



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

UNIDAD CULHUACÁN

**“ESPINTRÓNICA EN NANOALAMBRES, UN NUEVO
PARADIGMA EN LAS COMUNICACIONES Y LA
ELECTRÓNICA”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO EN COMUNICACIONES Y ELECTRÓNICA

PRESENTA:

FRANCISCO DE SANTIAGO VARELA

ASESORES:

DR. ÁLVARO MIRANDA DURÁN

DR. ELIEL CARVAJAL QUIROZ



IPN
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
UNIDAD CULHUACAN

TESIS INDIVIDUAL

Que como prueba escrita de su Examen Profesional para obtener el Título de **INGENIERO EN COMUNICACIONES Y ELECTRÓNICA** deberá desarrollar el C.:

FRANCISCO DE SANTIAGO VARELA

“ESPINTRÓNICA EN NANOALAMBRES, UN NUEVO PARADIGMA EN LAS COMUNICACIONES Y LA ELECTRÓNICA.”

Actualmente, la investigación en el campo de la electrónica se enfrenta al problema de sostener la tendencia planteada en la ley de Moore, reduciendo simultáneamente el consumo energético. En la espintrónica convergen diversas tecnologías, que permiten generar dispositivos como válvulas de espín, transistores de espín, y circuitos lógicos híbridos, en los que se controla la orientación de los espines de los electrones, y han mostrado ser una alternativa interesante para enfrentar los nuevos retos en la electrónica. Por otro lado, el uso de nanoalambres semiconductores para construir dispositivos electrónicos ha abierto el camino para incrementar la densidad de integración. Dados los beneficios que ambas áreas prometen en los campos de las comunicaciones y la electrónica, se vuelve importante el estudio teórico de las propiedades electrónicas de los nanoalambres. En este trabajo se hace una revisión de la literatura sobre propiedades físicas de diversos nanoalambres semiconductores y sus posibilidades en el desarrollo y construcción de dispositivos espintrónicos. Para sustentar y complementar la revisión se modela y simula un nanoalambre de silicio, del cual se estudia y analiza el efecto de la orientación del espín de los electrones sobre sus propiedades electrónicas, encontrando un comportamiento medio-metálico.

CAPITULADO:

- I. Nanoalambres
- II. Aplicaciones en espintrónica
- III. Medio-metales
- IV. Metodología computacional
- V. Resultados

México D. F., a 3 de septiembre de 2015



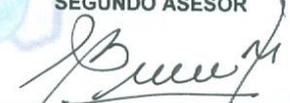
DR. ÁLVARO MIRANDA DURAN
PRIMER ASESOR



DR. ELIEL CARVAJAL QUIROZ
SEGUNDO ASESOR



ING. FELICIANO PRIMO ISIDRO
CRUZ
JEFE DE LA CARRERA DE I.C.E.



M. EN C. HECTOR BECERRIL
MENDOZA
SUBDIRECTOR ACADEMICO

Índice

Índice.....	<i>iv</i>
Agradecimientos.....	<i>vi</i>
Resumen.....	<i>viii</i>
Abstract	<i>x</i>
Motivación	<i>xii</i>
Objetivos.....	<i>xiv</i>
Introducción	<i>xvi</i>
CAPÍTULO 1	
NANOALAMBRES.....	1
1.1 Síntesis.....	3
1.1.1 Métodos asistidos por nanopartículas metálicas.....	4
1.1.2 Métodos de depósito directo.....	8
1.1.3 Métodos dirigidos con plantilla.	9
1.2 Propiedades.....	11
1.2.1 Propiedades electrónicas	11
1.2.2 Propiedades magnéticas	17
1.3 Aplicaciones.....	19
CAPÍTULO 2	
APLICACIONES EN ESPINTRÓNICA.....	27
2.1 Válvulas de espín y dispositivos de memoria.....	29
2.2 Circuitos lógicos.....	33
2.3 Transistores de espín	35
CAPÍTULO 3	
MEDIO-METALES.....	37
3.1 Modelos de conducción en metales	39
3.2 Estructura de bandas.....	41
3.3 Nivel de Fermi.....	43
3.4 Densidad de estados	44
3.4 Conductores, aislantes, semiconductores y medio-metales.	45
CAPÍTULO 4	
METODOLOGÍA COMPUTACIONAL.....	49
4.1 Teoría de la funcional de la densidad.....	51
4.1.1 Modelo de Hartree-Fock.....	53
4.1.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	55
4.1.2 Método de Kohn-Sham.....	56

4.2 Funcionales de intercambio y correlación	58
4.3 Pseudopotenciales	60
CAPÍTULO 5	
RESULTADOS	63
5.1 Modelado	65
5.2 Parámetros para el cálculo	68
5.3 Propiedades electrónicas	69
5.3.1 Optimización geométrica	69
5.3.2 Estructura de bandas y densidad de estados sin spin	71
5.3.3 Estructura de bandas y densidad de estados con espín	75
Conclusiones	81
Bibliografía	83

Agradecimientos

Al Instituto Politécnico Nacional por el apoyo otorgado, durante el desarrollo de este trabajo de tesis, a través de los Proyectos Multidisciplinarios SIP-2014-1640 y SIP-2014-1641; además del Programa de Estímulo Institucional de Formación de Investigadores. Asimismo, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo recibido mediante el proyecto 252749.

Resumen

En este trabajo se hace una revisión de la literatura, donde se reportan propiedades físicas de diversos nanoalambres y sus posibilidades de uso en el desarrollo y construcción de dispositivos espintrónicos; estos últimos para ser utilizados dentro del ámbito de las comunicaciones y la electrónica. Los dispositivos espintrónicos combinan los efectos eléctricos convencionales con el espín de los electrones para crear corrientes polarizadas: los portadores en ellas tienen una carga y orientación de espín bien definidos. En el panorama general de las aplicaciones de nanoalambres espintrónicos (de materiales que macroscópicamente son semiconductores), se profundiza específicamente en un tipo particular: aquellos que son medio-metálicos. La utilidad de los materiales medio-metálicos, en los dispositivos espintrónicos, radica en el hecho de que inhiben el paso de los portadores con una dirección de espín pero permiten la circulación de la corriente constituida por los portadores con la orientación de espín opuesta. Finalmente, se presenta un ejemplo de modelado y simulación de un nanoalambre semiconductor, y el efecto del espín sobre sus propiedades electrónicas, encontrando un comportamiento medio-metálico.

Abstract

The literature about the physical properties of nanowires, and their use possibilities on the development and manufacture of spintronic devices, is reviewed in this work. Those devices must be used within the scope of Electronics and Telecommunications. In spintronic devices, the conventional electronic effects and electron spin combine to generate spin polarized currents: conformed by carriers which have well defined charge and spin direction. After reviewing the state-of-the-art of spintronic nanowires (considering those made from macroscopic semiconductor materials), a particular property of nanowires is analyzed: half-metallicity. The usefulness of half-metals in the development of devices lies on the fact that they inhibit the flow of carriers with a spin direction while allow the flow of carriers with the opposite spin. Finally, an example of the modelling and simulation of a nanowire is presented, for whose electronic properties are calculated and is found a half-metallic behavior.

Motivación

Hasta ahora, el desarrollo e investigación en el campo de la electrónica han seguido la tendencia planteada en la ley de Moore^a sobre el incremento en el desempeño y miniaturización de los dispositivos, y la industria se enfrenta a nuevos retos para seguir sosteniendo esa tendencia, simultáneamente reduciendo el consumo energético de los dispositivos desarrollados [1-3].

En la espintrónica convergen diversas tecnologías, que permiten generar dispositivos como válvulas de espín, transistores de espín, memorias magnéticas no volátiles, y circuitos lógicos híbridos, en los que se controla la orientación de los espines de los electrones. Desde su aparición en la década de 1990, estas tecnologías han mostrado ser una alternativa interesante para enfrentar los nuevos retos en la electrónica; y además, generan nuevos efectos y funciones que antes se consideraban imposibles.

Por otro lado, el uso de nanoalambres semiconductores en la construcción de transistores y otros dispositivos ha abierto las puertas hacia el incremento en la densidad de integración; además, estos materiales nanoestructurados han probado tener cualidades superiores a sus contrapartes macroscópicas.

^a La ley de Moore es como se conoce a una observación empírica hecha por Gordon E. Moore en 1965, corregida en 1974, acerca de cómo la densidad de integración de los circuitos integrados se duplicaba cada dos años. Con el tiempo, esta observación se convirtió en la directriz del desarrollo de tecnologías más eficientes en el ámbito de la electrónica.

La espintrónica y la tecnología de nanoalambres tienen un punto de encuentro en un tipo de material, denominado medio-metal. Con este material se pueden producir corrientes con espín totalmente polarizado, lo cual es esencial para los dispositivos espintrónicos. Y este comportamiento se puede provocar en nanoalambres semiconductores, a través de diversos tipos de modificaciones.

Dados los beneficios que ambas tecnologías prometen en los campos de las comunicaciones y la electrónica, se vuelve importante el estudio teórico de las propiedades electrónicas de los nanoalambres medio-metálicos, con el propósito de entender el origen del comportamiento medio-metálico y proponer las mejores formas de aprovecharlo.

Objetivos

- Presentar una revisión de los métodos de síntesis, así como las propiedades, electrónicas y magnéticas, de los nanoalambres semiconductores. Asimismo, presentar sus posibles aplicaciones en la espintrónica y en otros dispositivos electrónicos.
- Emplear la Teoría de la Funcional de la Densidad para estudiar la estructura de bandas y la densidad de estados de nanoalambres de silicio, crecidos en la dirección [100], con diferentes esquemas de pasivación: pasivados con hidrogeno, con un enlace libre y sin pasivar.
- Estudiar y analizar el efecto de la orientación del espín de los electrones en las propiedades electrónicas de un nanoalambre de silicio con un enlace suelto.

Introducción

En este trabajo se presenta una revisión de los últimos avances en la aplicación de nanoalambres y espintrónica en el desarrollo de dispositivos electrónicos, subrayando su importancia como alternativas de desarrollo en el campo de la electrónica. Posteriormente, se presenta el efecto que tiene la orientación del espín sobre la estructura de bandas y la densidad de estados electrónicos de un nanoalambre de silicio con un enlace suelto, en el que se espera encontrar un comportamiento medio-metálico.

En el Capítulo 1 se presenta un resumen de los métodos de síntesis y de las propiedades electrónicas y magnéticas, así como el panorama de las aplicaciones más recientes de los nanoalambres semiconductores.

En el Capítulo 2 se revisan las aplicaciones y propuestas de dispositivos más recientes en el área de la espintrónica, enfocándose en las que parecen ser de mayor alcance en el campo de la electrónica.

En el Capítulo 3 se describen las características físicas más importantes de los medio-metales, así como los modelos usados para describirlas.

En el Capítulo 4 se describe el método teórico utilizado para la optimización geométrica y el cálculo de las propiedades electrónicas del nanoalambre de silicio.

Finalmente, en el Capítulo 5, se presentan los resultados obtenidos. Se muestra la estructura de bandas y la densidad de estados electrónicos de un nanoalambre de silicio, comprobando su comportamiento medio-metálico.

CAPÍTULO 1

NANOALAMBRES

1.1 Síntesis

1.2 Propiedades

1.3 Aplicaciones

Entre las diferentes clases de nanoestructuras unidimensionales que existen, los nanoalambres (NWs, del inglés *nanowires*) semiconductores han sido estudiados ampliamente desde hace más de dos décadas; los motivos para ese interés están asociados a sus propiedades electrónicas, fotónicas, térmicas, electroquímicas y mecánicas, las cuales resultan ser únicas y muy interesantes. La posibilidad de integrarlos a dispositivos electrónicos, su capacidad de interactuar con otros sistemas microscópicos y nanoscópicos en la naturaleza, su alta tolerancia a las deformaciones mecánicas, el desacoplamiento entre direcciones (radial y axial) en fenómenos físicos dependientes de la longitud y su alta relación superficie-volumen, han conducido a una explosión en el número de aplicaciones de estas estructuras. Dichas aplicaciones han sido posibles gracias al progreso que recientemente se ha conseguido en la obtención de materiales monocristalinos de alta calidad, controlando sus dimensiones, la composición y la fase [4].

En este capítulo se discuten los principales métodos de síntesis de NWs semiconductores, sus propiedades electrónicas y el desarrollo de las aplicaciones más recientes dentro del campo de las comunicaciones y la electrónica.

1.1 Síntesis

Durante la última década se ha hecho un gran esfuerzo para investigar el proceso de síntesis de los nanoalambres, y las maneras en que se pueden controlar

con precisión sus dimensiones, la estructura cristalina, la composición y el patrón de crecimiento [4].

1.1.1 Métodos asistidos por nanopartículas metálicas

Estos métodos involucran la absorción del material de interés desde una fase gaseosa por una nanopartícula líquida (en algunos casos sólida) de un metal catalizador. En el proceso se forma una aleación en la nanopartícula, que luego se sobresatura y, en un proceso de nucleación, genera un precipitado sólido del material de interés. Esta semilla sirve como un sitio energéticamente favorable para el depósito subsecuente del material en la interface de la nanopartícula, alargando la semilla hasta formar un alambre [5].

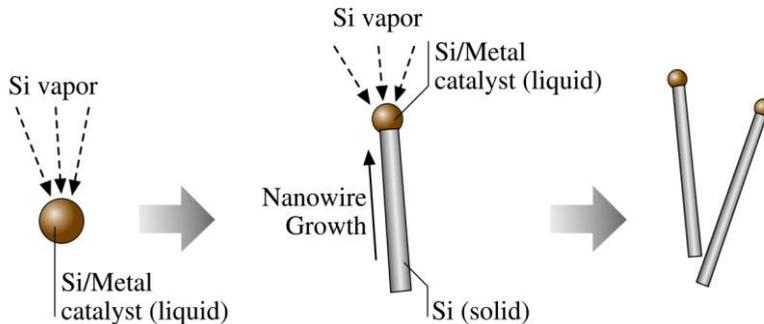


Figura 1.1. Diagrama esquemático del proceso de crecimiento de NWs de silicio por el método VLS [5]. El proceso evoluciona en el tiempo en el sentido de izquierda a derecha.

Sin duda, el método de síntesis vapor-líquido-sólido (VLS, por sus siglas en inglés, *vapor-liquid-solid*) es el más usado para producir NWs semiconductores, particularmente por su gran flexibilidad ante el cambio de materiales (Figura 1.1).

Sin embargo, el proceso en el que se da el crecimiento del nanoalambre aún no es entendido del todo.

Durante la última década, varias técnicas *in situ* (particularmente la microscopía electrónica) han sido utilizadas para analizar cuantitativamente los procesos fundamentales involucrados en el crecimiento de NWs con el método VLS. Se sabe que el proceso de crecimiento se da en tres pasos específicos: aleación, nucleación y crecimiento; sin embargo, los eventos durante cada paso del crecimiento en condiciones convencionales son muy rápidos, lo cual dificulta su monitoreo [4, 6]. El control de la dirección de crecimiento en el método VLS puede conseguirse de diversas formas. Basándose en argumentos termodinámicos, los nanoalambres deberían crecer en la dirección que minimice la energía total del sistema, hecho que en el método VLS depende del diámetro y de las propiedades superficiales del nanoalambre; por ejemplo, nanoalambres de diámetro menor a $\sim 10\text{nm}$ crecen exclusivamente en la dirección [110] [7-9]. Otra posibilidad es utilizar un sustrato cristalino, cuya simetría y constantes de red sean iguales a las del nanoalambre que busca crecarse en la dirección deseada [10]. Para la fabricación de dispositivos es muy importante tener un control muy preciso sobre la posición y orientación del nanoalambre respecto al sustrato [4]. Aunque es posible obtener un crecimiento vertical en sustratos con la superficie de menor energía libre, también son posibles orientaciones horizontales (Figura 1.2a) con otras superficies [11, 12].

Como alternativa a las técnicas de crecimiento epitaxial^b, es posible utilizar nanocanales con nanopartículas catalizadoras dentro, que servirán como guía para el crecimiento de los NWs [13]. El método VLS demuestra su flexibilidad al posibilitar la síntesis de nanoalambres con estructuras complejas (Figura 1.2); por ejemplo, nano-árboles [14, 15] o NWs semiconductores con composición modulada [16], que encuentran diferentes aplicaciones en nanodispositivos electrónicos. Los resultados de diversos estudios experimentales [17-19] han mostrado que la síntesis se puede hacer también con una nanopartícula sólida, lo cual da lugar al método vapor-sólido-sólido (VSS, por sus siglas en inglés, *vapor-solid-solid*). Entre las ventajas importantes de ese método se encuentra el hecho de que se efectúa a una temperatura mucho menor que la requerida en el método VLS [20]; además, permite la creación de heterouniones^c abruptas a lo largo del nanoalambre [21], las cuales son útiles como contactos entre el nanoalambre y otros materiales conductores.

El método solución-líquido-sólido (SLS, por sus siglas en inglés, *solution-liquid-solid*) es análogo a VLS y es usado ampliamente para el crecimiento de nanoalambres en suspensiones coloidales^d. Algunas ventajas que ofrece, respecto al método de crecimiento VLS, incluyen el control sistemático de los diámetros

^bTécnica en la que una película cristalina se deposita sobre un sustrato cristalino, de modo que la película adquiere una orientación cristalográfica relacionada con la estructura cristalina del sustrato.

^cUnión de dos capas o regiones de materiales semiconductores con bandas de energía prohibida diferentes.

^dSustancia en la cual partículas microscópicas insolubles se encuentran suspendidas en una fase líquida.

medios de los NWs hasta el régimen de confinamiento cuántico, el control sobre la pasivación superficial y la posibilidad de producción a gran escala [4].

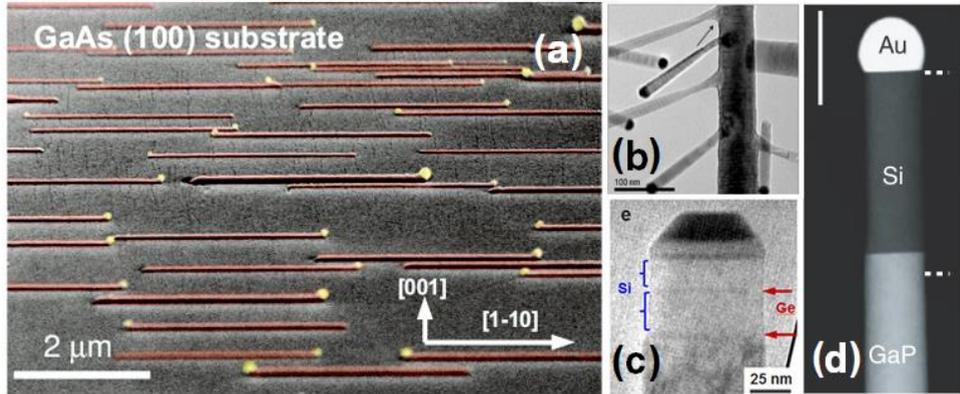


Figura 1.2. Diferentes tipos de nanoalambres obtenidos con el método VLS. (a) Con orientación horizontal [11], (b) nano-árbol [14], (c) nanoalambre con heterouniones [21], (d) nanoalambre con composición modulada [16].

Al igual que con el método VLS, con el SLS se han conseguido NWs ramificados [22] y NWs con heterouniones [23, 24]. Sin embargo, el método SLS aún no ha alcanzado el grado de control sobre la estructura cristalina y la orientación de crecimiento que presenta el método VLS. Una variante es la de fluido supercrítico^e-líquido-sólido (SFLS, por sus siglas en inglés, *supercritical fluid-liquid-solid*), realizada con solventes orgánicos y bajo condiciones supercríticas, que se consigue a temperaturas mucho menores que el método VLS [25, 26].

^e Un fluido supercrítico es una sustancia a una temperatura y presión por arriba de su punto crítico, de modo que no hay fases líquida y gaseosa distinguibles. Puede difundirse entre sólidos como un gas y disolver materiales como un líquido.

1.1.2 Métodos de depósito directo.

Un problema intrínseco a los métodos en que se utilizan nanopartículas es la contaminación del NW con metales externos, *p. ej.* oro, el más común de los catalizadores; esta contaminación altera significativamente las propiedades del NW de una forma incontrolada, si no se cuida el tipo de semilla empleado para la nucleación. Debido a esto, los métodos que no involucran nanopartículas en el proceso de crecimiento han despertado gran interés [4].

