

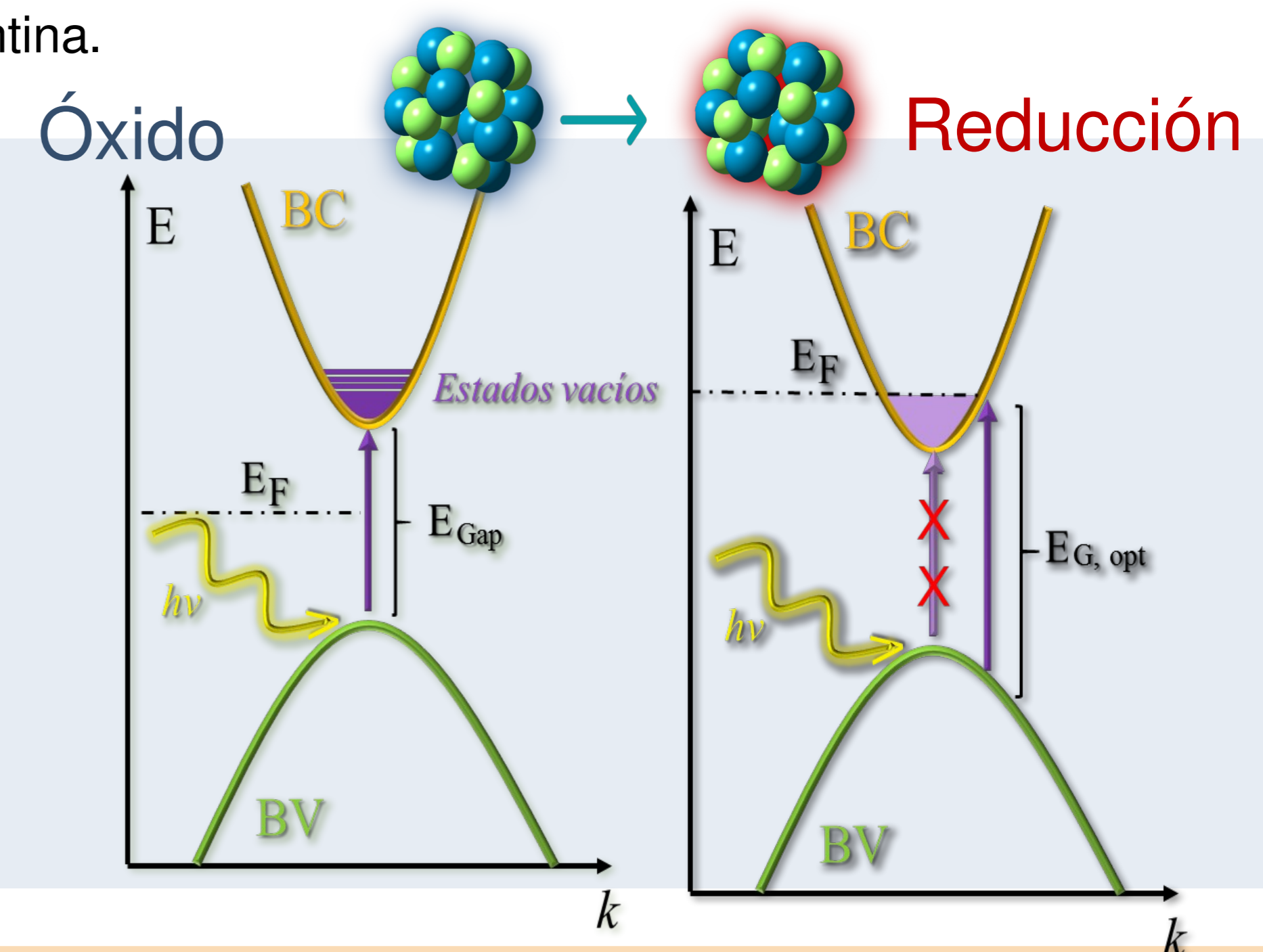
# Origen de la renormalización del gap óptico en semiconductores tipo n

