

2 2/2



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTRUCTURA DE LAS BANDAS ELECTRONICAS DE ALGUNAS FASES DEL NITRURO DE CARBONO (C₃N₄)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C A

P R E S E N T A :

BERTHA MOLINA BRITO

L

DIRECTOR DE TESIS: DR. LUIS ENRIQUE SANSORES CUEVAS.



CIENCIAS

1998

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

FACULTAD DE CIENCIAS SECCION ESCOLAR

247413



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
P r e s e n t e

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: "ESTRUCTURA DE LAS BANDAS
ELECTRÓNICAS DE ALGUNAS FASES DEL NITRURO DE CARBONO (CSN4)".

realizado por Molina Brito Bertha

con número de cuenta 9962337-3 , pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis	DR. LUIS ENRIQUE SANSORES CUEVAS
Propietario	
Propietario	DR. ALIPIO GUSTAVO CALLES MARTINEZ
Propietario	DR. IGNACIO LUIS GARZON SOSA
Suplente	DR. STEPHEN MUIHL SAUNDERS
Suplente	DR. CARLOS ANADOR BEDOLLA

PA DR. ROBERTO ALEJANDRO Ruelas Mayorga
Departamento de Física

*A mis padres, David y Ma. De Jesús por ser como son,
por su amor y comprensión en todo momento; porque los
momentos tristes y felices de mi vida se los debo a ellos.*

*A la Profra. Ma. Elena de la Paz Galindez
por su paciente dedicación en mis prime-
ros años de formación educativa, y por su
constante apoyo y cariño desde siempre.*

*A Oli, Susa, Hector, Esteban y Estela por
soportar mis historias presentes, pasadas y
futuras año tras año.*

*Muy en especial a Geña, PERDÓN, a EUGENIA,
por soportar no sólo mis historias, sino también mi
buen humor y mis quejas, mis temores y silencios;
por quejarse sólo ocasionalmente de la luz encen-
dida a media noche. Por el invaluable e incondi-
cional apoyo que me ha brindado en el transcurso
de los años de mi formación profesional.*

*A Leslie Yadira, mi querida sobrina,
por cumplir muy bien con una de sus
funciones: hacernos la vida imposible.*

Mi más amplio y profundo agradecimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México por la oportunidad que me ha brindado al permitirme, a través de la Facultad de Ciencias y el Instituto de Investigaciones en Materiales, formarme profesionalmente. asimismo, agradezco también al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIT), Dirección General de Asuntos del Personal Académico, Proyecto No. IM101597, el apoyo otorgado para la realización de este trabajo.

Agradezco, muy especialmente, al Dr. Luis Enrique Sansores Cuevas, mi Director de tesis en el Instituto de Investigaciones en Materiales por su paciente dirección.

A mis sinodales por sus valiosos comentarios y sugerencias:

*Dr. Alipio Gustavo Calles Martínez
Dr. Ignacio Luis Garzón Sosa
Dr. Stephen Muhl Saunders
Dr. Carlos Amador Bedolla*

A la bibliotecaria Sara Jiménez Cortés y a los dibujantes Germán Tolentino Pérez y Fidencio Estrada por su amable cooperación.

*La vida, toda la vida, por lo
menos toda la vida humana,
es imposible sin un ideal...*

José Ortega Gasset

*Si el sabio no aprueba, malo:
si el necio aplaude, peor.*

Iriarte

*Dentro de mí hay otro hombre
que está contra mí.*

Broune

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I PREDICCIÓN Y CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DEL C_3N_4	4
I.1 PREDICCIÓN DE LA EXISTENCIA DEL C_3N_4	
I.1.1 ESTRUCTURA β - C_3N_4	
I.1.2 ESTRUCTURA α - C_3N_4	
I.1.3 ESTRUCTURA ϵ - C_3N_4	
I.1.4 ESTRUCTURA p - C_3N_4	
I.1.5 ESTRUCTURA g - C_3N_4	
I.2 INTENTOS REALIZADOS PARA SINTETIZAR EL C_3N_4	
CAPÍTULO II FUNDAMENTOS TEÓRICOS PRIMERA PARTE (TEORÍA DE BANDAS)	25
II.1 APROXIMACIÓN DE CAMPO MEDIO-CAMPO AUTOCONSISTENTE	
II.2 FUNCIONES DE BLOCH	
II.3 APROXIMACIÓN DE ELECTRÓN CASI LIBRE	
II.4 CANTIDAD DE MOVIMIENTO DEL CRISTAL Y MASA EFECTIVA	
II.5 REPRESENTACIÓN DE ZONA REDUCIDA	
II.6 BANDA DE VALENCIA Y DE CONDUCCIÓN. BRECHA ENERGÉTICA	
II.6.1 ABSORCIÓN ÓPTICA	
II.7 DENSIDAD DE ESTADOS	
II.8 CLASIFICACIÓN DE SÓLIDOS	
II.8.1 CONDUCTORES	
II.8.2 AISLANTES	
II.8.3 SEMICONDUCTORES	
II.9 PROPIEDADES Y COMPORTAMIENTO DE LOS HUECOS DENTRO DE UN SÓLIDO	
II.10 SEMICONDUCTORES INTRÍNSECOS Y EXTRÍNSECOS	
II.11 ZONAS DE BRILLOUIN	

**CAPÍTULO III FUNDAMENTOS TEÓRICOS SEGUNDA PARTE
(DFT-LDA-CASTEP)**

53

- III.1 TEORÍA DE FUNCIONALES DE DENSIDAD
 - III.1.1 MODELO DE THOMAS-FERMI
 - III.1.2 FORMULISMO MATEMÁTICO DE LA DFT (HOHENBERG-KOHN- SHAM)
 - III.1.2.1 TEOREMA DE HOHENBERG-KOHN— N , $v(r)$,
FUNCIONALES DE $\rho(r)$
 - III.1.2.2 FORMULISMO DE KOHN-SHAM
 - III.1.2.3 APROXIMACIÓN DE DENSIDAD LOCAL (LDA)
- III.2 PSEUDOPOTENCIALES
- III.3 MÉTODO COMPUTACIONAL—CASTEP

CAPÍTULO IV RESULTADOS Y ANÁLISIS

71

- IV.1 DETALLES DE LOS CÁLCULOS COMPUTACIONALES REALIZADOS EN ESTE TRABAJO
- IV.2 ESTRUCTURA CRISTALINA DE LAS FASES
 β , α , c , p y g del C_3N_4
- IV.3 PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE LAS ESTRUCTURAS
 β , α , c , p y g - C_3N_4
 - IV.3.1 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA, DENSIDAD DE ESTADOS Y DENSIDAD DE CARGA DEL β - C_3N_4
 - IV.3.2 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA, DENSIDAD DE ESTADOS Y DENSIDAD DE CARGA DEL α - C_3N_4
 - IV.3.3 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA, DENSIDAD DE ESTADOS Y DENSIDAD DE CARGA DEL c - C_3N_4
 - IV.3.4 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA, DENSIDAD DE ESTADOS Y DENSIDAD DE CARGA DEL p - C_3N_4
 - IV.3.5 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA, DENSIDAD DE ESTADOS Y DENSIDAD DE CARGA DEL g - C_3N_4
- IV.4 COMPARACIÓN DE RESULTADOS

CAPÍTULO V CONCLUSIONES

114

BIBLIOGRAFÍA

116

The years teach much which the days never now

Ralph W. Emerson

INTRODUCCIÓN

Fijando nuestra atención en la historia de la ciencia, los registros de ésta muestran que en el ocaso del siglo XIX y los albores del siglo XX se marcó la pauta que habría de seguirse en los años posteriores, en el área del conocimiento. Podría decirse que nacía una nueva ciencia, cuya estrecha relación con la tecnología, le permitiría imponerse mayores y mejores retos, sin embargo, verdad es que el nacimiento de esta nueva ciencia sólo fue posible después de una constante y difícil búsqueda, muchas veces infructuosa, de un mejor entendimiento de la naturaleza, búsqueda que a subsistido desde que el hombre tiene uso de razón, trascendiendo a través de los siglos y conduciendo a una recopilación de experiencias y conocimientos a los que tarde o temprano se les encuentra alguna aplicación para conveniencia y comodidad del hombre. Esto no quiere decir que la búsqueda del conocimiento sea única y exclusivamente para satisfacer las necesidades del hombre, aunque no se puede negar que es un factor muy importante, también subyace el deseo de conocer por conocer, y por supuesto, entender; empero, aún ahora, en los umbrales del siglo XXI, y a pesar del vertiginoso desarrollo que ha tenido la ciencia durante este siglo, no se puede decir que se tenga más éxito que antes, pero lo que sí se puede decir, es que el desarrollo alcanzado hasta ahora en la ciencia y la tecnología, permite aspirar a un mejor entendimiento de la naturaleza y a la obtención de un mayor beneficio de ese entendimiento.

En la actualidad, la ciencia cuenta con el apoyo de poderosas herramientas computacionales que permiten avanzar más y más en el difícil camino del conocimiento, así, todo parece indicar que se está empezando una nueva etapa, cuya característica principal es la capacidad que tendrá el hombre de predecir la existencia y propiedades de nuevos materiales con base

en cálculos teóricos computacionales. El descubrimiento del nitruro de carbono (C_3N_4) hacia 1984 es el inicio de esta etapa.

El C_3N_4 es, a la fecha, un material más bien hipotético, pensado por primera vez como expectativa teórica [1] por Chien-Min Sung hacia 1984, pero es hasta 1989 cuando tal expectativa teórica despierta el interés en el ámbito científico, al publicarse un artículo [2] que contiene resultados de cálculos de primeros principios de la energía total usando pseudopotenciales, de un sistema molecular al que dan el nombre de fase β del C_3N_4 ($\beta-C_3N_4$), de los cuales se concluye, que esta estructura posiblemente sea metaestable; pero no es esta la razón principal por la que el C_3N_4 atrae la atención y despierta el interés en el ámbito científico. La razón principal es que los autores de la ref. [2], Amy Y. Liu y Marvin L. Cohen, predicen que el $\beta-C_3N_4$ posiblemente posea dureza y conductividad térmica semejantes a la del diamante. Dadas las propiedades esperadas del C_3N_4 , ya se le ha encontrado varias aplicaciones posibles en la industria, tal como herramienta de corte, componentes de circuitos electrónicos, aplicaciones a altas temperaturas y algunas aplicaciones más, sin embargo, los muchos intentos realizados para sintetizar este material no han dado los frutos esperados, puesto que sólo se ha logrado sintetizar, en algunos casos, pequeños cristales cuyos tamaños apenas alcanzan algunas micras. Naturalmente, en estas circunstancias aún no se puede pensar en producción de películas de C_3N_4 a escalas industriales. Así, en el aspecto experimental los esfuerzos van encaminados hacia la síntesis del C_3N_4 , mientras que en el aspecto teórico los esfuerzos van encaminados hacia el descubrimiento de sus diferentes fases metaestables. En la actualidad se cree que existen al menos otras cuatro fases metaestables del C_3N_4 además de la fase β : fase α ($\alpha-C_3N_4$), fase cúbica ($c-C_3N_4$), pseudocúbica ($p-C_3N_4$) y tipo grafito ($g-C_3N_4$), empero, además de los estudios teóricos preliminares realizados para su descubrimiento, no existe un estudio teórico completo de las propiedades de estas cinco fases metaestables del nitruro de carbono. En el aspecto experimental, hay un grupo [3], en especial, que parece haber obtenido un éxito relativo, ya que reportan la existencia de pequeños cristales de dos fases, α y β , pero además, aseguran haber obtenido dos nuevas fases de C-N no predichas teóricamente: la estructura tetragonal ($t-C_3N_4$) y monoclinica ($m-C_3N_4$) del CN.

El objetivo del presente trabajo es estudiar las propiedades electrónicas, y en especial, el conocimiento de la estructura electrónica, la densidad total de estados y la densidad total de la carga de valencia de las cinco diferentes fases metaestables del C_3N_4 mencionadas anteriormente. Para tal fin se usó el código CASTEP, el cual fue desarrollado en Cambridge para máquinas secuenciales utilizando la aproximación de pseudopotenciales al realizar cálculos de energía total de un sistema molecular periódico, de ahí el nombre de este código: Cambridge Sequential Total Energy Package. CASTEP viene incluido en el conjunto de códigos computacionales Cerius²[™]. Cerius²[™] está diseñado para facilitar el uso de dichos códigos, a través de los cuales se pueden hacer cálculos de optimización de geometría de una estructura molecular, estructura electrónica de compuestos, así como frecuencias de vibración debido al movimiento interatómico y otros más. A continuación se explica a grandes rasgos lo que contiene cada uno de los cinco capítulos que comprenden este trabajo.

En el capítulo I se hace una breve descripción de la historia del descubrimiento teórico de las cinco fases metaestables del C_3N_4 mencionadas anteriormente. También se da una descripción muy general de las propiedades propuestas en la literatura para cada una de estas estructuras y se menciona, además, los cuatro esfuerzos experimentales principales que han tenido más éxito en la síntesis del C_3N_4 hasta el momento.

En el capítulo II se hace un rápido repaso de teoría de bandas tomando como ejemplo particular la aproximación del electrón casi libre, se enuncia el teorema de Bloch y se definen conceptos como masa efectiva, zonas de Brillouin, huecos, banda de valencia y de conducción, brecha energética directa e indirecta, materiales intrínsecos, zona reducida, extendida y periódica, densidad de estados, etc.. También se da la clasificación de los materiales de acuerdo a su estructura de bandas. En las primeras páginas de este capítulo se explica a grandes rasgos en qué consisten las aproximaciones de campo medio y campo autoconsistente.

En el capítulo III se desarrolla la *Teoría de Funcionales de Densidad (DFT)* y la *Aproximación de Densidad Local (LDA)*, que son las bases teóricas del código CASTEP utilizado en este trabajo. El código CASTEP, como se dijo anteriormente, viene incluido en Cerius²™ y hace cálculos ab initio sobre geometrías periódicas; para su ejecución sólo se necesita que se conozca esta geometría y el número atómico de los átomos que la constituyen. CASTEP sustituye los potenciales iónicos por pseudopotenciales y expande las funciones de onda en términos de un conjunto base de ondas planas. En las dos últimas secciones del capítulo III se explica en qué consiste un pseudopotencial y se describe con más detalle el código CASTEP.

En el capítulo IV se describe el trabajo realizado. En primer lugar se dan los parámetros utilizados en la ejecución del código CASTEP. A continuación se presentan datos generales de la estructura cristalina de cada una de los cinco compuestos sometidos a consideración en el presente trabajo. Posteriormente se muestran los resultados obtenidos, los cuales incluyen, estructura electrónica, densidad total de estados y densidad total de la carga de valencia de cada una de las estructuras con su correspondiente análisis. La presentación de los resultados se diseñó de manera que el análisis se hiciera de forma independiente para cada una de las estructuras y, posteriormente, poder comparar entre ellos mismos, los resultados obtenidos para cada uno de los cinco compuestos. En la parte final de la última sección de este capítulo, se comparan los resultados obtenidos en el presente trabajo con los resultados reportados en la literatura para las cinco fases del C_3N_4 en consideración. En la presentación de los resultados también se muestra la primera zona de Brillouin de cada una de las estructuras.

Por último, en el capítulo V se presentan las conclusiones a las que se llegaron a partir de los resultados y el análisis realizado en el capítulo IV.

CAPÍTULO I

PREDICCIÓN Y CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DEL C_3N_4

Todo parece indicar que estamos entrando en una nueva era donde es posible predecir, con base en cálculos teóricos, la existencia y propiedades de nuevos materiales, cuyas posibles aplicaciones en la industria y la tecnología, atraen la atención y despiertan el interés en el ámbito científico; tal es el caso del nitruro de carbono (C_3N_4). La existencia del C_3N_4 fue predicha en 1984 por Chien-Min Sung [1], sin embargo, los cálculos teóricos más fuertes sobre los que se fundamenta la existencia del C_3N_4 fueron hechos y publicados por Amy Y. Liu y Marvin L. Cohen en 1989 [2]. A partir de entonces se han hecho varios intentos por sintetizarlo y aunque la mayoría de ellos han fracasado, en algunos artículos se ha reportado la existencia de pequeños cristales de este material [3-13] y aún se sigue trabajando en ello; con todo, el C_3N_4 sigue siendo más bien un material hipotético. Específicamente, el gran interés por sintetizarlo radica en que se predice que la fase β del C_3N_4 ($\beta-C_3N_4$) tiene un módulo de volumen muy semejante al del diamante, el cual, como es bien sabido, es el material más duro conocido hasta el momento. Dadas las propiedades esperadas del C_3N_4 , además de su dureza y a pesar de que no se ha logrado sintetizarlo, ya se le han encontrado varias aplicaciones en la industria, tal como herramienta de corte, componente de circuitos electrónicos, aplicaciones a altas temperaturas y algunas aplicaciones más; por otra parte, una esperanza con respecto al $\beta-C_3N_4$ es que el efecto de difusión en el material trabajado por un lado y el desgaste de la herramienta por el otro, sea menor que en el caso del diamante, ya que en las herramientas cuyo elemento de corte es el diamante, el carbono tiende a difundirse en el material que se está trabajando, produciendo así efectos de contaminación en dicho material y, como consecuencia, desgaste en la herramienta de corte.

1.1 PREDICCIÓN DE LA EXISTENCIA DEL C_3N_4

Como se dijo anteriormente, la historia acerca del descubrimiento del C_3N_4 , a nivel teórico, inicia hacia 1984; para entonces ya se tenía amplio conocimiento y se deseaba saber aún más acerca de los materiales superduros: el diamante y el nitruro de boro cúbico (cBN), los dos materiales más duros conocidos hasta el momento. Las propiedades poco comunes de estos materiales, como es su alta resistencia a la compresión, conductividad térmica, transmitancia espectral, movilidad de huecos y la rápida propagación del sonido a través de ellos, los convierten en candidatos altamente elegibles como materiales de alta tecnología. Así, dadas las propiedades de estos materiales, es deseable poder contar con una mayor cantidad de compuestos de este tipo. Al diamante es posible encontrarlo en la naturaleza, no así al cBN, el cual sólo es posible obtenerlo artificialmente; pero si se logró sintetizar un material que en principio no existe en la naturaleza, ¿quién puede asegurar que no hay otros compuestos, posibles de ser sintetizados, pero no encontrados en la naturaleza con la propiedad de ser superduros?. Claro que tampoco se puede asegurar lo contrario. Pero no sólo los materiales superduros tienen propiedades poco comunes, en general, los materiales semiconductores tienen propiedades que son de gran utilidad en el área tecnológico-industrial. En semiconductores covalentes es muy común encontrar estructuras tipo diamante, empero, el que un material tenga este tipo de estructura no basta para que sea superduro, aunque no se puede negar que la mayoría de los compuestos que tienen este tipo de estructura son materiales duros. Para el año en el que estamos situados ya se conocía y se habían caracterizado una gran cantidad de semiconductores, a los cuales se les habían encontrado diversas aplicaciones, tal es el caso del nitruro de silicio (Si_3N_4), un material cerámico duro, con dos fases metaestables¹ α y β , en ambas estructuras los átomos de Si están en coordinación tetrahedral (hibridación sp^3), mientras que los átomos de N están en coordinación triangular (hibridación sp^2). A pesar de que son bien conocidas las estructuras α - Si_3N_4 y β - Si_3N_4 , este tipo de estructuras son desconocidas para elementos covalentes más ligeros --sin contar, por supuesto, el diamante (α -C) y el cBN (β -BN)--. El que se desconozca este tipo de compuestos para elementos covalentes más ligeros, no significa que no puedan sintetizarse. Así, para 1984 Chien-Min Sung predijo [1] la posible existencia de tales compuestos, incluyendo el C_3N_4 y el C_3P_4 . Lo más importante de todo es que Sung predecía que, de existir, el C_3N_4 sería un material más duro que el diamante. La base sobre la que Sung fundamentaba su afirmación era más bien cualitativa. La teoría sobre dureza ha permanecido esencialmente en un nivel semiempírico, y en la literatura se encuentran diferentes significados para esta propiedad. Cuantitativamente la dureza puede ser definida como la energía requerida, por unidad de volumen, para causar una unidad de deformación del material, tal que dicha deformación es el resultado de la aplicación de un esfuerzo

¹ Existen materiales cuya velocidad para llegar al estado de equilibrio es extremadamente lenta, de tal manera que nunca alcanzan dicho estado completamente. Un material que presenta esta característica se dice que es metaestable. En términos de energía, se sabe que un cierto compuesto puede tener varios mínimos locales de energía, de forma que las estructuras o fases de dicho material asociadas a estos mínimos locales se dice que son estructuras metaestables del compuesto en cuestión.

externo. El esfuerzo externo puede ser de compresión, de corte, de tensión o una combinación de estos tres. La dureza medida cuando se aplica un esfuerzo de compresión se denomina módulo de volumen (coeficiente de incompresibilidad); la dureza medida al aplicar un esfuerzo de corte se denomina módulo de rigidez; la dureza medida al aplicar un diamante dentado al material se conoce como microdureza, etc. Medir el módulo de volumen y el de rigidez es sumamente difícil, así que generalmente lo que se mide es microdureza, que es más sencillo. Ahora bien, se sabe que, para semiconductores tipo diamante, el módulo de volumen (**B**) [1, 14 y 15] es el mejor indicador de la dureza intrínseca del material y, según Sung, existen tres factores que contribuyen a la rigidez de una estructura cristalina:

- 1) Alto número de coordinación de los átomos
- 2) Alto número de enlaces covalentes y
- 3) Distancia interatómica pequeña, es decir, átomos pequeños.

Por un lado, un alto número de coordinación quiere decir que cada átomo está rodeado por un gran número de vecinos, en otras palabras, que cada átomo está soportado por más enlaces. Por otro lado, los enlaces covalentes son los más fuertes entre todos los tipos de enlace y si además los átomos son pequeños, los enlaces son más cortos, por lo tanto, dados estos tres factores, cada uno de los átomos está más firmemente sostenido en su posición reticular. Entonces, el efecto combinado de estos tres factores es concentrar la energía de enlace en un volumen pequeño, de manera que se requiere un gran esfuerzo para deformar la red cristalina. Este esfuerzo mide la dureza intrínseca del material. Siguiendo este razonamiento se llega a que los compuestos con un **B** alto deben contener elementos localizados en la parte central de la tabla periódica, sin embargo, los elementos del primer periodo no contienen suficientes electrones para formar enlaces covalentes en tres dimensiones, de manera que los compuestos con un alto módulo de volumen deben estar conformados por elementos del segundo periodo, i.e., B, C y N, entonces, es natural que el diamante y el cBN sean materiales superduros. Los elementos en el tercer periodo de los grupos del centro incluyen Al, Si y P. Sus compuestos también son duros, sobre todo si se combinan con los elementos del segundo periodo; estos seis elementos forman muchas estructuras con enlaces tetrahédricos covalentes, o parcialmente tetrahédricos, tal como el Si_3N_4 . Dado el razonamiento anterior, y puesto que la distancia interatómica del C_3N_4 es pequeña –C y N son de los elementos covalentes más pequeños–, Sung sospechaba que el C_3N_4 sería más duro que el diamante. La distancia interatómica del C_3N_4 es 5% [1] más pequeña que la del diamante, en comparación, la distancia interatómica del diamante es sólo 1.3% más pequeña que la del cBN, el segundo compuesto más duro conocido a la fecha. Entonces, si la distancia interatómica pequeña es el factor dominante para la dureza, el C_3N_4 podría ser más duro que el diamante, pensó Sung.

Para saber cual es el factor dominante para la dureza en semiconductores tipo diamante, Sung inició un programa en la compañía Norton, cuyo objetivo era calcular **B** para este tipo de materiales. Con este propósito en mente, Sung le pidió a Marvin Cohen que colaborará con él calculando el módulo de volumen de varios semiconductores tipo diamante [14, 15] –24 para ser exactos–, esperando poder establecer la dependencia de **B** con respecto a los

factores que Sung había contemplado. Cohen encontró la siguiente dependencia semiempírica

$$B(GPa) = \frac{\langle N_c \rangle}{4} (1971 - 220\lambda) D^{-3.5} \quad (1.1)$$

donde N_c es el número de coordinación del compuesto, D la distancia interatómica y λ un parámetro de ionicidad empírico, el cual es 0, 1 o 2 para semiconductores de los grupos IV, II-VI y III-V respectivamente [14]. Como se puede ver, B está determinado principalmente por la distancia interatómica, entre menor es la distancia, mayor es B , aunque no se puede ignorar la contribución del número de coordinación. A Sung le interesaba ver la influencia de los enlaces covalentes sobre B , de manera que analizó los resultados obtenidos por Cohen y derivó una ecuación para B (modelo *PDC*)

$$B(GPa) = 1265 P^{-0.0806} D^{-3.41} C^{0.318} \quad (1.2)$$

donde P es el promedio de los números de periodo a los que pertenecen los elementos que constituyen al compuesto en cuestión, D es la distancia interatómica y C un factor de covalencia que mide el número de enlaces covalentes por átomo, el cual es 4, 3 y 2 para semiconductores IV-IV, III-V y II-VI [1] respectivamente. Nuevamente, en esta ecuación es evidente que B está determinado, principalmente, por la distancia interatómica, pero no se puede ignorar la contribución del número de periodo ni el factor de covalencia.