Gracias a los avances recientes en técnicas de litografía^f, el viejo concepto de epitaxia de área selectiva ha sido adoptado para crecer epitaxialmente matrices de nanoalambres verticales, con diámetro de alambre bien definido [27]. En este método, un sustrato epitaxial monocristalino es recubierto con una máscara dieléctrica, en la cual se han creado agujeros nanoscópicos litográficamente. Bajo condiciones en las que el crecimiento vertical se vea favorecido frente al lateral, los nanoalambres crecerán en el sustrato expuesto, capa por capa.

También se ha probado el uso de semillas policristalinas sobre un sustrato, teniendo aquellas la misma composición que los nanoalambres que se busca crecer. Los nanoalambres crecerán a partir de las partículas policristalinas, en direcciones inicialmente aleatorias; los alambres con la orientación del sustrato

^fEntre las técnicas de litografía más comunes se encuentra la litografía por haz de electrones, en la que se dibuja un patrón particular con un haz de electrones sobre una película sensible, usualmente de polímero. El haz de electrones cambia la solubilidad de la película, de modo que algunas partes pueden ser removidas por medio de solventes.

continuarán creciendo, mientras que el resto verá restringido su crecimiento por los alambres que le rodean [28].

1.1.3 Métodos dirigidos con plantilla.

Este es un método conceptualmente simple e intuitivo para fabricar nanoestructuras. Los moldes utilizados contienen poros o huecos nanoscópicos que son llenados con el material deseado, adoptando éste último la morfología de los huecos. Posteriormente, el material del molde es removido, obteniendo las nanoestructuras deseadas [5].

Dado que muchos entes biológicos (por ejemplo, los virus) tienen tamaños comparables a los de los nanoalambres, los bio-moldes son una elección natural. Este método consiste de dos pasos: la nucleación y crecimiento de las nanopartículas en la superficie de la plantilla y, posteriormente, la remoción de la plantilla a altas temperaturas. Sin embargo, raramente son obtenidos NWS monocristalinos con este método, debido a la falta de orientación de las nanopartículas [29].

Los métodos de crecimiento a través de reacciones en estado sólido, por medio de intercambio de átomos en una red cristalina, usualmente son muy lentos en condiciones ambientales, debido a las altas energías de activación necesarias para la difusión de iones o átomos en la red. Por ello, son necesarias temperaturas muy altas para propiciar transformaciones químicas efectivas. Sin embargo, se han probado [30] reacciones de intercambio de cationes en nanocristales iónicos a

temperatura ambiente, con tasas de reacción bastante rápidas, que han conducido a reacciones con nanoalambres iónicos [31]. Este método incluso ha sido capaz de producir nanoalambres con heterouniones, bajo ciertas condiciones [32, 33].

La técnica de electrohilado (en inglés *electrospinning*), en combinación con el método sol-gel⁹, se comenzó a usar para fabricar alambres de polímeros en la década de 1990, y en la década pasada se comenzó a usar para fabricar nanoalambres híbridos inorgánico/polímero; al remover la parte de polímero se obtiene un nanoalambre inorgánico usualmente policristalino. Esta técnica consiste en usar una fuerza eléctrica para romper la tensión superficial de una gota de polímero cargada. Como resultado, un chorro de polímero salta de un electrodo a otro, solidificándose y produciendo alambres que pueden tener longitudes arbitrarias [34-36]. Es importante mencionar que en esta técnica todavía no se tiene control preciso sobre la longitud del nanoalambre obtenido.

Es muy común el uso de moldes porosos con canales unidimensionales para producir nanoalambres, por ejemplo, óxido de aluminio anodizado. Este método permite la fabricación controlada de nanoalambres con estructuras de ramificación de varios niveles a través de depósito electroquímico [37].

⁹Los métodos sol-gel involucran, en general, el uso de soluciones coloidales que se transforman en geles. Diversos procesos para remover la fase líquida del gel conducen a diferentes materiales. Aplicando ciertas condiciones se puede obtener un gel cuya fase sólida tenga una estructura cristalina, lo cual se puede utilizar para la síntesis de nanoestructuras.

1.2 Propiedades

Experimentalmente, es posible sintetizar nanoalambres con un amplio rango de diámetros. Por ejemplo, es posible obtener nanoalambres de semiconductores III-V con diámetros entre 24 y 110 nm a través del método VLS [4]. En nanoalambres de silicio los diámetros son semejantes, aunque se ha logrado sintetizar nanoalambres con diámetros de hasta 1.3 nm [38]. En nanoalambres por debajo de los 10 nm de diámetro, los efectos cuánticos se vuelven importantes, y las propiedades difieren significativamente de las del material en bulto, siendo esto válido para una gran cantidad de materiales [39]. Esto sugiere una relación muy estrecha entre la estructura, la geometría y las propiedades de los NWs, que se vuelve importante en el desarrollo de las aplicaciones, pues se busca que esta relación sea reproducible [5].

1.2.1 Propiedades electrónicas

Estas propiedades son de suma importancia para la aplicabilidad de los NWs en dispositivos electrónicos [39]. Como se ha mostrado en varios trabajos teóricos [40, 41], mientras más delgado sea el nanoalambre, más sensibles serán sus propiedades a los detalles estructurales; de forma opuesta, en el límite de diámetros muy grandes, sus propiedades convergerán a las del material en bulto que lo compone [39].

Nanoalambres prístinos

En los nanoalambres semiconductores sin pasivar (también llamados prístinos) mientras más delgado es el nanoalambre, más pequeña es la brecha prohibida efectiva respecto al material en bulto [42-44]. Esto es debido a la mayor relación superficie-volumen en los NWs de diámetros pequeños y a que los átomos de la superficie del NW contribuyen con estados electrónicos que se ubicarán, principalmente, dentro de la brecha prohibida [39].

En diversos estudios teóricos se ha encontrado que algunos nanoalambres no pasivados pueden perder el carácter semiconductor y volverse metálicos [44-47]. Este tipo de nanoalambres no son útiles para las aplicaciones en dispositivos electrónicos; al menos de la misma manera en que se utilizaría el material semiconductor en bulto correspondiente [39].

Nanoalambres pasivados

La pasivación de la superficie de los nanoalambres, que sucede naturalmente durante o al terminar su proceso de síntesis, permite obtener propiedades eléctricas predecibles y controlables, principalmente el control de la brecha de energía prohibida, además Salvo unos pocos casos [48], los NWs de materiales que son semiconductores en bulto serán semiconductores cuando estén pasivados [39, 49].

En los NWs pasivados, las propiedades de la brecha prohibida son altamente anisotrópicas; es decir, dependen de la dirección de crecimiento, de la

forma de la sección transversal y del diámetro. Por ejemplo, en nanoalambres de silicio (SiNWs) con diámetros similares, las magnitudes de las brechas prohibidas siguen el orden

$$E_g^{(100)} > E_g^{(111)} \sim E_g^{(112)} > E_g^{(110)};$$

este efecto de orientación es considerable en SiNWs de hasta 3 nm de diámetro. Esta anisotropía puede deberse a los diferentes valores de la masa efectiva^h en el plano de confinamiento [50], o incluso a la estructura geométrica a lo largo del nanoalambre [51].

A pesar de que los cálculos basados en la teoría de la funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés, *Density Functional Theory*) son usados ampliamente en la investigación de las propiedades electrónicas, es conocido el hecho de que subestiman los valores de la brecha de energía prohibida de materiales semiconductores. Cálculos realizados con la llamada aproximación GW [52] reproducen mejor los resultados experimentales, aunque demandan mayor capacidad de cómputo [39]. Tales resultados pueden ser ajustados a la expresión:

$$E_{gap} = E_{gap}^{bulk} + C(1/d)^\alpha, \quad (1.1)$$

donde E_{gap}^{bulk} es la brecha prohibida del material en bulto, C y α son parámetros de ajuste y d el diámetro del NW [39, 53-56]. En la gráfica que se muestra en la Figura

^h La masa efectiva es la masa que aparenta tener una partícula en un cristal cuando está sujeta a un potencial. No necesariamente es igual a la masa en reposo del electrón [180].

1.3 se comparan los valores para la brecha prohibida ajustados a la ecuación (1.1), con valores experimentales para SiNWs.

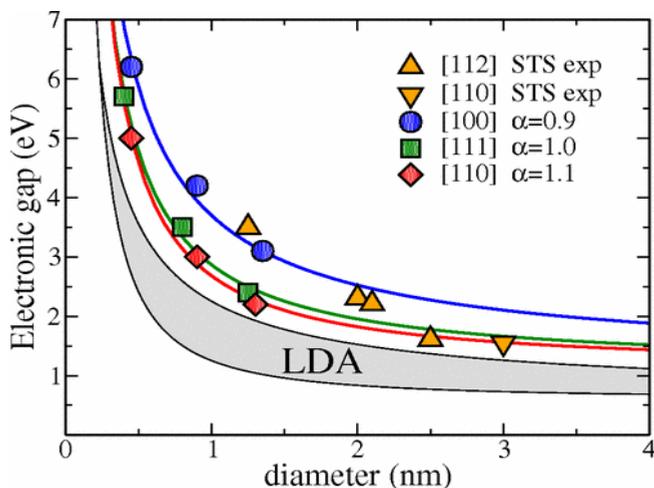


Figura 1.3. Valor teórico de la brecha de energía, en función del diámetro, para SiNWs con distintas orientaciones (■, ●, ◆) comparado con resultados experimentales (▼, ▲). Los datos teóricos se ajustan a la ecuación 1.2, encontrando un valor de α [57].

Controlar el diámetro de los nanoalambres, en el intervalo de 1 a 3 nm, no es una tarea sencilla [39], por lo que se han investigado rutas alternativas para controlar las propiedades electrónicas de los NWs. Una ruta simple para modificar el tamaño la brecha de energía prohibida consiste en controlar la composición química y el porcentaje de pasivación de la superficie del NW. El uso de halógenos [58, 59], $-\text{OH}$ [58, 60], $-\text{NH}_2$ [61, 62] u otros agentes pasivantes puede reducir la brecha energética respecto al NW pasivado sólo con H, conservando la naturaleza semiconductor del nanoalambre. Cabe señalar que las especies pasivantes no contribuyen significativamente a los estados electrónicos cercanos a los bordes de

las bandas, por lo que la reducción de la brecha no es causado por la introducción de bandas adicionales, sino por la hibridación de los estados de la banda de valencia con los orbitales de frontera de los diferentes grupos pasivantes [61].

Otro método alternativo para controlar la brecha de energía prohibida consiste en aplicar un esfuerzo axial sobre el NW, modificando la masa efectiva de los portadores. El esfuerzo puede ser aplicado desde el exterior (ya sea de tensión o compresión) [56, 59, 63, 64] o inducido envolviendo al NW en una capa de otro material, configuración conocida como *core/shell* [65, 66].

Nanoalambres dopados

Los semiconductores son materiales privilegiados para las aplicaciones en electrónica, porque sus resistividades pueden variarse por diseño, logrando un gran control. En el mismo nivel de importancia se encuentra el hecho de que pueden ser diseñados para conducir uno de los dos tipos de portadores: electrones o huecos. Estas dos características son el núcleo del diseño de un dispositivo (al menos en el ámbito de la tecnología del silicio), que se basa en la interacción de semiconductores adyacentes con diferentes densidades de electrones y huecos. La forma más eficiente para controlar la densidad de los portadores es dopando al semiconductor, esto es, la incorporación de impurezas sustitucionales (dopantes) en la red cristalina.

Hay al menos dos razones que hacen que la física de las impurezas en los nanoalambres difiera respecto a la correspondiente en los sistemas en bulto: (*i*) los

sitios de la red ya no son equivalentes en la dirección de confinamiento y, (ii) en el régimen del confinamiento cuántico, todos los estados propios, incluyendo los asociados a los defectos, experimentan un cambio en la energía, con consecuencias importantes en la activación del dopante.

Retomando la ecuación (1.1), se puede observar que la brecha prohibida se hará más grande si se reduce el diámetro del nanoalambre. Esto significa que las bandas de valencia y de conducción estarán más apartadas entre sí. En particular, en un nanoalambre dopado, en el que la conducción eléctrica a temperatura ambiente es debida principalmente a los portadores pertenecientes a las impurezas, el incremento en la magnitud de la banda prohibida podría alejar entre sí a las bandas generadas por los dopantes, de modo que deje de ser fácil que los portadores salten a la banda de conducción [39, 55]. Otro fenómeno que podría modificar el comportamiento de los dopantes en un NW es el confinamiento dieléctrico, un tipo de confinamiento que aparece cuando la constante dieléctrica del NW es mayor a la constante del material que lo rodea. Este fenómeno conlleva efectos parecidos al confinamiento cuántico: la reducción en el diámetro del NW llevaría a una conducción menor que la que se espera al agregar impurezas [67, 68].

Como se mencionó antes, el confinamiento cuántico implica que los sitios de red del nanoalambre son equivalentes únicamente a lo largo de su dirección de crecimiento. Por esto, impurezas sustitucionales que se ubiquen en los sitios no equivalentes tendrán, en general, diferentes energías. Por ejemplo, se ha probado

que, al dopar nanoalambres de silicio con boro y fósforo, las impurezas tienden a segregarse hacia la superficie; además, las impurezas de fósforo se ubican en la superficie del nanoalambre con mayor facilidad que las impurezas de boro, lo que significa que su energía de segregaciónⁱ es mayor [68, 69]. El hecho de que los dopantes sean segregados hacia la superficie puede afectar la conductividad del nanoalambre, ya que pueden ser atrapados y neutralizados por defectos superficiales propios del nanoalambre, como enlaces sueltos (DB, por sus siglas en inglés *dangling bonds*). En contraposición a este efecto, incrementar el diámetro del alambre, *p. ej.* $d > 4\text{nm}$, reducirá el número de DBs y su habilidad para atrapar impurezas [41, 68, 70-73].

1.2.2 Propiedades magnéticas

La introducción de impurezas, principalmente metales de transición, es la vía principal para obtener propiedades magnéticas en nanoalambres semiconductores. Cuando las impurezas ocupan lugares en la red cristalina del semiconductor (usualmente en una proporción de 1 a 10%), se obtiene un semiconductor magnético diluido (DMS, por sus siglas en inglés, *Diluted Magnetic Semiconductor*) [74-77]; también es posible obtener propiedades magnéticas con impurezas adsorbidas, en distintas cantidades, sobre la superficie del NW [78, 79].

ⁱ La energía de segregación se puede definir como la diferencia entre la energía total de un sistema con una impureza en su interior y la energía total de un sistema con una impureza en su superficie.

Algunos NWs incluso exhiben magnetismo sin impurezas, pero es necesario que tengan enlaces sueltos o defectos superficiales [80-82].

Además de responder a diferentes especies atómicas introducidas en el NW [83], el tipo de magnetismo y el momento magnético son sensibles a efectos de superficie [84, 85], a la cantidad de impurezas por celda unitaria [78, 85-87], y a la aplicación de esfuerzos [76]. Cubrir un NW magnético con otro material también tiene impacto en sus propiedades magnéticas, además de evitar que el NW reaccione con el medio ambiente [88]. El tratamiento térmico posterior a la síntesis del NW, *p. ej.* recocido¹, es experimentalmente significativo porque puede tener efectos en la superficie del NW, a la vez que modifica el tipo y valor de la magnetización [89].

Una característica notable en los NWs es el hecho de que la temperatura a la que conservan el ordenamiento magnético, llamada temperatura de Curie T_C , es tan alta como la temperatura ambiente [77, 86, 90, 91]. Esta característica es crítica para la viabilidad de los dispositivos magnéticos y espintrónicos. La reducción de las dimensiones, desde el material en bulto hacia las nanoestructuras bidimensionales y los NWs eleva la T_C [74, 85], en tanto que el dopaje con diferentes metales produce valores diferentes para la T_C [92, 93].

¹El recocido consiste en calentar un material (generalmente metales, en el caso de materiales macroscópicos) hasta una determinada temperatura para después dejar que se enfríe lentamente. Esto puede hacer al material más dúctil, más suave, puede relajar tensiones internas, homogeneizar su estructura y mejorar sus propiedades para el tratamiento en frío.

En ciertos casos, agregar impurezas o modificar la estructura cristalina de los NWs de materiales semiconductores puede darles propiedades magnéticas, pero despojarlos de su carácter semiconductor, haciéndolos semimetales, medio-metales o metales [79-81]. En particular, la medio-metalicidad será revisada más a fondo en el Capítulo 3.

1.3 Aplicaciones

Los nanoalambres pueden ser utilizados en la modificación del transistor de efecto de campo (FET, por sus siglas en inglés, *Field Effect Transistor*), el componente fundamental en dispositivos electrónicos integrados (Figura 1.4a, b). El uso de componentes nanoestructurados ha probado ser una respuesta en la búsqueda de sistemas electrónicos más poderosos. Controlar químicamente la colocación de contactos para los NWs permite acortar el canal activo, lo cual conlleva una mayor densidad en dispositivos integrados. A pesar de su tamaño, los NWs pueden ser incorporados en procesos de manufactura *top-down*, como la fotolitografía, haciendo posible su conexión con conductores macroscópicos, a través de las interfaces adecuadas [4].

Debido a su larga historia de uso en la industria de la microelectrónica, ningún material ha sido investigado tanto como el silicio. Esto hace a los nanoalambres de silicio (SiNWs) ideales tanto para la investigación básica como para su eventual incorporación en los procesos actuales basados en el silicio [4].

Como componentes de los FETs, es importante que los SiNWs estén pasivados o recubiertos, pues esto reduce las imperfecciones en su superficie, que disminuyen la movilidad de los portadores [94, 95]. La obtención de contactos óhmicos entre el NW semiconductor y las vías conductoras del circuito es de suma importancia. Por su baja resistencia en el contacto y baja temperatura de formación, estructuras Si-siliciuro (Figura 1.4c) son usadas tanto en la electrónica macroscópica como en la nanoelectrónica [96].

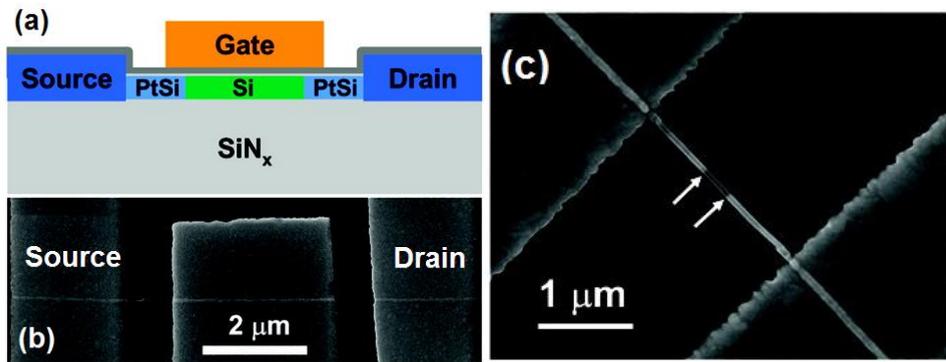


Figura 1.4. (a) Diagrama esquemático de un FET, cuyo canal activo es un SiNW con contactos de PtSi. (b) Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés, *Scanning Electron Microscope*) de un FET como el mostrado en (a). (c) Imagen de SEM de una heteroestructura PtSi/Si/PtSi durante la síntesis de la parte de siliciuro entre dos placas de Pt. Las flechas indican las interfaces Si/PtSi [97].

Existen diversas formas o geometrías en que se puede ensamblar un FET basado en nanoalambres (NWFET). La más común es conocida como *back-gated*, pues el NW está crecido horizontalmente sobre las capas de materiales que funcionan como puerta y dieléctrico (Figura 1.5a). Esta geometría requiere cierto esfuerzo para su fabricación, pero su modelo teórico requiere varias

aproximaciones que resultan en una subestimación de la capacitancia [98, 99]. La geometría *top-gated*, que típicamente requiere un proceso de fabricación más complicado, consiste en una capa de material dieléctrico sintetizada alrededor del NW, que después es cubierto con la capa metálica de la puerta (Figura 1.5b, c) [100, 101]. Estas dos geometrías descritas necesitan que el NW esté depositado horizontalmente sobre el sustrato; sin embargo, las técnicas de crecimiento más usadas involucran NWs verticales. Para aprovechar esto, se han desarrollado geometrías verticales, donde la puerta se coloca al final del NW, sobre el drenador (Figura 1.5d) [102], o donde el metal de la puerta y el dieléctrico envuelven al NW (Figura 1.5e) [103, 104].