Rovasio, Valentina A.<sup>1</sup> Oviedo, María Belén;<sup>1,3</sup> Baruzzi, Ana M;<sup>2,3</sup> Iglesias, Rodrigo A.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Teórica y Computacional, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina. <sup>2</sup> Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina  
<sup>3</sup> Instituto de Investigaciones en Físico-química de Córdoba (INFIQC), CONICET, Córdoba, Argentina.  
 valentina.rovasio@mi.unc.edu.ar

## Introducción

- El óxido de zinc es un semiconductor tipo n que puede ser utilizado en láseres UV, diodos emisores de luz, biosensores fotoelectroquímicos, entre otros.<sup>1</sup>
- Una de las ventajas de este material es que, se pueden controlar y modificar las propiedades ópticas de las nanopartículas (NPs) a través del efecto Burstein-Moss;<sup>2,3</sup> el cual se observa al añadir cargas negativas al sistema.
- Este efecto trae consigo, la aparición de nuevas transiciones, el aumento del gap óptico y la modificación de la energía del nivel de Fermi.
- Cuando estas nanopartículas se encuentran solvatadas, se observan marcadas desviaciones a las propiedades ópticas.

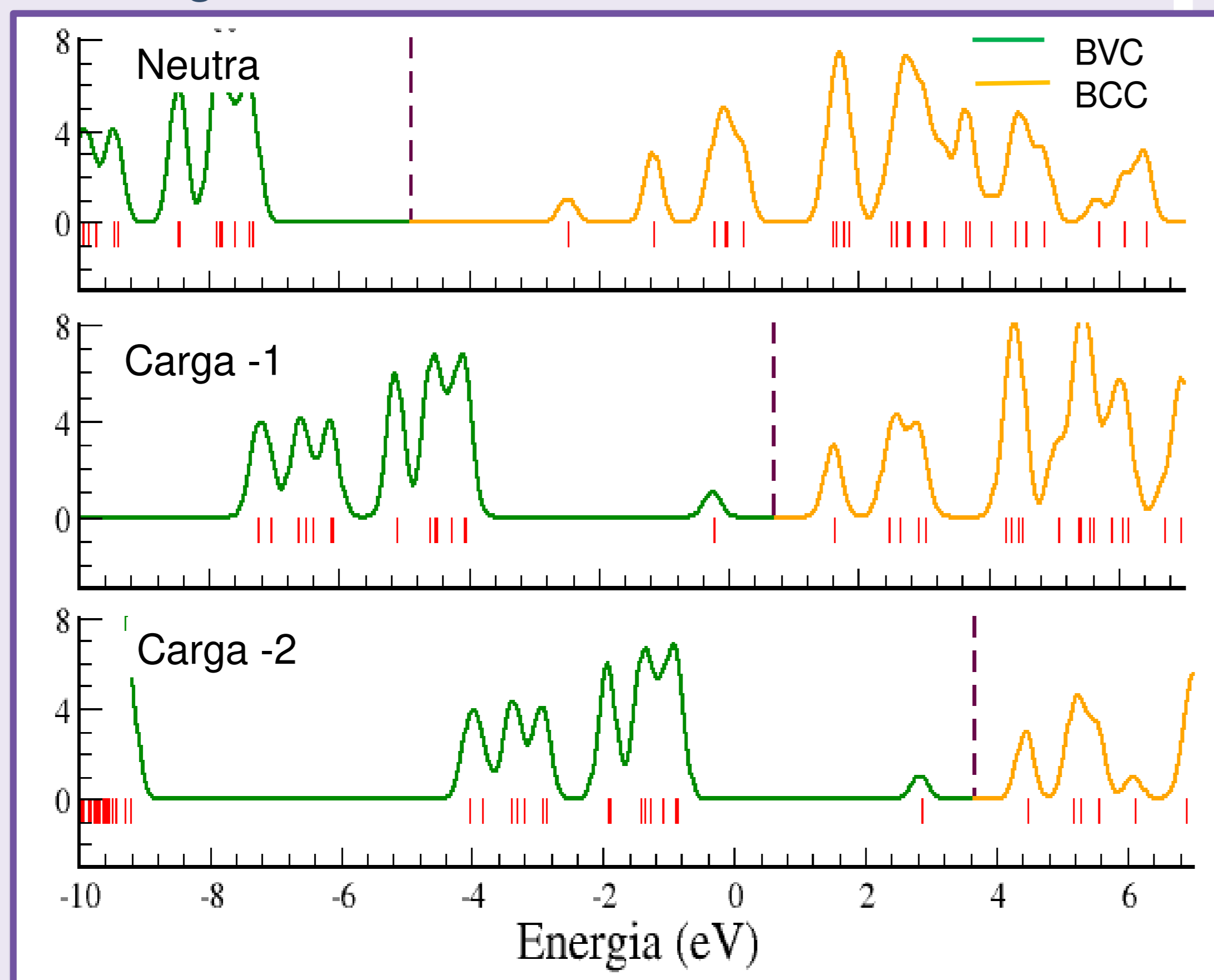


## Métodos computacionales

- Software: Gaussian 16
- El modelo de solvatación utilizado fue PCM para los solventes: diclorometano, DMSO y agua.
- Se utilizó TD-DFT con el funcional PBEh1PBE junto con el conjunto de base LanL2DZ para calcular el espectro UV-Vis.