En un principio el modelo *PDC* se había pensado para compuestos covalentes con coordinación totalmente tetrahédrica, sin embargo, también puede aplicarse a compuestos con coordinación parcialmente tetrahedral –por ejemplo, en el Si_3N_4 , solo tres electrones de valencia participan en los enlaces– haciendo un pequeño ajuste. Al analizar los resultados obtenidos al aplicar el modelo *PDC* a compuestos con coordinación total y parcialmente tetrahédrica se llegó a la conclusión de que si más de la mitad de los átomos de un compuesto son elementos del segundo periodo (B, C, N), la estructura probablemente es más dura que la alumina (21 GPa), y si el compuesto está totalmente constituido por B, C y N, su dureza excede la del B_4C (35.6 GPa) y el compuesto así conformado tiene la propiedad de ser superduro [1]. En este punto todo parece indicar que la predicción de Sung es correcta pero, ¿es posible sintetizar C_3N_4 ?, ¿es un compuesto estable o al menos metaestable?. Para poder contestar a esta última pregunta es preciso hacer un análisis detallado del compuesto, un análisis que permita saber, con cierto grado de certeza, si tal material es estable o metaestable, esto involucra, por supuesto, cálculos de energía total de la estructura en cuestión en función de las variables que se quiere optimizar o predecir. Este fue el paso siguiente en el estudio teórico del C_3N_4 . Cohen hace, arbitrariamente, una fuerte suposición, él propone que la estructura geométrica del β - C_3N_4 es exactamente igual a la del

β - Si_3N_4 , excepto que en lugar de Si tenemos C, i.e., en la estructura geométrica del β - Si_3N_4 los átomos de Si se sustituyeron por los de C, manteniendo sin cambio a los átomos de N. En realidad, primero se pensó en una estructura tipo zinc-blenda, sin embargo, para un compuesto de C-N con este tipo de estructura se encontró que la primera banda de antiarreglo estaba ocupada, de manera que era muy posible que esta estructura no fuera estable, así que se pensó en una estructura más compleja: la estructura del β - Si_3N_4 . Con una estructura prototipo así propuesta para el β - C_3N_4 , Cohen calculó, haciendo uso de métodos computacionales ab initio, la energía de cohesión, densidad de carga, constante de red y módulo de volumen, encontrando que la energía de cohesión era suficientemente grande como para que el β - C_3N_4 fuera un material metaestable –la energía de cohesión calculada para el β - C_3N_4 es mayor que la del β - Si_3N_4 –. Los cálculos que realizó los hizo también para el β - Si_3N_4 , de manera que estos últimos sirvieron de apoyo y comparación para la predicción de las propiedades del β - C_3N_4 [16].

Desde que se publicaron los resultados de Cohen (1989), se han realizado bastantes investigaciones tanto teóricas como experimentales. En el aspecto experimental los esfuerzos van encaminados hacia la síntesis del β - C_3N_4 ; en el aspecto teórico estos esfuerzos van encaminados, más bien, hacia el descubrimiento de otras fases del C_3N_4 . En la actualidad se cree que existen al menos otras cuatro estructuras metaestables diferentes del C_3N_4 además de la β : estructura pseudocúbica (p - C_3N_4), estructura tipo grafito (g - C_3N_4) [17, 18], estructura α (α - C_3N_4) y estructura cúbica (c - C_3N_4) [17]. La predicción de cada una de las estructuras anteriores se basa, al igual que la de la estructura β , en cálculos computacionales ab initio de la energía total, utilizando como base teórica la *Teoría de Funcionales de Densidad*; pero este método de aproximación no es el único que se ha utilizado para estudiar la estructura β - C_3N_4 . En la referencia [19] se presentan resultados de un estudio de la estructura β - C_3N_4 usando el método *ab initio* en la aproximación *Hartree-Fock*. Estos resultados están en buen acuerdo con lo que se espera de esta teoría y en general, con los resultados obtenidos utilizando *Teoría de Funcionales de Densidad*. A continuación se mencionan, muy brevemente, los métodos de cálculo utilizados en las referencias [16-19], en tres de las cuales [16-18] se predicen las cinco fases metaestables del C_3N_4 , además de ser las tres referencias principales en las que se apoya el trabajo que aquí se presenta.

Métodos de cálculo utilizados en la ref. [16]: los autores de este artículo son los que proporcionaron, por primera vez (1989), base sólida sobre las cuales fundamentar la existencia y algunas propiedades electrónicas y estructurales del β - C_3N_4 . La predicción de estas propiedades se realizó utilizando técnicas de energía total de primeros principios usando pseudopotenciales. Los cálculos de energía total fueron realizados utilizando técnicas de Funcionales de Densidad dentro de la *Aproximación de Densidad Local* (LDA) con la fórmula de Wigner para el funcional de correlación e intercambio. Se utilizaron pseudopotenciales no locales y el formalismo de orbitales localizados. Las funciones de onda electrónica utilizadas fueron expandidas como una combinación lineal de funciones de Bloch de orbitales Gaussianos. La densidad de carga y el potencial del cristal se calcularon por autoconsistencia. Sólo se usaron tres puntos K especiales en la primera zona de

Brillouin. Los autores no realizaron una relajación completa de la estructura, ya que consideraron que tal relajación no era práctica, en su lugar, consideraron una compresión y expansión uniforme de la red. Los parámetros de red y el módulo de volumen se calcularon ajustando la energía total a las ecuaciones de estado de Murnaghan [20] y Birch [21]. De acuerdo con estos cálculos, se predice que el valor de los parámetros de red y el módulo de volumen son: $a=6.44\text{\AA}$ y $c=2.466\text{\AA}$, con $c/a=0.383$; $B=427$ GPa. Se calcula que la longitud promedio de los enlaces C-N es de 1.47\AA . En este artículo también se predice que la energía de cohesión del $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ es de 40.75 eV/f.u.; esta energía de cohesión se obtuvo tomando la diferencia entre las energías del estado base de los átomos aislados con espín polarizado y la energía del sólido en su volumen de equilibrio. De acuerdo con el cálculo de estructura de bandas, la amplitud de la banda de valencia es de 24.8 eV, mientras que el de la brecha energética es de 3.2 eV. De acuerdo con el cálculo de la densidad de carga, los estados superiores de la banda de valencia corresponden a orbitales no enlazados tipo p del N; las bandas intermedias corresponden a estados de enlace de orbitales tipo p tanto del C como del N y a estados de enlace de orbitales tipo p y s del N y del C respectivamente. Las bandas inferiores de la banda de valencia consisten principalmente de estados de enlace de orbitales tipo s del C y s y p del N. La densidad de carga es de naturaleza covalente, con la carga fuertemente distribuida hacia los sitios de N; esta asimetría de la densidad de carga se afirma que se debe principalmente al electrón extra no enlazado en los sitios de N. Por último, se calcula que la velocidad del sonido en el $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ es de 1.1×10^6 cm/seg.

Métodos de cálculo utilizados en la ref. [17]; en este artículo se predice la existencia de cinco fases metaestables del C_3N_4 : $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$, $c\text{-C}_3\text{N}_4$, $p\text{-C}_3\text{N}_4$ y $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Los autores de este artículo utilizaron, al igual que los autores de la ref. [16], técnicas de energía total de primeros principios usando pseudopotenciales para determinar la estructura, energía total y algunas otras propiedades físicas de las estructuras antes mencionadas. Los cálculos correspondientes fueron realizados utilizando técnicas de Funcionales de Densidad dentro de la aproximación LDA. Se usó el método de gradiente conjugado para minimizar los grados de libertad electrónica. Las funciones de onda electrónica utilizadas fueron expandidas como una combinación lineal de ondas planas con condiciones a la frontera periódicas. Utilizaron pseudopotenciales extendidos conservando norma y dureza. Para cada estructura calcularon la energía total sobre un amplio intervalo de volúmenes. Los parámetros de red se calcularon minimizando los esfuerzos sobre la celda unidad de cada una de las estructuras, mientras que el valor de B , para cada caso, se calculó utilizando la ec. de Birch [22]. Los valores correspondientes de los parámetros antes mencionados – parámetros de red, valor de B – y la energía total reportados en esta referencia se muestran en las tablas 1.1 1-1.1.5, aunque cabe señalar que no proporcionan el valor de B para el $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

De acuerdo con esta referencia, las estructuras $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ y $c\text{-C}_3\text{N}_4$ presentan brecha indirecta, cuya amplitud es 3.25 , 3.85 y 2.9 eV respectivamente. No se proporcionan los valores de las amplitudes de las bandas de valencia; tampoco se proporciona ningún dato de la estructura de las bandas electrónicas de las estructuras $p\text{-C}_3\text{N}_4$ y $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Métodos de cálculo utilizados en la ref. [18]: en este artículo se predicen tres fases metaestables del C_3N_4 : β - C_3N_4 , p - C_3N_4 y g - C_3N_4 . Los autores utilizaron el método de dinámica molecular y el algoritmo de celda variable para relajar y optimizar las estructuras. La interacción electrón-electrón se trató a través de la aproximación LDA, con la fórmula de Ceperley-Alder para el funcional de correlación e intercambio. Para determinar los parámetros estructurales de equilibrio y las energías de cohesión de las estructuras β - C_3N_4 , p - C_3N_4 y g - C_3N_4 se utilizaron 4 puntos K especiales en la primera zona de Brillouin del β - C_3N_4 y 10 en el caso de las estructuras p - C_3N_4 y g - C_3N_4 . En las tablas 1.1.1, 1.1.4 y 1.1.5 se muestran los valores que se predicen para los parámetros de red, el módulo de volumen y la energía de cohesión de cada una de las tres estructuras antes mencionadas. Se calcula que la longitud promedio de los enlaces C-N son 1.45, 1.48 y 1.36Å para las estructuras β - C_3N_4 , p - C_3N_4 y g - C_3N_4 respectivamente. Al calcular las constantes elásticas, a presión cero, de cada una de estas estructuras, los autores de este artículo lograron concluir que estas estructuras son mecánicamente estables (todas las constantes elásticas resultaron positivas). Esta última conclusión es importante porque ofrece la posibilidad de que estas estructuras se puedan sintetizar en el laboratorio.

Métodos de cálculo utilizados en la ref. [19]: En este artículo los autores predicen algunas propiedades electrónicas y estructurales del β - C_3N_4 usando el método ab initio en la aproximación Hartree-Fock. A diferencia de los cálculos anteriores, en este trabajo los autores no utilizan la aproximación de pseudopotenciales, sino que calculan por autoconsistencia la función de onda de *todos* los electrones como una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO). Las propiedades estructurales se determinaron calculando la energía total como una función del volumen, aplicando una expansión y compresión uniforme de la red. Al igual que en la referencia [16], los parámetros de red y el módulo de volumen se calcularon ajustando la energía total a la ecuación de estado de Murnaghan. De acuerdo con estos cálculos, se predice que el valor de los parámetros de red y el módulo de volumen son: $a=6.37\text{\AA}$ y $c=2.40\text{\AA}$; $B=450$ GPa. De acuerdo con el cálculo de estructura de bandas, la amplitud de la banda de valencia es de 28.49 eV, mientras que el de la brecha energética indirecta es de 13.75 eV. Como se puede ver, a excepción de la brecha energética, estos valores están en buen acuerdo con los obtenidos en las referencias anteriores. En este artículo también se predice que la energía de cohesión del β - C_3N_4 es de 17.96 eV/f.u. El cálculo de densidad de carga va de acuerdo con lo que se obtiene en la ref. [16]: la densidad de carga es de naturaleza covalente, con la carga fuertemente distribuida hacia los sitios de N, pero además se puede distinguir que existen dos sitios de nitrógeno con diferentes propiedades de enlace. La densidad local de estados muestra que los estados entre el máximo de la banda de valencia y -5.0 eV corresponden a orbitales p del N con una pequeña participación de estados p del C. Bajo esta región las bandas consisten de orbitales p y orbitales s de baja energía que corresponden tanto al N como al C. La parte inferior de la banda de valencia corresponde principalmente a orbitales s del N y del C, más una pequeña contribución de estados p de ambos átomos. Como se esperaba, Hartree-Fock subestima la energía de cohesión con respecto a los valores obtenidos con otros métodos que incluyen correlación electrónica, mientras que sobrestima la brecha energética, aunque la topología obtenida está en buen acuerdo con la obtenida a través de LDA.

A continuación, y con base en las referencias [16-19], se describen, de manera general y brevemente, algunas propiedades de las cinco estructuras metaestables del C_3N_4 , consideradas hasta el momento.

1.1.1 ESTRUCTURA β - C_3N_4

El nitruro de carbono consiste de capas deformadas, apiladas en una secuencia AAA (ver fig. 1.1); los átomos de C tienen hibridación sp^3 , mientras que los de N tienen hibridación sp^2 y se unen de tal manera que forman anillos de seis, ocho y doce miembros. El cálculo de la densidad de carga refleja una naturaleza covalente, con la carga fuertemente distribuida hacia los sitios de N, además, del cálculo de estructura de bandas se obtiene que la amplitud de la banda de valencia es 24.8 eV [16]. Este compuesto contiene dos fórmulas por celda unidad. En la siguiente tabla se listan los valores calculados de algunas propiedades del β - C_3N_4 de acuerdo a las tres referencias mencionadas anteriormente.

Tabla 1.1.1

Parámetros estructurales a y c , módulo de volumen B , energía total E_o , energía de cohesión E_c , amplitud de la banda de energías prohibidas E_g y densidad atómica $\rho_{n.o.}$

	Ref. [16]	Ref. [17]	Ref. [18]	Ref. [19]
Grupo espacial	$P6_3/m$	P3	$P6_3/m$	$P6_3/m$
$a(\text{Å})$	6.44	6.4017	6.41	6.37
$c(\text{Å})$	2.466	2.4041	2.404	2.40
B(Gpa)	427	451	437	450
$E_o(\text{eV/f.u.})$	—————	-1598.403	—————	-4483.228
$E_c(\text{eV/f.u.})$	40.75	—————	47.71	17.96
$E_g(\text{eV})$	3.2	3.25	—————	13.75
$\rho_{n.o.}(\text{átomos- mol/cm}^3)$	—————	0.2724	—————	—————

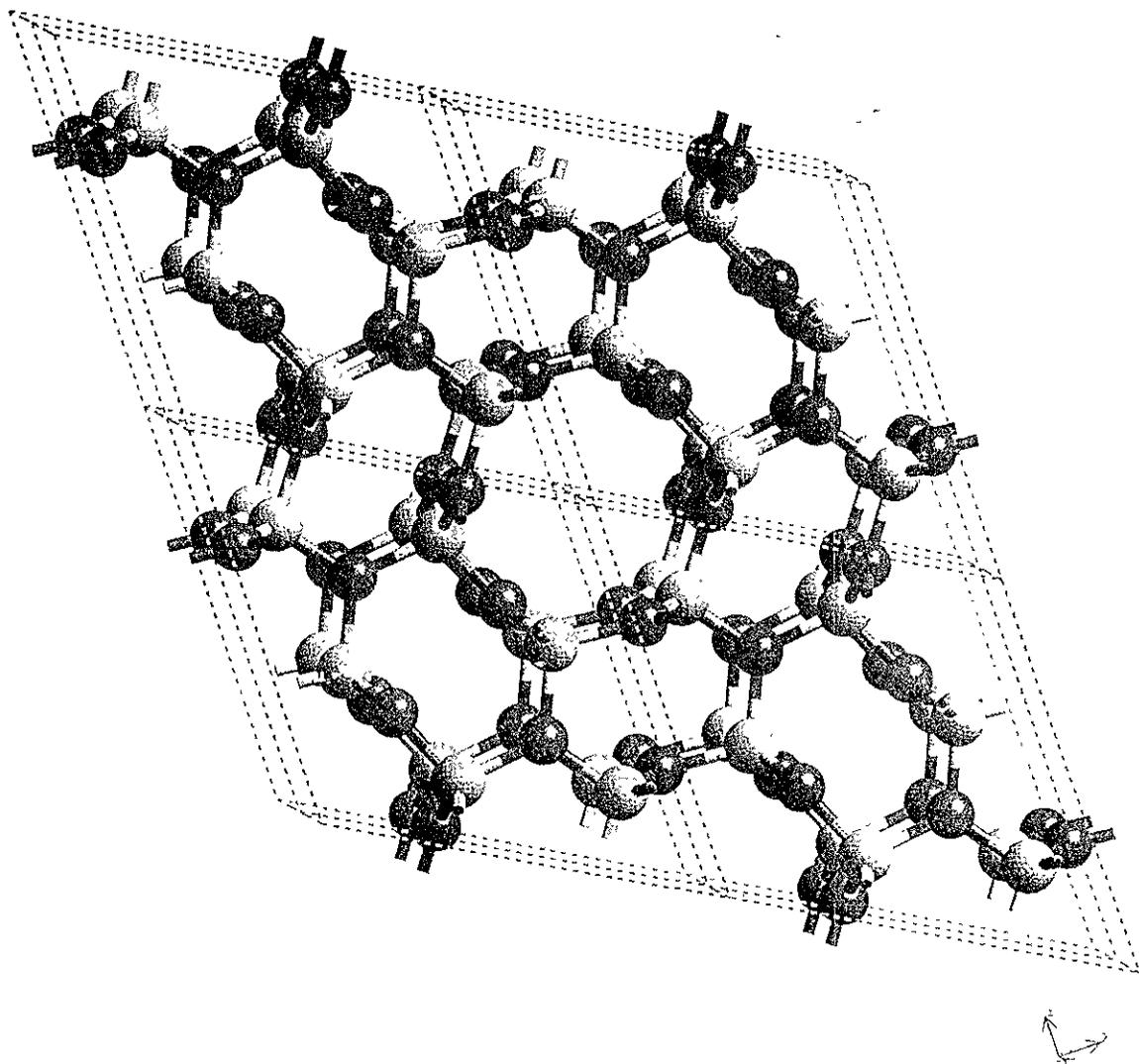


Fig 1 1 Estructura cristalina del β -C₃N₄. Los átomos de C tienen hibridación sp^3 , mientras que los átomos de N tiene hibridación sp^2 . La celda unidad contiene 14 átomos.

I.1.2 ESTRUCTURA α -C₃N₄

La estructura α -C₃N₄ se puede describir como la imagen espejo de un apilamiento ABAB... de las capas del β -C₃N₄ (ver fig. 1.2); al igual que en el β -C₃N₄, los átomos de C tienen hibridación sp³, mientras que los de nitrógeno tienen hibridación sp². La celda unidad contiene 28 átomos [17]. Para esta estructura no se cuenta con cálculo de densidad de carga, pero se cree que este compuesto es de naturaleza covalente. En la tabla 1.1.2 se muestran algunas de las propiedades del α -C₃N₄

Tabla 1.1.2

Parámetros estructurales a , y c , módulo de volumen \mathbf{B} , energía total E_o , energía de cohesión E_c , amplitud de la banda de energías prohibidas E_g y densidad atómica $\rho_{n,o}$.

	Ref. [17]
Grupo espacial	P3 ₁ c
$a(\text{Å})$	6.4665
$c(\text{Å})$	4 7097
B(Gpa)	425
$E_o(\text{eV/f.u.})$	-1598.669
$E_c(\text{eV/f.u.})$	—
$E_g(\text{eV})$	3.85
$\rho_{n,o}(\text{átomos-mol/cm}^3)$	0.2726

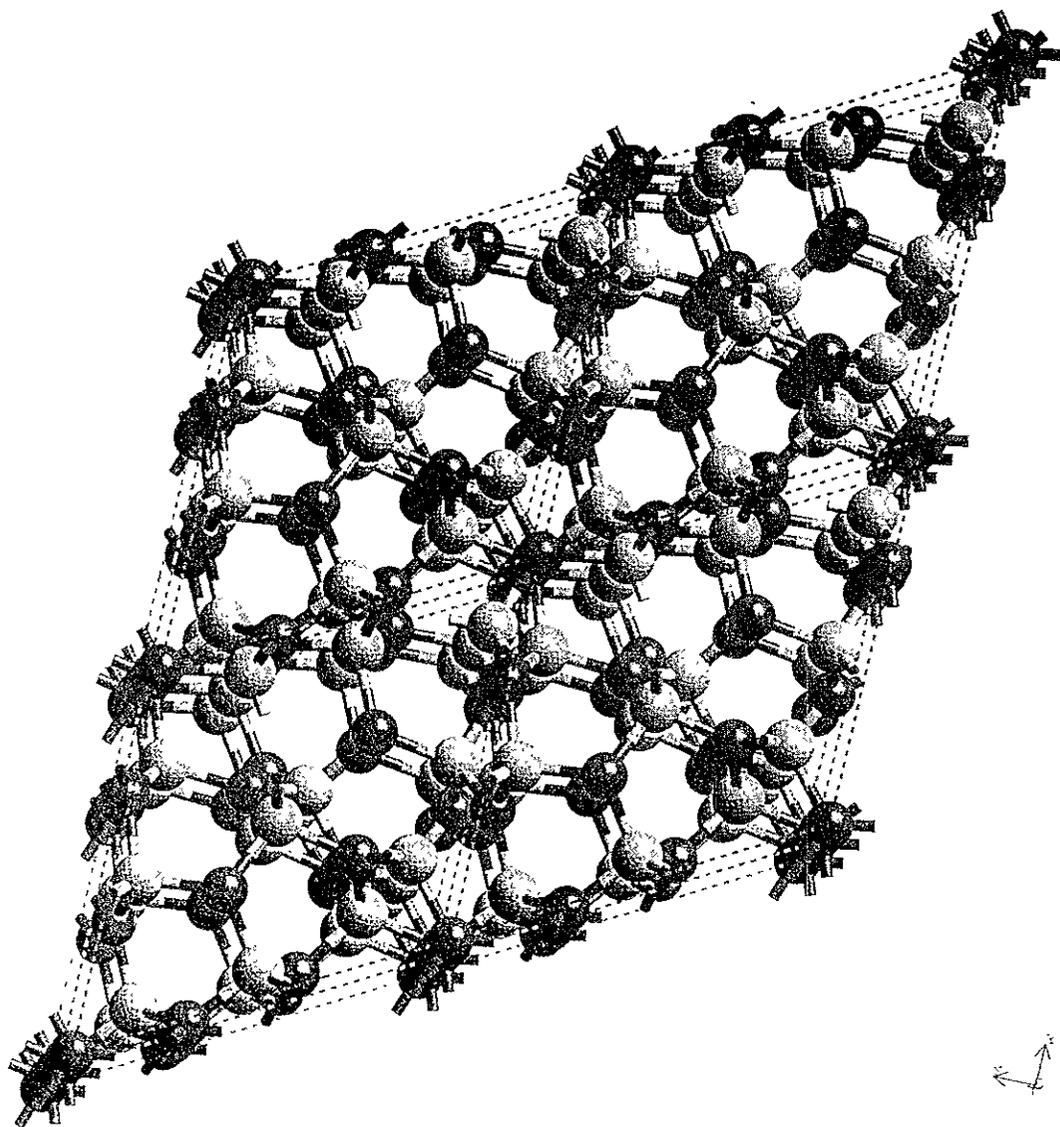


Fig. 1.2 Estructura cristalina del α - C_3N_4 . Los átomos de C y N tienen, al igual que en el β - C_3N_4 , hibridación sp^3 y sp^2 respectivamente. Cada celda unidad contiene 28 - átomos.

I.1.3 ESTRUCTURA c-C₃N₄

Esta estructura fue estudiada tomando como estructura prototipo la estructura willemita-II del Zn₂SiO₄, en la cual se sustituyeron los átomos de Zn y Si por C y los de O por N; la estructura cristalina del c-C₃N₄ se muestra en la fig. 1.3. Los átomos de C tienen hibridación sp³, mientras que los de N tienen hibridación sp². La celda unidad contiene 28 átomos y, basándose en este hecho y dada la topología de enlaces de esta estructura, se cree que debería ser un excelente conductor térmico [17]. La tabla 1.1.3 muestra algunas de las propiedades del c-C₃N₄.