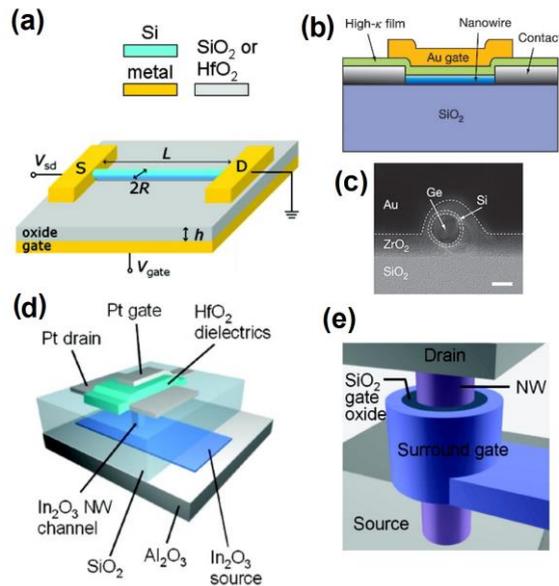


Figura 1.5. Diagramas de diversas geometrías para FET. (a) *Back-gated* [98]; (b) *Top-gated* [100]; (c) Imagen transversal por SEM de un FET *top-gated* [100]; (d) vertical, con la puerta sobre el drenador [102]; (e) vertical, con la puerta alrededor del NW [103].

Los efectos de la superficie en los NW pueden aprovecharse para diseñar dispositivos sensores. La detección de especies químicas, moléculas y agentes biológicos en concentraciones extremadamente bajas (hasta valores femtomolares) es posible midiendo el cambio en una señal eléctrica, que resulta de la presencia de especies en la superficie del NW. Aunque los mecanismos aun no son completamente comprendidos, se considera que idealmente hay un cambio en el campo eléctrico que rodea al NW, producto de la presencia de una especie con cierta carga, que ocasionará un cambio correspondiente en la conducción por el NW [4]. Así, es posible obtener sensores en tiempo real (hasta $t < 100$ s [105]), con alta sensibilidad y alta selectividad. Las superficies de óxidos metálicos sirven como excelentes sensores para gases, como O₂ y CO [106-109], y también se ha demostrado que pueden utilizarse como sensores de humedad [110] y de algunos compuestos orgánicos [111]. En NWs de ZnO, se ha encontrado que el voltaje necesario para limpiar al NW de las especies adsorbidas es diferente para especies distintas, lo cual permite detectar diversas sustancias con el mismo dispositivo [112]. NWs de otros materiales, como Si, requieren una modificación química de la superficie para incrementar la interacción con las especies o moléculas que se desean detectar. De este modo, es posible la detección de moléculas orgánicas [113, 114], ADN [115, 116], virus [117], biomarcadores de cáncer [118] y explosivos [119].

Se han implementado nanodispositivos emisores de luz (nanoLEDs, por sus siglas en inglés, *Light-Emitting Diode*) en las regiones UV, visible y cercana al

infrarrojo, haciendo uso de NWs de diversos materiales como ZnO [120], InGaN [121], GaN [122], CdS [123], GaAs [124], entre otros. Los LEDs fabricados con arreglos cruzados de NWs de silicio y materiales III-V y II-VI han sido integrados en dispositivos con transistores nanométricos [125]. Nanoalambres de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ poseen luminiscencia ajustable, del azul al naranja dependiendo de los porcentajes de In de 6% a 43% [121].

Una aplicación de los NWs semiconductores, teóricamente posible, puede hacerse en los sistemas termoeléctricos. Los materiales en esos dispositivos pueden convertir energía térmica en eléctrica y viceversa; las aplicaciones posibles incluyen enfriadores de estado sólido o módulos que utilicen calor residual para producir energía eléctrica. El desempeño de estos materiales es proporcional a su coeficiente Seebeck ($S=dV/dT$) y la conductividad eléctrica, e inversamente proporcional a la conductividad térmica [4]. Se ha predicho teóricamente que estos parámetros pueden variarse en los NWs, para obtener desempeños mayores que los de los materiales en bulto, en especial para NW de Bi_2Te_3 [126] y semiconductores II-VI [127] y III-V [128]. Experimentalmente se ha encontrado que el desempeño termoeléctrico en los NWs semiconductores de telurios [129-132] y silicio [133] puede mejorarse, pero depende del método de crecimiento.

Por otro lado, los NWs son buenos candidatos para la fabricación de celdas solares eficientes y de bajo costo, gracias a su tamaño y propiedades geométricas ajustables, su mayor relación superficie-volumen respecto a otras nanoestructuras, y su capacidad para ser integrados en dispositivos flexibles [134-136]. Las uniones

PN radiales permiten que los portadores fotogenerados sean recolectados antes de que se recombinen, pues solo deben viajar la distancia radial del NW. Materiales prometedores incluyen sulfuros [137], óxidos [138], silicio de baja pureza [139] y altamente dopado [140]. Se predice que arreglos de NWs cuidadosamente configurados exceden las capacidades de captura de luz de celdas de películas delgadas texturizadas hechas del mismo material [135, 141], aunque hasta ahora solo existe evidencia experimental de absorción comparable con celdas de películas planas [136, 142]. Además, los modos electromagnéticos de un NW guían la luz a lo largo de su eje, propiciando una mayor absorción [143, 144], aunque este efecto se aprovecha mejor en celdas con luz concentrada sobre un arreglo disperso de NW [145].

Se tiene otro campo de aplicación en los electrodos de las baterías de iones de litio. En estas baterías se busca una mayor densidad de energía por volumen y peso, y un mayor número de ciclos de carga/descarga. Los NWs tienen propiedades que les permiten almacenar una gran cantidad de litio y eso se traduce en una mayor capacidad. Al mismo tiempo, los electrodos basados en NWs toleran una mayor expansión volumétrica (ocasionada por la absorción de los iones de litio) que los electrodos de materiales en bulto; y por ello, experimentan menor fatiga mecánica. Además la unidimensionalidad de los NW provee una vía de conducción directa hacia el colector de electrones de la batería. Materiales con capacidades comparables o mayores que la del grafito (el material estándar para ánodos) y con pérdida de capacidad reducida, frente a materiales en bulto u otras nanoestructuras,

incluyen al TiO_2 [146], el SnO_2 [147, 148], el germanio [149] y, notablemente, el silicio, con una capacidad que resulta más de diez veces mayor a la del grafito, ya sea prístino [150, 151] o en heteroestructuras [152-154]. Los electrodos con estructuras *core/shell* (como $\text{Cu-Fe}_3\text{O}_4$) se basan en las reacciones químicas, en lugar de la intercalación de iones y también exhiben excelente capacidad y densidad de energía [155]. Aunque la investigación se ha centrado principalmente en los ánodos, también se han buscado materiales que mejoren las características del cátodo; estos materiales incluyen LiFePO_4 [156], NWs de FePO_4 amorfo unidos a nanotubos de C con ayuda de virus [157] y LiMn_2O_4 [158]. Entre las desventajas de los NW, frente a los materiales en bulto empleados como electrodos, se encuentra la menor densidad de empaquetamiento, lo que se traduce en menor densidad volumétrica, la necesidad de arreglos de alta densidad y las reacciones no deseadas en la interface electrodo-electrolito [4].

Gracias a los avances en las técnicas de caracterización e instrumentación que se han tenido durante la última década, así como a la generación de modelos más complejos y el incremento de la capacidad computacional, se entienden de mejor manera los procesos de síntesis y la operación de los dispositivos basados en NWs. En la actualidad, la investigación en nanotecnología va tendiendo a un enfoque más integral en el estudio y desarrollo de dispositivos, y cada vez se está poniendo mayor atención en el estudio de las interacciones e interfaces dentro de un sistema. Naturalmente, la comercialización de la tecnología que emerja de este tipo de investigaciones conlleva grandes retos, principalmente: el desarrollo de

procesos de manufactura a gran escala y de bajo costo, mantener la capacidad de control sobre las propiedades de los materiales a escala nanométrica y que, además, todo se realice con un enfoque ecológico, evitando que los procesos impliquen un consumo de energía elevado, minimizando la emisión de desechos y procurando el uso de materiales abundantes en el planeta.

CAPÍTULO 2

APLICACIONES EN ESPINTRÓNICA

2.1 Válvulas de espín y dispositivos de memoria

2.2 Circuitos lógicos

2.3 Transistores de espín

La espintrónica es un área de investigación y desarrollo cuyo objetivo es la explotación del grado de libertad que proporciona el espín de los electrones, adicionalmente a su carga eléctrica, en el diseño y operación de dispositivos de estado sólido. Aunque el término se acuñó en 1996, los fenómenos de transporte dependientes del espín son conocidos desde la década de 1970. En los últimos años se ha revelado que la tecnología que enmarca la generación de los transistores basados en metal-óxido-semiconductor (MOSFET por sus siglas en inglés, *Metal-oxide-semiconductor Field-effect transistor*), que son la base de la electrónica actual, podría enfrentar demasiados problemas si se busca seguir disminuyendo la escala de los dispositivos [1, 159]. Partiendo de esa premisa, asociada a lo que se conoce como la ley de Moore, resulta que los dispositivos basados en el espín son una alternativa que ofrece un consumo de energía reducido, además de permitir el desarrollo de memorias no volátiles, mayor velocidad de procesamiento y mayor densidad de integración [160].

2.1 Válvulas de espín y dispositivos de memoria

Uno de los fenómenos que inician el desarrollo de lo que ahora conocemos como el campo de la espintrónica es la magnetorresistencia gigante (GMR por sus siglas en inglés, *Giant magnetoresistance*); descubierto en 1988. El fenómeno físico y el trabajo entorno al mismo ocasionó que A. Fert y P. Grünberg recibieran el Premio Nobel en 2007 [161, 162]. Este descubrimiento fue utilizado para generar

el sensor conocido como válvula de espín, que fue incorporado por IBM en sus discos duros en 1997, aumentando su densidad de información (Gbit/in²) en tres órdenes de magnitud.

El fenómeno de la GMR sucede en nanoestructuras organizadas por capas: dos materiales ferromagnéticos emparedan a un conductor no magnético (Figura 2.1). Una de las capas ferromagnéticas tiene magnetización fija mientras la otra puede reorientarse. Si la orientación de la magnetización de las dos capas ferromagnéticas es paralela, la resistencia a través de las tres capas es baja. Si la magnetización es antiparalela, la resistencia es mucho mayor. Esto sucede porque las capas ferromagnéticas sólo permiten el paso de electrones con espín antiparalelo a su magnetización. Si la magnetización de las capas ferromagnéticas es antiparalela, muchos de los electrones que crucen la primera capa serán reflejados por la segunda, pues esta tiene muy pocos estados disponibles para electrones con espín paralelo a su momento magnético. Esta dispersión se traduce en aumento de resistencia [163]. A temperatura ambiente, la diferencia en resistencia es entre 10% y 50%, alcanzando la mayor diferencia en estructuras de varias capas [164].

Reemplazar la capa de material metálico no magnético con una capa de material aislante dio origen a la válvula magnética de efecto túnel (MTJ por sus siglas en inglés, *Magnetic Tunnel Junction*). En esta configuración, una mayor diferencia de resistencia puede ser obtenida a temperatura ambiente. Cabezas lectoras basadas en MTJ fueron introducidas al mercado por Seagate, en 2004, y

duplicaron la densidad de información respecto a la de las válvulas basadas en la GMR. Hoy en día, esas válvulas de espín son los dispositivos de la tecnología espintrónica más usados a nivel comercial [165, 166]. La tecnología asociada a las MTJ, en conjunto con la correspondiente a los dispositivos MOS, han permitido el desarrollo de memorias RAM magnéticas no volátiles y *flip-flops* (dispositivos de dos estados) magnéticos de alta velocidad y bajo consumo [159].

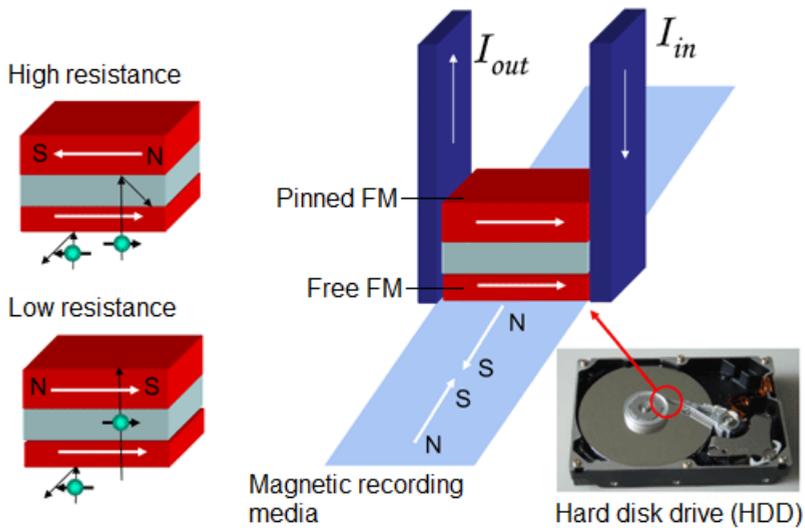


Figura 2.1. Funcionamiento de una válvula de espín [167]. Las flechas blancas en las capas FM indican la dirección de espín de los portadores mayoritarios, que es antiparalela a la dirección de la magnetización de la capa.

También existe un tipo de dispositivo de memoria, conocido como memoria de pista (en inglés *racetrack memory*) [168], en la que la información se lee y se escribe a lo largo de un NW en forma de U, ubicado perpendicularmente al sustrato

del circuito, con ayuda de una cabeza lectora MTJ (Figura 2.2). El NW se mueve sobre la cabeza lectora gracias al fenómeno de movimiento de paredes de dominio magnético (en inglés *domain wall motion*), que consiste en el movimiento a lo largo del NW de las fronteras que hay entre segmentos con magnetizaciones opuestas, con ayuda de pulsos de corriente. Estas memorias prometen buena compatibilidad con los circuitos MOS, además de un acceso rápido a la información; sin embargo, necesitan emplearse NWs completamente libres de defectos, pues estos últimos causan que el NW no pueda correr sobre la cabeza lectora.

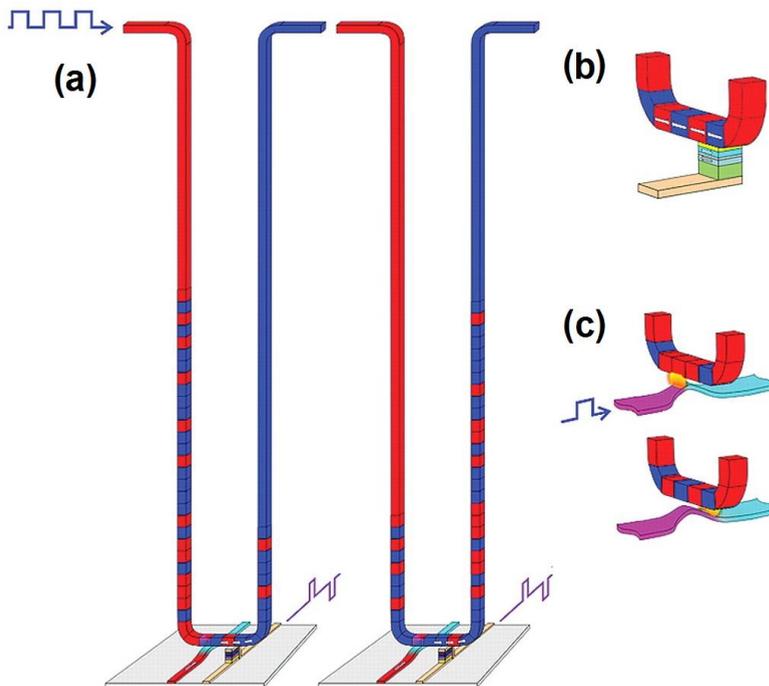


Figura 2.2. Diagrama de una memoria de pista (a), su dispositivo de lectura (b) y escritura (c) [168].

La investigación que se realiza actualmente, para el desarrollo de memorias basadas en las MTJ, se centra en la generación de estrategias más eficientes para el control de la magnetización de la capa libre, además de buscar nuevas arquitecturas para las MRAM, que permitan una mayor densidad de almacenamiento [159].

2.2 Circuitos lógicos

Debido a su alta velocidad y tamaño reducido, los MOSFET y circuitos basados en MOS y MOS complementario (CMOS, por sus siglas en inglés, *Complementary Metal-oxide-semiconductor*) son las tecnologías fundamentales en la fabricación actual de circuitos integrados. Sin embargo, se espera que los dispositivos espintrónicos no volátiles reemplacen a los circuitos CMOS, ya que los primeros no consumen energía para mantener la información almacenada en ellos y ésta última puede ser leída instantáneamente. En la práctica, el enfoque más popular consiste en la combinación de memoras MRAM, no volátiles, con circuitos lógicos CMOS, aunque se han generado varios prototipos de circuitos lógicos que están basados completamente en el espín [159].

Los circuitos híbridos MTJ/CMOS, como el mostrado en la Figura 2.3, no consumen energía cuando se encuentran en estado inactivo y son completamente compatibles con las arquitecturas y los procesos de manufactura de los MOS, aunque aún presentan limitaciones debidas al desajuste entre la sección de

detección y las MTJ [159]. En los últimos años, se han probado circuitos *flip-flop*, sumadores y tablas de consulta (*lookup tables*^k) usando circuitos híbridos [169].

El movimiento de las paredes de dominios magnéticos, antes mencionado, puede aprovecharse para crear circuitos lógicos libres de transistores. En estos circuitos, las vías de conducción son NWs magnéticos por donde circulan los dominios magnéticos. Las compuertas lógicas AND y NOT se forman con NWs unidos en ciertas configuraciones [170]. Se han probado otros circuitos, que comparten la arquitectura de los circuitos MTJ/CMOS mencionados, pero las entradas y salidas son almacenadas en memorias de pista [171].

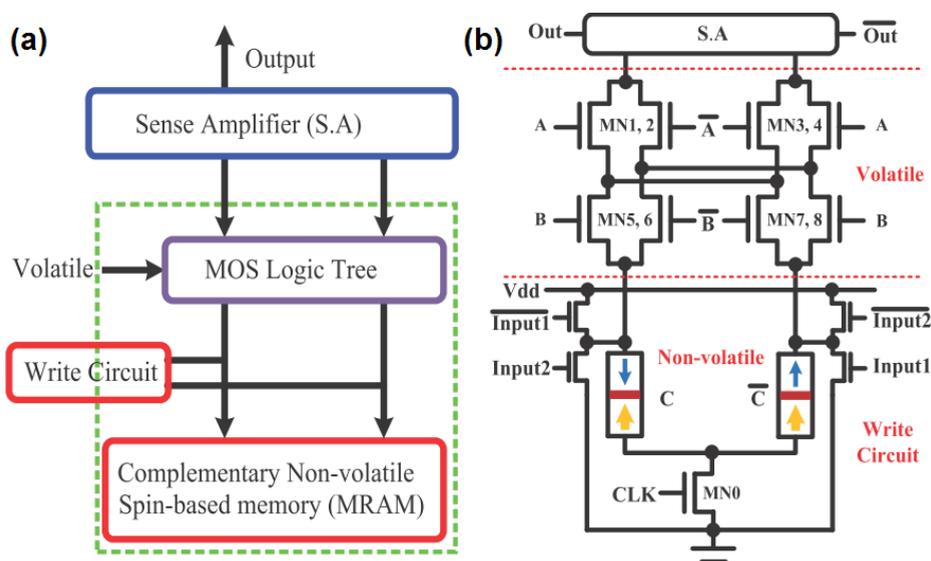


Figura 2.3. a) Arquitectura de un circuito lógico híbrido MTJ/CMOS. b) Ejemplo de una compuerta XOR [165].

^k Una *lookup table*, o tabla de consulta, es una estructura de datos, o elemento de memoria, que contiene resultados de un cálculo específico, de modo que en lugar de realizarse la rutina de cómputo correspondiente, se busque el resultado en la tabla de consulta.

Los circuitos lógicos que evitan totalmente el uso de dispositivos MOS son, hasta ahora, propuestas teóricamente realizables [172]. La información se almacenaría recurriendo a la magnetización de los nano-magnetos; esta magnetización puede generar una corriente de espín, que comunique el bit de información por el circuito, a través de materiales que conserven la polarización del espín. Las decisiones se toman de acuerdo a una evaluación del espín mayoritario. Esta propuesta ofrece compactibilidad y bajo consumo, pero aún está por encontrarse un modo de asegurar la conservación de la información a través del circuito, y el material conductor es un factor crítico para lograrlo [159].