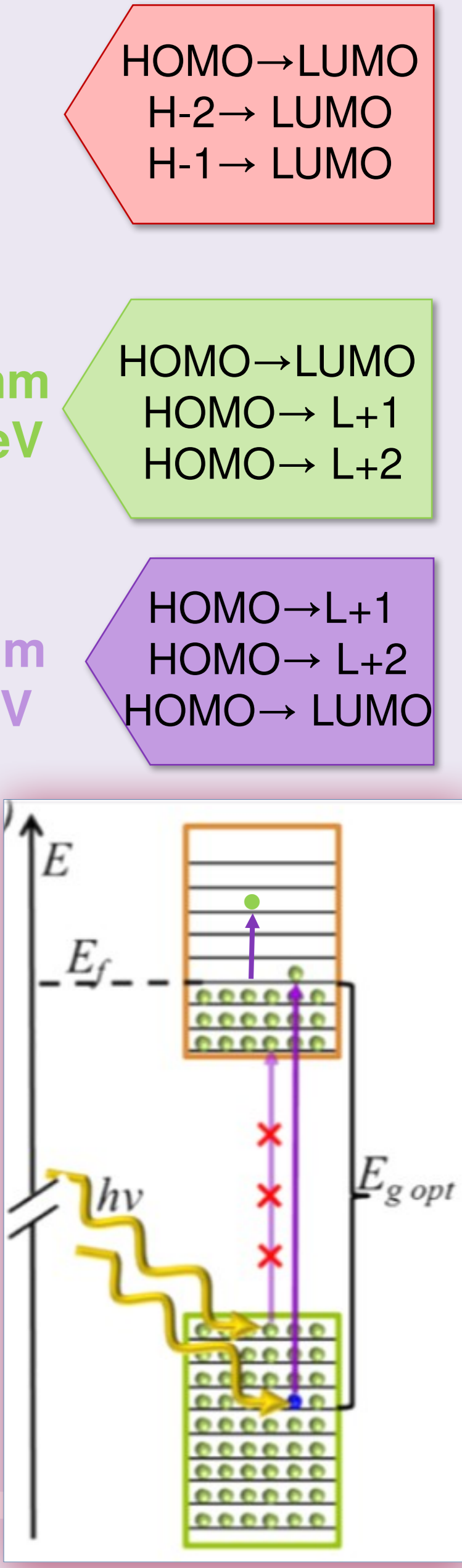
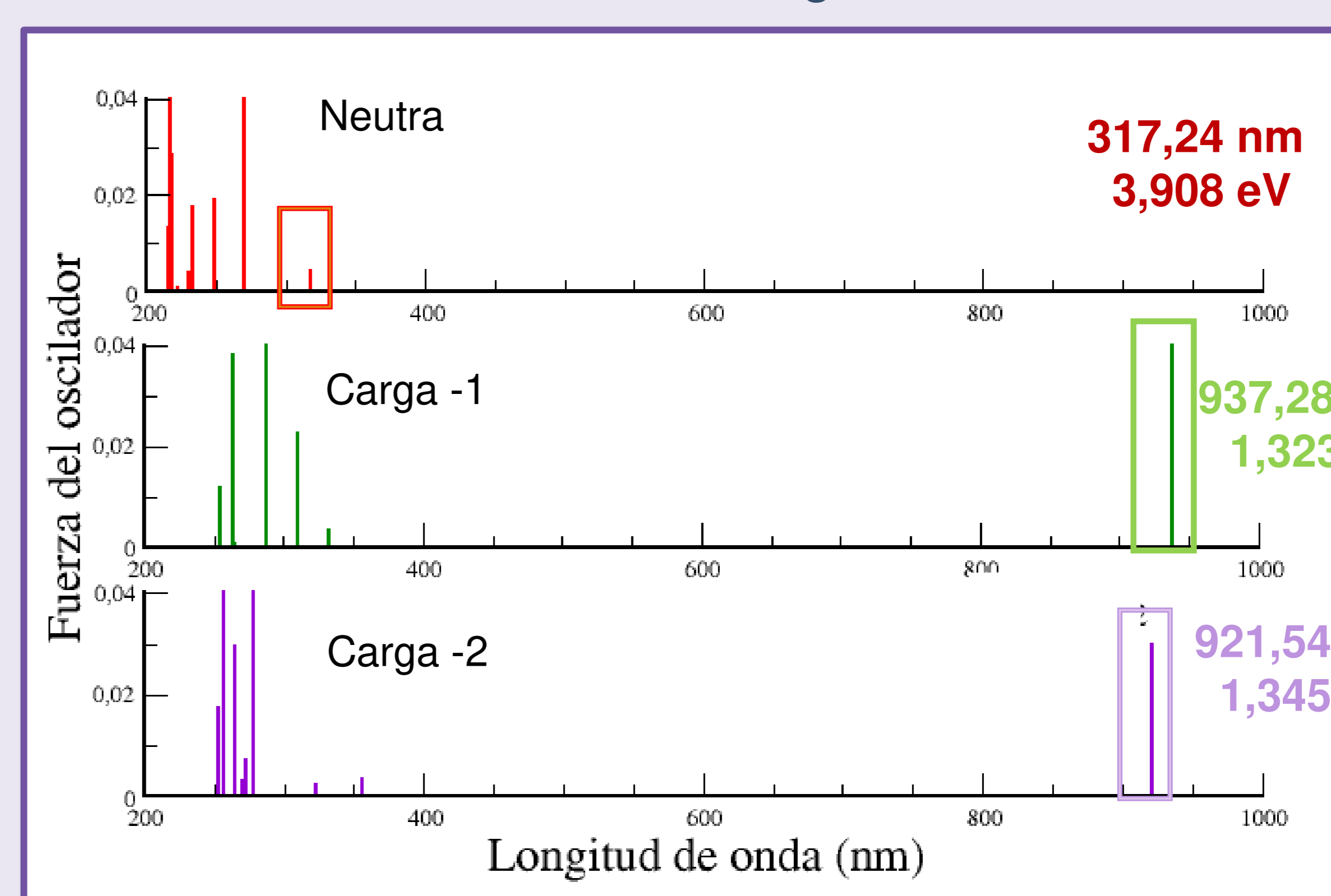
## Resultados

### Reestructuración de la estructura electrónica en NPs cargadas



- Al añadir cargas negativas, estas ocupan estados vacíos de la banda de conducción cristalina (BCC), lo cual provoca una reestructuración de la estructura electrónica en esta región.
- El nivel de Fermi se desplaza a mayores energías y tomando como referencia al sistema neutro podríamos decir que se ubica dentro de la BCC.
- Con el exceso de cargas negativas, se redefinen los orbitales moleculares HOMO y LUMO.
- Otro efecto que se puede observar es el aumento en la separación entre estados electrónicos de la banda de valencia cristalina (BVC) comparando la NP neutra con las NPs con carga.
- Por otra parte, la separación entre los estados electrónicos de la BCC disminuye al añadir cargas negativas a las NPs.