Tabla 1.1.3

Parámetro estructura a , módulo de volumen B , energía total E_o , energía de cohesión E_c , amplitud de la banda de energías prohibidas E_g y densidad atómica $\rho_{n,o}$.

	Ref. [17]
Grupo espacial	$I\bar{4}3d$
$a(\text{Å})$	5.3973
$B(\text{Gpa})$	496
$E_o(\text{eV/f.u.})$	-1597.388
$E_c(\text{eV/f.u.})$	—
$E_g(\text{eV})$	2.90
$\rho_{n,o}(\text{átomos-mol/cm}^3)$	0.2957

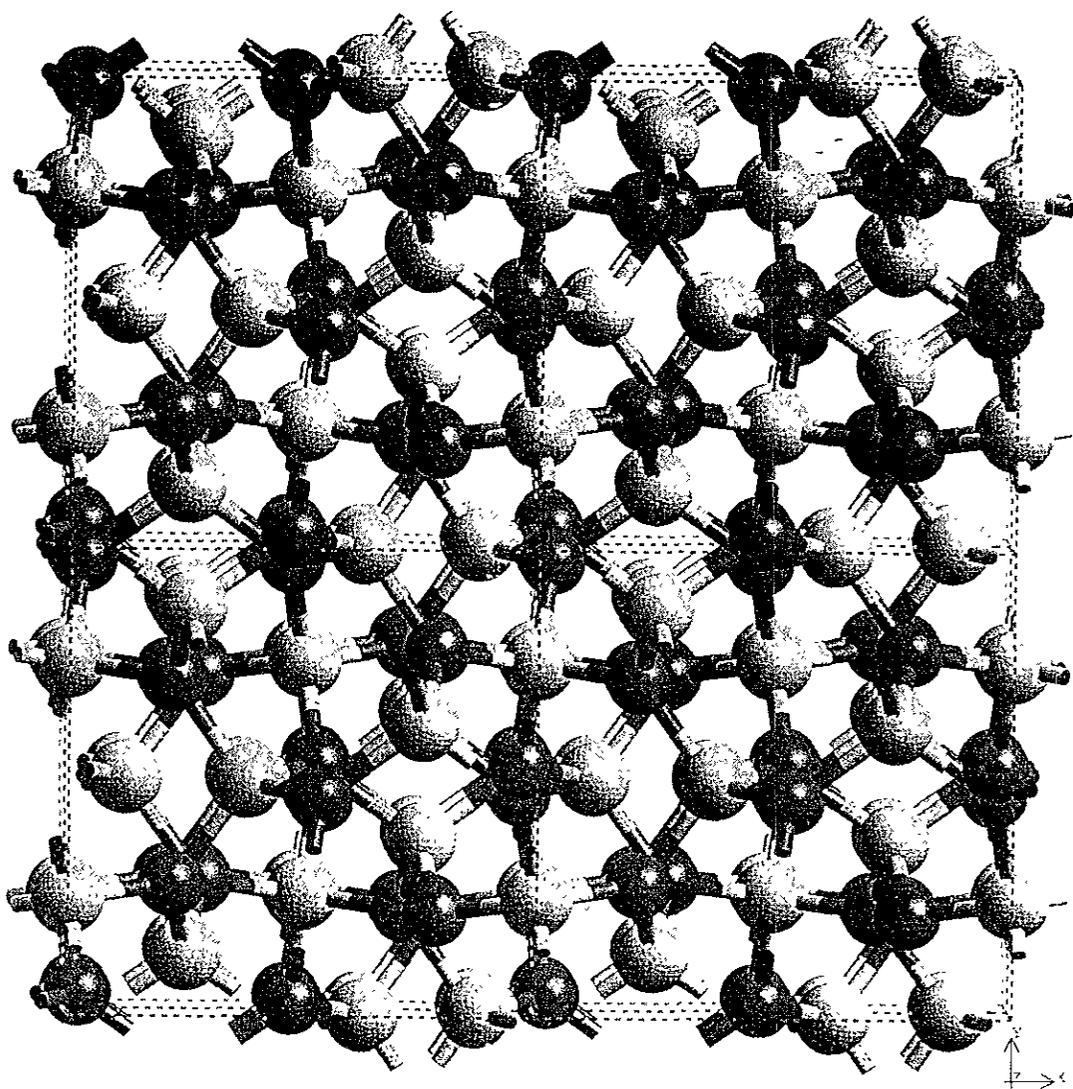


Fig. 1.3 Estructura cristalina del $c\text{-C}_3\text{N}_4$. Los C tienen hibridación sp^3 , los N tienen hibridación sp^2 . Cada celda unidad contiene 28 átomos.

1.1.4 ESTRUCTURA ρ -C₃N₄

Esta estructura puede ser descrita como una estructura tipo zinc-blenda con defecto, y es semejante a la β -C₃N₄ en cuanto al número de coordinación de los átomos de C y N (ver fig. 1.4) –los átomos de C tienen cuatro N primeros vecinos y cada N tiene tres C como vecinos más cercanos– excepto que el ángulo de enlace C-N-C es más parecido al ángulo de hibridación sp^3 (109,47°) que al de hibridación sp^2 (120°). Esta estructura contiene siete átomos por celda unidad [18]. En la tabla 1.1.4 se muestran algunas de las propiedades de esta estructura.

Tabla 1.1.4

Parámetro estructura a , módulo de volumen B , energía total E_o , energía de cohesión E_c , amplitud de la banda de energías prohibidas E_g y densidad atómica $\rho_{n,o}$.

	Ref. [17]	Ref. [18]
Grupo espacial	P $\bar{4}2m$	P $\bar{4}3m$
$a(\text{\AA})$	3.4232	3.43
$B(\text{Gpa})$	448	425
$E_o(\text{eV/f.u.})$	-1597.225	—
$E_c(\text{eV/f.u.})$	—	46.57
$E_g(\text{eV})$	—	—
$\rho_{n,o}(\text{átomos-mol/cm}^3)$	0.2898	—

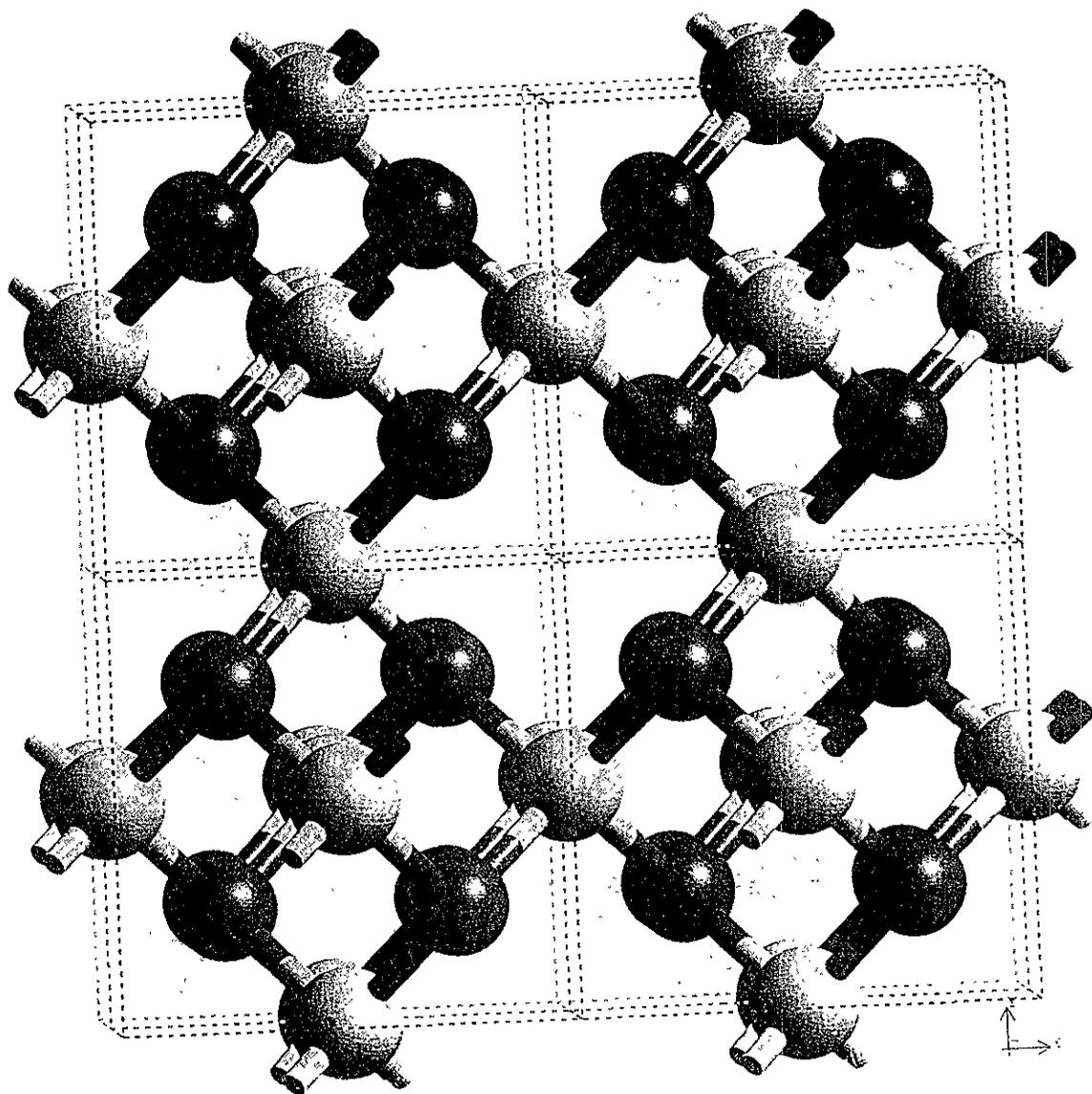


Fig. 1.4 Estructura cristalina del $p\text{-C}_3\text{N}_4$. Los C tienen hibridación sp^3 ; los N tienen hibridación sp^2 , aunque el ángulo C-N-C es más parecido a 109° que a 120° . Cada celda unidad contiene 7 átomos.

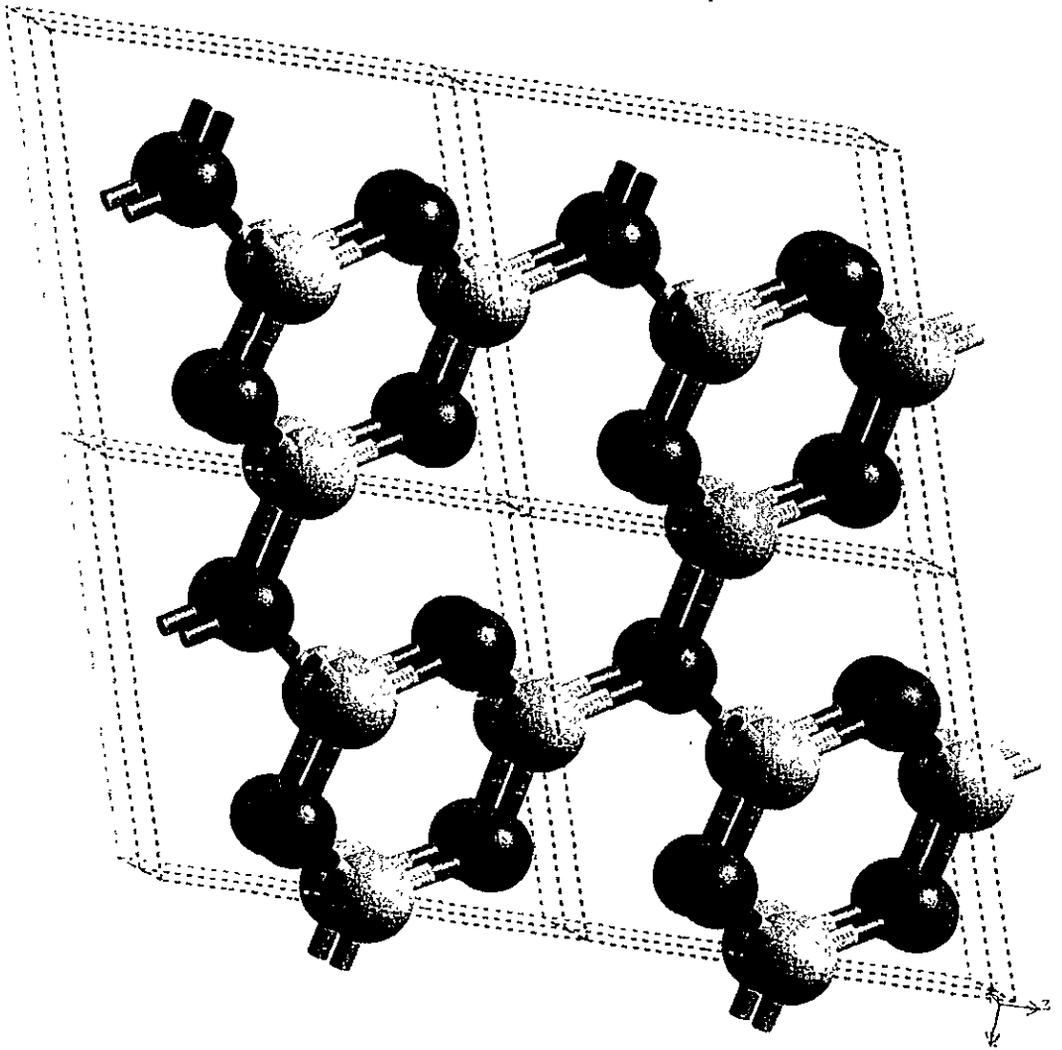


Fig. 1.5(a) Estructura cristalina del $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Estructura compuesta de capas tipo grafito, con una vacante en uno de los anillos. Cada celda unidad contiene 7 átomos.

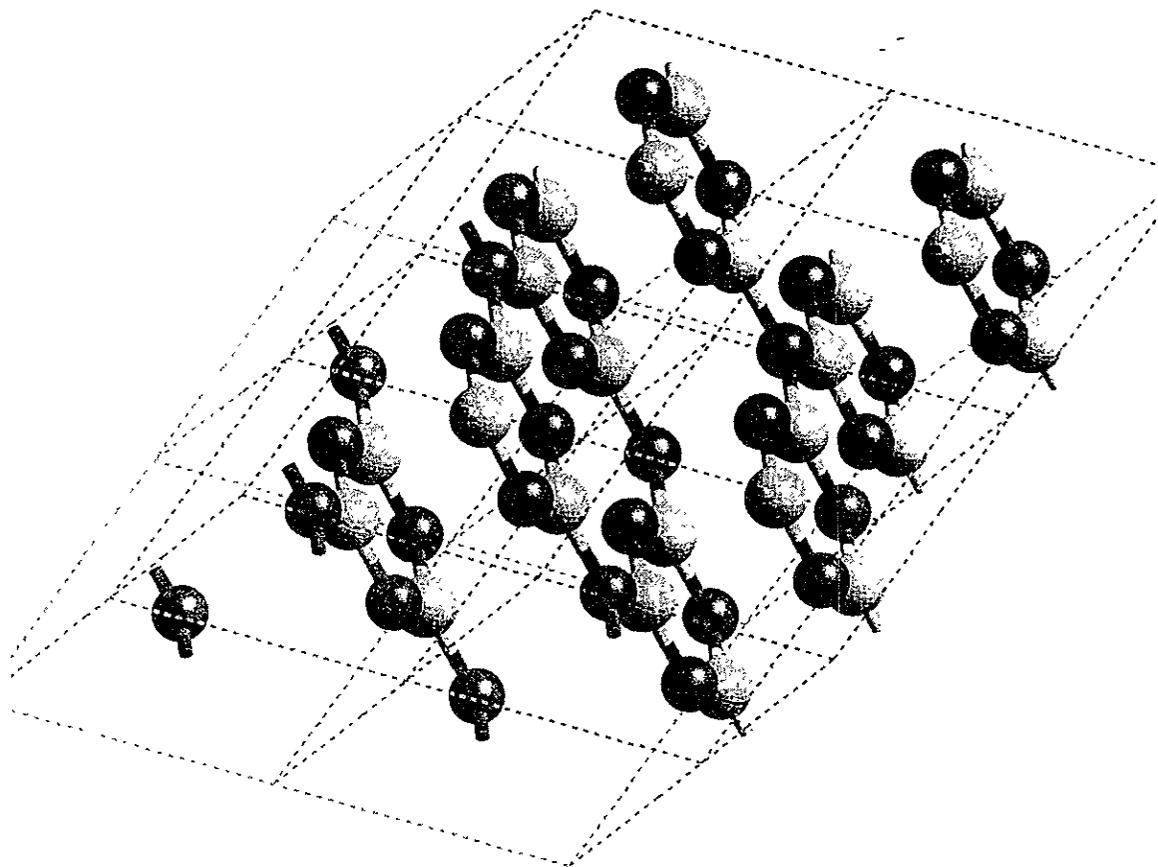


Fig. 1.5(b) Estructura cristalina del $g\text{-C}_3\text{N}_4$. El orden del apilamiento de las capas es rombohedral y la distancia entre capa y capa es 3.07\AA .

I.1.5 ESTRUCTURA g-C₃N₄

Esta estructura es muy semejante a la estructura del grafito (ver fig. 1.5(a)), i.e., el g-C₃N₄ se puede describir como una estructura compuesta de capas tipo grafito con una vacante en algunos de los anillos, el orden del apilamiento de estas capas es romboedral y la distancia entre capa y capa es 3.07Å (ver fig. 1.5(b)), lo cual es aproximadamente 8% menor que la distancia que hay entre las capas del grafito [18]. A diferencia del grafito, no todos los átomos tienen hibridación sp², puesto que en algunos átomos de N sólo dos de sus electrones de valencia participan en los enlaces, mientras que en otros participan tres de ellos. El cálculo de propiedades electrónicas de esta estructura, realizadas en la referencia [23]², refleja una naturaleza semimetálica y se obtiene que la amplitud de la banda de valencia es de 24.0 eV. La estructura g-C₃N₄ contiene 7 átomos por celda unidad. En la tabla 1.1.5 se listan algunas de las propiedades de esta estructura.

Tabla 1.1.5

Parámetros estructurales a , y c , módulo de volumen B , energía total E_o , energía de cohesión E_c , amplitud de la banda de energías prohibidas E_g y densidad atómica $\rho_{n.o}$.

	Ref. [17]	Ref. [18]
Grupo espacial	P $\bar{6}m2$	R3m
$a(\text{Å})$	4.7420	4.11
$c(\text{Å})$	6.7205	
$\alpha(\text{grados})$		70.5
$B(\text{Gpa})$		51
$E_o(\text{eV/f.u.})$	-1598.710	
$E_c(\text{eV/f.u.})$		47.85
$E_g(\text{eV})$		
$\rho_{n.o}(\text{átomos-mol/cm}^3)$	0.1776	

De acuerdo con los cálculos teóricos realizados hasta el momento, todos coinciden en que el compuesto más estable posiblemente sea el g-C₃N₄ dada su energía total, pero también

² J. Ortega y O. F. Sankey no incluyen los parámetros de red que utilizaron para realizar los cálculos correspondientes.

coinciden en que es la estructura de más baja compresibilidad y la única de naturaleza semimetálica; por otro lado, se cree que la estructura cúbica, cuyo módulo de volumen es 496 GPa, valor que resulta ser más grande que el calculado experimentalmente para el diamante (442 GPa), se puede obtener a partir de la estructura $g\text{-C}_3\text{N}_4$, i.e., si se lograra sintetizar el $g\text{-C}_3\text{N}_4$, es casi seguro que se lograra sintetizar el $c\text{-C}_3\text{N}_4$, puesto que la presión de transición calculada para sintetizar $c\text{-C}_3\text{N}_4$ a partir de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (12 GPa) está dentro de las presiones utilizadas en las técnicas modernas a escala industrial, es decir, no sólo se cree que es posible sintetizar $c\text{-C}_3\text{N}_4$ a partir de $g\text{-C}_3\text{N}_4$, sino que además es posible hacerlo a escala industrial. También se cree que es posible sintetizar este compuesto a partir del $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ y se calcula que la presión de transición de ésta última a $c\text{-C}_3\text{N}_4$ es de 68 GPa [17].

1.2 INTENTOS REALIZADOS PARA SINTETIZAR EL C_3N_4

Como se dijo anteriormente, desde que se publicaron los resultados de Cohen (1989), en el área experimental los esfuerzos van encaminados hacia la síntesis del C_3N_4 . En los numerosos intentos por sintetizar este material se han utilizado diversas técnicas, las cuales incluyen síntesis a altas presiones, deposición de haz de iones y vapor químico, evaporación asistida por iones o plasma, implantación de N en C sólido, espurreo reactivo y ablación por láser³ [24]. Los grupos que parecen haber tenido más éxito en la síntesis del C_3N_4 son aquellos grupos que utilizaron técnicas de deposición asistida por haz de iones o vapor químico [3-13]. El primer grupo de investigación que asegura haber sintetizado el $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ (1993) [12] obtuvo, usando la técnica ablación por láser –utilizaron un cátodo de grafito y una fuente intensa de nitrógeno atómico–, pequeños cristales embebidos en una película amorfa de C y N. El diámetro de estos cristalitas es del orden de nanómetros. Aunque este grupo reporta la existencia de pequeños cristales de $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, no reporta ningún otro dato. En los años posteriores siguieron los intentos de sintetizar el C_3N_4 y en las ref. [7, 8 y 11] se reportan evidencias de la existencia de nanocristales de $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ contenidos en una película amorfa de C y N, pero al igual que en la referencia [14], no se proporcionan más datos. En las ref. [9 y 13] se reporta la existencia de nanocristales de $g\text{-C}_3\text{N}_4$, también contenidos en una película amorfa de C y N, pero no proporcionan ningún dato específico.

³ A continuación se describe, muy brevemente y de manera muy general, las técnicas de espurreo reactivo y ablación por láser

Técnica de espurreo reactivo (reactive sputtering) o espurreo catódico: se bombardea un metal u otro material (cátodo) con una corriente eléctrica u ondas ultrasónicas, de tal forma que los átomos que se desprenden del cátodo por acción del bombardeo, se van depositando sobre un sustrato seleccionado previamente [25].

Técnica de ablación por láser (laser ablation): con el equipo láser se desprenden átomos del sistema catódico, los cuales se depositarán en el sustrato seleccionado [25]

En las ref. [3-6] se reporta también la existencia de pequeños cristales de β - C_3N_4 y α - C_3N_4 contenidos en películas amorfas de C y N, pero además proporcionan los valores experimentales de los parámetros de red de estas estructuras. A continuación se describe, brevemente, la manera en que se sintetizaron las películas que se reportan en estas cuatro referencias.

Depósito reportado en la ref. [3]: el depósito se hizo a 0.5 Torr (~ 66.66 Pa), sobre un sustrato de Ni, utilizando la técnica de deposición de vapor químico vía un filamento caliente; se usó un gas compuesto por N y metano como fuente de gas reactivo, el cual fue activado por un voltaje negativo de polarización. Los autores describen una película cristalina de C_3N_4 compuesta por las fases α y β , además de dos fases de CN no predichas teóricamente: estructura tetragonal (t-CN) y monoclinica (m-CN) del CN. La película que ellos obtuvieron está compuesta de cristales de diferentes tamaños, orientados irregularmente. Para determinar la estructura de los cristales se usó difracción de rayos X y se encontró que si se seleccionaban $a=6.24\text{\AA}$ y $c=2.36\text{\AA}$ para β - C_3N_4 y $a=6.38\text{\AA}$ y $c=4.648\text{\AA}$ para α - C_3N_4 , la mayoría de los picos evidentes de difracción coinciden bien con los que se encuentran utilizando los parámetros calculados teóricamente. Los parámetros experimentales para las dos nuevas fases son: $a=5.65\text{\AA}$ y $c=2.75\text{\AA}$ para el t-CN y $a=5.065\text{\AA}$, $b=11.5\text{\AA}$, $c=2.801\text{\AA}$ y $\beta=96^\circ$ para el m-CN.