2.3 Transistores de espín

El concepto de transistores de espín se propuso en la década de 1990 y, hasta la fecha, varios de ellos se han propuesto y probado. En un FET de espín [173, 174] la fuente y el drenador tienen la misma dirección de espín, en tanto que la operación de conmutación se efectúa aplicando un voltaje, para cambiar la precesión de los portadores con espín polarizado, a través del canal (Figura 2.4). En otra propuesta, el MOSFET de espín [175], no se aplica un voltaje en la compuerta para cambiar los espines de los portadores, sino que se cambia la magnetización de la fuente para realizar la conmutación. En ambos casos sólo pasarán a través del drenador los portadores cuyo espín esté alineado con el espín mayoritario de dicho medio.

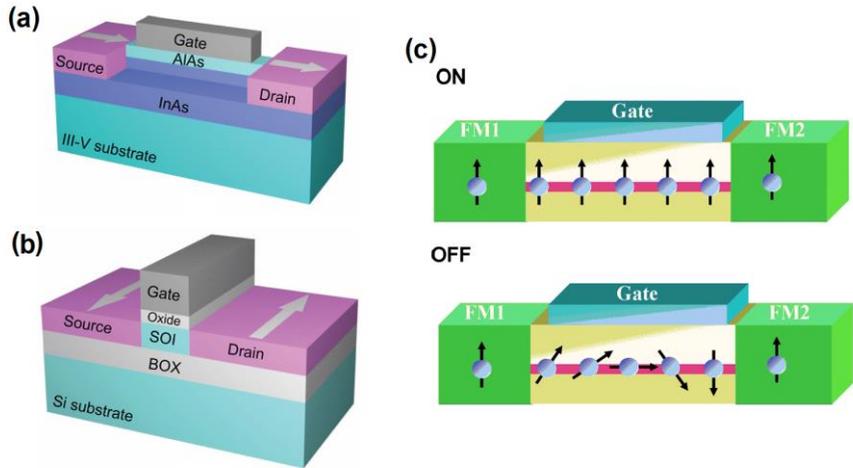


Figura 2.4. Diagramas de un FET de espín (a) y un MOSFET de espín (b). c) Funcionamiento de un FET de espín [176].

CAPÍTULO 3

MEDIO-METALES

3.1 Modelos de conducción en metales

3.2 Estructura de bandas

3.3 Nivel de Fermi

3.4 Densidad de estados

3.5 Medio-metalicidad

Como se mencionó en el capítulo anterior, el avance en el desarrollo de los dispositivos espintrónicos depende, en gran medida, de que los materiales tengan la capacidad de producir y conducir corrientes con espín polarizado. Los medio-metales son materiales que se comportan como conductores, para electrones con una dirección de espín, y como semiconductores para los electrones cuya dirección de espín sea la opuesta; hecho que los convierte en los materiales ideales para las aplicaciones en espintrónica. El carácter conductor, semiconductor o aislante de un material está determinado por su estructura de bandas electrónicas y, en particular, por la presencia de una brecha de energía alrededor del nivel de Fermi. En este capítulo se hará un breve resumen de los conceptos fundamentales de la teoría de bandas, de modo que, a partir de esta, sea posible identificar la medio-metalicidad en el material estudiado.

3.1 Modelos de conducción en metales

La primera teoría que buscaba explicar la conductividad eléctrica, y otras características distintivas de los metales, fue formulada por Paul Drude en 1900. De acuerdo a ésta, los electrones de las capas más externas de los átomos que constituyen al metal están completamente separados y transitan libremente por todo el material, mientras que los núcleos atómicos y los electrones más cercanos a estos permanecen inmóviles y no interactúan con los electrones móviles, salvo por colisiones instantáneas [177]. En equilibrio termodinámico, el conjunto de los electrones de conducción se comportaría como un gas ideal, y obedecerían la

estadística clásica de Maxwell-Boltzmann. Este modelo predecía satisfactoriamente la ley de Ohm, la relación entre conductividad eléctrica y térmica, la alta ductilidad y otras características de los metales; pero no lograba explicar la capacidad calorífica ni la susceptibilidad magnética observadas experimentalmente [178-180].

Las interrogantes dejadas por el modelo de Drude se resuelven al sustituir la estadística de Maxwell-Boltzmann por la de Fermi-Dirac, la cual toma en cuenta el hecho de que los electrones ocupan niveles de energía de acuerdo al principio de exclusión de Pauli [177]. Este modelo se conoce como modelo de electrones libres o gas de electrones libres, y fue propuesto por Arnold Sommerfeld en 1927 [181]. Sin embargo, aún es necesario hacer otra corrección para obtener un modelo que explique porqué algunos materiales son aislantes o semiconductores. El campo eléctrico producido por los iones positivos (núcleos y electrones cercanos), que en el modelo de electrones libres solamente servía para neutralizar la carga negativa de los electrones móviles e impedir que salieran fuera de las fronteras del material, debe ser considerado a detalle. Un modelo en el que los electrones se muevan a lo largo de un potencial estático, que surge de un arreglo periódico o cristal de iones como lo sugieren los patrones regulares de difracción de rayos X, dará lugar a la aparición de intervalos de energías prohibidas para los electrones en el material; estas “brechas” de energía son las responsables de la existencia de materiales aislantes, conductores y semiconductores [177, 180].

3.2 Estructura de bandas

Para visualizar las brechas de energía e identificar el comportamiento conductor de un material, es necesario conocer su estructura de bandas. Esta estructura, representada usualmente en forma de una gráfica de energía E contra los vectores de onda \mathbf{k} , describe los valores de la energía que los electrones pueden tener asociada en un material.

Cuando una partícula se mueve en un potencial periódico, su función de onda cumple con el teorema de Bloch [182]:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3.1)$$

donde $\Psi_{\mathbf{k}}$ es la función de onda, llamada función de Bloch, y $u_{\mathbf{k}}$ es una función arbitraria con la misma periodicidad del potencial, esto es [177]

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}), \quad (3.2)$$

donde \mathbf{R} es un vector de traslación para evaluar a la función a un punto equivalente a \mathbf{r} . El vector \mathbf{R} puede ser representado como $\mathbf{R}=n\mathbf{a}$, donde n es cualquier entero y \mathbf{a} es el vector entre dos iones contiguos del cristal. La red regular de puntos en la que los iones se ubican se conoce como la red directa, y los componentes de \mathbf{a} son los vectores primitivos [182].

Los estados propios de la ecuación de Schrödinger para un solo electrón pueden ser expresados como una suma de funciones de Bloch [182]:

$$\Psi_n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3.3)$$

donde $A_{\mathbf{k}}$ son constantes, y el índice \mathbf{k} es el vector de onda de la parte exponencial de la función de Bloch. La energía de cada electrón E_n , en un sistema de varios átomos, en función de \mathbf{k} , es lo que se conoce como la estructura de bandas.

Gracias a la periodicidad del cristal, no es necesario graficar la energía en función de todos los valores de \mathbf{k} . Toda la estructura de bandas está contenida en un intervalo de valores de \mathbf{k} conocido como la zona de Brillouin. Si se combinan las ecuaciones (3.1) y (3.2) se obtiene otra forma del teorema de Bloch:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (3.4)$$

Si se aplica ahora una traslación en el espacio formado por los vectores \mathbf{k} , se obtiene

$$\Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{g})\cdot\mathbf{R}} \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r}), \quad (3.5)$$

donde \mathbf{g} es un vector del espacio \mathbf{k} tal que $e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{R}} = 1$. Así, \mathbf{g} es el vector recíproco de \mathbf{R} y, como tal, describe a una red regular de puntos que son reflejo de la red directa; esta red se conoce como la red recíproca. Tanto en la red directa como en la red recíproca, las funciones de onda tienen una naturaleza periódica. Si, para cierto arreglo cristalino, la estructura de bandas se repite a partir de $\mathbf{k}+\mathbf{g}$, todos los vectores $\mathbf{k} < \mathbf{g}$ constituyen la zona de Brillouin.

La brecha de energía prohibida es un intervalo de valores de energía que ninguno de los electrones del material puede tener y se ve como un espacio vacío entre las bandas. En el límite de la zona de Brillouin, la función de onda de un electrón es reflejada, y las ondas reflejadas forman combinaciones lineales. Estas combinaciones lineales son ondas estacionarias, y representan, al igual que la función de onda original, los estados posibles del electrón. Si las diferentes ondas estacionarias formadas tienen diferentes energías, la diferencia entre estas energías da origen a la banda de energía prohibida [179, 183].

En la realidad, los potenciales periódicos son muy complejos, pues dependen de la estructura cristalina y las especies atómicas presentes en un material. Por esto, las estructuras de bandas son también complejas, y dependen fuertemente de la dirección del cristal sobre la cual se analicen.

3.3 Nivel de Fermi

Una vez que se sabe cuáles son los estados permitidos en el material, los N electrones que posee deben ocupar dichos estados, desde el de menor energía, de acuerdo al principio de exclusión de Pauli, el cual establece que cada estado admite sólo dos electrones con espines opuestos (suponiendo el sistema en un estado libre de excitaciones o estado base, en donde la temperatura es $T=0$) [177]. El último estado que sea ocupado tendrá una energía E_F conocida como energía de Fermi [179].

Ubicar la energía de Fermi en una gráfica de estructura de bandas es útil, pues las bandas con menor energía que E_F serán las bandas ocupadas o de valencia, y las bandas con mayor energía serán las bandas desocupadas o de conducción. En la práctica, estas gráficas se normalizan respecto al nivel de Fermi, que tiene un significado un poco diferente a la energía de Fermi, pero tiene la misma utilidad.

El nivel de Fermi μ aparece en la distribución de Fermi-Dirac, que expresa la probabilidad de encontrar un electrón en un estado con energía E [178, 179]:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/kT} + 1}, \quad (3.6)$$

donde k es la constante de Boltzmann. A cierta energía $E=\mu$, la probabilidad de encontrar partículas es exactamente 50% y, en el límite $T \rightarrow 0$, esta energía es igual a la energía de Fermi. El nivel de Fermi es también conocido como el potencial químico, el cual se puede definir como el cambio en energía libre por partícula agregada a un sistema, a temperatura constante [184]. Esta definición permite que el nivel de Fermi esté bien definido en materiales en los que la energía con 50% de probabilidad de ser ocupada yace dentro de una brecha prohibida [177].

3.4 Densidad de estados

La densidad de estados (DOS, por sus siglas en inglés, *density of states*) en un material también contiene información con la que se puede identificar un conductor, semiconductor o aislante, pues expresa cuántos estados existen para

un intervalo de energía dE . El producto de la densidad de estados por la distribución de Fermi-Dirac debe dar el número de partículas en un intervalo infinitesimal de energía [178]

$$N(E)dE = D(E)f(E)dE = \frac{D(E)dE}{e^{(E-\mu)/kT} + 1}; \quad (3.7)$$

y la integral de este producto, tomada a lo largo de todos los valores de energía, debe dar el número de electrones del sistema: N .

La DOS, en un sistema finito como una nanoestructura, tiene la forma de una suma de funciones delta, una por cada eigenestado con energía E_i , tomada a lo largo de todos los eigenestados

$$D(E) = \sum_i \delta(E - E_i). \quad (3.8)$$

Si la nanoestructura no está confinada en tres dimensiones, la densidad de estados será una función más suave [179]. Al igual que en la estructura de bandas, la gráfica de la densidad de estados usualmente está normalizada al nivel de Fermi.

3.4 Conductores, aislantes, semiconductores y metales.

La estructura de bandas, la densidad de estados y el nivel de Fermi proporcionan criterios con los que es posible conocer el comportamiento conductor de un material. Estos criterios, elaborados dentro de la aproximación de los

electrones independientes, o que no interactúan entre sí, son válidos mientras el material analizado tenga una estructura atómica regular y periódica [177, 180].

Si en un material existe una brecha prohibida que separa la última banda ocupada y la primera banda desocupada, es necesario excitar a los electrones con una energía mayor al ancho de la banda prohibida para que estos puedan pasar a los niveles vacíos y moverse, y así tengan la posibilidad de constituir una corriente. En este caso, el material es un semiconductor. Si la brecha es demasiado grande (mayor a 2 eV en la mayoría de los casos [177]), el material será un aislante. Si no hay brecha separando los estados ocupados y desocupados, los electrones podrán moverse a otros estados con facilidad, y el material será un conductor [180].

En las gráficas de estructura de bandas y la densidad de estados, el nivel de Fermi señala el límite entre las bandas de valencia y de conducción. Si el nivel de Fermi yace en un espacio vacío entre las bandas, o en un intervalo de energía en el que la densidad de estados sea cero, el material será un aislante o semiconductor, dependiendo del ancho de la brecha. Si hay bandas $E_n(\mathbf{k})$ cruzando el nivel de Fermi, o la densidad de estados es diferente de cero, el material será un conductor.

La característica principal de los medio-metales es que presentan comportamiento conductor para portadores cuyos espines tienen una orientación, mientras que para la orientación opuesta son semiconductores o aislantes. Se espera, entonces, que las estructuras de bandas para ambos tipos de portadores sea diferente, una de ellas debe mostrar una brecha prohibida alrededor del nivel

de Fermi, mientras la otra no. Cuantitativamente, se puede evaluar la polarización de espín en el nivel de Fermi con la fórmula:

$$P = \frac{D \uparrow (E_f) - D \downarrow (E_f)}{D \uparrow (E_f) + D \downarrow (E_f)}, \quad (3.9)$$

donde, $D \uparrow (E_f)$ y $D \downarrow (E_f)$ son las densidades de estados en el nivel de Fermi para electrones con espines hacia arriba y hacia abajo. Si $P=0$, el material es paramagnético; si P está en el intervalo de 0 a 1, el material es ferromagnético; sin embargo, para ser identificado como un medio-metal, se debe cumplir que $P=1$ [185, 186].

METODOLOGÍA COMPUTACIONAL

4.1 Teoría de la funcional de la densidad

4.2 Funcionales de intercambio y correlación

4.3 Pseudopotenciales

La ecuación de Schrödinger para un sistema de varios cuerpos es demasiado complicada para resolverse analíticamente. De hecho, el único sistema con una solución analítica es formado por un solo átomo de hidrógeno. Para describir átomos, moléculas o materiales con mayor número de partículas, y conocer la energía y el estado base, se han desarrollado diversos métodos de cálculo. Los más usados en la actualidad se respaldan en la teoría de la funcional de la densidad (DFT, por las siglas en inglés, *Density-Functional Theory*), que usa aproximaciones puramente teóricas para resolver la ecuación de Schrödinger para varios cuerpos. Los programas usados para los cálculos de esta tesis se basan en esa teoría, por lo que se hará una breve reseña de sus aspectos fundamentales.

4.1 Teoría de la funcional de la densidad

Para un sistema de M núcleos y N electrones, libre del efecto de campos magnéticos y eléctricos externos, la ecuación de Schrödinger tiene la forma [187, 188]

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M), \quad (4.1)$$

cuyo hamiltoniano \hat{H} es

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (4.2)$$

Los subíndices A y B corresponden a cada uno de los M núcleos del sistema, mientras que i corresponde a cada electrón de los N electrones totales. M_A es la masa de los núcleos, Z_A y Z_B son el número atómico, y r y R representan distancias entre un par de partículas, de acuerdo a los subíndices que posean. Los dos primeros términos describen la energía cinética de los electrones y núcleos, respectivamente. Los tres términos restantes, que forman la parte potencial del hamiltoniano, corresponden a la interacción electrostática atractiva entre electrones y núcleos, las interacciones electrostáticas repulsivas entre pares de electrones y pares de núcleos, respectivamente [188]. Las soluciones dependen de tres coordenadas espaciales, del espín para cada electrón (\vec{x}_i) y de las coordenadas espaciales para cada núcleo (\vec{R}_A), por lo que la ecuación se vuelve imposible de resolver por métodos analíticos [187].

El primer paso para simplificar el problema implica enfocarse en el hecho de que las funciones de onda de los electrones son las que proporcionan la información más útil sobre el sistema (como la naturaleza de los enlaces químicos); por otro lado, hay que considerar que los núcleos son muy masivos, comparados con los electrones, y se encuentran casi estáticos respecto a su posición de equilibrio. Esta aproximación de núcleos fijos se conoce como la aproximación de Born-Oppenheimer, o aproximación adiabática, y simplifica al hamiltoniano:

$$\hat{H}_{\text{elec}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (4.3)$$

4.1.1 Modelo de Hartree-Fock

Históricamente, uno de los primeros métodos aproximados para llegar a la solución de la ecuación de Schrödinger para muchos cuerpos fue el método de Hartree-Fock, y muchos métodos para encontrar las funciones de onda de los electrones se basan en él. En este modelo, se aproxima la solución al problema de N electrones con un producto antisimétrico de las funciones de onda χ de cada electrón, llamado determinante de Slater, que tiene la forma:

$$\Psi_0 \approx \Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \dots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (4.4)$$

donde las funciones $\chi(\vec{x})$, denominadas de espín-órbita, están compuestas de una función espacial y una función de espín:

$$\chi(\vec{x}) = \phi(\vec{r})\sigma(s), \sigma = \alpha, \beta. \quad (4.5)$$

Las funciones de espín tienen la característica de ser ortonormales, por lo que se restringe la elección de las funciones espín-órbita a funciones ortonormales.

Con el método de Hartree-Fock se buscan las funciones de onda que resulten asociadas al estado de mínima energía, para un cierto sistema, al resolver la ecuación de Schrödinger. Esta energía será una aproximación a la verdadera energía del estado base del sistema, y se le conoce como energía de Hartree-Fock:

$$E_{HF} = \min_{\Phi_{SD \rightarrow N}} E[\Phi_{SD}]. \quad (4.6)$$

La energía de Hartree-Fock depende de las funciones espín-órbita, por lo que se dice que es una funcional de estas, la cual se expresa como: $E_{HF} = E[\chi_i]$. De esta manera, se obtiene un problema de minimización, en el que se buscan las funciones espín-órbita que minimizan la energía, con la ortonormalidad como condición. Haciendo uso de multiplicadores de Lagrange (ϵ_i) se obtienen N ecuaciones acopladas, que se conocen como ecuaciones de Hartree-Fock:

$$\hat{f}\chi_i = \epsilon_i \chi_i, i = 1, 2, \dots, N. \quad (4.7)$$

Estas ecuaciones pueden verse como un problema de autovalores, donde los multiplicadores de Lagrange son autovalores del operador de Fock (\hat{f}), cuya forma explícita es [189]:

$$\hat{f} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_j^i [\hat{J}_j(\vec{x}) - \hat{K}(\vec{x})], \quad (4.8)$$

en donde el primer término es la energía cinética, el segundo es el potencial atractivo electrón-núcleo y el tercero, llamado potencial de Hartree-Fock ($V_{HF}(i)$), es el promedio del potencial repulsivo experimentado por el i -ésimo electrón debido a los $N-1$ electrones restantes. Además se compone de dos operadores: el operador \hat{J} , conocido como operador de Coulomb, que expresa el potencial experimentado por un electrón en cierta posición debido a una distribución de carga a cierta distancia [188]; y el operador \hat{K} , conocido como operador de intercambio, que no

corresponde a ninguna energía definida clásicamente [189] y es consecuencia de la definición del determinante de Slater como un producto antisimétrico y del principio de exclusión de Pauli [188].

La forma explícita de los operadores \hat{j} y \hat{K} en el operador de Fock incluye a las funciones espín-órbita, que en las ecuaciones de Hartree-Fock son las mismas funciones que se desea calcular. Por esto, se propone un determinante de Slater inicial, se introduce en las ecuaciones de Hartree-Fock y estas producen un nuevo conjunto de funciones espín-órbita. Las funciones espín-órbita correspondientes al estado base del sistema serán encontradas cuando las funciones de salida sean iguales a las de entrada. Por esta razón, este método se describe como de campo autoconsistente (SCF, por sus siglas en inglés, *Self-Consistent Field*).

Aunque en el modelo de Hartree-Fock no se calcula la densidad electrónica, y por ello no forma parte de la DFT, los conceptos del SCF y el potencial de intercambio son heredados por esta teoría.