### Nuevas transiciones de baja energía para sistemas cargados



- Para los sistemas cargados aparecen nuevas transiciones alrededor de 900 nm, las cuales involucran a los orbitales HOMO  $\rightarrow$  LUMO, HOMO  $\rightarrow$  L+1, HOMO  $\rightarrow$  L+2.
- El orbital HOMO para estos sistemas, corresponde al LUMO de la NP neutra. De esta manera, podríamos decir que, teniendo en cuenta al sistema neutro, las transiciones cercanas a 900 nm corresponden a transiciones dentro de la BCC

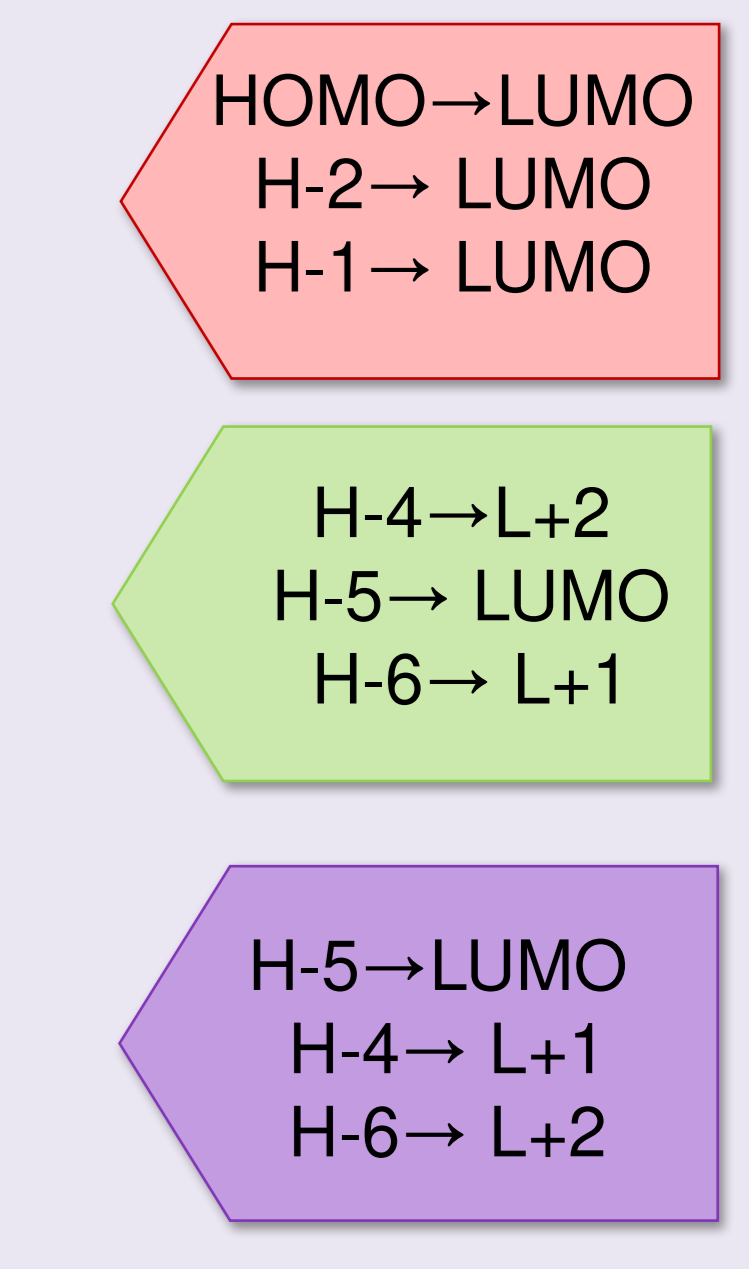
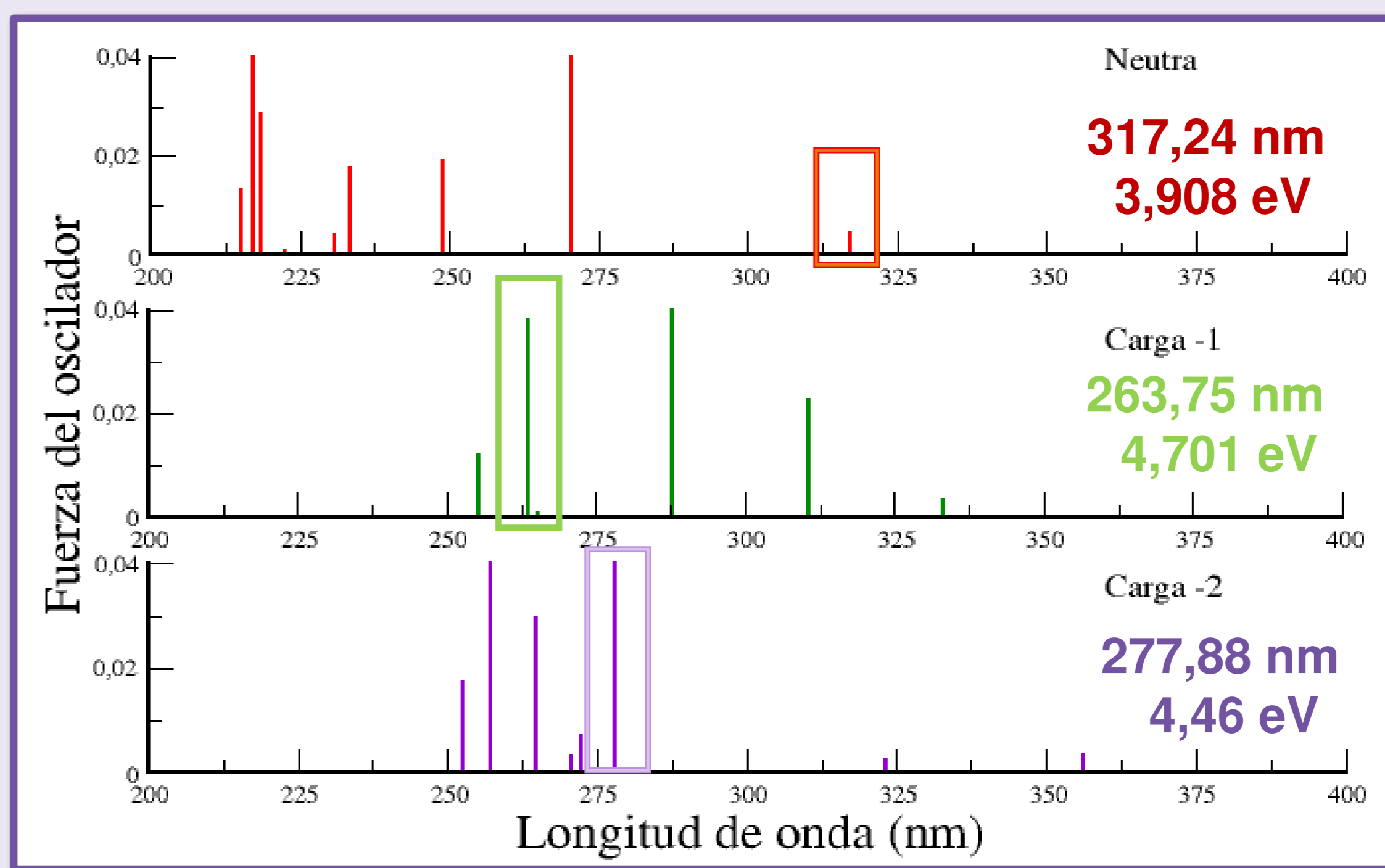
### Influencia del solvente en el gap óptico de NPs neutras y cargadas