Depósito reportado en la referencia [4]: este depósito se hizo sobre un sustrato de silicio, utilizando la técnica de deposición de vapor químico vía un filamento caliente de tungsteno carbonizado; también se usó como fuente de gas reactivo un gas compuesto por N y metano, activado por un voltaje negativo de polarización. Los autores no reportan la presión a la que se hizo el depósito. Se observaron numerosos cúmulos, compuestos por muchos cristales en forma de columnas, con sección transversal hexagonal. Se detectaron las fases α y β . Para determinar la estructura de los cristales se usó difracción de rayos X y se encontró que si se seleccionaban $a=7.06\text{\AA}$ y $c=2.72\text{\AA}$ para β - C_3N_4 y $a=6.48\text{\AA}$ y $c=4.71\text{\AA}$ para α - C_3N_4 , la mayoría de los picos evidentes de difracción coinciden bien con los que se encuentran utilizando los parámetros calculados teóricamente.

Depósito reportado en la referencia [5]: el depósito se hizo sobre un sustrato de Ni, utilizando la técnica de deposición de vapor químico asistido por un arco de plasma. La presión en la cámara fue de 60 Torr (~ 7999 Pa). Se detectó sólo la fase β . Los parámetros de red se obtuvieron directamente del patrón de difracción de transmisión electrónica. Los autores supusieron una estructura hexagonal, de tal manera que los parámetros de red obtenidos fueron: $a=6.35\text{\AA}$ y $c=2.48\text{\AA}$.

Depósito reportado en la referencia [6]: el depósito se hizo sobre un sustrato de Si y de Ge, utilizando la técnica de espurreo de un diodo de grafito puro con N_2 puro. La presión en la cámara fue de 17 mTorr (~ 2.27 Pa). Se cree que las partículas cristalinas que se detectaron

en la película son granos de β - C_3N_4 . Al igual que en la referencia [5], los parámetros de red se obtuvieron directamente del patrón de difracción de transmisión electrónica, de manera que, suponiendo una estructura hexagonal, los autores encontraron que el valor de los parámetros son: $a=6.3\text{\AA}$ y $c=2.38\text{\AA}$.

En la tabla 1.2.1 se lista los valores experimentales de los parámetros de red que se proporcionan en cada una de las referencias antes mencionadas y el tamaño de las partículas cristalinas observadas en cada una de las películas.

Tabla 1.2.1

Valores experimentales de los parámetros de red de las estructuras β - C_3N_4 y α - C_3N_4 proporcionados en las referencias [3-6] y el tamaño de las partículas cristalinas.

	Ref. [3]		Ref. [4]		Ref. [5]		Ref. [6]	
	α	β	α	β	α	β	α	β
a (Å)	6.38	6.24	6.48	7.06		6.35		6.3
c (Å)	4.648	2.36	4.71	2.72		2.48		2.38
c/a		0.378		0.385		0.39		0.378
Tamaño de las partículas cristalinas	desde 10 nanómetros a varios micrómetros		1-2 micrómetros		0.1 micrómetro		~0.5 micrómetros	

En general, en las cuatro referencias, la razón c/a parece estar en buen acuerdo con el valor teórico propuesto (0.383, ref. [16]), aunque los valores de a y c son ligeramente mayores o menores –aproximadamente un 2%– que los calculados teóricamente.

Como se puede observar de la tabla 1.2.1, el tamaño de los cristales sintetizados permite hablar, con más certeza, de la posible existencia del C_3N_4 . La síntesis de estas películas y las consiguientes fases que en ellas aparecen, reafirman el hecho de que se está entrando en una nueva era donde es posible predecir, con base en cálculos teóricos, la existencia y propiedades de nuevos materiales de utilidad industrial y tecnológica, la cuestión ahora es. ¿es posible hacer estas síntesis a escalas industriales?

*What we need is imagination. We
have to find a new view of the world*

R. P. Feynman

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS PRIMERA PARTE

(TEORÍA DE BANDAS)

El estudio de un sólido significa estudiar, en general, un sistema de muchos cuerpos (núcleos y electrones), los cuales están en constante interacción. Resolver exactamente un sistema de este tipo es extremadamente complicado, por no decir imposible, de tal manera que el primer pensamiento que se viene a la mente es: “¿qué aproximaciones se pueden hacer?”. Las aproximaciones, por supuesto, deben ser de tal forma que ayuden a disminuir el grado de dificultad del problema, tal que si éste, después de aplicarle las aproximaciones pertinentes no es precisamente sencillo, al menos es más factible de ser resuelto. En cualquier sistema, resolver dicho sistema significa resolver la ecuación de Schrödinger. En el caso de un sistema compuesto de electrones y núcleos, resolver la ecuación de Schrödinger significa encontrar el conjunto de funciones de onda que describen o contienen toda la información del sistema. Desafortunadamente, el problema de muchos cuerpos es uno de esos problemas en los que el grado de dificultad de las matemáticas aumenta conforme aumenta el número de partículas que componen el sistema y no se ha encontrado otra manera de salvaguardar este problema mas que haciendo una serie de aproximaciones, la primera de las cuales es la aproximación de campo medio.

II.1 APROXIMACIÓN DE CAMPO MEDIO—CAMPO AUTOCONSISTENTE

La aproximación de campo medio considera que, puesto que los electrones son indistinguibles, en un sistema de N electrones siempre es posible escoger un solo electrón de los N que represente los $N-1$ restantes, así, en lugar de estudiar la evolución o comportamiento de todos los electrones, sólo se estudia el movimiento de *un solo electrón* dentro del sólido moviéndose dentro de un *potencial periódico efectivo* que se puede considerar como resultado de la distribución periódica de carga asociada con los núcleos iónicos situados en los puntos reticulares, más el potencial “extendido” promedio (constante) aportado por todos los demás electrones libres que pertenecen al cristal, pero suponiendo además que estos electrones libres están fijos. Nótese que al hacer estas suposiciones lo que realmente se está haciendo es reducir el problema de muchos cuerpos a un sistema de una sola partícula moviéndose en un potencial periódico, que no se sabe realmente como es, pero que se puede proponer. Al estudiar el movimiento del electrón en estas condiciones se encuentra el potencial efectivo en que se mueve este electrón, generalmente diferente al que se propuso en un principio, y se llega, además, a que existen varios niveles de energía posibles de ser ocupados justo hasta el nivel de Fermi, es decir, se ha encontrado tanto el potencial periódico en que se mueve el electrón, así como los diferentes estados de energía que podrían ocupar cada uno de los electrones del sistema. Una vez que se estudia la dinámica de este primer electrón seleccionado, se deja fijo y se toma un segundo electrón, pero como los electrones son indistinguibles, se supone que este *segundo electrón sigue la misma dinámica observada en el primer electrón seleccionado* y se propone que el potencial en el que se mueve es igual al que se calculó cuando se estudio el primer electrón, es decir, se tiene que volver a resolver la ecuación de Schrödinger y calcular nuevamente el potencial y las energías correspondientes, después se vuelve a empezar el proceso con un tercer electrón y así sucesivamente hasta que el cálculo converge. A este proceso se le llama aproximación de campo autoconsistente.

A través de la aproximación de campo medio se logró reducir el problema de muchos cuerpos a un sistema de una sola partícula y a través de la aproximación de campo autoconsistente se logra obtener aproximadamente el potencial periódico efectivo dentro del cual se mueven los electrones pero, ¿cómo es la función de onda para un electrón moviéndose dentro de un sólido?

II.2 FUNCIONES DE BLOCH

El teorema de Bloch es una proposición matemática relacionada con la forma de las funciones de onda de un electrón para un potencial perfectamente periódico y se enuncia de la siguiente manera:

Las funciones de onda Ψ del Hamiltoniano \hat{H} para un sólo electrón

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 + U(\mathbf{r}), \quad (2.1)$$

donde $U(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$ para todo vector \mathbf{R} de la red, son el producto de una onda plana $\exp[i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}]$ por una función $u_{n,\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ que posee la periodicidad de la red cristalina

$$\Psi_{n,\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{K}}(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

$$u_{n,\mathbf{K}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n,\mathbf{K}}(\mathbf{r})$$

para todo vector \mathbf{R} de la red¹. Ahora bien, si $u_{n,\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ es una constante, $\Psi_{n,\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = C \exp(i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r})$, que es la forma de la función de onda de un electrón libre con un momento $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{K}$. En estas ecuaciones \mathbf{r} es el vector de posición del electrón que se está estudiando y \mathbf{R} es cualquier vector de la red, es decir $\mathbf{R} = m\mathbf{a} + l\mathbf{b} + n\mathbf{c}$, \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} los vectores base primitivos de la red, ambos en el espacio real pero, ¿qué es \mathbf{K} ? Esto último es sencillo de deducir si se observa que $\exp[i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}]$ es la representación de una onda plana, de manera que \mathbf{K} es el vector de onda correspondiente. Obsérvese que, puesto que $\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}$ debe ser adimensional, las unidades de \mathbf{K} son cm^{-1} , así que este vector de onda se encuentra en el espacio recíproco². Para que quede un poco más claro el significado de \mathbf{K} , consideremos un cristal unidimensional compuesto de N átomos y con parámetro de red a . De acuerdo con el teorema de Bloch

¹Si se desea conocer más detalles acerca del teorema de Bloch, así como la comprobación de dicho teorema, ver referencia [26]

² En las siguientes secciones se hablará más de este tema, pero si se desea conocer más a fondo las propiedades y la forma en que se construye el espacio recíproco, ver referencias [27-30]

$$\Psi(x + Na) = e^{iKNa} \Psi(x) = \Psi(x) \quad (2.3)$$

entonces

$$e^{iKNa} = 1, \quad (2.4)$$

$$e^{iKNa} = (1)^{1/N} = e^{\frac{2\pi i n a}{N}}, \quad n=0, 1, 2, \dots, N-1 \quad (2.5)$$

tomando logaritmo natural y despejando K se llega a que los valores permitidos de K son $K_n = \frac{2n\pi}{Na}$. Si N es grande, habrá muchos valores permitidos de K y, en este caso, se puede considerar que forman un intervalo casi continuo de valores.

El subíndice n en la ec. (2.2) aparece porque para una \mathbf{K} dada, existen muchas soluciones de la ecuación de Schrödinger, así mismo, se encuentra que para una n dada, las funciones de onda y los eigenvalores de \mathbf{H} son funciones periódicas de \mathbf{K} en el espacio recíproco, es decir,

$$\begin{aligned} \Psi_{n, \mathbf{K} + \mathbf{K}'}(\mathbf{r}) &= \Psi_{n, \mathbf{K}}(\mathbf{r}), \\ \varepsilon_{n, \mathbf{K} + \mathbf{K}'} &= \varepsilon_{n, \mathbf{K}} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Nótese que de acuerdo con la ec. (2.2), $\Psi_{n, \mathbf{K}}$ no es periódica en el espacio real, excepto para el caso $\mathbf{K}=0$, ya que para $\mathbf{K} \neq 0$, $\Psi_{n, \mathbf{K}}(\mathbf{r})$ difiere de $\Psi_{n, \mathbf{K}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ por una fase, sin embargo, $\Psi_{n, \mathbf{K}}$ y $\varepsilon_{n, \mathbf{K}}$ sí son periódicas en el espacio recíproco. Esto conduce a la descripción de los niveles de energía en términos de una familia de funciones continuas $\varepsilon_{n, \mathbf{K}}$, cada una con la periodicidad de la red recíproca. Para cada n , el conjunto de niveles electrónicos especificado por $\varepsilon_{n, \mathbf{K}}$ se llama banda de energía, y puesto que $\varepsilon_{n, \mathbf{K}}$ es periódica y continua en \mathbf{K} , tiene un máximo y un mínimo, tal que todo nivel $\varepsilon_{n, \mathbf{K}}$ se encuentra en estos límites. Estas funciones $\varepsilon_{n, \mathbf{K}}$ forman la *estructura de bandas* del sólido.

Algo que es muy importante y que se debe mencionar acerca de la función de onda de un electrón es que dicha función de onda debe ser antisimétrica puesto que los electrones son fermiones, es decir, obedecen la estadística de Fermi-Dirac y el *principio de exclusión* de Pauli.

II.3 APROXIMACIÓN DE ELECTRÓN CASI LIBRE

Hasta ahora se ha logrado reducir el problema de muchos cuerpos a un sistema de una sola partícula, y a través del teorema de Bloch se sabe de que forma debe ser la función de onda para un electrón moviéndose dentro de un cristal, sin embargo, aún para un solo electrón dentro de un cristal, encontrar la solución exacta a la ecuación de Schrödinger es prácticamente imposible, así que nuevamente se deben considerar que tipo de aproximaciones se pueden hacer además de la de campo medio, para que el problema sea más sencillo de abordar. Existen varios métodos de aproximación para resolver el problema de un electrón moviéndose dentro de un cristal, pero dado que el estudio de estos métodos no son el objetivo de este trabajo, no se hará referencia a ellos, sin embargo, nos interesa muy especialmente conocer lo que se ha dado por llamar la *estructura de bandas* de un sólido; este concepto surge, por supuesto, debido a los resultados obtenidos, relacionados con la energía del sistema, al aplicar los diferentes métodos de aproximación en el estudio de materiales sólidos. Para entender el concepto general de bandas electrónicas, por simplicidad y de forma muy somera, se va a considerar el caso límite de un potencial pequeño, periódico. En la literatura a esta aproximación se le conoce como aproximación del electrón casi libre.

En la aproximación del electrón casi libre se supone que la energía total del electrón es siempre grande en comparación con la energía potencial periódica. Estas circunstancias nunca se realizan a la perfección en cristales reales, dado que el potencial va siempre a $-\infty$ en los núcleos iónicos, pero para los electrones más externos de muchos metales simples, incluyendo los alcalinos, los requisitos se satisfacen aceptablemente en casi todo el volumen del cristal [27].

Adoptando un modelo de potencial cristalino unidimensional para mayor simplicidad, la ecuación de Schrödinger a resolver es

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + v(x) \right] \Psi(x) = \epsilon \Psi(x) \quad (2.7)$$

ahora, suponiendo que el potencial es periódico y pequeño, con la periodicidad de la red

$$V(x) = V_0 + \sum_n V_n e^{i \frac{2\pi}{a} nx} \quad (2.8)$$

donde a es, al igual que la ocasión anterior, el parámetro de la red unidimensional y n entero. Entonces,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_o + \sum_n V_n e^{\frac{2n\pi i x}{a}} \quad (2.9)$$

escribiendo \hat{H} como

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{H}'$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_o &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_o, \\ \hat{H}' &= \sum_n V_n e^{\frac{2n\pi i x}{a}}, \end{aligned} \quad (2.10)$$

y suponiendo $\hat{H}' \ll \hat{H}_o$, \hat{H}' se puede considerar como una pequeña perturbación aplicada a \hat{H}_o y en tal caso la teoría de perturbaciones nos dice que \hat{H} , la función de onda perturbada Ψ y la energía ϵ pueden expresarse de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_o + \lambda \hat{H}', \\ \Psi_K &= \Psi_K^{(0)} + \lambda \Psi_K^{(1)} + \lambda^2 \Psi_K^{(2)} + \lambda^3 \Psi_K^{(3)} + \dots \\ \epsilon_K &= \epsilon_K^{(0)} + \lambda \epsilon_K^{(1)} + \lambda^2 \epsilon_K^{(2)} + \lambda^3 \epsilon_K^{(3)} + \dots \end{aligned} \quad (2.11)$$

Expresando en estos términos el Hamiltoniano, la función de onda y la energía en la ecuación de Schrödinger,

$$\left(\hat{H}_o + \lambda \hat{H}' \right) \left(\Psi_K^{(0)} + \lambda \Psi_K^{(1)} + \lambda^2 \Psi_K^{(2)} + \dots \right) = \left(\epsilon_K^{(0)} + \lambda \epsilon_K^{(1)} + \lambda^2 \epsilon_K^{(2)} + \dots \right) \left(\Psi_K^{(0)} + \lambda \Psi_K^{(1)} + \lambda^2 \Psi_K^{(2)} + \dots \right)$$

expandiendo el producto e igualando coeficientes de cada lado de la ecuación para cada una de las potencias de λ , se llega a una serie de ecuaciones que representan, sucesivamente, ordenes más altos de perturbación. Puesto que hemos supuesto una perturbación pequeña, podemos despreciar los términos que incluyen perturbación mayor a segundo orden y sólo tomamos las tres primeras ecuaciones

$$\begin{aligned}
(\hat{H}_0 - \varepsilon_K^{(0)})\Psi_K^{(0)} &= 0 \\
(\hat{H}_0 - \varepsilon_K^{(0)})\Psi_K^{(1)} &= (\varepsilon_K^{(1)} - \hat{H}')\Psi_K^{(0)} \\
(\hat{H}_0 - \varepsilon_K^{(0)})\Psi_K^{(2)} &= (\varepsilon_K^{(1)} - \hat{H}')\Psi_K^{(1)} + \varepsilon_K^{(2)}\Psi_K^{(0)}
\end{aligned} \tag{2.12}$$

resolviendo este sistema de ecuaciones se llega a los siguientes resultados

$$\varepsilon_K^{(0)} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}, \quad \Psi_K^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{iKx} \tag{2.13}$$

$$\begin{aligned}
\varepsilon_K^{(1)} &= \langle \Psi_K^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_K^{(0)} \rangle = 0 \\
\varepsilon_K^{(2)} &= \sum_K' \frac{|\langle \Psi_K^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_{K'}^{(0)} \rangle|^2}{\varepsilon_K^{(0)} - \varepsilon_{K'}^{(0)}} \\
\sum_K' |\langle \Psi_K^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_{K'}^{(0)} \rangle|^2 &= \sum_n' |V_n|^2,
\end{aligned} \tag{2.14}$$

$$\varepsilon_K^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m} (K')^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(K - \frac{2\pi n}{a} \right)^2 \tag{2.15}$$

entonces

$$\varepsilon_K^{(2)} = \sum_n' \frac{2m|V_n|^2}{\hbar^2 K^2 - \hbar^2 \left(K - 2\pi n/a \right)^2} \tag{2.16}$$

entonces

$$\varepsilon_K \cong \frac{\hbar^2 K^2}{2m} + \sum_n' \frac{2m|V_n|^2}{\hbar^2 K^2 - \hbar^2 \left(K - 2\pi n/a \right)^2}, \tag{2.17}$$

$$\Psi_K(x) = \Psi_K^{(0)}(x) + \sum_{K'} \frac{\langle \Psi_K^{(0)} | \hat{H} | \Psi_{K'}^{(0)} \rangle}{\epsilon_K^0 - \epsilon_{K'}^0} \Psi_{K'}^{(0)}(x) \quad (2.18)$$

$$\Psi_K(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{iKx} \left[1 + \sum_n \frac{2mV_n e^{-\frac{2\pi n x}{a}}}{\hbar^2 K^2 - \hbar^2 (K - 2\pi n/a)^2} \right] = e^{iKx} u_K(x)$$

Estos resultados muestran que la corrección a primer orden es cero y que la corrección a segundo orden es proporcional al cuadrado del valor absoluto de los coeficientes de Fourier, de modo que si $|V_n| = 0$, entonces, $\epsilon_K = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$, es decir, la curva de dispersión es una parábola, la cual es la curva de dispersión de un electrón libre. Sin embargo, estos resultados son válidos únicamente si la energía del denominador es mucho más grande que $|V_n|$, en otras palabras, estas soluciones son satisfactorias sólo a condición de que K^2 no se aproxime a uno de los valores de K'^2 . Si $K^2 \cong K'^2$ para algún valor de n , $\epsilon_K^{(0)} - \epsilon_{K'}^{(0)}$ tenderá a cero y V_n será mayor que el denominador, resultando que las aproximaciones que se hicieron no son válidas y en este caso se debe recurrir a la teoría de perturbaciones para el caso degenerado. Entonces, para el caso en que $K^2 \cong K'^2$ donde existe degeneración, la teoría de perturbaciones nos dice que la función de onda debe escribirse como:

$$\Psi_K^{(0)}(x) = A \psi_K^{(0)}(x) + B \psi_{K'}^{(0)}(x) = \frac{A}{\sqrt{L}} e^{iKx} + \frac{B}{\sqrt{L}} e^{iK'x}, \quad (2.19)$$

donde se supone que

$$K = \frac{n\pi}{a}(1 + \Delta); \quad K' = -\frac{n\pi}{a}(1 - \Delta), \quad \Delta \geq 0 \quad (2.20)$$

Ahora, recordando que la ecuación de Schrödinger a resolver es

$$\left\{ \frac{d^2}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [\epsilon - V(x)] \right\} \Psi_K^{(0)} = 0 \quad (2.21)$$

con

$$V(x) = \sum_n V_n e^{\frac{i2\pi n x}{a}}, \quad (2.22)$$

Las ecuaciones seculares son:

$$\begin{aligned} (\varepsilon - \varepsilon_K^{(0)})A - V_n B &= 0 \\ -V_n^* A + (\varepsilon - \varepsilon_K^{(0)})B &= 0 \end{aligned} \quad (2.23)$$

al resolver este sistema de ecuaciones se obtiene que

$$\varepsilon = T_n(1 + \Delta^2) \pm \left\{ |V_n|^2 + 4\Delta^2 \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a} \right) \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (2.24)$$

$$T_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 \quad (2.25)$$

1) en el caso en el que $\Delta = 0$

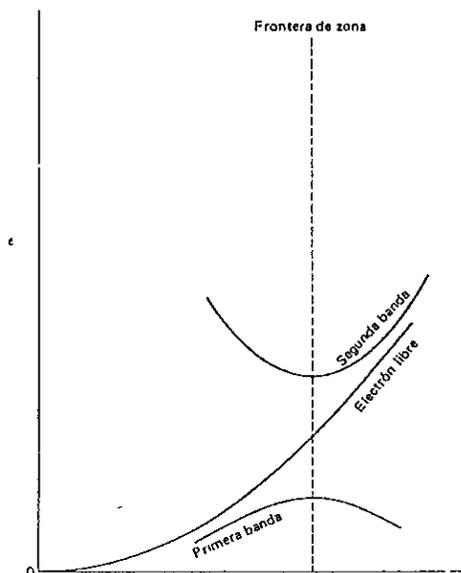
$$\varepsilon = T_n \pm |V_n| \quad (2.26)$$

2) cuando $\Delta \neq 0$, $T_n \Delta \ll |V_n| \ll T_n$

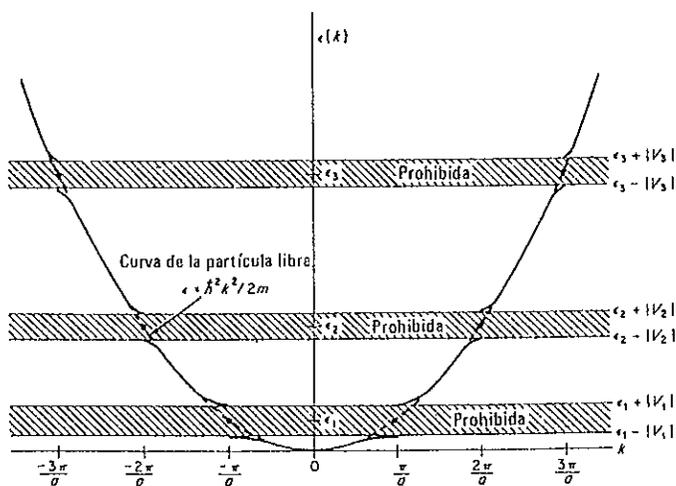
$$\begin{aligned} \varepsilon_+ &\cong T_n + |V_n| + T_n \left(1 + \frac{2T_n}{|V_n|} \right) \Delta^2 \\ \varepsilon_- &\cong T_n - |V_n| - T_n \left(\frac{2T_n}{|V_n|} - 1 \right) \Delta^2 \end{aligned} \quad (2.27)$$

Recapitulando acerca de los resultados obtenidos hasta ahora, nótese que para valores de K lejanos de $n\pi/a$, la curva de dispersión es muy parecida a una parábola, sin embargo, para valores de $K = n\pi/a$, la energía toma dos valores $\varepsilon_K = T_n \pm |V_n|$, es decir, en estos puntos existe un intervalo $E_g = 2|V_n|$ donde la energía no toma ningún valor, ahora bien, para valores de $K \cong n\pi/a$, pero $K \neq n\pi/a$, la curva de dispersión tiene una pequeña corrección a segundo orden, proporcional a $\pm \Delta^2$, de tal modo que alrededor de $K = n\pi/a$, cada solución describe una banda de energía diferente. Ambas soluciones, $T_n - |V_n|$ y $T_n + |V_n|$, se representan en la fig. 2.1(a). En general, la curva de dispersión tiene la forma que muestra la fig. 2.1(b). La discontinuidad en la curva de dispersión significa que en ese intervalo no existen niveles de energía disponibles, razón por la cual E_g recibe el nombre de banda o brecha de energías prohibidas (brecha energética). Haciendo referencia a esto, se puede ver en la fig. 2.1(b), que existen regiones alternas de valores propios permisibles y regiones prohibidas. Las regiones alternas de valores propios permisibles se denominan bandas de energía. El agrupamiento de los valores de energía permisibles en bandas, es una de las

características típicas más importantes del comportamiento de los electrones en redes periódicas.