4.1.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

En 1964, P. Hohenberg y W. Kohn [190] presentaron dos teoremas que permiten reducir el problema del hamiltoniano de N dimensiones a un problema tridimensional. El primer teorema establece que existe una relación uno a uno entre una función de onda, un potencial y una densidad electrónica para un sistema. En otras palabras, la función de onda, y por lo tanto todas las propiedades de un sistema de muchos electrones, están determinadas inequívocamente por la

densidad electrónica. Esta última debe ser una función de la posición, cuya integral en todo el espacio debe ser igual al número de electrones del sistema (N), debe tender a cero cuando la distancia desde un núcleo tienda a infinito y tener su máximo en las inmediaciones de un núcleo.

El segundo teorema establece que la funcional de la densidad que da la energía de un sistema alcanza su valor mínimo únicamente con la densidad electrónica correspondiente al estado base del sistema.

Estos teoremas presentan la utilidad de considerar a la densidad electrónica como la variable principal en la solución del problema de varios cuerpos, pero no dan una forma explícita para la funcional que darán la energía.

4.1.2 Método de Kohn-Sham

La aproximación de Kohn-Sham consiste en suponer un sistema con electrones que no interactúan, cuya densidad electrónica debe ser igual al sistema con interacción, de modo que se puedan utilizar funciones orbitales de un solo electrón como en el determinante de Slater. La densidad tiene la forma

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^{\infty} \phi_i(\vec{r}) \phi_i^*(\vec{r}), \quad (4.9)$$

y la ecuación de Schrödinger queda como [191]

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (4.10)$$

donde V_{eff} es un potencial efectivo:

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = v_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}(\rho, \vec{r}). \quad (4.11)$$

El segundo término es el potencial electrostático de repulsión coulombiana, o potencial de Hartree, y el tercer término se define como el potencial de intercambio y correlación, que engloba todas las contribuciones faltantes en la energía. La energía asociada con este potencial es una funcional de la densidad y se relaciona con el potencial a través de una derivada [188, 191]:

$$v_{\text{ext}}(\rho, \vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (4.12)$$

La formulación de Kohn-Sham es formalmente exacta, ya que la densidad, obtenida a partir de funciones de un solo electrón, es igual a la densidad exacta del sistema con interacción. La ecuación con el hamiltoniano según Kohn-Sham es mucho más sencilla de resolver, por corresponder a una sola partícula; sin embargo, no se propone una forma para la funcional de intercambio y correlación [188, 191].

Si se observan las ecuaciones (4.9) a (4.11), puede verse que se tiene un problema como el planteado por Hartree y Fock, en el que es necesario el uso del método SCF. En general, todos los programas basados en DFT siguen un algoritmo SCF para encontrar la densidad electrónica y las funciones de onda, como el representado en la Figura 4.1.

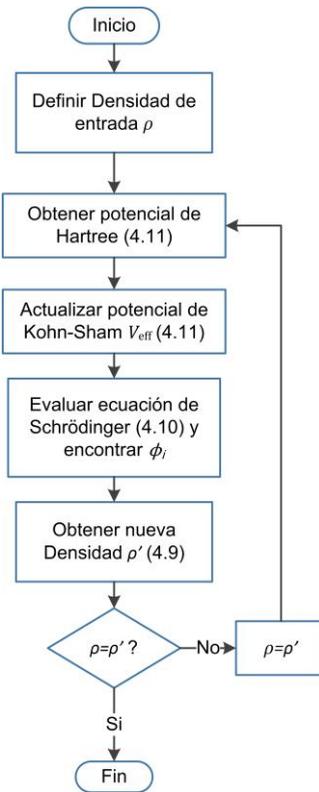


Figura 4.1. Algoritmo general del método de campo autoconsistente usado en programas DFT [192].

4.2 Funcionales de intercambio y correlación

Existen varias aproximaciones para encontrar la funcional v_{xc} que aparece en la ecuación (4.11), algunas de ellas semi-empíricas. Esas propuestas se apoyan en dos tipos de aproximaciones básicas: la aproximación de densidad local y la aproximación de gradiente generalizado.

En la aproximación de densidad local, (LDA, por sus siglas en inglés, *Local Density Approximation*) se asume que la densidad en cada punto del sistema es la misma que en un gas homogéneo de electrones:

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (4.13)$$

$\varepsilon_{xc}^{\text{LDA}}$ se compone a su vez de dos términos: un término de intercambio, que tiene un valor exacto para el gas homogéneo, y un término de correlación que se calcula por medio de simulaciones. Esta funcional es sencilla, pues sólo depende de la coordenada donde se encuentra el sistema que se evalúa, pero pierde precisión en sistemas donde la densidad electrónica varía rápidamente en el espacio, como algunas moléculas o superficies no regulares. Además, se sabe que sobreestima la energía de enlace entre los átomos de moléculas [193].

Una corrección a estos defectos lleva a la aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés, *Generalized Gradient Approximation*). La forma de la funcional es semejante a LDA, pero la función que se integra depende de la densidad en un punto y del gradiente de la densidad en ese punto. De este modo se agrega información a la funcional acerca de la variación de la densidad en todo el espacio. Las funcionales GGA ofrecen una mejor descripción del sistema que las funcionales LDA, aunque se sabe que pueden llegar a sobreestimar las longitudes de enlaces entre átomos.

Dos de las funcionales más usadas en cálculos que involucran sólidos son la funcional propuesto por Perdew-Wang (PW91) y otra propuesto por Perdew-

Burke-Ernzerhof. En esta tesis se utiliza una modificación de este último denominada *Revised Perdew-Burke-Ernzerhof* (RPBE).

4.3 Pseudopotenciales

Los pseudopotenciales son aproximaciones al potencial coulombiano experimentado por los electrones de valencia debido al núcleo y a los electrones más cercanos a este. Los electrones de valencia son los más importantes, pues son responsables de los enlaces químicos; sin embargo, sus funciones de onda pueden tener singularidades cerca del núcleo [194]. Para salvar esa dificultad se usa un potencial efectivo, conocido como pseudopotencial, que puede ser de dos tipos: conservador de la norma o ultrasuave.

Los pseudopotenciales conservadores de la norma (en inglés *norm-conserving*) se construyen de modo que reproduzcan las propiedades de valencia de un cálculo considerando todos los electrones. Para lograr esto, las funciones de onda correspondientes a los electrones de valencia encontradas a partir del potencial original y del pseudopotencial deben ser iguales a partir de una distancia R_c desde el núcleo; sus autovalores deben ser iguales y sus densidades electrónicas (la integral del cuadrado de la magnitud de las funciones) deben coincidir dentro de R_c [195]. Estos potenciales tienen el inconveniente de requerir un buen número de ondas planas para representar una función de onda y esto incrementa el costo computacional.

En contraste, los pseudopotenciales ultrasuaves (en inglés *ultrasoft pseudopotentials*) buscan suavizar las funciones de onda para reducir el número de ondas planas necesarias, a costa de violar la condición de que la integral del cuadrado de las funciones debe ser el mismo para el potencial original y el pseudopotencial [194].

CAPÍTULO 5

RESULTADOS

- 5.1 Modelado del nanoalambre
- 5.2 Parámetros de cálculo
- 5.3 Propiedades electrónicas

Para mostrar las propiedades electrónicas que identifican a un nanoalambre medio-metálico se modelará un nanoalambre de silicio en la dirección de crecimiento [100] de un solo diámetro (~1nm). Se calcularán las propiedades electrónicas del nanoalambre sin pasivar, a continuación con todos los enlaces saturados con átomos de hidrógeno y posteriormente con un enlace suelto en la superficie. Finalmente se estudiará el efecto del espín en las propiedades electrónicas. Para realizar estos cálculos se utilizará el software Materials Studio, que permite modelar nanoestructuras periódicas y calcular sus propiedades electrónicas con diversos métodos.

5.1 Modelado

Para estudiar estructuras periódicas se hace uso de una celda unidad y cierto número de operaciones de simetría. La celda unidad contiene toda la información de la estructura periódica, por lo que se realizan cálculos sobre ella, reduciendo el tiempo de cómputo al aprovechar la simetría que posee. El programa utilizado para este estudio es Materials Studio (MS), y en específico se utilizará el módulo CASTEP.

Para modelar un NW es necesario diseñar una celda unidad que se repetirá únicamente a lo largo de un eje espacial (la dirección de crecimiento), dando como resultado una estructura cristalina unidimensional. Para este trabajo, a partir del material en bulto, se define la celda unidad en la dirección del crecimiento [100],

conservando la estructura cristalina original. El procedimiento para obtener esta celda se describe en los siguientes párrafos.

A partir de una celda cristalina de ocho átomos de silicio se construye una superficie empleando la herramienta *Cleave Surface* de MS, con la cual se especifica en qué plano se cortará la superficie y cuál será la profundidad del corte, obteniendo un fragmento del cristal (Fig. 5.1).

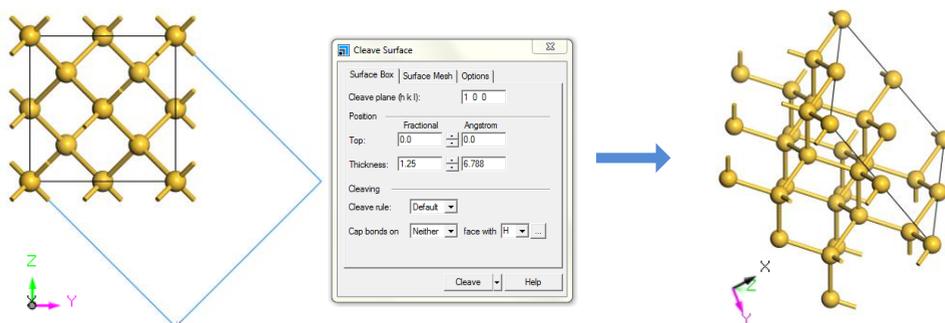


Figura 5.1. Corte realizado sobre el cristal de Si con la herramienta *Cleave Surface*. A la izquierda se muestra el cristal, visto en la dirección [100]. A la derecha aparece el plano generado, con las especificaciones que aparecen en el menú central.

El fragmento de cristal obtenido se convertirá en una celda unitaria, con la herramienta *Build Vacuum Slab*, que permite generar un espacio vacío sobre la superficie. Aunque lo anterior hace posible simular efectos superficiales, en el caso de los NWs es necesario que la estructura sea periódica en la dirección normal a la superficie, por lo que este espacio vacío debe tener un grosor nulo (Fig. 5.2).

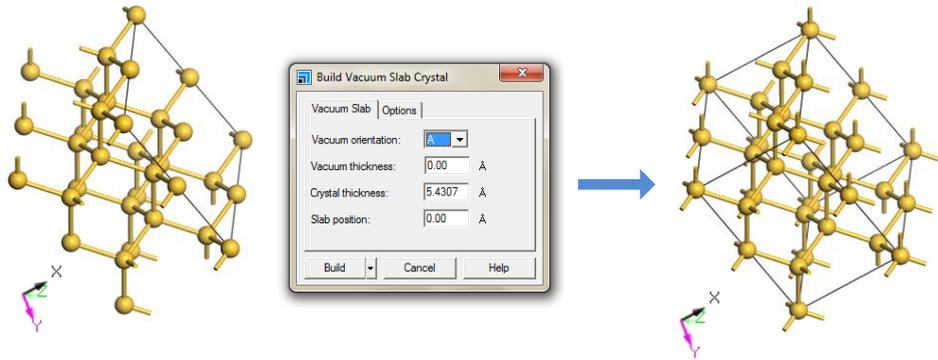


Figura 5.2. Creación de una celda unidad (derecha) a partir de una superficie (izquierda), empleando la herramienta *Build Vacuum Slab* en MS.

La celda unidad obtenida aún reproduce una estructura periódica tridimensional. Para obtener una estructura unidimensional (el NW) es necesario romper la continuidad en dos dimensiones. Para lograr esto se repite la celda unidad en las direcciones perpendiculares a la dirección de crecimiento, creando una supercelda (herramienta *Supercell* de MS) de tamaño $N \times N$, donde N es el número de celdas unidad. A partir de la supercelda, se escoge el diámetro y la forma de la sección transversal que tendrá el NW (Figura 5.3), eliminando el resto de los átomos de la supercelda. Para evitar interacciones entre NWs contiguos se deja espacio vacío en la supercelda, que permita separaciones de al menos 10 Å entre NWs contiguos.

El NW modelado en este trabajo crece en la dirección [100] del cristal de Si y se diseñó de forma que tuviera 25 átomos de Si por celda unidad. El espacio vacío transversal a la dirección del NW permite una separación de alrededor de 26

Å entre ellos. Realizado el proceso previamente descrito, a la celda unidad de 25 átomos se le modificaron ciertos enlaces, para simular el fenómeno de reconstrucción de superficie.

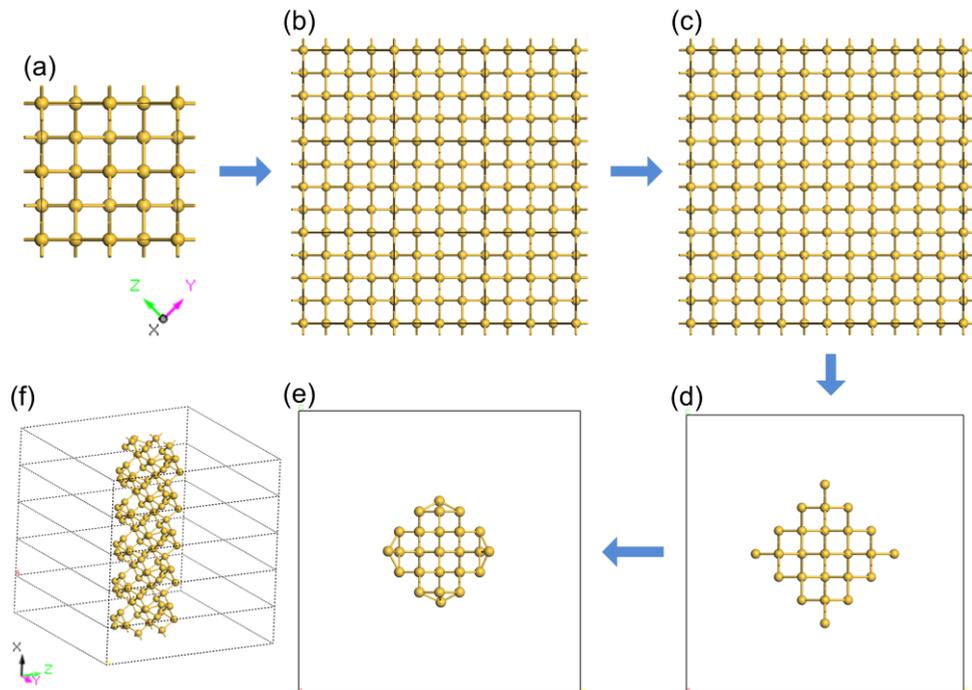


Figura 5.3. Construcción de la celda unitaria de un NW, a partir de una celda en la dirección [100]. (a) Vista superior de la celda obtenida con *Build Vacuum Slab*. (b) La celda mostrada en (a) se repite en las direcciones perpendiculares a la de crecimiento del NW. (c) Se define y crea la supercelda, para especificar la forma (d) de la sección transversal del NW y se eliminan los átomos alrededor. (e) Los enlaces se modificaron para simular la reconstrucción de superficies. (f) Vista en perspectiva del NW.

5.2 Parámetros para el cálculo

El estudio teórico se llevó a cabo en el marco de la teoría de la funcional de la densidad (DFT), la cual respalda la obtención de la densidad electrónica de

la estructura cuando se encuentra en el estado base, para así conocer la energía y la función de onda correspondientes. Para los cálculos DFT en esta tesis se utilizó el programa CASTEP [196], que utiliza una base de ondas planas para la construcción de las funciones de onda, con una energía de corte de 260 eV. Una malla de simulación de $5 \times 1 \times 1$ k de la red recíproca fue creada a partir del esquema de Monkhorst-Pack [197]. Tanto para la malla de simulación, como para la energía de corte, fueron realizadas pruebas de convergencia previamente. El pseudopotencial usado fue ultrasuave [198], el cual proporciona resultados aceptables en un tiempo de cálculo reducido. Se usó la aproximación de gradiente generalizado con la revisión de la funcional de intercambio y correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof (RPBE) [199], el cual ha mostrado, en estudios previos, un porcentaje de error reducido en el valor de la brecha prohibida del silicio en bulto, respecto al valor experimental de 1.1 eV.

5.3 Propiedades electrónicas

5.3.1 Optimización geométrica

Una vez construido el NW, el primer paso para obtener las propiedades electrónicas es encontrar la estructura más estable, asociada al estado con la menor energía. En este proceso iterativo se modifican las separaciones entre átomos, además del tamaño de la celda del NW, y se calcula la energía total del sistema, en cada iteración, hasta encontrar un valor mínimo. Cuando se ha

encontrado la configuración óptima se dice que la estructura se ha relajado totalmente.

Para el NW modelado en este trabajo se ha realizado un proceso de optimización en varias etapas: primero se optimizó el nanoalambre sin pasivar (Figura 5.4a); posteriormente los enlaces sueltos de este alambre se pasivaron con átomos de hidrógeno, y se volvió a optimizar (Figura 5.4b); finalmente, al nanoalambre pasivado con hidrógeno (totalmente relajado) se le elimina un átomo de hidrógeno, creando un enlace suelto (Figura 5.4c), y se repitió el proceso de optimización total. La tolerancia máxima en fuerza entre pares de átomos fue de 0.01 eV/Å. Los parámetros de celda y la energía a la que convergió finalmente la celda se muestran en la Tabla 5.1. Se observa que el parámetro de celda a se redujo en un 3.1% respecto al valor correspondiente al silicio en bulto.

Tabla 5.1 Parámetros de celda y energía final para el NW con un DB.

Energía final	-2851.66 eV	
Parámetro de red (a)	Inicial	Final
	5.4307Å	5.26Å

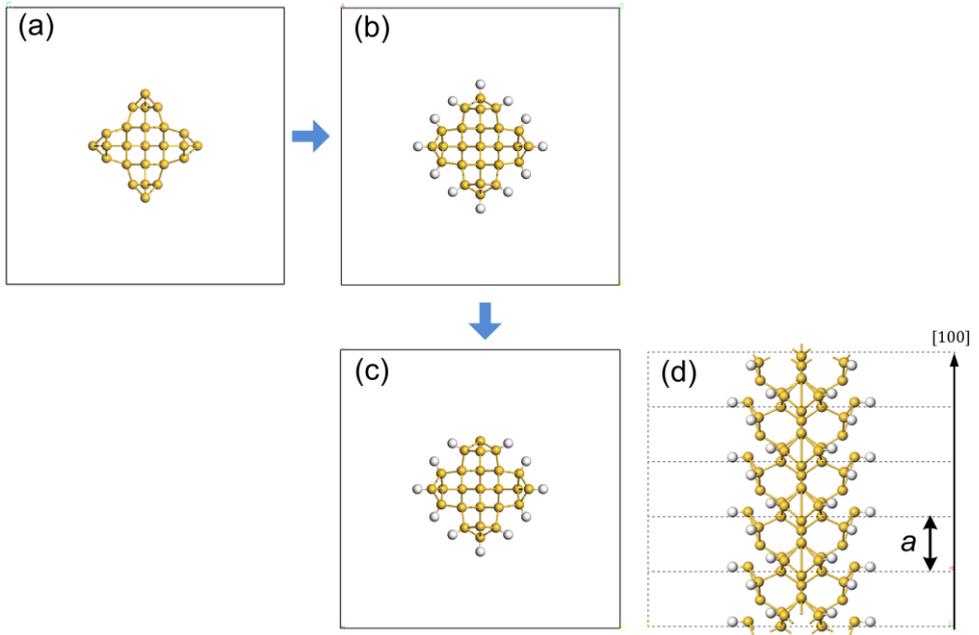


Figura 5.4. Celdas relajadas del nanoalambre prístino (a), el nanoalambre pasivado (b) y el nanoalambre con un enlace suelto, en vista superior (c) y a lo largo de la direcci3n de crecimiento [100] (d). Se muestra el parámetro de celda mencionado en la Tabla 5.1.

5.3.2 Estructura de bandas y densidad de estados sin espín

Todos los cálculos de estructura de bandas se realizan a lo largo de una línea recta, en el espacio recíproco, paralela a la direcci3n de crecimiento del alambre, partiendo del centro de la zona de Brillouin (Γ). El punto donde esta línea recta intersecta el límite de la zona de Brillouin es llamado Z.

Como una primera aproximaci3n, y un punto de comparaci3n, se hizo el cálculo de la estructura de bandas y la densidad de estados electrónicos del nanoalambre de silicio de 25 átomos sin saturar, con los enlaces totalmente

saturados con átomos de hidrógeno y con un enlace suelto, sin tomar en cuenta el efecto del spin (Figura 5.5 y Figura 5.6).

