi: 10.1021/ja9052703.
- [21] Ü. Özgür et al., «A comprehensive review of ZnO materials and devices», *J. Appl. Phys.*, vol. 98, n.o 4, p. 041301, ago. 2005, doi: 10.1063/1.1992666.
- [22] S. Horzum, E. Torun, T. Serin, y F. M. Peeters, «Structural, electronic and optical properties of Cu-doped ZnO: experimental and theoretical investigation», *Philos. Mag.*, vol. 96, n.o 17, pp. 1743-1756, jun. 2016, doi: 10.1080/14786435.2016.1177224.

- [23] FAL, H. N., & Farzaneh, F. «Synthesis of ZnO nanocrystals with hexagonal (Wurtzite) structure in water using microwave irradiation» *Journal of sciences Islamic republic of Iran*. 17(3), 231-234. 2006
- [24] E. S. Goh, J. W. Mah, y T. L. Yoon, «Effects of Hubbard term correction on the structural parameters and electronic properties of wurtzite ZnO», *Comput. Mater. Sci.*, vol. 138, pp. 111-116, oct. 2017, doi: 10.1016/j.commatsci.2017.06.032.
- [25] T. M. Sabine y S. Hogg, «The wurtzite Z parameter for beryllium oxide and zinc oxide», *Acta Crystallogr. B*, vol. 25, n.o 11, pp. 2254-2256, nov. 1969, doi: 10.1107/S0567740869005528.
- [26] R. Hong, T. Pan, J. Qian, y H. Li, «Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles», *Chem. Eng. J.*, vol. 119, n.o 2-3, pp. 71-81, jun. 2006, doi: 10.1016/j.cej.2006.03.003.
- [27] A. Kołodziejczak-Radzimska, E. Markiewicz, y T. Jesionowski, «Structural Characterisation of ZnO Particles Obtained by the Emulsion Precipitation Method», *J. Nanomater.*, vol. 2012, pp. 1-9, 2012, doi: 10.1155/2012/656353.
- [28] B. Xu et al., «A Review of Recovery of Palladium from the Spent Automobile Catalysts», *Metals*, vol. 12, n.o 4, p. 533, mar. 2022, doi: 10.3390/met12040533.
- [29] J. Cao et al., «Aqueous Photocatalytic Recycling of Gold and Palladium from Waste Electronics and Catalysts», *ACS EST Eng.*, vol. 2, n.o 8, pp. 1445-1453, ago. 2022, doi: 10.1021/acsestengg.1c00505.
- [30] M. Ren, X. Feng, P. Li, X. Liu, y Z. Zhang, «A first-principles study of ferromagnetism in Pd-doped ZnO», *Solid State Commun.*, vol. 151, n.o 11, pp. 864-866, jun. 2011, doi: 10.1016/j.ssc.2011.03.008.
- [31] Q. Zhou, G. Zhang, S. Tian, y X. Zhang, «First-Principles Insight into Pd-Doped ZnO Monolayers as a Promising Scavenger for Dissolved Gas Analysis in Transformer Oil», *ACS Omega*, vol. 5, n.o 28, pp. 17801-17807, jul. 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c02592.
- [32] X. Deng, J. Hu, S. Sang, P. Li, G. Li, y W. Zhang, «Study the gas sensing mechanism of oxygen atom on Pd doped ZnO (0001)», en 2013 13th IEEE International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO 2013), Beijing, China, ago. 2013, pp. 47-50. doi: 10.1109/NANO.2013.6720998.
- [33] J. Liqiang et al., «Investigations on the surface modification of ZnO nanoparticle photocatalyst by depositing Pd», *J. Solid State Chem.*, vol. 177, n.o 11, pp. 4221-4227, nov. 2004, doi: 10.1016/j.jssc.2004.08.016.