(a)



(b)

Fig. 2.1(a) Soluciones del sistema de ecuaciones (2.23). (b) Representación esquemática de la curva de dispersión para la aproximación del electrón casi libre.

Para entender mejor el concepto de brecha prohibida, considere cuándo ocurre la interferencia constructiva entre dos ondas que han sido reflejadas. La reflexión de una onda ocurre de acuerdo con la condición de Bragg $n\lambda = 2d \sin\theta$. Para el caso de una red lineal con parámetro de red a , la diferencia de camino recorrido es $2a$, entonces, la condición de Bragg será $n\lambda = 2a$, pero $\lambda = 2\pi/K$, entonces $K = n\pi/a$, por lo tanto la interferencia constructiva ocurre en $K = n\pi/a$ para ondas que viajan tanto hacia la izquierda como hacia la derecha de manera que en estos puntos la función de onda es estacionaria. Al satisfacer la condición de Bragg, una onda que se propaga en una dirección es reflejada en la dirección opuesta. Cada reflexión de Bragg invierte la dirección de propagación, de manera que cuando una onda, con vector de onda $K = n\pi/a$ es reflejada, inmediatamente tendrá un vector de onda $K = -n\pi/a$, es decir, en lugar de que el electrón continúe su movimiento adquiriendo así un vector de onda mayor a $n\pi/a$, dicho electrón “reaparece” en $K = -n\pi/a$, y empieza otra vez a aumentar su vector de onda siguiendo la trayectoria de la banda hasta llegar a $K = n\pi/a$, donde nuevamente vuelve a ser reflejado y vuelve a adquirir un vector de onda $K = -n\pi/a$. Este movimiento cíclico del electrón se repite continuamente de forma que, una vez que el electrón cae dentro de una banda, está destinado a moverse dentro de ella.

II.4 CANTIDAD DE MOVIMIENTO DEL CRISTAL Y MASA EFECTIVA

Macroscópicamente se observa que cuando se aplica un campo eléctrico (una fuerza externa \mathbf{F}_{ext}) a un metal, en él aparece una corriente. Por otra parte, se sabe que un electrón puede ser descrito como un paquete de ondas cuyo vector está centrado en K , si se hace esto, la velocidad de grupo asociada con el “paquete de ondas” del electrón es

$$\mathbf{v}_g = \frac{1}{\hbar} \nabla_K \varepsilon, \quad (2.28)$$

entonces,

$$\frac{d}{dt} \mathbf{v}_g = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \nabla_K \varepsilon = \frac{1}{\hbar} \nabla_K \left(\frac{d}{dt} \varepsilon \right) \quad (2.29)$$

Por otra parte, sabemos que

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \mathbf{F}_{\text{ext}} \cdot \mathbf{v}_g = \frac{1}{\hbar} \mathbf{F}_{\text{ext}} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon \quad (2.30)$$

entonces,

$$\frac{d}{dt} \mathbf{v}_g = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \left(\frac{1}{\hbar} \mathbf{F}_{\text{ext}} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon \right) = \left(\frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\mathbf{k}}^2 \varepsilon \right) \mathbf{F}_{\text{ext}} \quad (2.31)$$

ahora bien, nótese que si se define

$$\mathbf{m}^* \equiv \left(\frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\mathbf{k}}^2 \varepsilon \right)^{-1} \quad (2.32)$$

la expresión anterior es fundamentalmente la ley de Newton

$$\mathbf{F}_{\text{ext}} = \frac{d}{dt} (\mathbf{m}^* \mathbf{v}_g). \quad (2.33)$$

\mathbf{m}^* definida anteriormente se denomina masa efectiva del electrón, sin embargo, como $\mathbf{F}_{\text{int}} \neq \mathbf{F}_{\text{ext}}$ porque además de la fuerza externa el electrón siente el potencial debido a los átomos y al resto de los electrones, \mathbf{m}^* , en general, es diferente de la masa gravitacional m_0 del electrón; la igualdad sólo se da cuando el electrón es libre. En realidad, dado que $\nabla_{\mathbf{k}}^2 \varepsilon$ es un tensor, \mathbf{m}^* resulta ser un tensor y, en general, es anisotrópica, nótese, además, que \mathbf{m}^* está relacionada con la curvatura de la curva de dispersión, lo cual significa que puede ser positiva, negativa o cero; físicamente lo que nos está diciendo \mathbf{m}^* es que un electrón que se acelera dentro de un medio material bajo la influencia de una fuerza externa, se mueve como si fuera un electrón libre, pero con masa igual a \mathbf{m}^* , entonces, lo que está pasando es que dentro de la masa efectiva se está considerando que el electrón se mueve dentro de un potencial y que además sufre choques, dispersiones, etc., es decir, la masa efectiva absorbe todos estos efectos y por lo tanto se puede considerar que el electrón es libre, siempre y cuando se suponga que su masa es \mathbf{m}^* .

En este contexto, y tomando en cuenta lo que se dijo en la sección anterior, se concluye que un electrón, una vez que se encuentra dentro de una banda de energía permisible, continúa moviéndose dentro de ella y se comporta como una partícula libre de masa \mathbf{m}^* . Ahora, puesto que un electrón dentro de un material se comporta como si fuera un electrón libre de masa \mathbf{m}^* , entonces debe tener un momento $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{K}$, el cual recibe el nombre de momento cristalino, cumpliéndose que

$$F_{\text{ext}} = m \frac{d}{dt} v = \frac{d(\hbar K)}{dt} \neq F_{\text{tot}}, \quad F_{\text{tot}} = \frac{d}{dt} p = m_0 \frac{d}{dt} v \quad (2.34)$$

m_0 la masa del electrón libre.

II.5 REPRESENTACIÓN DE ZONA REDUCIDA

En la figura 2.1(b) se ilustra la asignación de valores de ϵ en función de K dentro de cada una de las zonas de Brillouin³. A este tipo de ilustración se le llama *representación de zona extendida* de la curva de dispersión. La ventaja de este tipo de representación es que resulta muy evidente la relación con la curva de dispersión de la partícula libre. Sin embargo, dadas las propiedades de simetría del espacio K , se podría trasladar cualquiera de los segmentos de la curva que aparece en la fig. 2.1(b), a la derecha o a la izquierda, en forma paralela al eje K y a una distancia $2n\pi/a$, formando así, la *representación de zona reducida* de la curva de dispersión. La representación de zona reducida de la fig. 2.1(b) se muestra en la fig. 2.2(a); en la figura 2.2(b) se muestra lo que se denomina la *representación de zona periódica*. Las tres representaciones mencionadas aquí representan exactamente el mismo comportamiento físico, así que se puede usar cualquiera de ellas que resulte más conveniente, sin embargo, el esquema de zona reducida es la que se usa más comúnmente.

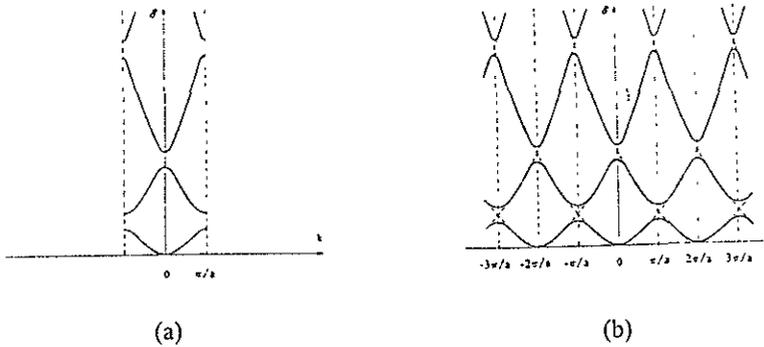


Fig. 2.2 (a) Representación de zona reducida de la curva de dispersión. (b) Representación de zona periódica

³ En la sección II 11 se definirán más formalmente las zonas de Brillouin.

II.6 BANDA DE VALENCIA Y DE CONDUCCIÓN. BRECHA ENERGÉTICA

En la sección (II.2) se encontró que para una red lineal sólo se tienen N estados propios permisibles dentro de cada banda de energía permisible. Ahora bien, dentro de cada banda de energía permisible existen dos estados permisibles $K(\epsilon)$ y $-K(\epsilon)$ (recuérdese que

$\epsilon = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*} \right) K^2$). Desde el punto de vista físico, el primero representa un estado en el que

un electrón se mueve hacia la derecha, en tanto que el segundo representa un estado en el que un electrón se desplaza hacia la izquierda, por otra parte, se debe tomar en cuenta que el espín del electrón, cuyo efecto es duplicar el factor de degeneración asociado con todos los niveles de energía del sistema, entonces, tomando en cuenta esta consideración, se tienen exactamente $2N$ estados cuánticos en cada banda permisible (recuérdese que N es el número de átomos que componen la red lineal). A temperatura de cero absoluto, los electrones del sistema ocuparán estos estados de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli a partir del estado más bajo y en forma ascendente hasta una energía máxima denominada energía de Fermi, de tal manera que sólo aquellos electrones que se encuentren cerca del nivel de Fermi tendrán estados de energía disponibles a los cuales puedan ser excitados al aplicarles un campo eléctrico y por lo tanto, sólo estos electrones cercanos al nivel de Fermi pueden contribuir al flujo de corriente, ya que todos los estados vacíos permisibles, posibles de ser ocupados, se encuentran por encima de este nivel. Por lo tanto, la mayoría de las propiedades electrónicas de los sólidos están determinadas por los electrones que se encuentran cerca del nivel de Fermi, los cuales a su vez se encuentran dentro de la última banda de energía permisible que puede estar total o parcialmente llena, en otras palabras, las bandas que serán de importancia en el estudio de sólidos, ya que son las que determinan las propiedades de dichos materiales son, a temperatura $T=0K$, la última banda totalmente ocupada que se define como *banda de valencia* y la primera banda vacía o parcialmente ocupada, que recibe el nombre de *banda de conducción*. La *banda de energía prohibida* es, definida más formalmente, la diferencia, en energía, entre el punto más bajo de la banda de conducción y el más alto de la banda de valencia. El punto más bajo en la banda de conducción se llama *borde de la banda de conducción*; el más alto de la de valencia se denomina *borde de la banda de valencia*. Un solo electrón en la banda de conducción, siempre tenderá a ocupar el estado de más baja energía, es decir, los electrones en la banda de conducción generalmente se encuentran en el borde de dicha banda. Cuando el borde de la banda de valencia está en un valor K , y el borde de la banda de conducción se encuentra en este mismo valor K , se dice que dicho material es de brecha energética directa (ver fig. 2.3(a) y 2.4(a)); en el caso en que el borde de la banda de valencia ocurre en un valor de K diferente al valor K' en el que se encuentra el borde de la banda de conducción, se dice que el material es de brecha energética indirecta (ver fig. 2.3(b) y 2.4(b)). Los valores más precisos de la brecha prohibida se obtienen por absorción óptica, pero también puede deducirse de la dependencia de la conductividad con la temperatura.

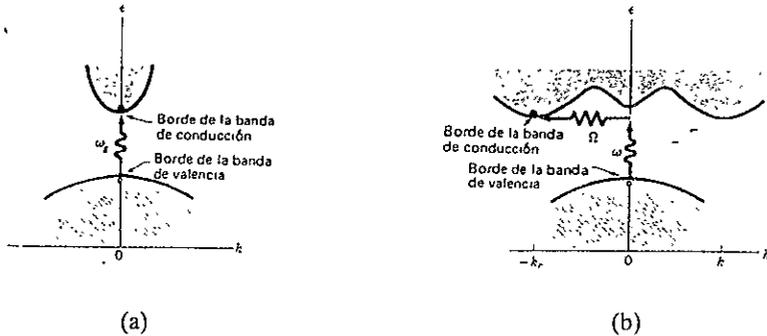


Fig. 2.3 (a) Transición directa. (b) Transición indirecta.

II.6.1 ABSORCIÓN ÓPTICA

Considere luz visible incidiendo sobre un material tal que la energía del haz de luz incidente es mayor que la separación que existe entre el borde de la banda de valencia y el borde de la banda de conducción, en tal caso, algunos electrones pueden absorber suficiente energía (un fotón) para pasar a la banda de conducción a través de la brecha energética, sin embargo, para que se conserve el momento cristalino, el valor de K de los electrones en la banda de conducción debe ser esencialmente el mismo que en la banda de valencia. Una transición de este tipo recibe el nombre de *transición vertical* (ver fig. 2.3(a) y 2.4(a)) y generalmente se observa en materiales con brecha directa, en los cuales los electrones que se encuentran en el borde de la banda de valencia tienen mayor probabilidad de ser excitados hacia el borde de la banda de conducción. En las figuras 2.3(a) y 2.4(a) el umbral de la absorción óptica continua a la frecuencia ω_g determina la brecha de energía directa

$$E_g = \hbar\omega_g.$$

En procesos de absorción indirecta, es decir, en materiales con brecha indirecta, no hay conservación de momento cristalino porque el borde de la banda de valencia y el borde de la banda de conducción se encuentran separados por un gran vector de onda K_c y por tal razón, el proceso de transición de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción se realiza en dos pasos como se muestra en la figura 2.3(b). Un fotón excita a un electrón verticalmente a un estado virtual, en este punto, para que el proceso pueda ser completado, un fonón con vector de onda K y frecuencia Ω , debe estar propagándose en la

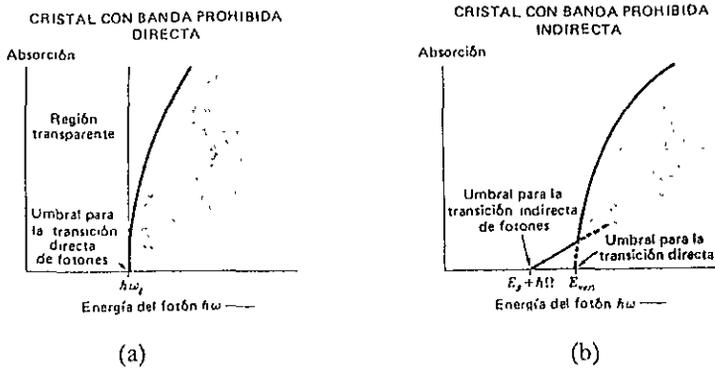


Fig. 2.4(a) Umbral de transición directa de fotones. (b) Umbral de transición indirecta de fotones.

red de modo que el electrón que se encuentra en el estado virtual pueda absorberlo y así obtener el vector de onda necesario para llegar al borde de la banda de conducción. Obviamente, para que el proceso de transición tenga lugar, el fotón y el fonón deben ser absorbidos prácticamente de manera simultánea. Si un electrón absorbe un fotón, pero no existe ningún fonón que pueda absorber una vez que se encuentra en el estado virtual, inmediatamente volverá a la banda de valencia y no tendrá oportunidad de pasar a la banda de conducción sino hasta que vuelva a absorber otro fotón que lo llevará nuevamente a un estado virtual en el cual deberá absorber un fonón para poder pasar finalmente al borde de la banda de conducción. Como se puede ver, el proceso de transición de un electrón de la banda de valencia a la de conducción en un material con brecha indirecta, involucra un producto de probabilidades, lo cual reduce la posibilidad de que se pueda excitar un electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción.

II.7 DENSIDAD DE ESTADOS

Los electrones, como se sabe, son partículas indistinguibles, con espín semientero y obedecen el principio de exclusión de Pauli y la estadística de Fermi-Dirac. En realidad, la

función de distribución de Fermi-Dirac describe la conducta estadística de los *electrones libres*, pero como ya se vio en secciones anteriores, los electrones en los sólidos se comportan como electrones libres de masa m^* dentro de una banda de energía, así que la función de distribución de Fermi-Dirac describe adecuadamente el comportamiento estadístico de los electrones dentro de un sólido

La función de distribución de Fermi-Dirac da la probabilidad $f(\epsilon)$ de que un orbital de una partícula de energía ϵ esté ocupado cuando el sistema, del que el orbital es una parte, se encuentre en equilibrio térmico a la temperatura T . La probabilidad de que el orbital de energía ϵ esté ocupado se puede escribir como

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \epsilon_f}{k_B T}} + 1} \quad (2.35)$$

donde ϵ_f recibe el nombre de energía de Fermi y es, en general, una función de la temperatura. La función de distribución de Fermi-Dirac se muestra en la figura 2.5 para varios valores de la temperatura. En el cero absoluto, como se puede ver en la figura, la función de distribución de Fermi se convierte en una función escalón

$$f(\epsilon) = \begin{cases} 1 & (\epsilon < \epsilon_f) \\ 0 & (\epsilon > \epsilon_f) \end{cases} \quad (2.36)$$

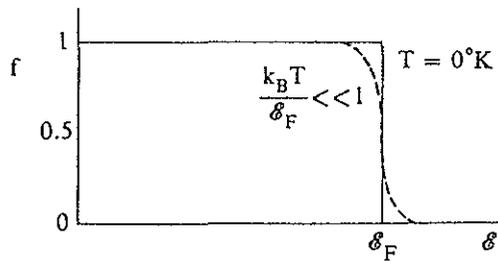


Fig. 2.5 Distribución de Fermi-Dirac.

Conforme aumenta la temperatura, los bordes del escalón se redondean y la función de distribución varía rápidamente desde casi la unidad hasta casi cero sobre un intervalo de energía de algunos múltiplos de $k_B T$ alrededor del valor $\epsilon = \epsilon_f$, el cual está cambiando a

su vez. Es evidente que el valor de $f(\epsilon)$ a $\epsilon = \epsilon_f$ es sólo un medio, lo cual significa que un estado cuántico al nivel de Fermi tiene la probabilidad de ocupación de un medio a $T \neq 0$.

Como se vio anteriormente, los estados cuánticos posibles de ser ocupados forman prácticamente un continuo, por lo que sería útil saber cual es el número de estados que se encuentra en un cierto intervalo de energía, así, se define la densidad de estados $g(\epsilon)$ de como el número de estados cuánticos del sistema, cuyas energías se encuentran en un cierto intervalo de energía *de alrededor de* ϵ .

$$g(\epsilon) = \frac{1}{4\pi} \int \frac{dS_K}{(d\epsilon/dK)} \quad (2.37)$$

donde dS_K representa un elemento de área sobre una superficie de energía constante dentro de la zona de Brillouin. Para el caso particular de una partícula confinada en el interior de un recipiente rígido, cuyas dimensiones son X_0, Y_0, Z_0 en las direcciones x, y, z , se encuentra que los valores permisibles de K son

$$K_x = \frac{2\pi n_1}{X_0}, \quad K_y = \frac{2\pi n_2}{Y_0}, \quad K_z = \frac{2\pi n_3}{Z_0}, \quad n_1, n_2, n_3, \text{ enteros} \quad (2.38)$$

así que las componentes de la cantidad de movimiento ($p = \hbar K$) de la partícula serán

$$p_x = \frac{n_1 \hbar}{X_0}, \quad p_y = \frac{n_2 \hbar}{Y_0}, \quad p_z = \frac{n_3 \hbar}{Z_0} \quad (2.39)$$

es decir, la cantidad de movimiento de la partícula está cuantizada, de tal forma que en el espacio de momentos todos los estados (p_x, p_y, p_z) permisibles formarían una red ortogonal simple y cada estado ocuparía un volumen

$$v_p = \frac{1}{2} p_x p_y p_z = \frac{1}{2} \frac{h^3}{V} \quad (2.40)$$

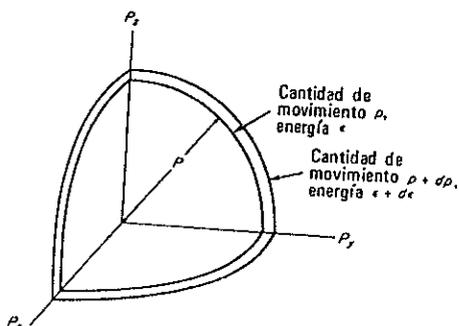
donde $\frac{1}{2}$ apareció porque se debe tomar en cuenta que cada estado puede ser ocupado por dos partículas con espines opuestos. V es el volumen del recipiente. Pero sabemos que

$$p^2 = 2m\epsilon \quad (2.41)$$

es decir,

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = 2m\varepsilon \quad (2.42)$$

lo cual constituye una esfera de radio $p = \sqrt{2m\varepsilon}$, cuya superficie representa todos los puntos \mathbf{p} de energía constante ε . Entonces, el volumen del espacio de momentos contenido entre una esfera de energía ε y $\varepsilon+d\varepsilon$ (ver fig. 2.6) es



$$dV_p = 4\pi p^2 dp, \quad (2.43)$$

pero de (2.41)

$$p dp = m d\varepsilon, \quad (2.44)$$

fig. 2.6 Superficies esféricas correspondientes a energías constantes ε y $\varepsilon+d\varepsilon$ graficadas en el espacio de cantidad de movimiento (p_x, p_y, p_z) de una partícula.

entonces

$$dV_p = 4\pi p m d\varepsilon = 4\pi \sqrt{2m\varepsilon} m d\varepsilon \quad (2.45)$$

de aquí que la densidad de estados $g(\varepsilon)d\varepsilon$ dentro de la capa esférica de espesor $d\varepsilon$ alrededor de ε será

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{dV_p}{V_p} = \frac{4\pi \sqrt{2m\varepsilon} m d\varepsilon}{h^3/2V} = \frac{8\sqrt{2}\pi V m^{3/2}}{h^3} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \quad (2.46)$$

como se puede ver, la densidad de estados depende únicamente de $\varepsilon(K)$, puesto que m , h y V son constantes, así, el conocimiento de $\varepsilon(K)$ implica automáticamente el conocimiento de $g(\varepsilon)d\varepsilon$.

Ahora bien, puesto que $g(\varepsilon)d\varepsilon$ nos dice el número de estados disponibles en un cierto intervalo de energía y dado que $f(\varepsilon)$ nos da la probabilidad de que un orbital de energía ε

esté ocupado, el producto de estas dos funciones nos da el número de partículas $N(\epsilon)d\epsilon$ que se encuentran en un cierto intervalo de energía $d\epsilon$, es decir,

$$N(\epsilon)d\epsilon = f(\epsilon)g(\epsilon)d\epsilon \quad (2.47)$$

de esta manera el número total de partículas en el sistema será

$$N = \int f(\epsilon)g(\epsilon)d\epsilon = \text{const.} \quad (2.48)$$

Este resultado es de gran importancia ya que, como se sabe, el valor promedio de cualquier observable A se puede expresar como una función de la energía total

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\epsilon)N(\epsilon)d\epsilon}{\int N(\epsilon)d\epsilon} = \frac{1}{N} \int A(\epsilon)f(\epsilon)g(\epsilon)d\epsilon \quad (2.49)$$

es decir, si se conoce la función de distribución de Fermi y la densidad de estados o la curva de dispersión $\epsilon(K)$, es posible conocer cualquier cantidad física requerida del sistema en observación.

II.8 CLASIFICACIÓN DE SÓLIDOS

Recordando, de la sección II.6, que el nivel de Fermi es el máximo estado de energía ocupado a temperatura del cero absoluto, y recordando, además, que todos los estados vacíos permisibles posibles de ser ocupados se encuentran por encima de este nivel, los materiales sólidos se clasifican como aislantes, semiconductores y conductores; se dice que un sólido es un aislante o un semiconductor si el nivel de Fermi, a temperatura $T=0K$, se encuentra dentro de la brecha energética; si el nivel de Fermi se encuentra dentro de la última banda ocupada, la cual resulta entonces parcialmente llena, decimos que el material es un metal o conductor. Entonces, si se aplica un campo eléctrico a algún sólido, es más probable observar un flujo neto de corriente en aquellos sólidos cuya última banda ocupada esté parcialmente llena, ya que dentro de estas bandas de energías permisibles, por estar parcialmente llenas, existen estados de energía disponibles, posibles de ser ocupados, de tal manera que los electrones cercanos al nivel de Fermi pueden ser fácilmente excitados al

aplicar un campo eléctrico no muy fuerte, y ocupar dichos estados desocupados; en una banda llena, en cambio, esto no puede ocurrir debido a que todos los estados ya están ocupados y el principio de exclusión de Pauli prohíbe la existencia de dos partículas con el mismo conjunto de números cuánticos, en todo caso, dependiendo de la amplitud de la brecha energética, se necesitará un fuerte campo eléctrico o magnético para que los electrones que se encuentran en el borde de la banda de valencia absorban la energía suficiente para pasar a la banda de conducción a través de la brecha energética y así poder contribuir al flujo de corriente. Por otra parte, en una banda totalmente vacía, es evidente que la ausencia de electrones evita que contribuya al flujo de corriente.