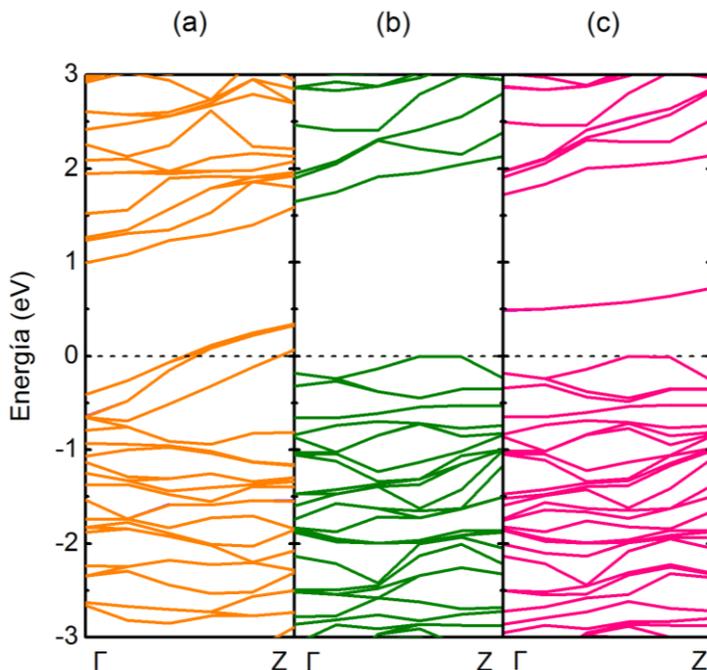


Figura 5.5. Estructura de bandas electrónicas del nanoalambre prístino (sin saturar) (a), el nanoalambre pasivado con átomos de hidrógeno (b) y el nanoalambre con un enlace suelto (c). El nivel de Fermi está normalizado a 0 eV.

La saturación con átomos de H conlleva un comportamiento semiconductor (Figura 5.5b y Figura 5.6b), como es esperado [57]. La aparición de una brecha prohibida alrededor del nivel de Fermi es un efecto puro del confinamiento. La intención de modelar el nanoalambre saturado con H es tener un modelo sencillo y eficaz de todos los casos experimentales en los que se impide la formación de estados de superficie; por ejemplo, la oxidación o la cobertura con capas amorfas.

Esta aproximación ya ha demostrado ser muy exitosa en la descripción del confinamiento cuántico en nanoalambres semiconductores [200, 201].

El H modifica la reactividad química y la conductividad eléctrica de las superficies sobre las que se absorbe. Esto significa que las superficies saturadas con hidrógeno son menos reactivas, comparadas con las superficies sin pasivar. Por lo tanto, las superficies de los nanoalambres hidrogenados podrán ser menos propensas a interactuar con sustancias a su alrededor; sin embargo, cualquier cambio en la química de la superficie del nanoalambre saturado, p. ej. diferentes especies pasivantes o enlaces individuales libres, puede tener un efecto más pronunciado sobre la capacidad de detección de sensores basados en nanoalambres.

En el caso del alambre sin saturar (Figura 5.5a y Figura 5.6a), aparecen estados dentro de la brecha de energía de la estructura de bandas y de la densidad de estados electrónicos. La existencia de esos estados se debe a los enlaces sueltos que existen en la superficie del nanoalambre, teniendo consecuentemente un alambre metálico; sin embargo, experimentalmente, es complicado obtener alambres sin saturadores en la superficie, lo usual es que aparezcan saturadores debido a los diferentes métodos de síntesis que usan ácidos, como HCl.

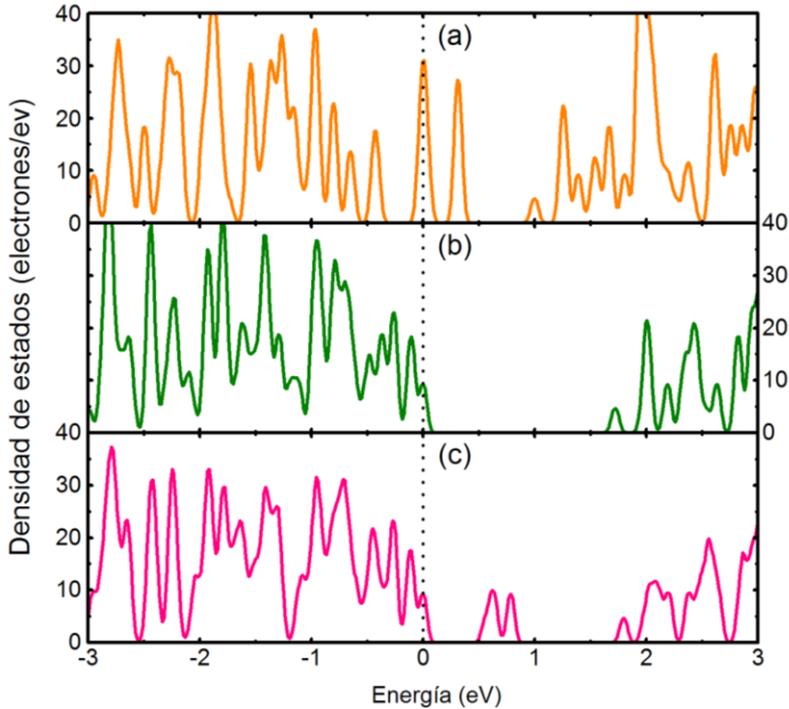


Figura 5.6. Densidad de estados electrónicos del nanoalambre prístino (sin saturar) (a), el nanoalambre pasivado con átomos de hidrógeno (b) y el nanoalambre con un enlace suelto (c). El nivel de Fermi está normalizado a 0 eV.

Por último, se muestra el efecto de un enlace suelto sobre la superficie del NW sobre la estructura de bandas (Figura 5.5c) y la densidad de estados electrónicos (Figura 5.6c). El estado electrónico asociado con el defecto del enlace suelto tiene una energía que se ubica dentro de la brecha de energía del NW saturado y ocasiona su reducción. Además, el enlace suelto puede actuar como centro de atracción para varios receptores.

5.3.3 Estructura de bandas y densidad de estados con espín

Una vez estudiado el alambre con todos los enlaces sueltos, saturado y con un enlace suelto, se analizó el efecto de la orientación del espín sobre el enlace suelto.

En la Figura 5.7 se muestra el efecto del espín sobre la estructura de bandas electrónicas: se nota que el espín provoca una separación de los estados o desdoblamiento de las bandas, ocasionando que no haya degeneración en los estados energéticos, es decir, que varios estados no tengan la misma energía. En particular, el estado asociado al enlace suelto no tiene degeneración energética, dando como resultado dos estados con diferente energía que permanecen dentro de la brecha energética del nanoalambre saturado. También se observa que la banda de conducción se acerca al nivel de Fermi, a la vez que la banda de valencia se aleja del nivel de Fermi; es decir, hay un corrimiento de las bandas, en general, hacia valores negativos de la energía.

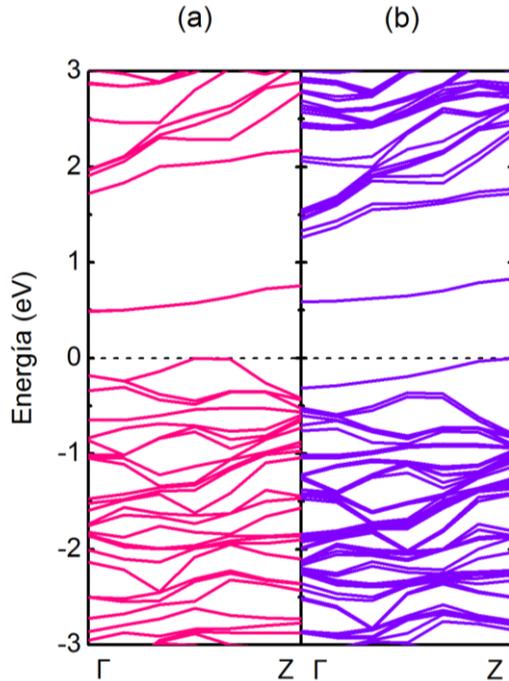


Figura 5.7. Estructura de bandas electrónicas de un nanoalambre de silicio con un enlace suelto, sin espín (a) y con espín (b). El nivel de Fermi está normalizado a 0 eV.

Ahora se analizarán las propiedades electrónicas tomando en cuenta la polarización del espín. La estructura de bandas y la densidad de estados electrónicos se muestran en las Figura 5.8 y Figura 5.9, respectivamente. Como se mencionó, aparecen dos estados: uno cercano al nivel de Fermi y otro que cruza el nivel del Fermi, prácticamente a la mitad de la brecha de energía del NW saturado. Puede observarse que, para el canal de espín con sentido hacia arriba, la aportación de estados es mayor cerca del nivel de Fermi, dando un comportamiento semiconductor (Figura 5.8a); para el canal de espín con sentido hacia abajo, hay una contribución de estados dentro de la brecha de energía de NW saturado (Figura

5.8b). Estos comportamientos diferentes para cada sentido de espín constituyen un estado medio-metálico. Así, tanto en la estructura de bandas como en la densidad de estados, es posible diferenciar las contribuciones de ambos canales de espín.

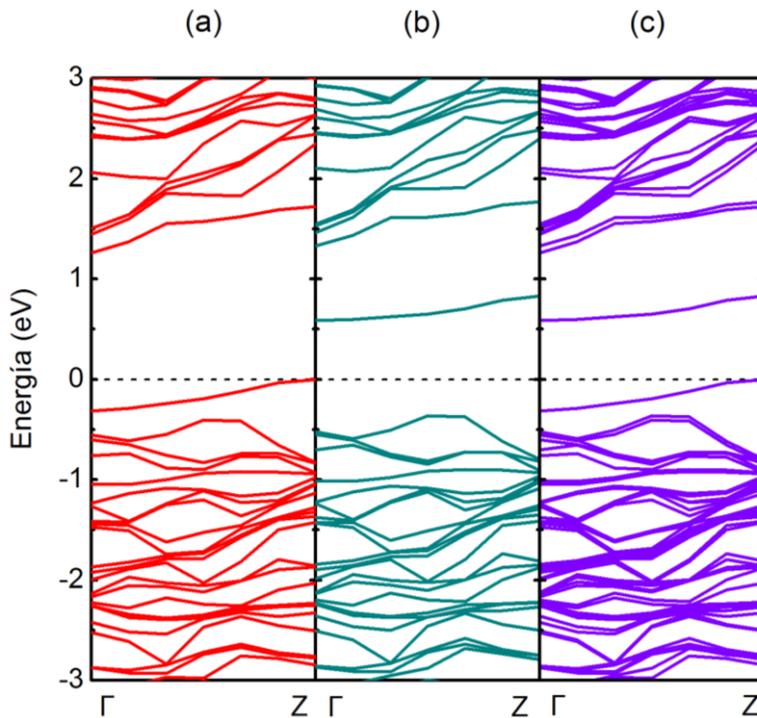


Figura 5.8. Estructura de bandas electrónicas del NW modelado con un enlace suelto, mostrando las bandas electrónicas con el sentido del espín arriba (a), abajo (b) y total (c). El nivel de Fermi está normalizado a 0 eV.

A partir de la densidad de estados es posible ver que el comportamiento metálico o semiconductor del nanoalambre estudiado depende de la dirección de espín en que se analice. Por lo tanto, con esta primera aproximación, podemos

comprobar que un nanoalambre de silicio con un enlace suelto puede tener aplicaciones potenciales en la espintrónica.

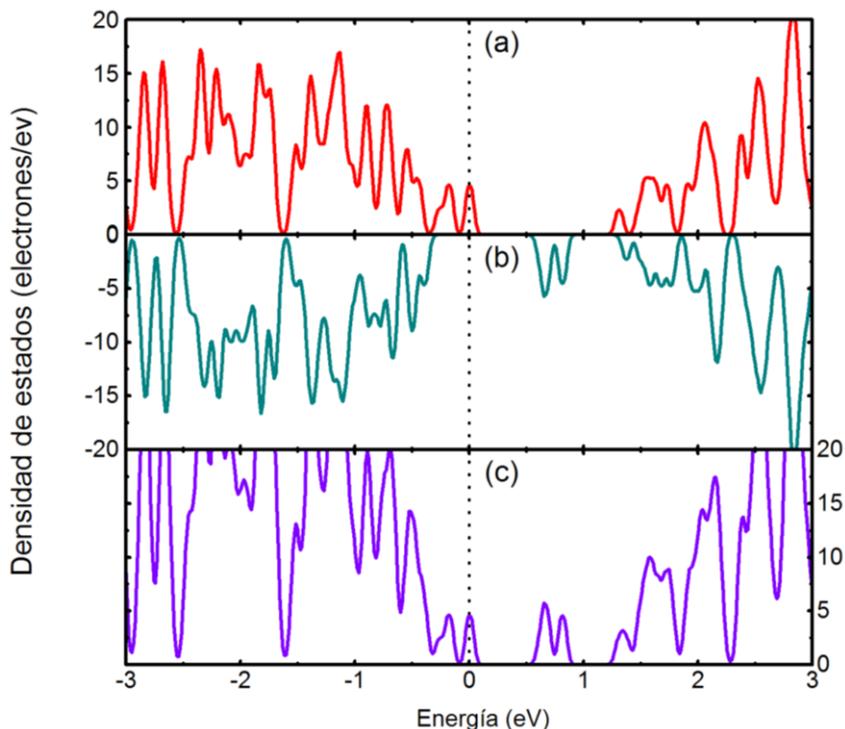


Figura 5.9. Densidad de estados electrónicos con espín polarizado con sentido arriba (a), abajo (b) y total (c) del NW modelado. El nivel de Fermi está normalizado a 0 eV.

En esta tesis se han reproducido y corroborado los resultados obtenidos por Durgun et al. y Xu et al. [78, 80], con la finalidad de realizar un estudio más extenso, que involucraría cálculos para sistemas con más de un enlace suelto, utilizando diferentes saturadores en la superficie (p. ej. flúor, cloro, etc.), con la sustitución de átomos de silicio con otros átomos (fósforo o galio) que le

proporcionen estados dopantes tipo $-n$ o $-p$, así como átomos (metales de transición) que le proporcionen efectos magnéticos. Todos esos cálculos permitirán proporcionar propuestas mejor sustentadas y encontrar el verdadero potencial de los nanoalambres en dentro de la espintrónica, con el impacto consecuente en las comunicaciones.

Conclusiones

En este trabajo se ha presentado el estado actual de la investigación asociada a los nanoalambres semiconductores y su participación en el desarrollo de la espintrónica, planteando el rol que jugarán en el campo de las comunicaciones y la electrónica. Además, se analizó un nanoalambre de silicio, modelado con el eje de crecimiento a lo largo de la dirección cristalográfica [100]: sin ningún enlace pasivado, saturando todos los enlaces con átomos de hidrógeno e introduciendo un enlace suelto dependiente del espín.

La estructura de bandas y la densidad de estados electrónicos, calculadas a primeros principios, muestran que, para un canal de espín, un estado se encuentra mayoritariamente sobre el nivel de Fermi, mientras que en el otro canal de espín, un estado cruza el nivel de Fermi, alrededor de 0.75 eV. La polarización del espín en el nivel de Fermi es 1.

El nanoalambre de silicio simulado muestra un comportamiento medio-metálico: dependiendo de la orientación del espín puede comportarse como semiconductor o como metal; los resultados están en concordancia con estudios realizados previamente [78, 80].

Por lo tanto, el nanoalambre simulado es candidato para ser usado como elemento constitutivo de dispositivos espintrónicos, como transistores. Sin embargo, son necesarios mayores estudios para confirmar la robustez de su medio-metalicidad, así como su viabilidad práctica.

Bibliografía

- [1] S. E. Thompson and S. Parthasarathy, "Moore's law: the future of Si microelectronics," *Materials Today*, vol. 9, pp. 20-25, 2006.
- [2] C. A. Mack, "Fifty Years of Moore's Law," *Semiconductor Manufacturing, IEEE Transactions on*, vol. 24, pp. 202-207, 2011.
- [3] N. S. Kim, T. Austin, D. Baauw, T. Mudge, K. Flautner, J. S. Hu, *et al.*, "Leakage current: Moore's law meets static power," *Computer*, vol. 36, pp. 68-75, 2003.
- [4] N. P. Dasgupta, J. Sun, C. Liu, S. Brittman, S. C. Andrews, J. Lim, *et al.*, "25th Anniversary Article: Semiconductor Nanowires – Synthesis, Characterization, and Applications," *Adv. Mater.*, vol. 26, pp. 2137-2184, 2014.
- [5] M. Dresselhaus, Y.-M. Lin, O. Rabin, M. Black, J. Kong, and G. Dresselhaus, "Nanowires," in *Springer Handbook of Nanotechnology*, B. Bhushan, Ed., ed: Springer Berlin Heidelberg, 2007, pp. 113-160.
- [6] B. J. Kim, J. Tersoff, S. Kodambaka, M. C. Reuter, E. A. Stach, and F. M. Ross, "Kinetics of Individual Nucleation Events Observed in Nanoscale Vapor-Liquid-Solid Growth," *Science*, vol. 322, pp. 1070-1073, 2008.
- [7] A. Lugstein, M. Steinmair, Y. J. Hyun, G. Hauer, P. Pongratz, and E. Bertagnolli, "Pressure-Induced Orientation Control of the Growth of Epitaxial Silicon Nanowires," *Nano Letters*, vol. 8, pp. 2310-2314, 2008.
- [8] V. Schmidt, S. Senz, and U. Gösele, "Diameter-Dependent Growth Direction of Epitaxial Silicon Nanowires," *Nano Letters*, vol. 5, pp. 931-935, 2005.
- [9] Y. Wu, Y. Cui, L. Huynh, C. J. Barrelet, D. C. Bell, and C. M. Lieber, "Controlled Growth and Structures of Molecular-Scale Silicon Nanowires," *Nano Letters*, vol. 4, pp. 433-436, 2004.
- [10] T. Kuykendall, P. J. Pauzaskie, Y. Zhang, J. Goldberger, D. Sirbulu, J. Denlinger, *et al.*, "Crystallographic alignment of high-density gallium nitride nanowire arrays," *Nature Materials*, vol. 3, pp. 524-528, 2004.

- [11] S. A. Fortuna, J. Wen, I. S. Chun, and X. Li, "Planar GaAs Nanowires on GaAs (100) Substrates: Self-Aligned, Nearly Twin-Defect Free, and Transfer-Printable," *Nano Letters*, vol. 8, pp. 4421-4427, 2008.
- [12] D. Tsivion, M. Schwartzman, R. Popovitz-Biro, P. von Huth, and E. Joselevich, "Guided Growth of Millimeter-Long Horizontal Nanowires with Controlled Orientations," *Science*, vol. 333, pp. 1003-1007, 2011.
- [13] Y. Shan, A. K. Kalkan, C.-Y. Peng, and S. J. Fonash, "From Si Source Gas Directly to Positioned, Electrically Contacted Si Nanowires: The Self-Assembling "Grow-in-Place" Approach," *Nano Letters*, vol. 4, pp. 2058-2089, 2004.
- [14] K. A. Dick, K. Deppert, M. W. Larsson, T. Mårtensson, W. Seifert, L. R. Wallenberg, *et al.*, "Synthesis of branched 'nanotrees' by controlled seeding of multiple branching events," *Nature Materials*, vol. 3, pp. 380-384, 2004.
- [15] D. Wang, F. Qian, C. Yang, Z. Zhong, and C. M. Lieber, "Rational Growth of Branched and Hyperbranched Nanowire Structures," *Nano Letters*, vol. 4, pp. 871-874, 2004.
- [16] M. Hocevar, G. Immink, M. Verheijen, N. Akopian, V. Zwiller, L. Kouwenhoven, *et al.*, "Growth and optical properties of axial hybrid III-V/silicon nanowires," *Nat. Comm.*, vol. 3, p. 1266, 2012.
- [17] S. Kodambaka, J. Tersoff, M. C. Reuter, and F. M. Ross, "Germanium Nanowire Growth Below the Eutectic Temperature," *Science*, vol. 316, pp. 729-732, 2007.
- [18] A. I. Persson, M. W. Larsson, S. Stenstrom, B. J. Ohlsson, L. Samuelson, and L. R. Wallenberg, "Solid-phase diffusion mechanism for GaAs nanowire growth," *Nat Mater*, vol. 3, pp. 677-681, 2004.
- [19] K. A. Dick, K. Deppert, T. Mårtensson, B. Mandl, L. Samuelson, and W. Seifert, "Failure of the Vapor-Liquid-Solid Mechanism in Au-Assisted MOVPE Growth of InAs Nanowires," *Nano Letters*, vol. 5, pp. 761-764, 2005.
- [20] V. T. Renard, M. Jublot, P. Gergaud, P. Cherns, D. Rouchon, A. Chabli, *et al.*, "Catalyst preparation for CMOS-compatible silicon nanowire synthesis," *Nat Nano*, vol. 4, pp. 654-657, 2009.
- [21] Y.-C. Chou, C.-Y. Wen, M. C. Reuter, D. Su, E. A. Stach, and F. M. Ross, "Controlling the Growth of Si/Ge Nanowires and Heterojunctions Using Silver-Gold Alloy Catalysts," *ACS Nano*, vol. 6, pp. 6407-6415, 2012.