Solvente	$E_F$ (eV)			Energía del HOMO- $i^*$ (eV)			Energía del LUMO (eV)			$E_{\text{óptico}}$ (eV)		
	Q=0	Q=-1	Q=-2	Q=0	Q=-1	Q=-2	Q=0	Q=-1	Q=-2	Q=0	Q=-1	Q=-2
Sin solvente	-4,895	0,7	3,665	-7,33	-4,07	-0,89	-2,47	1,63	4,47	3,908	4,701	4,46
Diclorometano	-3,93	-1,005	-0,63	-6,47	-5,94	-5,45	-1,37	-0,12	0,22	4,145	4,848	4,782
DMSO	-3,785	-1,17	-1,05	-6,36	-6,10	-5,89	-1,24	-0,31	-0,21	4,164	4,836	4,792
Agua	-3,755	-1,18	-1,09	-6,33	-6,10	-5,92	-1,21	-0,32	-0,25	4,160	4,827	4,789

Solvente	$E_{\text{excitón}}$ (eV)		
	Q=0	Q=-1	Q=-2
Sin solvente	0,952	0,999	0,900
Diclorometano	0,955	0,972	0,888
DMSO	0,956	0,954	0,888
Agua	0,960	0,953	0,881

- Q=0 más solvente la  $E_F$  aumenta, sin presenciar mucha variación con la polaridad del solvente. Se observa el efecto inverso para Q=-1 y Q=-2.
- Para el sistema en presencia de solvente se observa un aumento de la  $E_{\text{óptico}}$ , debido a la participación de OM ocupados de menor energía. Además, la  $E_{\text{óptico}}$  disminuye cuando el solvente es Agua debido al aumento de  $E_{\text{excitón}}$ .
- Si Q=0, la  $E_{\text{excitón}}$  aumenta a medida que incrementa la polaridad del solvente, indicando un aumento de la estabilidad del par electrón-hueco. Esta interacción tiene un fuerte carácter Coulómbico, el aumento de la polaridad ayuda a su estabilización.
- Para Q=-1 y -2 se observa una disminución de la energía de enlace del excitón, donde el efecto de la repulsión electrónica y apantallamiento Coulómbico debido al exceso de carga es importante.

### Aumento del gap óptico



- Para visualizar este aumento seleccionamos la transición electrónica de mayor longitud de onda para el sistema neutro. Esta involucra a los orbitales de frontera HOMO, HOMO-1 (H-1), HOMO-2 (H-2) y LUMO.
- En el caso de las NPs con exceso de carga negativa se observan nuevas transiciones a menor longitud de onda, sin embargo, solo la transición de 263 nm involucra a orbitales moleculares de frontera. En el caso del sistema con dos cargas esta transición aparece a 277 nm.
- Las excitaciones electrónicas mencionadas anteriormente poseen mayor energía, evidenciando el aumento del gap óptico.

## Conclusiones

- La incorporación de carga a la banda de conducción genera un aumento del  $E_{\text{óptico}}$  (Efecto de BM).
- Se observa la reestructuración de la BCC al añadir carga, este efecto no se observa en la BVC

- Si Q=0 el excitón se estabiliza a medida que aumenta la polaridad del solvente.
- Si Q=-1 o -2 disminuye la estabilidad del excitón con la polaridad, donde predomina la repulsión electrónica.

## Bibliografía

1- Jacobsson T. Jesper; Edvinsson Tomas. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 12061-12072.  
 2- Burstein, E. *Phys. Rev.* **1954**, *93*, 632-633.  
 3- Moss, T. S. *Proc. Phys. Soc. London*, **1954**, *67*, 775-782.

## Agradecimientos

Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT-FONCYT PICT-2017-0795).