II.8.1 CONDUCTORES

Estos materiales, como su nombre lo dice, tienen buena conductividad tanto eléctrica como térmica, ya que al quedar su última banda energética parcialmente llena, un gran número de electrones se comportan como electrones libres y es muy fácil excitarlos a niveles de energía superiores desocupados dentro de esta misma banda, sirviendo así como portadores. Una representación esquemática y simplista de la estructura de bandas de estos materiales, que no corresponde a la estructura real pero que es muy ilustrativa, se muestra en la fig. 2.7(c). Existen algunos materiales conductores en los que la banda de valencia se traslapa con la de conducción, de modo que lo que fue la última banda completamente llena tiene ahora estados vacíos y lo que era la primera banda vacía está ahora parcialmente ocupada, así, los electrones pueden emigrar de la banda de valencia a la banda de conducción. La estructura de banda para estos materiales que, se debe recalcar, no corresponde a la estructura real, se muestra en la fig. 2.7(d). Los valores de conductividad eléctrica de los materiales conductores [28], para una temperatura de 293K, varía desde 10^3 a $10^5 \Omega^{-1}m^{-1}$; la conductividad térmica [31], para una temperatura de 300K, va de 0.063 a $4.3 Wcm^{-1}K^{-1}$.

II.8.2 AISLANTES

En estos materiales la energía de Fermi se encuentra en la brecha energética, lo cual significa que los electrones llenan totalmente un número entero de bandas de energía permitidas. Por encima de estas bandas completamente ocupadas, se tiene una serie de bandas completamente vacías. La característica más importante de estos materiales es que

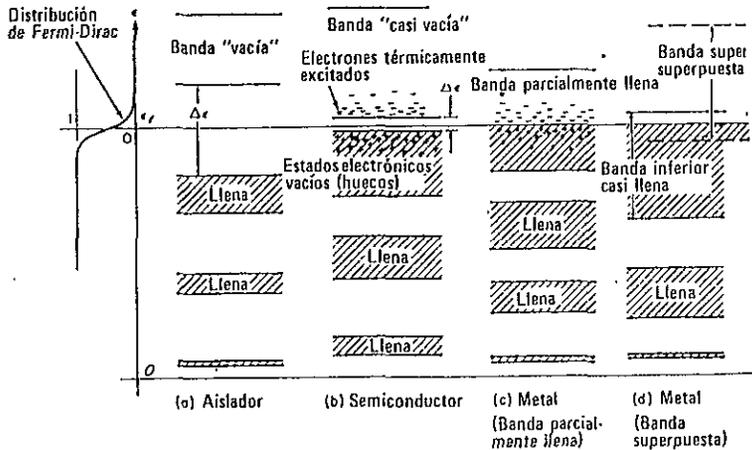


Fig. 2.7 Diagrama esquemático de bandas de energía de (a) un aislante, (b) un semiconductor, (c) un conductor metálico con banda semillena y (d) un conductor metálico con bandas traslapadas.

la brecha energética E_g que separa a la banda de valencia de la de conducción es tan grande que es prácticamente imposible excitar a un número significativo de electrones del borde de la banda de valencia al borde de la banda de conducción, esto trae como consecuencia que estos materiales sean malos conductores eléctricos y térmicos. La estructura de bandas de estos materiales se muestra en la figura 2.7(a).

II.8.3 SEMICONDUCTORES

La energía de Fermi en estos materiales, al igual que en los aislantes, se encuentra dentro de la brecha energética E_g que existe entre la banda de valencia y de conducción, pero a diferencia de estos últimos, dicha brecha energética es lo suficientemente pequeña para que exista una probabilidad aceptable de que los electrones sean térmicamente excitados y adquieran la suficiente energía para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción a través de la brecha energética, esto significa que la conductividad de un semiconductor depende fuertemente del ancho de la brecha energética y de la temperatura, aumentando conforme disminuye la brecha energética y aumentando conforme se incrementa la temperatura. A temperatura de 293K la conductividad eléctrica [28] de estos materiales

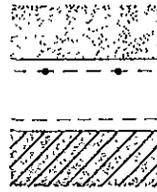
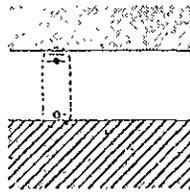
varía en un intervalo de 10^{-6} a $10^{-2}\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$; la conductividad térmica [31], a 300K, varía de 0.0003 a $23 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$. En la fig. 2.7(b) se muestra la estructura de bandas de este tipo de materiales.

Como se dijo anteriormente, en un semiconductor cristalino la banda de valencia, completamente llena, y la banda de conducción, completamente vacía, se encuentran separadas por una brecha energética E_g pequeña, pero suficientemente grande como para que el material, a temperaturas cercanas al cero absoluto, se comporte como un aislante, ya que la probabilidad de que un electrón pase de la banda de valencia a la banda de conducción a través de la brecha energética, tiende a cero conforme la temperatura tiende al cero absoluto. Al ir elevando la temperatura, algunos electrones de la banda de valencia acumularán suficiente energía térmica como para ser excitados a través de la brecha energética y pasar a la banda de conducción, dejando así, estados electrónicos vacíos en la banda de valencia. Estos estados vacíos en la banda de valencia se conocen como huecos y al igual que los electrones, contribuyen al mecanismo de conducción. La conducción en una banda casi vacía se efectúa a través de los electrones, mientras que en una banda casi llena la conducción se hace a través de huecos.

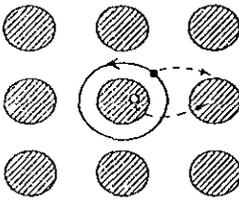
II.9 PROPIEDADES Y COMPORTAMIENTO DE LOS HUECOS DENTRO DE UN SÓLIDO

La existencia de huecos es uno de los resultados más interesantes de la teoría de bandas de los sólidos. En la actualidad existen dos maneras de abordar el comportamiento de los huecos dentro de un sólido: considerándolos como estados electrónicos vacíos con cierta masa efectiva m^* y carga positiva, i.e., como una partícula independiente de masa m^* y carga contraria a la del electrón, cuyos niveles de energía y comportamiento dentro del sólido van de acuerdo con estas características, o bien, considerándolos como una *excitación elemental* del estado base del sistema. En años recientes se ha desarrollado un nuevo concepto para referirse a las excitaciones del estado base de un sistema: excitaciones elementales; dentro de este nuevo concepto, en un material intrínseco, un electrón excitado desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, interacciona con el estado electrónico vacío dejado en la banda de valencia (hueco), formando así, una cuasipartícula que recibe el nombre de excitón. La resolución del sistema electrón-hueco conduce a que existe una serie de niveles de energía para el electrón ligeramente abajo del borde de la banda de conducción, asociados con una serie de niveles de energías para el hueco justo arriba del borde de la banda de valencia (ver fig 2.8(a)) y como consecuencia natural, se obtiene que la energía requerida para formar un par electrón-hueco es menor que la energía E_g de la banda prohibida [32]. Un excitón puede desplazarse a través del cristal, transportando la energía de excitación pero no carga, y ceder su energía de formación al

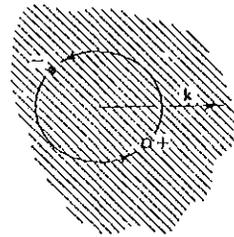
recombinarse. En la actualidad existen dos aproximaciones límite diferentes: una debida a Frenkel, que considera que el electrón y el hueco están estrechamente ligados (ver fig. 2.8(b)) y la otra, debida a Mott y Wannier, que consideran que la ligadura es débil y que la distancia que separa al electrón y al hueco es grande (ver fig. 2.8(c)).



(a)



(b)



(c)

Fig. 2.8(a) Niveles de energía de un excitón. (b) Excitón de Frenkel. (c) Excitón de Mott y Wannier.

Un hueco se puede considerar como una partícula independiente de masa m^* y carga positiva cuando la energía del fotón absorbido por el cristal es superior a la de la banda prohibida E_g . El electrón y el hueco así creados son libres y pueden moverse independientemente a través del cristal, de tal forma que ambos contribuyen al mecanismo de conducción. El caso más sencillo es el de un sólo orbital vacante cerca de la banda de valencia. Analicemos el movimiento de huecos a partir de esta suposición. Supongamos que inicialmente la banda está llena excepto para un sólo orbital F en el borde de la banda como se muestra en la figura 2.9(a). Si ahora se aplica un campo eléctrico en la dirección positiva de X , los electrones cambiarán al mismo tiempo su vector de onda y se moverán conjuntamente hacia la derecha de manera que el orbital vacante inicialmente en F se

desplazara hasta E y después hasta D como muestran las figuras 2.9(b) y 2.9(c). Entonces, un hueco se mueve con la misma velocidad que tendría un electrón si ocupara este estado electrónico vacío, pero en sentido contrario. Así, la masa m^* y la carga del hueco en la banda de valencia es tal que, al aplicar un campo eléctrico, el hueco se acelerará en la dirección contraria que un electrón que se encuentra en la banda de conducción [28].

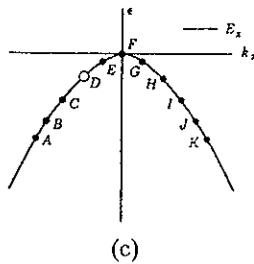
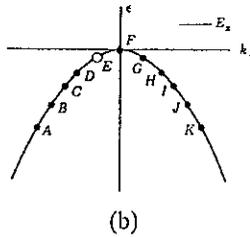
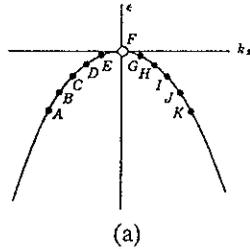


Fig. 2.9 Comportamiento de un hueco en el borde de la banda de valencia. (a) En $t=0$ todos los estados están llenos excepto F. (b) Se aplica un campo eléctrico en la dirección $+x$ de manera que el hueco se mueve hasta el estado E. (c) Todos los electrones continúan moviéndose hacia la derecha de forma que ahora el hueco ocupa el orbital D.

II.10 SEMICONDUCTORES INTRÍNSECOS Y EXTRÍNSECOS

Se llama semiconductor intrínseco a aquél en el que los huecos se forman única y exclusivamente debido a excitaciones térmicas de los electrones a través de la brecha energética, de tal manera que la concentración de portadores positivos y negativos son iguales, ya que la excitación térmica de un electrón creará únicamente un hueco. La conductividad eléctrica que surge en estos semiconductores recibe el nombre de conductividad intrínseca y está dada por

$$\sigma_o = e(n_o\mu_n + p_o\mu_p) = en_i(\mu_n + \mu_p) \quad (2.50)$$

donde n_o es la densidad de electrones y p_o la densidad de huecos que contribuyen a la conducción, pero en un semiconductor intrínseco $n_o = p_o = n_i$. La población de huecos y electrones en un semiconductor intrínseco se describe estadísticamente de acuerdo con la función de distribución de Fermi-Dirac y la función de densidad de estados tanto para la banda de valencia como para la de conducción.

Al introducir impurezas sustitucionales en semiconductores intrínsecos se obtiene un semiconductor extrínseco. Estas impurezas ocuparán sitios de la red que normalmente estarían ocupados por los átomos propios del semiconductor. Así, la conductividad en estos materiales se debe principalmente a los átomos de impureza introducidos en el cristal puro. A la componente de la conductividad eléctrica que surge de los estados de impureza se le denomina conductividad extrínseca y en general el aumento de la misma en el semiconductor es directamente proporcional a la concentración de impurezas y a la temperatura. Cuando se introducen impurezas dentro de un material intrínseco, aparecen estados energéticos permitidos dentro de la brecha energética muy cercanos a las bandas, tanto de conducción como de valencia, dependiendo del tipo de impureza que se introduzca, sin embargo, como este tipo de materiales no son de interés para el desarrollo de este trabajo, no se hará más referencia a ellos.

II.11 ZONAS DE BRILLOUIN

En la sección (II.3) se estableció que las zonas de energía prohibida aparecen en $K = \pm\pi/a$ (ver fig. 2.1a), y que para valores diferentes de $K = \pm\pi/a$ se tienen intervalos

de energías permitidas. En este contexto, el intervalo $[-\pi/a, \pi/a]$ recibe el nombre de *primera zona de Brillouin*; los intervalos $[\mp \pi/a, \mp \pi/a]$ reciben el nombre de *segunda zona de Brillouin*, mientras que los intervalos $[\mp 2\pi/a, \mp 3\pi/a]$ reciben el nombre de *tercera de Brillouin* y así sucesivamente. En tres dimensiones, la primera, segunda, tercera, ..., n-ésima zonas de Brillouin adquieren formas muy complicadas, y para obtenerlas se debe tomar en cuenta que las reflexiones de Bragg ocurren justo en las fronteras de las zonas de Brillouin, i.e., en las fronteras de zonas de Brillouin debe cumplirse la condición

$$2\mathbf{K} \cdot \mathbf{G} + \mathbf{G}^2 = 0 \quad (2.51)$$

donde \mathbf{K} es el vector de propagación, y \mathbf{G} es un vector que va desde el origen hasta cualquier punto de la red recíproca. El conjunto de \mathbf{K} 's que cumplen la condición (2.51) formaran superficies que pueden interceptarse entre sí, constituyendo así las fronteras de la primera, segunda, tercera, ..., n-ésima zonas de Brillouin. La primera zona de Brillouin contiene todos los estados correspondientes a la banda de energía más baja del cristal, la segunda zona de Brillouin contiene todos los estados correspondientes a la segunda banda de energía, la tercera contiene todos los estados correspondientes a la tercera banda y así sucesivamente. La propiedad más importante de las zonas de Brillouin es que todas y cada una de ellas tienen exactamente el mismo volumen y por lo tanto contienen igual número de estados.

Un método alternativo para obtener las zonas de Brillouin, es semejante al método geométrico utilizado para construir la celda primitiva de Wigner-Seitz, de hecho, la primera zona de Brillouin en cualquier dimensión se construye igual que la celda primitiva de Wigner-Seitz.

La celda primitiva de Wigner-Seitz se construye siguiendo los siguientes dos pasos: a) unir un punto de la red con todos los puntos más cercanos a él; b) dibujar líneas o planos perpendiculares a dichas uniones y que pasen por el punto medio de las mismas. La región encerrada entre estas líneas o planos perpendiculares recibe el nombre de celda primitiva de Wigner-Seitz. Esta celda contiene un sólo punto de la red, un volumen mínimo que contiene todos los estados cuánticos \mathbf{K} permitidos y se puede construir en cualquier espacio, sin embargo, cuando esta construcción se hace en el espacio recíproco, la celda primitiva de Wigner-Seitz recibe el nombre de primera zona de Brillouin. La primera zona de Brillouin está centrada en $\mathbf{K} = 0$, tiene la simetría completa del espacio recíproco (que es la misma que la del espacio real) y contiene todos los estados electrónicos \mathbf{K} permitidos. Trabajando con la celda primitiva siempre se estará seguro de que se tiene el número correcto de estados electrónicos. En la fig. 2.10 se muestra, por simplicidad y para mayor entendimiento, el caso particular de una red oblicua en el espacio bidimensional.

Las zonas de orden superior de las zonas de Brillouin se obtienen igual que la primera zona, de manera que las fronteras de cada una de las zonas son líneas o planos bisectores perpendiculares a un vector de la red recíproca. En la mayoría de los casos resulta difícil

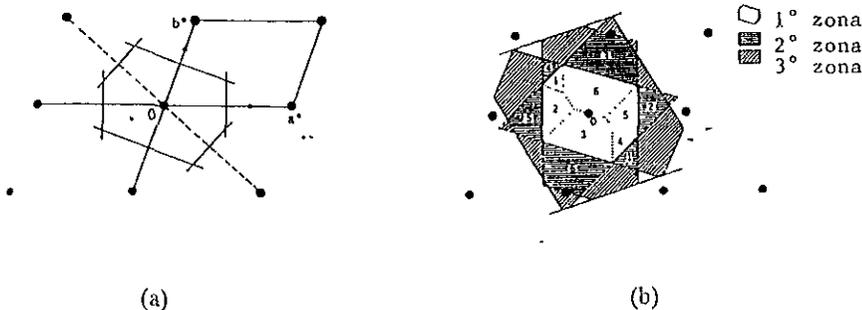


Fig. 2.10 (a) Construcción de la primera zona de Brillouin para una red oblicua en dos dimensiones. En (b) las zonas sombreadas constituyen la segunda y la tercera zona de Brillouin

Las zonas de orden superior de las zonas de Brillouin se obtienen igual que la primera zona, de manera que las fronteras de cada una de las zonas son líneas o planos bisectores perpendiculares a un vector de la red recíproca. En la mayoría de los casos resulta difícil saber que zona se está observando, y el criterio que se sigue para saber de que zona se trata es el siguiente: al desplazarse a lo largo de una línea radial general que NO atraviesa ninguna intersección de las líneas de reflexión de Bragg, principiando desde el origen, se debe pasar por la primera, segunda, tercera, etc., zonas sucesivamente, y cada línea de reflexión de Bragg que se cruce forma la frontera a lo largo de la trayectoria radial entre una zona y la siguiente zona vecina más alta. Obviamente, la primera zona de Brillouin es de gran importancia en teoría de bandas, i.e., recordando que cada una de las zonas tiene igual volumen, igual número de estados, y que todo el espacio recíproco tiene la misma simetría, siempre es posible trasladar la segunda, tercera, cuarta, etc., zonas a la primera zona de Brillouin (esquema de zona reducida), lo cual nos facilita, en cierto grado, el cálculo de la estructura de bandas de energía. En el espacio tridimensional, correspondiendo a las 14 redes de Bravais⁴, se esperaría encontrar 14 zonas de Brillouin, sin embargo, cuando se toma en cuenta la topología, se encuentra que en realidad existen 24⁵, puesto que la topología de estas celdas depende fuertemente de la razón c/a , c y a , los parámetros de la red real.

⁴ Si se desea tener un mayor conocimiento acerca de las redes de Bravais, dirigirse a la referencia [27, 28]

⁵ En la ref. [33] se hace una construcción completa de las 24 zonas de Brillouin, mientras que en el apéndice A de la ref. [34] se muestran todas ellas.

*The question which divides us is whether a theory is
crazy enough to have a chance of being correct*

N. Bohr

CAPÍTULO III

FUNDAMENTOS TEÓRICOS SEGUNDA PARTE

(DFT-LDA — CASTEP)

En el capítulo anterior se estableció la dificultad que representa resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema de muchas partículas, razón por la cual se deben hacer una serie de aproximaciones que disminuyen el grado de dificultad del problema. Las primeras aproximaciones que se hicieron para tal efecto son la aproximación de campo medio y campo autoconsistente. Efectivamente, el grado de dificultad del problema disminuye, pero no se vuelve trivial, así, dentro de las aproximaciones de campo medio y campo autoconsistente, se han creado diversas teorías para tratar el problema de muchos cuerpos, las cuales se diferencian entre sí, por las diferentes aproximaciones que se hacen a la ecuación de Schrödinger. Una de las teorías más recientes para tratar sistemas de muchas partículas es la *Teoría de Funcionales de Densidad (DFT)*, la cual es parte del fundamento teórico en el que se basa el trabajo que aquí se presenta.

III.1 TEORÍA DE FUNCIONALES DE DENSIDAD

Los pioneros de la DFT fueron Thomas-Fermi, en los años 20's, sin embargo, hasta antes de 1964 sólo se le consideraba como un modelo y es justo hasta este año que adquiere el status de teoría.

III.1.1 MODELO DE THOMAS-FERMI

El modelo de Thomas-Fermi (T-F) se basa en dos suposiciones básicas:

- 1) Los electrones están distribuidos uniformemente en un espacio fase de 6 dimensiones, donde cada dos electrones ocupan un volumen h^3 .
- 2) Existe un potencial efectivo que está determinado por la carga nuclear y la distribución de los electrones.

En la primera suposición se toma en cuenta que cada estado de energía tiene un volumen h^3 y puede ser ocupado por dos electrones de espines opuestos, mientras que en la segunda suposición se propone el potencial dentro del cual se mueven los electrones. En general, el modelo de T-F calcula la energía total del sistema como un funcional¹ de la densidad electrónica.

Que la energía total del sistema se pueda escribir como un funcional de la densidad electrónica es un resultado muy importante ya que, a diferencia de la función de onda, la densidad electrónica es un observable. Ésta sería la ventaja que tendría el modelo de T-F sobre el resto de los métodos, los cuales calculan la energía total del sistema como un funcional de la función de onda. Desafortunadamente, Thomas y Fermi sólo dieron fundamentos para cuando se estudian moléculas, además, el modelo que ellos proponen no predice adecuadamente la energía de enlace molecular. Esto, unido al hecho de que los resultados que se obtienen cuando se estudia un sistema de muchos átomos no son tan aproximados como los resultados que se obtienen a través de otros métodos, provocó que el modelo de T-F se subestimara, considerándolo un método demasiado simple. Todo esto cambió cuando en 1964 Hohenberg y Kohn demostraron que el modelo de T-F, para los

¹ Un funcional es una función cuya definición depende de una función, así, por ejemplo, la energía es una función que depende de la densidad electrónica, que a su vez es función de las coordenadas espaciales.

estados base, podía considerarse como una aproximación a una teoría exacta: la Teoría de Funcionales de Densidad. Ellos probaron que la energía total de un gas de electrones (aún en presencia de un potencial externo) es un funcional único y exacto de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. El valor mínimo del funcional de energía total es la energía del estado base del sistema, y la densidad que produce este valor mínimo es la densidad que se obtiene al considerar un proceso similar al que se describió en el capítulo anterior en las aproximaciones de campo medio y campo autoconsistente, excepto que en lugar de considerar la función de onda de un *solo electrón*, se considera la *densidad electrónica total* del sistema, que se calcula como la suma de la densidad de cada uno de los electrones, la cual se obtiene por autoconsistencia a partir de la función de onda ψ_i de una sola partícula, es decir, Hohenberg y Kohn establecen el principio variacional de la energía considerando a la energía total como un funcional de la densidad electrónica.

A pesar de que Hohenberg y Kohn demostraron la existencia de un único funcional que determina la energía total exacta y la densidad para el estado base del sistema, no dan explícitamente la forma de este funcional. La forma del funcional de energía la dieron a conocer Kohn y Sham un año después (1965).

III.1.2 FORMULISMO MATEMÁTICO DE LA DFT (HOHENBERG-KOHN-SHAM)²

La DFT se aplica a un gas inhomogéneo de electrones en su estado base interactuando dentro de un potencial externo $v(\mathbf{r})$, siempre y cuando $\rho(\mathbf{r})$ sea alta o varíe lentamente, i.e., se considera una colección de un cierto número de electrones, cuya densidad es alta o que varía lentamente, encerrados en una caja de volumen grande moviéndose bajo la influencia del potencial externo ya mencionado y la interacción mutua.