- [22] A. Dong, R. Tang, and W. E. Buhro, "Solution-Based Growth and Structural Characterization of Homo- and Heterobranching Semiconductor Nanowires," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, pp. 12254-12262, 2007.
- [23] A. Dong, F. Wang, T. L. Daulton, and W. E. Buhro, "Solution-Liquid-Solid (SLS) Growth of ZnSe-ZnTe Quantum Wires having Axial Heterojunctions," *Nano Letters*, vol. 7, pp. 1308-1313, 2007.
- [24] L. Ouyang, K. N. Maher, C. L. Yu, J. McCarty, and H. Park, "Catalyst-Assisted Solution-Liquid-Solid Synthesis of CdS/CdSe Nanorod Heterostructures," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, pp. 133-138, 2007.
- [25] H.-Y. Tuan, D. C. Lee, and B. A. Korgel, "Nanocrystal-Mediated Crystallization of Silicon and Germanium Nanowires in Organic Solvents: The Role of Catalysis and Solid-Phase Seeding," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, pp. 5184-5187, 2006.
- [26] H.-Y. Tuan, D. C. Lee, T. Hanrath, and B. A. Korgel, "Germanium Nanowire Synthesis: An Example of Solid-Phase Seeded Growth with Nickel Nanocrystals," *Chemistry of Materials*, vol. 17, pp. 5705-5711, 2005.
- [27] I. Keitaro, S. Takuya, Y. Hiroatsu, H. Kenji, M. Junichi, H. Shinjiroh, *et al.*, "Growth characteristics of GaAs nanowires obtained by selective area metal-organic vapour-phase epitaxy," *Nanotechnology*, vol. 19, p. 265604, 2008.
- [28] L. E. Greene, M. Law, D. H. Tan, M. Montano, J. Goldberger, G. Somorjai, *et al.*, "General Route to Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Textured ZnO Seeds," *Nano Letters*, vol. 5, pp. 1231-1236, 2005.
- [29] C. Mao, D. J. Solis, B. D. Reiss, S. T. Kottmann, R. Y. Sweeney, A. Hayhurst, *et al.*, "Virus-Based Toolkit for the Directed Synthesis of Magnetic and Semiconducting Nanowires," *Science*, vol. 303, pp. 213-217, 2004.
- [30] D. H. Son, S. M. Hughes, Y. Yin, and A. Paul Alivisatos, "Cation Exchange Reactions in Ionic Nanocrystals," *Science*, vol. 306, pp. 1009-1012, 2004.
- [31] U. Jeong, Y. Xia, and Y. Yin, "Large-scale synthesis of single-crystal CdSe nanowires through a cation-exchange route," *Chemical Physics Letters*, vol. 416, pp. 246-250, 2005.

- [32] R. D. Robinson, B. Sadtler, D. O. Demchenko, C. K. Erdonmez, L.-W. Wang, and A. P. Alivisatos, "Spontaneous Superlattice Formation in Nanorods Through Partial Cation Exchange," *Science*, vol. 317, pp. 355-358, 2007.
- [33] J. Tang, Z. Huo, S. Brittman, H. Gao, and P. Yang, "Solution-processed core-shell nanowires for efficient photovoltaic cells," *Nat Nano*, vol. 6, pp. 568-572, 2011.
- [34] G. Larsen, R. Velarde-Ortiz, K. Minchow, A. Barrero, and I. G. Loscertales, "A Method for Making Inorganic and Hybrid (Organic/Inorganic) Fibers and Vesicles with Diameters in the Submicrometer and Micrometer Range via Sol-Gel Chemistry and Electrically Forced Liquid Jets," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, pp. 1154-1155, 2003.
- [35] D. Li and Y. Xia, "Fabrication of Titania Nanofibers by Electrospinning," *Nano Letters*, vol. 3, pp. 555-560, 2003.
- [36] M. Bognitzki, M. Becker, M. Graeser, W. Massa, J. H. Wendorff, A. Schaper, *et al.*, "Preparation of Sub-micrometer Copper Fibers via Electrospinning," *Advanced Materials*, vol. 18, pp. 2384-2386, 2006.
- [37] G. Meng, Y. J. Jung, A. Cao, R. Vajtai, and P. M. Ajayan, "Controlled fabrication of hierarchically branched nanopores, nanotubes, and nanowires," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 102, pp. 7074-7078, 2005.
- [38] D. D. D. Ma, C. S. Lee, F. C. K. Au, S. Y. Tong, and S. T. Lee, "Small-Diameter Silicon Nanowire Surfaces," *Science*, vol. 299, pp. 1874-1877, 2003.
- [39] R. Rurali, "Colloquium : Structural, electronic, and transport properties of silicon nanowires," *Reviews of Modern Physics*, vol. 82, pp. 427-449, 2010.
- [40] R. N. Pereira, A. R. Stegner, T. Andlauer, K. Klein, H. Wiggers, M. S. Brandt, *et al.*, "Dielectric screening versus quantum confinement of phosphorus donors in silicon nanocrystals investigated by magnetic resonance," *Physical Review B*, vol. 79, p. 161304, 2009.
- [41] C. R. Leao, A. Fazio, and A. J. R. da Silva, "Confinement and Surface Effects in B and P Doping of Silicon Nanowires," *Nano Letters*, vol. 8, pp. 1866-1871, 2008.
- [42] R. Rurali, "Electronic and structural properties of silicon carbide nanowires," *Physical Review B*, vol. 71, p. 205405, 2005.

- [43] R. Rurali, A. Poissier, and N. Lorente, "Size effects in surface-reconstructed $\langle 100 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$ silicon nanowires," *Physical Review B*, vol. 74, p. 165324, 2006.
- [44] M. Yu, C. S. Jayanthi, and S. Y. Wu, "Size-, shape-, and orientation-dependent properties of SiC nanowires of selected bulk polytypes," *Journal of Materials Research*, vol. 28, pp. 57-67, 2013.
- [45] J. X. Cao, X. G. Gong, J. X. Zhong, and R. Q. Wu, "Sharp Corners in the Cross Section of Ultrathin Si Nanowires," *Physical Review Letters*, vol. 97, p. 136105, 2006.
- [46] R. Rurali and N. Lorente, "Metallic and Semimetallic Silicon $\langle 100 \rangle$ Nanowires," *Physical Review Letters*, vol. 94, p. 026805, 2005.
- [47] Q. Pang, J.-M. Zhang, Y. Zhang, V. Ji, and K.-W. Xu, "Properties of the bare, passivated and doped germanium nanowire: A density-functional theory study," *Computational Materials Science*, vol. 49, pp. 682-690, 2010.
- [48] H. Xu, A. L. Rosa, T. Frauenheim, R. Q. Zhang, and S. T. Lee, "Density-functional theory calculations of bare and passivated triangular-shaped ZnO nanowires," *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 031914, 2007.
- [49] M. Durandurdu, "Electronic and mechanical properties of wurtzite type SiC nanowires," *physica status solidi (b)*, vol. 243, pp. R37-R39, 2006.
- [50] X. Zhao, C. M. Wei, L. Yang, and M. Y. Chou, "Quantum Confinement and Electronic Properties of Silicon Nanowires," *Physical Review Letters*, vol. 92, p. 236805, 2004.
- [51] M. Bruno, M. Palummo, A. Marini, R. Del Sole, V. Olevano, A. N. Kholod, *et al.*, "Excitons in germanium nanowires: Quantum confinement, orientation, and anisotropy effects within a first-principles approach," *Physical Review B*, vol. 72, p. 153310, 2005.
- [52] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson, "The GW method," *Reports on Progress in Physics*, vol. 61, p. 237, 1998.
- [53] J.-A. Yan, L. Yang, and M. Y. Chou, "Size and orientation dependence in the electronic properties of silicon nanowires," *Physical Review B*, vol. 76, p. 115319, 2007.
- [54] S. P. Beckman, J. Han, and J. R. Chelikowsky, "Quantum confinement effects in Ge $[110]$ nanowires," *Physical Review B*, vol. 74, p. 165314, 2006.

- [55] Y. G. Zhang, H. Y. He, and B. C. Pan, "An empirical law for the band gaps of MgZnO nanowires," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, p. 124315, 2011.
- [56] B. Yan, G. Zhou, W. Duan, J. Wu, and B.-L. Gu, "Uniaxial-stress effects on electronic properties of silicon carbide nanowires," *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 023104, 2006.
- [57] M. Bruno, M. Palummo, A. Marini, R. Del Sole, and S. Ossicini, "From Si Nanowires to Porous Silicon: The Role of Excitonic Effects," *Physical Review Letters*, vol. 98, p. 036807, 2007.
- [58] B. Aradi, L. E. Ramos, P. Deák, T. Köhler, F. Bechstedt, R. Q. Zhang, *et al.*, "Theoretical study of the chemical gap tuning in silicon nanowires," *Physical Review B*, vol. 76, p. 035305, 2007.
- [59] Y. Kong, D. Shiri, and A. Buin, "First-principle investigation of strain effects on the electronic properties of germanium nanowires," *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, vol. 3, pp. 281-283, 2009.
- [60] M. A. Sk, M.-F. Ng, S.-W. Yang, and K. H. Lim, "Water induced electrical hysteresis in germanium nanowires: a theoretical study," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, pp. 11663-11670, 2011.
- [61] M. Nolan, S. O'Callaghan, G. Fagas, J. C. Greer, and T. Frauenheim, "Silicon Nanowire Band Gap Modification," *Nano Letters*, vol. 7, pp. 34-38, 2007.
- [62] S.-P. Huang, H. Xu, I. Bello, and R. Q. Zhang, "Tuning Electronic Structures of ZnO Nanowires by Surface Functionalization: A First-Principles Study," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 8861-8866, 2010.
- [63] X. Peng, F. Tang, and P. Logan, "Electronic Properties of Si and Ge Pure and Core-Shell Nanowires from First Principle Study," in *Handbook of Nanomaterials Properties*, B. Bhushan, D. Luo, S. R. Schricker, W. Sigmund, and S. Zauscher, Eds., ed: Springer Berlin Heidelberg, 2014, pp. 51-83.
- [64] S. Li, Q. Jiang, and G. W. Yang, "Uniaxial strain modulated band gap of ZnO nanostructures," *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 213101, 2010.
- [65] P. Logan and X. Peng, "Strain-modulated electronic properties of Ge nanowires: A first-principles study," *Physical Review B*, vol. 80, p. 115322, 2009.

- [66] A. Nduwimana and X.-Q. Wang, "Core and Shell States of Silicon Nanowires under Strain," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 9702-9705, 2010.
- [67] M. Diarra, Y.-M. Niquet, C. Delerue, and G. Allan, "Ionization energy of donor and acceptor impurities in semiconductor nanowires: Importance of dielectric confinement," *Physical Review B*, vol. 75, p. 045301, 2007.
- [68] Y. Cui, X. Duan, J. Hu, and C. M. Lieber, "Doping and Electrical Transport in Silicon Nanowires," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, pp. 5213-5216, 2000.
- [69] M. V. Fernández-Serra, C. Adessi, and X. Blase, "Surface Segregation and Backscattering in Doped Silicon Nanowires," *Physical Review Letters*, vol. 96, p. 166805, 2006.
- [70] H. Peelaers, B. Partoens, and F. M. Peeters, "Formation and Segregation Energies of B and P Doped and BP Codoped Silicon Nanowires," *Nano Letters*, vol. 6, pp. 2781-2784, 2006.
- [71] J.-Y. Yu, S.-W. Chung, and J. R. Heath, "Silicon Nanowires: Preparation, Device Fabrication, and Transport Properties," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, pp. 11864-11870, 2000.
- [72] H. Peelaers, B. Partoens, and F. M. Peeters, "Properties of B and P doped Ge nanowires," *Applied Physics Letters*, vol. 90, p. 263103, 2007.
- [73] R. Hyun-Wook and I. Yeon-Ho, "Effect of chemically reactive species on properties of ZnO nanowires exposed to oxygen and hydrogen plasma," *Nanotechnology*, vol. 19, p. 485710, 2008.
- [74] A. I. Dmitriev, A. D. Talantsev, S. V. Zaitsev, O. V. Koplak, and R. B. Morgunov, "Nano- and heterostructures of magnetic semiconductors for spintronics," *Russian Chemical Bulletin*, vol. 60, pp. 1051-1057, 2011.
- [75] H.-K. Seong, U. Kim, E.-K. Jeon, T.-E. Park, H. Oh, T.-H. Lee, *et al.*, "Magnetic and Electrical Properties of Single-Crystalline Mn-Doped Ge Nanowires," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 10847-10852, 2009.
- [76] P. Lu, X. Zhang, H. Cao, Z. Yu, N. Cai, T. Gao, *et al.*, "Vanadium doping on magnetic properties of H-passivated ZnO nanowires," *Journal of Materials Science*, vol. 49, pp. 3177-3182, 2014.

- [77] Y. Sun, C. Lu, H. Cui, J. Wang, Y. Ma, and C. Wang, "Room-temperature ferromagnetism of 2H-SiC- α -Al₂O₃ solid solution nanowires and the physical origin," *Nanoscale*, vol. 7, pp. 4912-4919, 2015.
- [78] E. Durgun and S. Ciraci, "Half-Metallic and Magnetic Silicon Nanowires Functionalized by Transition-Metal Atoms," in *Nanostructured Materials for Magneto-electronics*. vol. 175, B. Aktaş and F. Mikailzade, Eds., ed: Springer Berlin Heidelberg, 2013, pp. 149-169.
- [79] Q. Pang, Y. Zhang, J.-M. Zhang, and K.-W. Xu, "Adsorption of Ge nanowire with 3d transition metals: A density-functional theory study," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 124, pp. 1113-1120, 2010.
- [80] Z. Xu, Q.-B. Yan, Q.-R. Zheng, and G. Su, "Half-metallic silicon nanowires: Multiple surface dangling bonds and nonmagnetic doping," *Physical Review B*, vol. 80, p. 081306, 2009.
- [81] M. A. Sk, M.-F. Ng, S.-W. Yang, and K. H. Lim, "Stress induced half-metallicity in surface defected germanium nanowires," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, pp. 1166-1174, 2012.
- [82] S. Shrama, N. Saurakhiya, S. Barthwal, R. Kumar, and A. Sharma, "Tuning of structural, optical, and magnetic properties of ultrathin and thin ZnO nanowire arrays for nano device applications," *Nanoscale Research Letters*, vol. 9, p. 122, 2014.
- [83] H. Shi and Y. Duan, "First-Principles Study of Magnetic Properties of 3dTransition Metals Doped in ZnO Nanowires," *Nanoscale Research Letters*, vol. 4, pp. 480 - 484, 2009.
- [84] E. Durgun, D. I. Bilc, S. Ciraci, and P. Ghosez, "Hydrogen-Saturated Silicon Nanowires Heavily Doped with Interstitial and Substitutional Transition Metals," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 15713-15722, 2012.
- [85] S.-P. Huang, H. Xu, I. Bello, and R.-Q. Zhang, "Surface Passivation-Induced Strong Ferromagnetism of Zinc Oxide Nanowires," *Chemistry – A European Journal*, vol. 16, pp. 13072-13076, 2010.
- [86] O. Kazakova, J. S. Kulkarni, J. D. Holmes, and S. O. Demokritov, "Room-temperature ferromagnetism in Ge_{1-x}Mn_x nanowires," *Physical Review B*, vol. 72, p. 094415, 2005.

- [87] H. Zheng, Y. Zhang, Y. Yan, Z. Lv, H. Yang, X. Liu, *et al.*, "Experimental observation and theoretical calculation of magnetic properties in Fe-doped cubic SiC nanowires," *Carbon*, vol. 78, pp. 288-297, 2014.
- [88] S. Barth, O. Kazakova, S. Estrade, R. G. Hobbs, F. Peiro, M. A. Morris, *et al.*, "Synthesis and Magnetic Characterization of Coaxial Ge_{1-x}Mn_x/a-Si Heterostructures," *Crystal Growth & Design*, vol. 11, pp. 5253-5259, 2011.
- [89] S. Xu and Z. Wang, "One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties," *Nano Research*, vol. 4, pp. 1013-1098, 2011.
- [90] H. W. Wu, C. J. Tsai, and L. J. Chen, "Room temperature ferromagnetism in Mn⁺-implanted Si nanowires," *Applied Physics Letters*, vol. 90, p. 043121, 2007.
- [91] D. Chu, Y.-P. Zeng, and D. Jiang, "Synthesis and growth mechanism of Cr-doped ZnO single-crystalline nanowires," *Solid State Communications*, vol. 143, pp. 308-312, 2007.
- [92] R. B. Morgunov and A. I. Dmitriev, "Ferromagnetic semiconductor nanostructures—future spintronics," *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 80, pp. 591-603, 2010.
- [93] Y. J. Cho, C. H. Kim, H. S. Kim, W. S. Lee, S.-H. Park, J. Park, *et al.*, "Ferromagnetic Ge_{1-x}M_x (M = Mn, Fe, and Co) Nanowires," *Chemistry of Materials*, vol. 20, pp. 4694-4702, 2008.
- [94] V. Schmidt, S. Senz, and U. Gösele, "Influence of the Si/SiO₂ interface on the charge carrier density of Si nanowires," *Applied Physics A*, vol. 86, pp. 187-191, 2007.
- [95] G. Hamaide, F. Allibert, H. Hovel, and S. Cristoloveanu, "Impact of free-surface passivation on silicon on insulator buried interface properties by pseudotransistor characterization," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, p. 114513, 2007.
- [96] Y. Cui, Z. Zhong, D. Wang, W. U. Wang, and C. M. Lieber, "High Performance Silicon Nanowire Field Effect Transistors," *Nano Letters*, vol. 3, pp. 149-152, 2003.
- [97] Y.-C. Lin, K.-C. Lu, W.-W. Wu, J. Bai, L. J. Chen, K. N. Tu, *et al.*, "Single Crystalline PtSi Nanowires, PtSi/Si/PtSi Nanowire Heterostructures, and Nanodevices," *Nano Letters*, vol. 8, pp. 913-918, 2008.

- [98] D. R. Khanal and J. Wu, "Gate Coupling and Charge Distribution in Nanowire Field Effect Transistors," *Nano Letters*, vol. 7, pp. 2778-2783, 2007.
- [99] O. Wunnicke, "Gate capacitance of back-gated nanowire field-effect transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 083102, 2006.
- [100] J. Xiang, W. Lu, Y. Hu, Y. Wu, H. Yan, and C. M. Lieber, "Ge/Si nanowire heterostructures as high-performance field-effect transistors," *Nature*, vol. 441, pp. 489-493, 2006.
- [101] D. Wang, Q. Wang, A. Javey, R. Tu, H. Dai, H. Kim, *et al.*, "Germanium nanowire field-effect transistors with SiO₂ and high- κ HfO₂ gate dielectrics," *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 2432-2434, 2003.
- [102] P. Nguyen, H. T. Ng, T. Yamada, M. K. Smith, J. Li, J. Han, *et al.*, "Direct Integration of Metal Oxide Nanowire in Vertical Field-Effect Transistor," *Nano Letters*, vol. 4, pp. 651-657, 2004.
- [103] H. T. Ng, J. Han, T. Yamada, P. Nguyen, Y. P. Chen, and M. Meyyappan, "Single Crystal Nanowire Vertical Surround-Gate Field-Effect Transistor," *Nano Letters*, vol. 4, pp. 1247-1252, 2004.
- [104] J. Goldberger, A. I. Hochbaum, R. Fan, and P. Yang, "Silicon Vertically Integrated Nanowire Field Effect Transistors," *Nano Letters*, vol. 6, pp. 973-977, 2006.
- [105] P. R. Nair and M. A. Alam, "Performance limits of nanobiosensors," *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 233120, 2006.
- [106] A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng, and M. Moskovits, "Detection of CO and O₂ Using Tin Oxide Nanowire Sensors," *Advanced Materials*, vol. 15, pp. 997-1000, 2003.
- [107] D. Zhang, Z. Liu, C. Li, T. Tang, X. Liu, S. Han, *et al.*, "Detection of NO₂ down to ppb Levels Using Individual and Multiple In₂O₃ Nanowire Devices," *Nano Letters*, vol. 4, pp. 1919-1924, 2004.
- [108] O. Lupan, V. V. Ursaki, G. Chai, L. Chow, G. A. Emelchenko, I. M. Tiginyanu, *et al.*, "Selective hydrogen gas nanosensor using individual ZnO nanowire with fast response at room temperature," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 144, pp. 56-66, 2010.