- [34] A.-T. T. Do, H. T. Giang, T. T. Do, N. Q. Pham, y G. T. Ho, «Effects of palladium on the optical and hydrogen sensing characteristics of Pd-doped ZnO nanoparticles», *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 5, pp. 1261-1267, ago. 2014, doi: 10.3762/bjnano.5.140.
- [35] J. Liqiang et al., «Investigations on the surface modification of ZnO nanoparticle photocatalyst by depositing Pd», *J. Solid State Chem.*, vol. 177, n.o 11, pp. 4221-4227, nov. 2004, doi: 10.1016/j.jssc.2004.08.016.
- [36] M. Born y W. Heisenberg, «Zur Quantentheorie der Molekeln», en *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten*, W. Blum, H. Rechenberg, y H.-P. Dürr, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1985, pp. 216-246. doi: 10.1007/978-3-642-61659-4\_16.
- [37] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*, 1.a ed. Cambridge University Press, 2006. doi: 10.1017/CBO9780511755613.
- [38] P. Hohenberg y W. Kohn, «Inhomogeneous Electron Gas», *Phys. Rev.*, vol. 136, n.o 3B, pp. B864-B871, nov. 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [39] Grosso, G., & Parravicini, G. P. «Solid state physics». Academic press. Cambridge University press. 2013
- [40] W. Kohn y L. J. Sham, «Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects», *Phys. Rev.*, vol. 140, n.o 4A, pp. A1133-A1138, nov. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [41] C. J. Cramer, *Essentials of computational chemistry: theories and models*, 2nd ed. Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ: Wiley, 2004.
- [42] W. Kohn, «Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals», *Rev. Mod. Phys.*, vol. 71, n.o 5, pp. 1253-1266, oct. 1999, doi: 10.1103/RevModPhys.71.1253.
- [43] Anot, E. C., & Silva, J. R. «La aproximación LDA+ U en la teoría DFT» *Revista mexicana de física*, 50(En2), 88-95.2004.
- [44] E. Wigner, «Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals», *Trans. Faraday Soc.*, vol. 34, p. 678, 1938, doi: 10.1039/TF9383400678.
- [45] D. C. Langreth y M. J. Mehl, «Easily Implementable Nonlocal Exchange-Correlation Energy Functional», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 47, n.o 6, pp. 446-450, ago. 1981, doi: 10.1103/PhysRevLett.47.446.

- [46] C. Lee, W. Yang, y R. G. Parr, «Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density», *Phys. Rev. B*, vol. 37, n.o 2, pp. 785-789, ene. 1988, doi: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- [47] A. D. Becke, «Density functional calculations of molecular bond energies», *J. Chem. Phys.*, vol. 84, n.o 8, pp. 4524-4529, abr. 1986, doi: 10.1063/1.450025.
- [48] J. P. Perdew, K. Burke, y M. Ernzerhof, «Generalized Gradient Approximation Made Simple», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, n.o 18, pp. 3865-3868, oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [49] D. Vanderbilt, «Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism», *Phys. Rev. B*, vol. 41, n.o 11, pp. 7892-7895, abr. 1990, doi: 10.1103/PhysRevB.41.7892.
- [50] P. Giannozzi et al., «QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials», *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, n.o 39, p. 395502, sep. 2009, doi: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
- [51] E. S. Goh, J. W. Mah, y T. L. Yoon, «Effects of Hubbard term correction on the structural parameters and electronic properties of wurtzite ZnO», *Comput. Mater. Sci.*, vol. 138, pp. 111-116, oct. 2017, doi: 10.1016/j.commatsci.2017.06.032.
- [52] Y. Noel, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, Ph. D'Arco, y R. Dovesi, «Polarization properties of ZnO and BeO: An ab initio study through the Berry phase and Wannier functions approaches», *Phys. Rev. B*, vol. 65, n.o 1, p. 014111, dic. 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.65.014111.
- [53] L. Chen, S. Li, Y. Cui, Z. Xiong, H. Luo, y Y. Gao, «Manipulating the electronic and magnetic properties of ZnO monolayer by noble metal adsorption: A first-principles calculations», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 479, pp. 440-448, jun. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.02.129.
- [54] J. W. Arblaster, «Crystallographic Properties of Palladium», *Platin. Met. Rev.*, vol. 56, n.o 3, pp. 181-189, ago. 2012, doi: 10.1595/147106712X646113.
- [55] C. Tang, M. J. S. Spencer, y A. S. Barnard, «Activity of ZnO polar surfaces: an insight from surface energies», *Phys Chem Chem Phys*, vol. 16, n.o 40, pp. 22139-22144, 2014, doi: 10.1039/C4CP03221G.
- [56] M. Kaddes y M. Zemzemi, «Computational Study of Electronic and Thermoelectric Properties of ZnO/Graphene Heterostructures», *Int. J. Thermophys.*, vol. 42, n.o 7, p. 100, jul. 2021, doi: 10.1007/s10765-021-02854-5.

[57] T. Tatsuma, H. Nishi, y T. Ishida, «Plasmon-induced charge separation: chemistry and wide applications», Chem. Sci., vol. 8, n.o 5, pp. 3325-3337, 2017, doi: 10.1039/C7SC00031F.

[58] N. Güy y M. Özacar, «The influence of noble metals on photocatalytic activity of ZnO for Congo red degradation», Int. J. Hydrog. Energy, vol. 41, n.o 44, pp. 20100-20112, nov. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.063.