Se sabe que el Hamiltoniano de un sistema de electrones moviéndose bajo la influencia de un potencial externo $v(\mathbf{r})$, en general se puede escribir como

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (3.1)$$

donde \hat{T} es el operador de energía cinética del sistema de partículas y \hat{V} es el operador de energía potencial de dicho sistema. Ahora bien, en un sistema de electrones que se encuentra bajo la influencia de un potencial externo, se debe tomar en cuenta que el

² El desarrollo matemático que aquí se presenta se hizo con base en las referencias [35,36 y 37]. En esta sección y en sus correspondientes subsecciones se utilizara el sistema de unidades atómicas.

movimiento de cada una de las partículas afecta el movimiento del resto de las partículas que componen el sistema y que, por otra parte, dado que los electrones son partículas cargadas e indistinguibles de espín $\frac{1}{2}$, la simple presencia de una de las partículas afecta la configuración y distribución del resto y viceversa, así, la energía cinética total del sistema se podría descomponer en dos términos³ [37]: uno donde se hiciera la suposición de que el movimiento de cada una de las partículas no afecta el movimiento del resto, y otro donde se tomara en cuenta la correlación entre los electrones debido a su movimiento (correlación dinámica); en cambio, la energía potencial total del sistema se podría dividir en tres términos, dos de los cuales son muy bien conocidos: uno correspondiente a la energía potencial de los electrones en presencia de un potencial externo $v(\mathbf{r})$, otro más correspondiente a la energía potencial de repulsión coulombiana entre los electrones, y por último, un término de energía potencial donde se tome en cuenta los efectos de intercambio y correlación estática entre dichos electrones. Nótese que tanto en la energía cinética como en la potencial se observan efectos de correlación entre los electrones, los cuales no son fáciles de cuantificar, dando lugar a los diferentes métodos de aproximación existentes hoy en día dentro de las aproximaciones de campo medio y campo autoconsistente. La aproximación más burda al considerar una colección arbitraria de electrones, es aquella en la que se considera a dichos electrones encerrados en una caja de volumen grande, moviéndose bajo la influencia de un potencial externo $v(\mathbf{r})$ y la repulsión coulombiana mutua, tal que la energía del sistema se puede escribir como

$$\varepsilon = T + V_{ne} + V_{ee} \quad (3.2)$$

donde

$$\begin{aligned} T &\equiv \frac{1}{2} \int \nabla \Psi^*(\mathbf{r}) \nabla \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ V_{ne} &\equiv \int v(\mathbf{r}) \Psi^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) \\ V_{ee} &\equiv \frac{1}{2} \int \frac{\Psi^*(\mathbf{r}) \Psi^*(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \end{aligned} \quad (3.3)$$

donde Ψ es la función de onda total del sistema, T es la energía cinética; V_{ne} es la energía potencial de los electrones en presencia de un potencial externo $v(\mathbf{r})$ y V_{ee} es la repulsión coulombiana entre los electrones. Como se puede apreciar, en la expresión (3.2) no se están tomando en cuenta todos los efectos de “intercambio” y “correlación” entre los electrones del sistema, es decir, la expresión (3.2) es sólo una aproximación de la energía real total del sistema. Nótese que todas las cantidades involucradas en (3.2) son funcionales de la función de onda Ψ , que no es un observable. Lo ideal en esta situación sería obtener la energía real

³ Esta interpretación va de acuerdo con la propuesta por Kohn-Sham, aunque cabe señalar que algunos consideran que el término de corrección a la energía cinética es más bien un artefacto matemático, no algo con interpretación física.

total del sistema, sobre todo si se puede obtener en función de algo que sea posible medir en un laboratorio como es el caso de $\rho(\mathbf{r})$, que tiene la ventaja de que su esquema de cálculo es mucho más simple que el correspondiente a la función de onda total del sistema. Estas son las características, en principio, de la DFT.

III.1.2.1 TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN — N , $v(\mathbf{r})$, FUNCIONALES DE $\rho(\mathbf{r})$

El primer paso en la DFT es establecer la validez de usar $\rho(\mathbf{r})$ como la variable básica en lugar de la función de onda Ψ . Recordando que para un sistema de N electrones el potencial externo $v(\mathbf{r})$ fija completamente el Hamiltoniano siempre y cuando el estado base no sea degenerado, se llega a que N y $v(\mathbf{r})$ determinan todas las propiedades del estado base, entonces, lo que se tiene que probar es que tanto N como $v(\mathbf{r})$ están determinadas por $\rho(\mathbf{r})$. Éste es el propósito del primer teorema de Hohenberg-Kohn, el cual se enuncia de la siguiente manera:

Primer Teorema: el potencial externo $v(\mathbf{r})$ está determinado de forma única, salvo una constante, por la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, y puesto que $\rho(\mathbf{r})$ determina el número de electrones, entonces $\rho(\mathbf{r})$ también determina la función del estado base y todas las propiedades del sistema.

El segundo paso en la DFT es establecer el principio variacional de la energía en función de $\rho(\mathbf{r})$, lo cual se hace en el segundo teorema:

Segundo Teorema: para una densidad $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ de prueba, tal que $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ y $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$
 $\epsilon_0 \leq \epsilon_v[\tilde{\rho}]$, donde $\epsilon_v[\rho]$ es el funcional de energía.

La demostración del primer teorema de Hohenberg-Kohn se hace de la siguiente manera.

Considere la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ del estado base no degenerado de algún sistema de N electrones. Por definición, la densidad electrónica de un estado dado es el número de electrones por unidad de volumen que se encuentran en ese estado, de tal manera que la densidad electrónica en algún punto \mathbf{r}_1 en términos de Ψ está dada por

$$\rho(\mathbf{r}_i) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{s}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (3.4)$$

tal que, si se integra sobre el número total de electrones se llega a que

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (3.5)$$

entonces, la demostración de que N depende de la densidad electrónica es directa. Ahora bien, puesto que $v(\mathbf{r})$ fija completamente el Hamiltoniano del sistema, es claro que $\rho(\mathbf{r})$ es un funcional de $v(\mathbf{r})$. Entonces, lo que ahora se demostrará es la implicación inversa, es decir, se demostrará que $v(\mathbf{r})$ es un funcional único de $\rho(\mathbf{r})$, aparte de una constante aditiva trivial.

La demostración se hace por reducción al absurdo. Supóngase que existen dos potenciales externos v y v' diferentes entre sí por más de una constante, cada una de las cuales da una misma densidad electrónica para su estado base, entonces se tienen dos Hamiltonianos \hat{H} y \hat{H}' cuyas densidades en el estado base son iguales aunque las funciones de onda normalizadas Ψ y Ψ' son diferentes. Tomando Ψ' como una función de prueba para \hat{H} y usando el principio de mínima energía para el estado base

$$\begin{aligned} \epsilon_o < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle = \\ &= \epsilon'_o + \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.6)$$

donde ϵ_o y ϵ'_o son las energías del estado base para \hat{H} y \hat{H}' respectivamente. De manera análoga, tomando Ψ como una función de prueba para \hat{H}'

$$\begin{aligned} \epsilon'_o < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi \rangle = \\ &= \epsilon_o - \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.7)$$

sumando (3.6) y (3.7) se obtiene $\epsilon_o + \epsilon'_o < \epsilon'_o + \epsilon_o$, una contradicción, entonces, no pueden existir dos v diferentes que den una misma densidad de estados para el estado base. Por lo tanto, $v(\mathbf{r})$ es un funcional único de $\rho(\mathbf{r})$, y dado que $v(\mathbf{r})$ fija completamente el Hamiltoniano del sistema, entonces $\rho(\mathbf{r})$ determina todas las propiedades del estado base.

Una vez establecida la validez de utilizar $\rho(\mathbf{r})$ como variable básica en lugar de la función de onda Ψ , la energía total del sistema ϵ_0 se puede escribir como

$$\epsilon_0[\rho] = V_{nc}[\rho] + F[\rho] \quad (3.8)$$

con

$$V_{nc}[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.9)$$

y

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (3.10)$$

donde el subíndice v expresa la dependencia de la energía con respecto a $v(\mathbf{r})$, $V_{nc}[\rho]$ tienen el mismo significado que antes, $T[\rho]$ es la energía cinética total del sistema y $V_{ee}[\rho]$ es un término que contiene todas las interacciones electrostáticas existentes entre los electrones. Como se puede ver, $F[\rho]$ es independiente de $v(\mathbf{r})$, lo cual significa que $F[\rho]$ es un funcional universal de $\rho(\mathbf{r})$. Ahora bien, a causa del largo alcance de la interacción coulombiana, es conveniente, para la mayoría de los casos, separar en $F[\rho]$ el término clásico de Coulomb, tal que

$$F[\rho] = J[\rho] + G[\rho] \quad (3.11)$$

donde

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (3.12)$$

es el término de repulsión clásica y $G[\rho]$ es un funcional único de $\rho(\mathbf{r})$ —un funcional universal como $F[\rho]$ — que incluye el término de energía cinética $T[\rho]$.

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn se prueba de la siguiente manera. Del primer teorema de Hohenberg-Kohn se tiene que $\tilde{\rho}$ determina su propio potencial \tilde{v} , su propio Hamiltoniano \hat{H} y su propia función de onda $\tilde{\Psi}$, la cual se puede tomar como función de prueba, teniendo un potencial externo v . Así

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\tilde{\rho}] = \epsilon_v[\tilde{\rho}] \geq \epsilon_v[\rho] \quad (3.13)$$

que es a lo que se quería llegar.

III.1.2.2 FORMULISMO DE KOHN-SHAM

Hohenberg y Kohn demostraron que la energía del estado base de un gas de electrones inhomogéneo interactuando entre sí en un potencial estático $v(\mathbf{r})$, se puede escribir como

$$\begin{aligned} \epsilon_v[\rho] &= \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho] \\ &= \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + G[\rho] \end{aligned} \quad (3.14)$$

como se dijo antes $G[\rho]$ es un funcional universal de $\rho(\mathbf{r})$ que tiene la propiedad de obtener su valor mínimo para la densidad correcta del estado base. Nótese que al determinar explícitamente $G[\rho]$, se determina totalmente la energía total del gas electrónico inhomogéneo. Con este propósito en mente Kohn y Sham proponen

$$G[\rho] \equiv T_i[\rho] + \epsilon_{xc}[\rho], \quad (3.15)$$

donde $T_i[\rho]$ es la energía cinética de un sistema de electrones con densidad $\rho(\mathbf{r})$ que no interactúan entre sí y $\epsilon_{xc}[\rho]$ es, por definición, el término no clásico que registra *todas* las interacciones de correlación e intercambio entre los electrones del sistema de densidad $\rho(\mathbf{r})$, tanto las dinámicas como las estáticas, razón por la cual recibe el nombre de *energía de correlación e intercambio*. Para una $\rho(\mathbf{r})$ arbitraria, no es posible dar una expresión exacta para $\epsilon_{xc}[\rho]$, sin embargo, si $\rho(\mathbf{r})$ varía lentamente se puede demostrar que

$$\epsilon_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (3.16)$$

donde $\xi_{xc}(\rho)$ es la energía de correlación e intercambio por electrón de un gas de electrones de densidad uniforme $\rho(\mathbf{r})$. La única aproximación hasta ahora consiste en suponer que (3.16) constituye una representación adecuada de los efectos de correlación e intercambio en el sistema bajo consideración. Entonces, la energía total se puede escribir como

$$\varepsilon_v[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T_s[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})\xi_{xc}(\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (3.17)$$

Ahora, suponiendo la diferenciabilidad de $\varepsilon_v[\rho]$, el principio variacional requiere que la densidad $\rho(\mathbf{r})$ del estado base satisfaga la condición de estado estacionario, y puesto que se supone que el sistema es aislado, es decir, el número de electrones se mantiene constante,

$$\int \delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0 \quad (3.18)$$

y

$$\delta\{\varepsilon_v[\rho] - \mu\left[\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N\right]\} = 0 \quad (3.19)$$

donde μ es un multiplicador de Lagrange, entonces

$$\int v(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \iint \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int \frac{\delta\{\rho(\mathbf{r})\xi_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\}}{\delta\rho(\mathbf{r})} \delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \mu \int \delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0 \quad (3.20)$$

aplicando la condición (3.18)

$$\int v(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \iint \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int \frac{\delta\{\rho(\mathbf{r})\xi_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\}}{\delta\rho(\mathbf{r})} \delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0 \quad (3.21)$$

entonces,

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta\{\rho(\mathbf{r})\xi_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\}}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right\} d\mathbf{r} = 0 \quad (3.22)$$

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ \varphi(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + \mu_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \right\} d\mathbf{r} = 0 \quad (3.23)$$

donde

$$\varphi(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (3.24)$$

y

$$\mu_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \frac{\delta\{\rho(\mathbf{r})\xi_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\}}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (3.25)$$

$\varphi(\mathbf{r})$ se puede interpretar como el potencial electrostático en \mathbf{r} debido a los núcleos y a la distribución estática de los electrones, mientras que $\mu_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ puede interpretarse como la contribución de intercambio y correlación al potencial químico de un gas uniforme de electrones de densidad $\rho(\mathbf{r})$. Nótese que si la energía de correlación e intercambio se conoce exactamente, derivando el funcional con respecto a la densidad electrónica, se produciría un potencial de correlación e intercambio que incluiría los efectos de correlación e intercambio exactamente. Ahora, (3.18) y (3.19) son las ecuaciones que se obtienen para un sistema de electrones que no interactúan entre sí y que se mueven en un potencial efectivo $v_{\text{efec}}(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}) + \mu_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$, entonces, para una $\varphi(\mathbf{r})$ y una $\mu_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ dadas, se puede obtener la $\rho(\mathbf{r})$ que satisface estas ecuaciones simplemente resolviendo la ecuación de Schrödinger de una sola partícula.

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{efec}}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.26)$$

ó

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + [\varphi(\mathbf{r}) + \mu_{xc}(\rho(\mathbf{r}))] \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.27)$$

con

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.28)$$

donde N es el número de electrones. Las ecuaciones (3.24)-(3.28) deben resolverse por autoconsistencia: se propone $\rho(\mathbf{r})$ y a continuación se construye $\varphi(\mathbf{r})$ de (3.24) y $\mu_{xc}(\mathbf{r})$ de (3.25) y entonces se encuentra una nueva $\rho(\mathbf{r})$ de (3.27) y (3.28); (3.27) recibe el nombre de ecuación de Kohn-Sham y ε_i es el eigenvalor de Kohn-Sham. Entonces, la energía total del gas inhomogéneo de electrones interactuando entre sí está dada por

$$\varepsilon_v[\rho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r}) [\xi_{xc}(\rho(\mathbf{r})) - \mu_{xc}(\rho(\mathbf{r}))] d\mathbf{r} \quad (3.29)$$

Es conveniente hacer notar que ε_i no tienen un significado físico directo y que las funciones de onda ψ_i no son las funciones reales de los electrones, pero la densidad calculada a partir de las ψ_i 's sí es la verdadera.

Hasta el momento, las únicas aproximaciones que se han hecho es suponer –dentro de las aproximaciones de campo medio y campo autoconsistente– que se tiene una $\rho(\mathbf{r})$ alta o que varía lentamente, o lo que es lo mismo, suponer que la ecuación (3.16) es una representación adecuada para los efectos de correlación e intercambio en los sistemas en consideración. De hecho, Kohn-Sham distinguen tres regiones en átomos y moléculas, en dos de las cuales la ec. (3.16) es una representación adecuada para los efectos de correlación e intercambio: la región cercana a los núcleos atómicos, donde la densidad electrónica es alta y por lo tanto se espera que la DFT en esta región dé buenos resultados; la región intermedia, donde la densidad de carga varía lentamente y por lo tanto también se espera que en esta región la DFT dé resultados satisfactorios; y por último, la “superficie” de los átomos y la región de traslape en las moléculas, en esta región la DFT no tiene validez y por lo tanto se espera que esta región sea fuente de error. Kohn-Sham tampoco esperan resultados satisfactorios en la descripción de enlaces químicos. Entonces, en general, se espera que cuando $\rho(\mathbf{r})$ tenga las características antes mencionadas – $\rho(\mathbf{r})$ alta y variando lentamente–, la ecuación (3.29) sea, en principio, la expresión exacta de la energía de un gas de electrones inhomogéneo no degenerado.

Nótese que hasta ahora el término de correlación e intercambio sigue sin conocerse y que, además, se tienen dos variables básicas en lugar de una: la función de onda y la densidad electrónica. Ante esta situación, la pregunta que surge es: ¿cuál es, entonces, la ventaja de utilizar el método de Kohn-Sham en lugar de los métodos ya conocidos?. Efectivamente, el

término de correlación e intercambio no se conoce explícitamente, *sin embargo*, es un hecho muy importante el que se introduzca esta contribución dentro del Hamiltoniano correspondiente al sistema, aún cuando se desconozca explícitamente, ya que ninguno de los métodos anteriores toma en cuenta, dentro del Hamiltoniano, las interacciones de correlación e intercambio en su totalidad, de manera que se tiene que considerar la correlación en forma perturbativa, lo cual recae en un aumento del costo computacional. Por otro lado, el método de Kohn-Sham permite expresar la función de onda electrónica como un determinante de Slater compuesto únicamente por N orbitales, a diferencia de otros métodos que tienen que expresar las funciones de onda utilizando un gran número de determinantes compuestos por orbitales parcialmente llenos, lo cual nuevamente incrementa el costo computacional.

III.1.2.3 APROXIMACIÓN DE DENSIDAD LOCAL (LDA)⁴

A pesar de que Hohenberg-Kohn-Sham demostraron que existe la solución exacta para el problema de estructura electrónica cuando se tienen muchos cuerpos, no es nada sencillo resolver la ecuación de Kohn-Sham que representa a un sistema de este tipo, por tal motivo, se han desarrollado diferentes métodos de aproximación para describir la energía de correlación e intercambio como función de la densidad electrónica. Los métodos para describir la energía de correlación e intercambio de un sistema electrónico son *Aproximación de Densidad Local (LDA)*, *Aproximación de Gradiente Corregido LDA (GGA)*, *Aproximación de Densidad de Espín local (LSDA)* y *Aproximación de Gradiente corregido LSDA*. La aproximación que se usó en este trabajo es LDA, así que no se hará más referencia al resto de las aproximaciones.

En la LDA, $\epsilon_{xc}[\rho]$ se construye suponiendo que la energía de correlación e intercambio por electrón en un punto \mathbf{r} en el gas de electrones inhomogéneo, $\xi_{xc}(\rho)$ es igual a la energía de correlación e intercambio por electrón en un gas electrónico homogéneo que tiene la misma densidad que el gas de electrones en un punto \mathbf{r} , de manera que si

$$\xi_{xc}(\mathbf{r}) = \xi_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})], \quad (3.30)$$

$$\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \xi_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.31)$$

⁴ La información a cerca de LDA se obtuvo de las referencias [35 y 38]

y

$$\frac{\delta \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta \{\rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\mathbf{r})\}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \mu_{xc}^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})) \quad (3.32)$$

Así, LDA supone que el funcional de energía de correlación e intercambio es *puramente local* e ignora, en principio, los efectos de correlación e intercambio en el punto \mathbf{r} debido a inhomogeneidades en la densidad electrónica cercanas a dicho punto, en tal caso, la ecuación de Kohn-Sham quedaría como

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + [\varphi(\mathbf{r}) + \mu_{xc}^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r}))] \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (3.33)$$

separando en ε_{xc} los términos de intercambio y correlación,

$$\varepsilon_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (3.34)$$

Kohn y Sham proponen para el término de intercambio

$$\mu_x^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})) = -\left(\frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r})\right)^{1/3} \quad (3.35)$$

entonces, la ecuación de Kohn-Sham se puede escribir como

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + [\varphi(\mathbf{r}) + \mu_x^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})) + \mu_c(\rho(\mathbf{r}))] \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.36)$$

La solución autoconsistente de (3.36) define lo que en la literatura se ha dado por llamar el *método de aproximación LDA*.

III.2 PSEUDOPOTENCIALES⁵

Nótese que DFT trata un gas electrónico inhomogéneo dentro de un potencial externo sin poner restricciones a dicho potencial, el cual puede ser el potencial generado por los núcleos alrededor del cual se mueven los electrones, o incluso, un campo eléctrico o magnético. En el caso en el que se tenga que considerar el potencial generado por el núcleo atómico, alrededor del cual se mueven los electrones, se debe recordar que en las regiones cercanas al núcleo el potencial iónico es extremadamente fuerte, además de que las funciones de onda de los electrones más externos oscilan rápidamente, y aunque el teorema de Bloch establece que las funciones de onda electrónica se pueden expandir usando un conjunto de ondas planas; una expansión de este tipo es poco conveniente, ya que se necesitaría un número muy grande de ondas planas para expandir los orbitales de los electrones que se encuentran en las regiones cercanas al núcleo y para seguir las rápidas oscilaciones de las funciones de onda de los electrones más externos en tales regiones. El procedimiento más sencillo para tratar una situación como la anterior, es considerar que los electrones de valencia son los que participan en el enlace químico, mientras que las funciones de onda del resto de los electrones –llamados electrones de coraza– permanecen principalmente inertes e intactos conforme los átomos se enlazan para formar el sólido, de tal manera que se puede aproximar el potencial del núcleo y de los electrones de coraza a través de un *pseudopotencial*.

Un pseudopotencial es un *potencial efectivo* monoeléctrico que actúa sólo sobre los electrones de valencia del átomo mientras modela la influencia de los electrones de coraza. En la aproximación de pseudopotenciales el potencial efectivo se construye de manera que dentro de la región de la coraza el fuerte potencial iónico se sustituye por un potencial más débil, pero fuera de la región de la coraza el potencial efectivo es exactamente igual al potencial real que sienten los electrones de valencia debido al núcleo y los electrones de coraza (ver fig. 3.1).

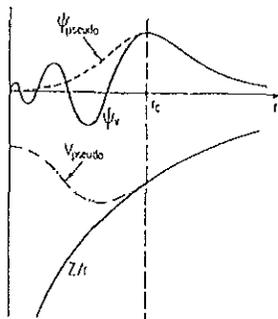


Fig. 3.1 Representación esquemática de un potencial iónico, las funciones de onda de valencia, los correspondientes pseudopotenciales y las pseudofunciones de onda.

⁵ La información que se presenta en la sección III.2 de la referencia [38].

El hecho de que el potencial sea más débil hace que la solución de la ecuación de Schrödinger sea mucho más simple. La forma más general de un pseudopotencial es

$$V_{NL} = \sum |lm\rangle V_l \langle lm|, \quad (3.37)$$

donde $|lm\rangle$ son los armónicos esféricos y V_l es el pseudopotencial para el momento angular l . Existen dos tipos de aproximación de pseudopotenciales: pseudopotenciales locales y pseudopotenciales no locales. Los pseudopotenciales locales son aquellos que usan el mismo potencial para todos los componentes del momento angular de la función de onda, así que dicho potencial sólo es función de la distancia del núcleo al punto en el cual se desea conocer el valor del potencial; los pseudopotenciales no locales, a diferencia de los locales, utilizan un potencial diferente para cada componente del momento angular de la función de onda. De acuerdo con la expresión anterior, la forma más general de un pseudopotencial no local es

$$V_{non} = \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle V_l \langle Y_{lm}|, \quad (3.38)$$

donde Y_{lm} son armónicos esféricos y V_l es el pseudopotencial actuando sobre el componente de la función de onda de momento angular l . Fuera del radio de la coraza los potenciales V_l son idénticos para todas las componentes angulares de la función de onda.

III.3 MÉTODO COMPUTACIONAL — CASTEP⁶

Se ha dicho reiteradas veces que resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema de muchas partículas de manera exacta es, a la fecha, prácticamente imposible, razón por la cual se debe recurrir a una serie de aproximaciones que conduzcan a un cálculo más sencillo. Desafortunadamente, siendo un problema tan complicado, su simplificación es tan compleja como el problema mismo. Existen, de manera global, dos métodos para resolver el problema de muchos cuerpos. Estos métodos diferencian entre sí por las leyes que aplican para resolver el problema en cuestión, ya sea leyes de la física clásica o leyes de la física cuántica. Dentro de estos dos métodos globales existen, a su vez, diferentes métodos de

⁶ El desarrollo que se realiza en esta sección está ampliamente explicado en la referencias [38 y 39].

aproximación. En el caso del método que utiliza las leyes de la mecánica cuántica, los métodos de aproximación se caracterizan por las diferentes aproximaciones matemáticas que hacen a la ecuación de Schrödinger. De cualquier modo, estos métodos efectivamente disminuyen el grado de dificultad matemático, pero esto no significa que la ecuación que se debe resolver una vez que se aplican las aproximaciones pertinentes, sea una ecuación sencilla de resolver, de hecho, es bastante complicada y para resolverla se debe recurrir a herramientas computacionales.

Existen varios códigos computacionales que son de gran ayuda en la resolución de la ecuación de Schrödinger. En este trabajo en especial se manejó el código CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package), el cual viene incluido en el conjunto de códigos *Cerius^{2™}*.

Cerius^{2™} es una poderosa herramienta de cómputo diseñada para facilitar el uso de códigos computacionales, a través de los cuales se pueden hacer cálculos de optimización de geometría de una estructura molecular, estructura electrónica de compuestos, así como frecuencias de vibración debido al movimiento interatómico y otros más. CASTEP utiliza la aproximación de pseudopotenciales para realizar cálculos ab initio de energía total de geometrías periódicas, es decir, hace cálculos de la energía total basándose única y exclusivamente en las leyes de la mecánica cuántica y es capaz de simular relajación electrónica de metales, aislantes y semiconductores en su estado base. Dicha relajación electrónica se calcula por minimización de la energía total. También es capaz de calcular las fuerzas que actúan sobre los átomos y los esfuerzos en la celda unitaria. Las fuerzas atómicas se pueden usar para encontrar la estructura de equilibrio o para desarrollar simulación de dinámica molecular. Para la ejecución de CASTEP sólo es necesario conocer la geometría molecular y el número atómico de los átomos que constituyen esta geometría.