- [109] I.-D. Kim, A. Rothschild, B. H. Lee, D. Y. Kim, S. M. Jo, and H. L. Tuller, "Ultrasensitive Chemiresistors Based on Electrospun TiO₂ Nanofibers," *Nano Letters*, vol. 6, pp. 2009-2013, 2006.
- [110] Q. Kuang, C. Lao, Z. L. Wang, Z. Xie, and L. Zheng, "High-Sensitivity Humidity Sensor Based on a Single SnO₂ Nanowire," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, pp. 6070-6071, 2007.
- [111] L. Francioso, A. M. Taurino, A. Forleo, and P. Siciliano, "TiO₂ nanowires array fabrication and gas sensing properties," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 130, pp. 70-76, 2008.
- [112] Z. Fan and J. G. Lu, "Gate-refreshable nanowire chemical sensors," *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 123510, 2005.
- [113] M. W. Shao, Y. Y. Shan, N. B. Wong, and S. T. Lee, "Silicon Nanowire Sensors for Bioanalytical Applications: Glucose and Hydrogen Peroxide Detection," *Advanced Functional Materials*, vol. 15, pp. 1478-1482, 2005.
- [114] F. Patolsky, G. Zheng, and C. M. Lieber, "Fabrication of silicon nanowire devices for ultrasensitive, label-free, real-time detection of biological and chemical species," *Nat. Protocols*, vol. 1, pp. 1711-1724, 2006.
- [115] J.-i. Hahn and C. M. Lieber, "Direct Ultrasensitive Electrical Detection of DNA and DNA Sequence Variations Using Nanowire Nanosensors," *Nano Letters*, vol. 4, pp. 51-54, 2004.
- [116] G.-J. Zhang, G. Zhang, J. H. Chua, R.-E. Chee, E. H. Wong, A. Agarwal, *et al.*, "DNA Sensing by Silicon Nanowire: Charge Layer Distance Dependence," *Nano Letters*, vol. 8, pp. 1066-1070, 2008.
- [117] F. Patolsky, G. Zheng, O. Hayden, M. Lakadamyali, X. Zhuang, and C. M. Lieber, "Electrical detection of single viruses," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 101, pp. 14017-14022, 2004.
- [118] G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W. U. Wang, and C. M. Lieber, "Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays," *Nat Biotech*, vol. 23, pp. 1294-1301, 2005.
- [119] Y. Engel, R. Elnathan, A. Pevzner, G. Davidi, E. Flaxer, and F. Patolsky, "Supersensitive Detection of Explosives by Silicon Nanowire Arrays," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, pp. 6830-6835, 2010.

- [120] H. Yan, R. He, J. Johnson, M. Law, R. J. Saykally, and P. Yang, "Dendritic Nanowire Ultraviolet Laser Array," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, pp. 4728-4729, 2003.
- [121] C. Hahn, Z. Zhang, A. Fu, C. H. Wu, Y. J. Hwang, D. J. Gargas, *et al.*, "Epitaxial Growth of InGaN Nanowire Arrays for Light Emitting Diodes," *ACS Nano*, vol. 5, pp. 3970-3976, 2011.
- [122] S. D. Hersee, M. Fairchild, A. K. Rishinaramangalam, M. S. Ferdous, L. Zhang, P. M. Varangis, *et al.*, "GaN nanowire light emitting diodes based on templated and scalable nanowire growth," *Electronics Letters*, vol. 45, pp. 75-76, 2009.
- [123] H.-G. Park, C. J. Barrelet, Y. Wu, B. Tian, F. Qian, and C. M. Lieber, "A wavelength-selective photonic-crystal waveguide coupled to a nanowire light source," *Nat Photon*, vol. 2, pp. 622-626, 2008.
- [124] Y.-S. No, J.-H. Choi, H.-S. Ee, M.-S. Hwang, K.-Y. Jeong, E.-K. Lee, *et al.*, "A Double-Strip Plasmonic Waveguide Coupled to an Electrically Driven Nanowire LED," *Nano Letters*, vol. 13, pp. 772-776, 2013.
- [125] Y. Huang, X. Duan, and C. M. Lieber, "Nanowires for Integrated Multicolor Nanophotonics," *Small*, vol. 1, pp. 142-147, 2005.
- [126] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, "Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit," *Physical Review B*, vol. 47, pp. 12727-12731, 1993.
- [127] N. Mingo, "Thermoelectric figure of merit of II–VI semiconductor nanowires," *Applied Physics Letters*, vol. 85, pp. 5986-5988, 2004.
- [128] N. Mingo, "Thermoelectric figure of merit and maximum power factor in III–V semiconductor nanowires," *Applied Physics Letters*, vol. 84, pp. 2652-2654, 2004.
- [129] J. Ham, W. Shim, D. H. Kim, S. Lee, J. Roh, S. W. Sohn, *et al.*, "Direct Growth of Compound Semiconductor Nanowires by On-Film Formation of Nanowires: Bismuth Telluride," *Nano Letters*, vol. 9, pp. 2867-2872, 2009.
- [130] G. a. Tai, B. Zhou, and W. Guo, "Structural Characterization and Thermoelectric Transport Properties of Uniform Single-Crystalline Lead Telluride Nanowires," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 11314-11318, 2008.

- [131] W. Wang, G. Zhang, and X. Li, "Manipulating Growth of Thermoelectric Bi₂Te₃/Sb Multilayered Nanowire Arrays," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 15190-15194, 2008.
- [132] G. Zhang, B. Kirk, L. A. Jauregui, H. Yang, X. Xu, Y. P. Chen, *et al.*, "Rational Synthesis of Ultrathin n-Type Bi₂Te₃ Nanowires with Enhanced Thermoelectric Properties," *Nano Letters*, vol. 12, pp. 56-60, 2012.
- [133] A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W. A. Goddard Iii, and J. R. Heath, "Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials," *Nature*, vol. 451, pp. 168-171, 2008.
- [134] Z. Fan, H. Razavi, J.-w. Do, A. Moriwaki, O. Ergen, Y.-L. Chueh, *et al.*, "Three-dimensional nanopillar-array photovoltaics on low-cost and flexible substrates," *Nat Mater*, vol. 8, pp. 648-653, 2009.
- [135] J. Kupec, R. L. Stoop, and B. Witzigmann, "Light absorption and emission in nanowire array solar cells," *Optics Express*, vol. 18, pp. 27589-27605, 2010.
- [136] J. Wallentin, N. Anttu, D. Asoli, M. Huffman, I. Åberg, M. H. Magnusson, *et al.*, "InP Nanowire Array Solar Cells Achieving 13.8% Efficiency by Exceeding the Ray Optics Limit," *Science*, vol. 339, pp. 1057-1060, 2013.
- [137] J. Tang, Z. Huo, S. Brittman, H. Gao, and P. Yang, "Solution-processed core-shell nanowires for efficient photovoltaic cells," *Nat Nanotechnol*, vol. 6, pp. 568-72, 2011.
- [138] K. P. Musselman, A. Marin, L. Schmidt-Mende, and J. L. MacManus-Driscoll, "Incompatible Length Scales in Nanostructured Cu₂O Solar Cells," *Advanced Functional Materials*, vol. 22, pp. 2202-2208, 2012.
- [139] A. Boukai, P. Haney, A. Katzenmeyer, G. M. Gallatin, A. A. Talin, and P. Yang, "Efficiency enhancement of copper contaminated radial p-n junction solar cells," *Chemical Physics Letters*, vol. 501, pp. 153-158, 2011.
- [140] H. P. Yoon, Y. A. Yuwen, C. E. Kendrick, G. D. Barber, N. J. Podraza, J. M. Redwing, *et al.*, "Enhanced conversion efficiencies for pillar array solar cells fabricated from crystalline silicon with short minority carrier diffusion lengths," *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 213503, 2010.
- [141] C. Lin and M. L. Povinelli, "Optical absorption enhancement in silicon nanowire arrays with a large lattice constant for photovoltaic applications," *Optics Express*, vol. 17, pp. 19371-19381, 2009.

- [142] M. D. Kelzenberg, S. W. Boettcher, J. A. Petykiewicz, D. B. Turner-Evans, M. C. Putnam, E. L. Warren, *et al.*, "Enhanced absorption and carrier collection in Si wire arrays for photovoltaic applications," *Nat Mater*, vol. 9, pp. 239-244, 2010.
- [143] G. Brönstrup, N. Jahr, C. Leiterer, A. Csáki, W. Fritzsche, and S. Christiansen, "Optical Properties of Individual Silicon Nanowires for Photonic Devices," *ACS Nano*, vol. 4, pp. 7113-7122, 2010.
- [144] L. Cao, J. S. White, J.-S. Park, J. A. Schuller, B. M. Clemens, and M. L. Brongersma, "Engineering light absorption in semiconductor nanowire devices," *Nat Mater*, vol. 8, pp. 643-647, 2009.
- [145] P. Krogstrup, H. I. Jorgensen, M. Heiss, O. Demichel, J. V. Holm, M. Aagesen, *et al.*, "Single-nanowire solar cells beyond the Shockley-Queisser limit," *Nat Photon*, vol. 7, pp. 306-310, 2013.
- [146] A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, R. García, and P. G. Bruce, "Lithium-Ion Intercalation into TiO₂-B Nanowires," *Advanced Materials*, vol. 17, pp. 862-865, 2005.
- [147] J. Liu, Y. Li, X. Huang, R. Ding, Y. Hu, J. Jiang, *et al.*, "Direct growth of SnO₂ nanorod array electrodes for lithium-ion batteries," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, pp. 1859-1864, 2009.
- [148] M.-S. Park, G.-X. Wang, Y.-M. Kang, D. Wexler, S.-X. Dou, and H.-K. Liu, "Preparation and Electrochemical Properties of SnO₂ Nanowires for Application in Lithium-Ion Batteries," *Angewandte Chemie*, vol. 119, pp. 764-767, 2007.
- [149] C. K. Chan, X. F. Zhang, and Y. Cui, "High Capacity Li Ion Battery Anodes Using Ge Nanowires," *Nano Letters*, vol. 8, pp. 307-309, 2008.
- [150] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, *et al.*, "High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires," *Nat Nano*, vol. 3, pp. 31-35, 2008.
- [151] X. H. Liu, L. Q. Zhang, L. Zhong, Y. Liu, H. Zheng, J. W. Wang, *et al.*, "Ultrafast Electrochemical Lithiation of Individual Si Nanowire Anodes," *Nano Letters*, vol. 11, pp. 2251-2258, 2011.
- [152] L.-F. Cui, R. Ruffo, C. K. Chan, H. Peng, and Y. Cui, "Crystalline-Amorphous Core-Shell Silicon Nanowires for High Capacity and High Current Battery Electrodes," *Nano Letters*, vol. 9, pp. 491-495, 2009.

- [153] L.-F. Cui, Y. Yang, C.-M. Hsu, and Y. Cui, "Carbon-Silicon Core-Shell Nanowires as High Capacity Electrode for Lithium Ion Batteries," *Nano Letters*, vol. 9, pp. 3370-3374, 2009.
- [154] Y. Yao, N. Liu, M. T. McDowell, M. Pasta, and Y. Cui, "Improving the cycling stability of silicon nanowire anodes with conducting polymer coatings," *Energy & Environmental Science*, vol. 5, pp. 7927-7930, 2012.
- [155] P. L. Taberna, S. Mitra, P. Poizot, P. Simon, and J. M. Tarascon, "High rate capabilities Fe₃O₄-based Cu nano-architected electrodes for lithium-ion battery applications," *Nat Mater*, vol. 5, pp. 567-573, 2006.
- [156] S. Lim, C. S. Yoon, and J. Cho, "Synthesis of Nanowire and Hollow LiFePO₄ Cathodes for High-Performance Lithium Batteries," *Chemistry of Materials*, vol. 20, pp. 4560-4564, 2008.
- [157] Y. J. Lee, H. Yi, W.-J. Kim, K. Kang, D. S. Yun, M. S. Strano, *et al.*, "Fabricating Genetically Engineered High-Power Lithium-Ion Batteries Using Multiple Virus Genes," *Science*, vol. 324, pp. 1051-1055, 2009.
- [158] E. Hosono, T. Kudo, I. Honma, H. Matsuda, and H. Zhou, "Synthesis of Single Crystalline Spinel LiMn₂O₄ Nanowires for a Lithium Ion Battery with High Power Density," *Nano Letters*, vol. 9, pp. 1045-1051, 2009.
- [159] K. Wang, Z. Weisheng, W. Zhaohao, J. O. Klein, Z. Yue, D. Chabi, *et al.*, "An overview of spin-based integrated circuits," in *Design Automation Conference (ASP-DAC), 2014 19th Asia and South Pacific*, 2014, pp. 676-683.
- [160] C. Chappert, A. Fert, and F. N. Van Dau, "The emergence of spin electronics in data storage," *Nat Mater*, vol. 6, pp. 813-823, 2007.
- [161] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, *et al.*, "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices," *Physical Review Letters*, vol. 61, pp. 2472-2475, 1988.
- [162] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange," *Physical Review B*, vol. 39, pp. 4828-4830, 1989.
- [163] J. Barnaś, A. Fuss, R. E. Camley, P. Grünberg, and W. Zinn, "Novel magnetoresistance effect in layered magnetic structures: Theory and experiment," *Physical Review B*, vol. 42, pp. 8110-8120, 1990.

- [164] M. D. P. Jitendra S. Pingale, Umar I. Masumdar, "Utilization of Spintronics," *International Journal of Scientific and Research Publications (JSRP)*, vol. 3, 2013.
- [165] Y. Zhang, W. Zhao, J.-O. Klein, W. Kang, D. Querlioz, Y. Zhang, *et al.*, "Spintronics for low-power computing," presented at the Proceedings of the conference on Design, Automation & Test in Europe, Dresden, Germany, 2014.
- [166] E. T. Inc. <https://www.everspin.com/>.
- [167] K. Inomata. *Giant Magnetoresistance (GMR)*. Available: <http://www.nims.go.jp/mmu/tutorials/Tutorials.html>
- [168] S. S. P. Parkin, M. Hayashi, and L. Thomas, "Magnetic Domain-Wall Racetrack Memory," *Science*, vol. 320, pp. 190-194, 2008.
- [169] W. Zhao, L. Torres, L. Cargini, R. Brum, Y. Zhang, Y. Guillemenet, *et al.*, "High Performance SoC Design Using Magnetic Logic and Memory," in *VLSI-SoC: Advanced Research for Systems on Chip*. vol. 379, S. Mir, C.-Y. Tsui, R. Reis, and O. S. Choy, Eds., ed: Springer Berlin Heidelberg, 2012, pp. 10-33.
- [170] D. A. Allwood, G. Xiong, C. C. Faulkner, D. Atkinson, D. Petit, and R. P. Cowburn, "Magnetic Domain-Wall Logic," *Science*, vol. 309, pp. 1688-1692, 2005.
- [171] H. P. Trinh, W. S. Zhao, J. O. Klein, Y. Zhang, D. Ravelsona, and C. Chappert, "Domain wall motion based magnetic adder," *Electronics Letters*, vol. 48, pp. 1049-1051, 2012.
- [172] B. Behin-Aein, D. Datta, S. Salahuddin, and S. Datta, "Proposal for an all-spin logic device with built-in memory," *Nat Nano*, vol. 5, pp. 266-270, 2010.
- [173] S. Datta and B. Das, "Electronic analog of the electro-optic modulator," *Applied Physics Letters*, vol. 56, pp. 665-667, 1990.
- [174] J. Schliemann, J. C. Egues, and D. Loss, "Nonballistic Spin-Field-Effect Transistor," *Physical Review Letters*, vol. 90, p. 146801, 2003.
- [175] S. Sugahara and M. Tanaka, "A spin metal-oxide-semiconductor field-effect transistor using half-metallic-ferromagnet contacts for the source and drain," *Applied Physics Letters*, vol. 84, pp. 2307-2309, 2004.

- [176] S. Sugahara and J. Nitta, "Spin-Transistor Electronics: An Overview and Outlook," *Proceedings of the IEEE*, vol. 98, pp. 2124-2154, 2010.
- [177] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*: Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [178] J. P. McKelvey, *Solid State and Semiconductor Physics*: Harper & Row, 1966.
- [179] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*. Hoboken, NJ: Wiley, 2005.
- [180] A. P. Sutton, *Electronic Structure of Materials*: Clarendon Press, 1993.
- [181] A. Sommerfeld, "Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik," *Zeitschrift für Physik*, vol. 47, pp. 1-32, 1928.
- [182] P. Yu and M. Cardona, "Electronic Band Structures," in *Fundamentals of Semiconductors*, ed: Springer Berlin Heidelberg, 2010, pp. 17-106.
- [183] M. Grundmann, "Band Structure," in *The Physics of Semiconductors*, ed: Springer Berlin Heidelberg, 2010, pp. 139-183.
- [184] C. Kittel and H. Kroemer, *Thermal Physics*: W. H. Freeman, 1980.
- [185] C. Y. Fong, M. Shaughnessy, L. Damewood, and L. H. Yang, "Theory, Experiment and Computation of Half Metals for Spintronics: Recent Progress in Si-based Materials," in *Nanoscale Systems: Mathematical Modeling, Theory and Applications* vol. 1, ed, 2012, p. 1.
- [186] K. Inomata. *Spin Polarization and Ferromagnetic Half-metals*. Available: <http://www.nims.go.jp/mmu/tutorials/Tutorials.html>
- [187] D. Sholl and J. A. Steckel, *Density functional theory: a practical introduction*: John Wiley & Sons, 2011.
- [188] W. Koch and M. C. Holthausen, *A chemist's guide to density functional theory*. Wiley-VCH, 2000.
- [189] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules*: Cambridge University Press, 2006.
- [190] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.

- [191] K. Burke. (2007). *The ABC of DFT*. Available: <http://dft.uci.edu/book/gamma/g1.pdf>
- [192] A. T. Baños, "Estudio a primeros principios de las propiedades electrónicas, ópticas y vibracionales de nanoestructuras tipo zinc-blenda," Tesis de Doctorado, Instituto Politécnico Nacional, 2015.
- [193] J. M. Seminario, "An introduction to density functional theory in chemistry," in *Theoretical and Computational Chemistry*. vol. Volume 2, J. M. Seminario and P. Politzer, Eds., ed: Elsevier, 1995, pp. 1-27.
- [194] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, *et al.*, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 2717, 2002.
- [195] R. M. Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods*: Cambridge university press, 2004.
- [196] J. Clark Stewart, D. Segall Matthew, J. Pickard Chris, J. Hasnip Phil, I. J. Probert Matt, K. Refson, *et al.*, "First principles methods using CASTEP," in *Zeitschrift für Kristallographie* vol. 220, ed, 2005, p. 567.
- [197] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 13, pp. 5188-5192, 1976.
- [198] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," *Physical Review B*, vol. 41, pp. 7892-7895, 1990.
- [199] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov, "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals," *Physical Review B*, vol. 59, pp. 7413-7421, 1999.
- [200] A. Miranda, F. A. Serrano, R. Vázquez-Medina, and M. Cruz-Irisson, "Hydrogen surface passivation of Si and Ge nanowires: A semiempirical approach," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 110, pp. 2448-2454, 2010.
- [201] A. Miranda, J. L. Cuevas, A. E. Ramos, and M. Cruz-Irisson, "Quantum confinement effects on electronic properties of hydrogenated 3C-SiC nanowires," *Microelectronics Journal*, vol. 40, pp. 796-798, 2009.