La base teórica de CASTEP es DFT y contempla tanto la aproximación LDA como la aproximación de gradiente corregido (GGA). En este paquete la interacción electrón-ión se describe usando pseudopotenciales, tanto locales como no locales. El uso de pseudopotenciales locales es más favorable que los no locales para aumentar la velocidad de cómputo, sin embargo, no es posible producir este tipo de pseudopotenciales para todos los átomos, razón por la cual se debe usar pseudopotenciales no locales, cuyo uso disminuye la velocidad de cómputo, pero ésta se recupera al momento de expandir la función de onda electrónica, ya que esta aproximación generalmente requieren un conjunto base menor que la aproximación de pseudopotenciales locales para expandir dicha función de onda. De cualquier manera, siempre se debe tener en mente aumentar la velocidad de cómputo y, en consecuencia, disminuir el costo computacional, aunque se debe señalar que cualquier reducción en el costo computacional significa, inevitablemente, que el poder de predicción en tal caso será menor, y que existirá una mayor imprecisión en el cálculo que se esté realizando. En este trabajo en especial se utilizó el esquema de optimización de pseudopotencial no local de Lin et al. [40] dentro del esquema de Kleinman-Bylander [41], el cual usa sólo un estado base para cada componente del momento angular de la función de onda.

Finalmente, de acuerdo con DFT y la aproximación de pseudopotenciales, el funcional de energía total de un sistema de electrones moviéndose dentro de un potencial generado por un conjunto de núcleos, para un conjunto de estados electrónicos ψ_i , doblemente ocupados se puede escribir como

$$2 \sum_i \int \psi_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 \psi_i d\mathbf{r} + \int V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \varepsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_{\text{ion}}[\mathbf{R}_i] = \varepsilon_i[\psi_i] \quad (3.39)$$

donde ε_{ion} es la energía de Coulomb asociada con la interacción entre los núcleos o iones en la posición \mathbf{R}_i , V_{ion} es potencial electrostático total electrón-ión, $\rho(\mathbf{r})$ está definida como

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.40)$$

y ε_{xc} es el funcional de correlación de intercambio. En el mínimo, el funcional de energía total es igual a la energía del sistema de electrones en el estado base con los iones en las posiciones \mathbf{R}_i .

Las funciones de onda electrónica se expanden usando un conjunto base de ondas planas, y los coeficientes de expansión varían para minimizar la energía total. En principio, se requiere un conjunto base infinito de ondas planas para expandir dichas funciones de onda electrónicas, sin embargo, los coeficientes para ondas planas con energía cinética pequeña son más importantes que aquellas con energía cinética grande puesto que nos estamos fijando principalmente en los electrones externos, los cuales tienen una energía cinética más pequeña que el resto de los electrones –electrones de coraza–. Entonces, los conjuntos base de ondas planas se pueden trincar para incluir sólo ondas planas que tengan energía cinética menor que alguna energía de corte especificada. CASTEP explota esta propiedad y realiza los cálculos utilizando un conjunto base de ondas planas “truncado” hasta una cierta energía, la cual se denomina energía de corte (E_{cut}). Esta energía de corte se selecciona de acuerdo al tipo de compuesto y al tipo de pseudopotencial que se está utilizando en el cálculo, ya que las diferentes aproximaciones de pseudopotenciales –CASTEP contempla varias aproximaciones de pseudopotenciales– requieren diferentes energías de corte para producir resultados que converjan con la misma precisión. Por otro lado, entre más grandes sean los átomos, se necesitará un conjunto base más grande para expandir las funciones de onda electrónicas. La mejor estrategia para seleccionar la energía de corte adecuada es realizar una serie de pruebas de convergencia, para lo cual se ejecuta varias veces CASTEP

con diferentes energías de corte. En cada ejecución CASTEP calcula cuanto cambia la energía total del sistema molecular con respecto al $\ln(E_{cut})$, es decir, un análisis de los resultados de la ejecución proporciona información del error de convergencia en función de la energía de corte, de tal manera que cada usuario puede elegir el grado de precisión que desea en sus cálculos. La minimización de la energía total se puede calcular usando la técnica *banda por banda*, donde cada función de onda se optimiza independientemente, o utilizando el método de *todas las bandas*, donde la optimización de todas las funciones de onda se hace simultáneamente. El método de todas las bandas es más rápido en el cálculo, pero utiliza dos veces más memoria que el método banda por banda. El método de todas las bandas es más conveniente cuando se estudian sistemas grandes, tales como una super red. El método banda por banda se utiliza generalmente cuando se estudian celdas pequeñas con alta simetría. CASTEP usa la simetría de las celdas dentro del esquema de mallas Monkhorst-Pack [42 y 43] para reducir el conjunto de puntos K en la zona de Brillouin utilizados para la simetrización de las funciones de onda y el cálculo correspondiente del Hamiltoniano. La reducción del conjunto de puntos K utilizados en los cálculos de minimización de la energía total recae en una reducción del costo computacional. En los cálculos realizados en este trabajo se utilizó el método banda por banda.

Un punto muy importante que se debe mencionar, sobre todo por la naturaleza del trabajo aquí realizado, es que CASTEP subestima la brecha energética en aislantes, o mejor dicho, LDA subestima la brecha energética en aislantes, también cabe mencionar que CASTEP carece de un término spín-orbita, por lo cual no es apropiado para estudiar propiedades magnéticas.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y ANÁLISIS

En el primer capítulo se dio una breve descripción de las posibles propiedades y características del C_3N_4 . Hasta el momento, los intentos realizados para sintetizar este material en grandes cantidades han fracasado, sin embargo, el reporte de la existencia de pequeños cristales de β y α - C_3N_4 en algunos artículos [3-13], apoyan la hipótesis de la existencia del C_3N_4 y sugiere que se profundice más en el conocimiento de este material. En el aspecto teórico, aparte de la predicción de la existencia de las cinco fases metaestables diferentes del C_3N_4 ya mencionadas anteriormente en el primer capítulo y algunos cálculos de estructura electrónica para el β - C_3N_4 , en la literatura no se encuentra ningún estudio teórico completo de todas las estructuras. El trabajo que aquí se presenta pretende proporcionar un mayor conocimiento teórico de estas cinco fases metaestables del C_3N_4 , dadas sus propiedades esperadas.

IV.1 DETALLES DE LOS CÁLCULOS COMPUTACIONALES REALIZADOS EN ESTE TRABAJO

Todos los cálculos realizados en este trabajo están basados, como se dijo anteriormente en la sección III.3, en cálculos de primeros principios de la energía total usando el esquema de optimización de pseudopotenciales no locales de Lin et al. dentro del esquema de Kleinman-Bylander. Los parámetros que se utilizaron para ejecutar CASTEP se muestran en la tabla 4.1. Cada conjunto particular de puntos K en la primera zona de Brillouin considerado en los cálculos realizados para cada estructura fueron generados tomando en cuenta las propiedades de simetría de cada una de las estructuras dentro del esquema de malla de Monkhorst-Pack (M-P), cuyos parámetros también se listan en la tabla 4.1.

Tabla 4.1
Parámetros utilizados en la ejecución de CASTEP.

	Paráme- -tros de la malla de M-P	No. de puntos K.	No. de ondas planas	$\frac{dE_{tot}}{d(\ln E_{cut})}$	E_{cut} (eV)	Malla de integración ¹
β -C ₃ N ₄	[224]	8	4799	-0.504	850.0	48X48X20
α -C ₃ N ₄	[222]	4	9592	-0.808	850.0	48X48X40
c-C ₃ N ₄	[222]	4	8826	-0.988	850.0	40X40X40
p-C ₃ N ₄	[444]	32	2253	-0.151	850.0	24X24X24
g-C ₃ N ₄	[222]	4	3342	-0.982	850.0	27X27X27

¹ La malla de integración es el conjunto de puntos en el espacio real sobre los cuales se realiza la integración numérica, y está determinado por el tamaño de la celda unidad y la energía de corte

Se tomó $\left| \frac{dE_{\text{tot}}}{d(\ln E_{\text{cut}})} \right| < 1$ como criterio para determinar la energía de corte adecuada² para cada una de las estructuras. En la tabla 4.1 también se da información de la malla de integración que se utiliza en cada estructura.

IV.2 ESTRUCTURA CRISTALINA DE LAS FASE β , α , c, p y g DEL C_3N_4

Como parte del proceso de cálculo de las propiedades electrónicas de las fases ya mencionadas, se construyó, a través de *Cerius²*³, la estructura cristalina de cada una de las cinco fases en cuestión, las cuales se muestran en las figuras 1.1-1.5 (primer capítulo), esto permitió, a su vez, calcular la densidad del material y el volumen de cada una de las celdas unidad. Estos datos se muestran en la tabla 4.2. En la tabla 4.2 también se listan los parámetros de red, el grupo espacial, el grupo puntual, el tipo de red, así como la amplitud de la banda de valencia, la brecha energética y la energía total de cada uno de los cristales. En este trabajo no se hizo optimización, ni de geometría, ni de los parámetros de ninguna de las estructuras cristalinas dado el tiempo que implica tal cálculo, razón por la cual, datos tales como grupo espacial y coordenadas de los átomos base que generan el cristal, fueron tomados de las referencias [17 y 18] ya mencionadas en el primer capítulo, aunque se debe recordar que, de acuerdo con los datos experimentales, las constantes de red que se reportan en estas referencias difieren aproximadamente en un 2% de los parámetros predichos por los cálculos teóricos. Específicamente, los grupos espaciales y las coordenadas de los átomos base que generan las estructuras β , p y g- C_3N_4 fueron tomados de la ref. [18]; los grupos espaciales y las coordenadas de los átomos base que generan las estructuras α y c- C_3N_4 fueron tomados de la ref. [17]. En la tabla 4.3 se muestran las coordenadas de los átomos que forman la base de cada uno de los cristales y el número de fórmulas por celda unidad.

² Al tomar el criterio mencionado arriba para determinar la energía de corte adecuada, se tiene como máximo un error de $\sim 2 \times 10^{-4}$ eV por átomo en la energía total, lo cual es un error aceptable para el tipo de cálculo que se realizó en este trabajo.

Tabla 4.2
 Parámetros de red, grupos espaciales, grupos puntuales, tipo de red, densidad (ρ),
 volumen (V).

	β -C ₃ N ₄	α -C ₃ N ₄	c-C ₃ N ₄	p-C ₃ N ₄	g-C ₃ N ₄
Grupo espacial	P6 ₃ /m	P3 ₁ c	I $\bar{4}$ 3d	P $\bar{4}$ 3m	R3m
Grupo puntual	6/m	31m	$\bar{4}$ 3m	$\bar{4}$ 3m	3m
Tipo de red	hexagonal	trigonal	cúbica centrada en el cuerpo	cúbica simple	rombohe- dral
<i>a</i> (Å)	6.410	6.467	5.397	3.430	4.110
<i>b</i> (Å)	6.410	6.467	5.397	3.430	4.110
<i>c</i> (Å)	2.404	4.710	5.397	3.430	4.110
α (grados)	90	90	90	90	70.5
β (grados)	90	90	90	90	70.5
γ (grados)	120	120	90	90	70.5
ρ gr/cm ³	3.58	3.59	3.89	3.79	2.56
V (Å ³)	85.53	170.55	157.23	40.35	59.73

Tabla 4.3

Coordenadas de los átomos que componen la base de cada uno de los cristales; número de fórmulas por celda unidad.

	$\beta\text{-C}_3\text{N}_4$	$\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$	$c\text{-C}_3\text{N}_4$	$p\text{-C}_3\text{N}_4$	$g\text{-C}_3\text{N}_4$
C1	(0.178, 0.772, 0.250)	(0.517, 0.081, 0.210)	(0.875, 0.000, 0.250)	(0.500, 0.500, 0.000)	(0.509, 0.509 -0.018)
C2		(0.166, 0.255, 0.991)			
N1	(0.331, 0.033, 0.250)	(0.000, 0.000, 0.000)	(0.281, 0.281, 0.281)	(0.254, 0.254, 0.254)	(0.830, 0.830, 0.340)
N2	(0.333, 0.667, 0.250)	(0.333, 0.667, 0.628)			(0.335, 0.335, 0.335)
N3		(0.347, 0.951, 0.971)			
N4		(0.315, 0.319, 0.242)			
No. de fórmulas por celda unidad	2(C ₃ N ₄) (14 átomos)	4(C ₃ N ₄) (28 átomos)	4(C ₃ N ₄) (28 átomos)	1(C ₃ N ₄) (7 átomos)	1(C ₃ N ₄) (7 átomos)

IV.3 PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE LAS ESTRUCTURAS β , α , c, p y g- C_3N_4

A continuación se hace un pequeño análisis de la estructura de las bandas electrónicas, la densidad total de estados (DOS) –en la DOS de cada estructura se aplicó un ancho de Gaussiana de 0.4 eV– y la densidad total de la carga de valencia de cada una de las fases del C_3N_4 sometidas a discusión en este trabajo. En todos los casos, el análisis correspondiente a la densidad total de la carga de valencia es totalmente cualitativo, puesto que no se realizó el cálculo de la diferencia de carga y por lo tanto, no es posible saber cuantitativamente, la contribución de cada átomo en particular a cada uno de sus enlaces, es decir, no se puede determinar cuantitativamente que tanta ionicidad o covalencia se tiene en un determinado enlace, además, cabe señalar que no se realizó el cálculo de la densidad local de estados, razón por la cual no es posible especificar cuál es el tipo de contribución (s o p) que se tiene en las diferentes regiones de la banda de valencia de cada estructura.

IV.3.1 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA, DENSIDAD DE ESTADOS Y DENSIDAD DE CARGA DEL β - C_3N_4

En la figura 4.1 se muestra la primera zona de Brillouin del β - C_3N_4 . En esta misma figura también se pueden observar las trayectorias (líneas punteadas) y los puntos (en el espacio recíproco) que se utilizaron para realizar los cálculos de la estructura de bandas. Estos puntos se listan en la tabla 4.4. Cabe señalar que el programa visualizador que se utilizó en este trabajo denomina como G (del griego Γ) al punto que en la literatura se denomina como Γ .

En la fig. 4.2 se muestra la estructura de las bandas electrónicas del β - C_3N_4 . Como se puede ver, la banda de valencia, completamente llena y de 25.23 eV de amplitud, está compuesta por 32 bandas –se tienen dos fórmulas por celda unidad, i.e., 64 electrones de valencia– y puede describirse como compuesta por tres regiones A, B y C, las cuales se pueden apreciar con más claridad en la fig. 4.3, donde se muestra la DOS del β - C_3N_4 . La región A, de 5.98 eV de amplitud, comprende de la primera a la octava banda en la parte superior de la banda de valencia y sus extremos superior e inferior se localizan en 13.71 y 7.73 eV respectivamente; la región B, de 11.06 eV de amplitud, está compuesta de 16 bandas en la parte central de la banda de valencia y sus extremos se observan en 8.03 y -3.03 eV respectivamente, por último, la región C, cuyos extremos superior e inferior se observan en -3.59 y -11.52 eV (7.93 eV de amplitud) respectivamente, está constituida por las últimas 8

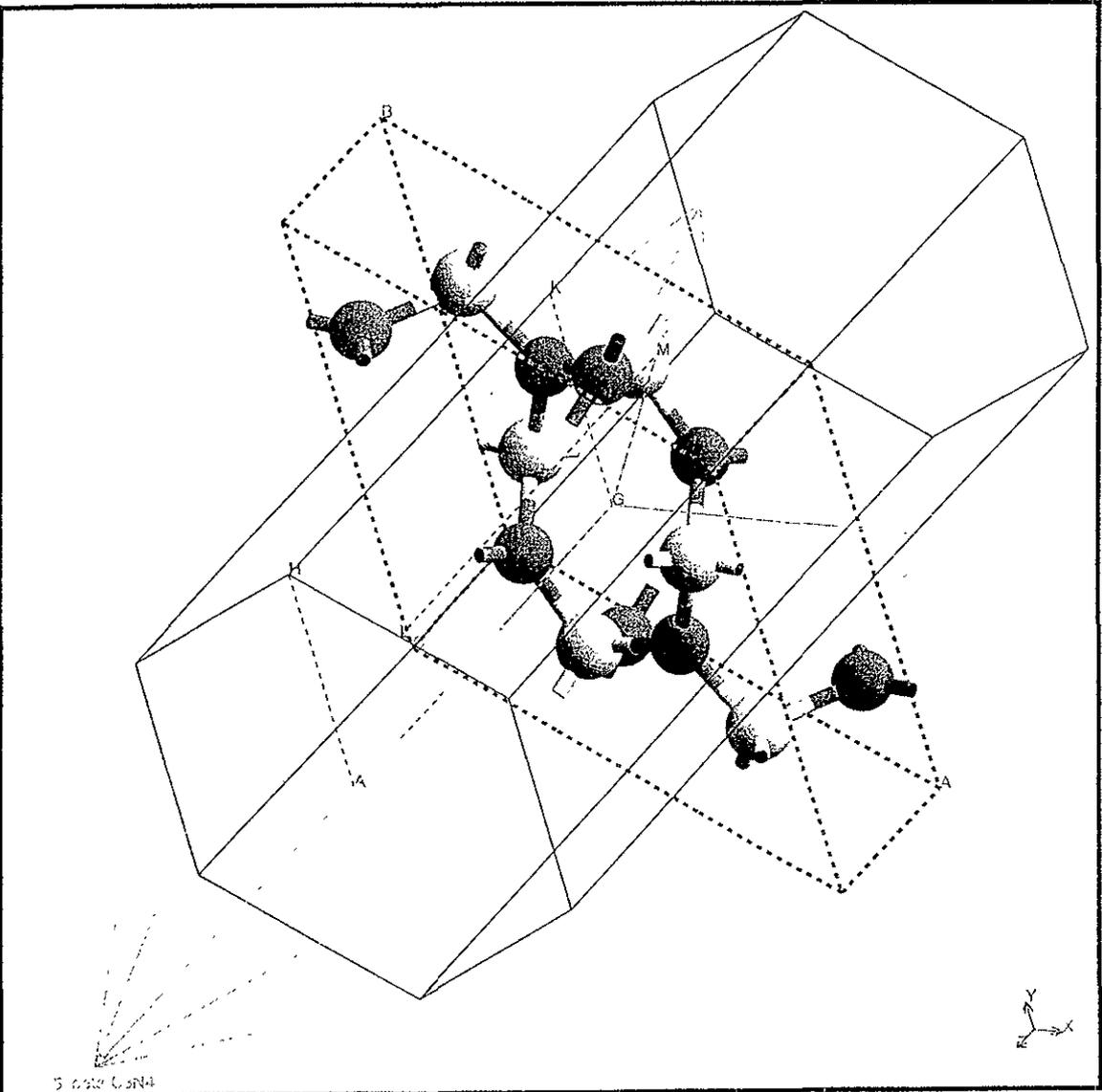


Fig. 4.1 Primera zona de Brillouin, trayectorias (líneas punteadas) y puntos (en el espacio recíproco) que se utilizaron para realizar los cálculos de la estructura de bandas del β - C_3N_4 .

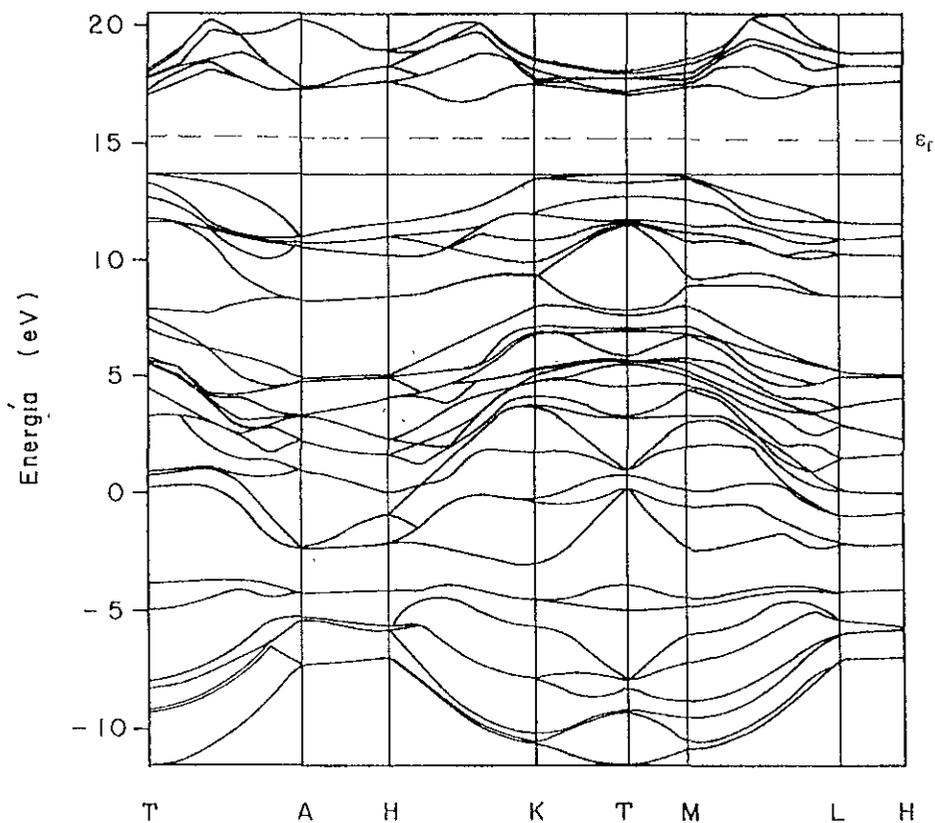


Fig. 4.2 Estructura de las bandas electrónicas del $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$. Este compuesto presenta brecha energética indirecta de 3.08 eV de amplitud. El máximo de la banda de valencia se observa en Γ ; el mínimo de la banda de conducción se localiza en el punto $(-0.333, 0.667, 0.300)$, en la dirección H-K

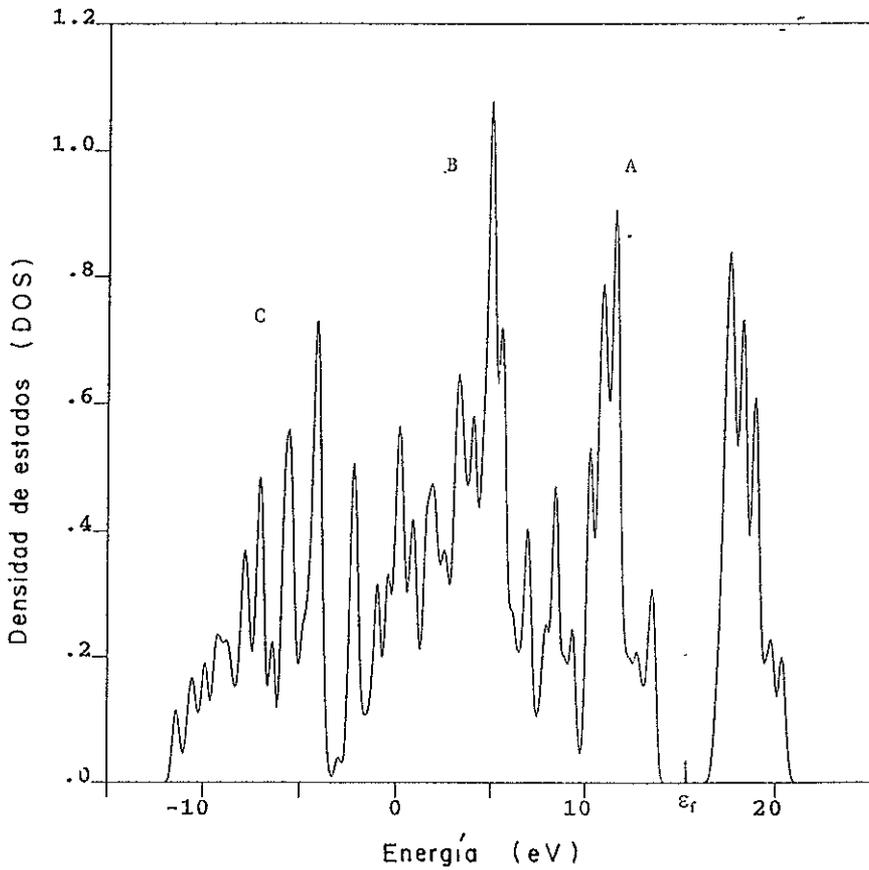
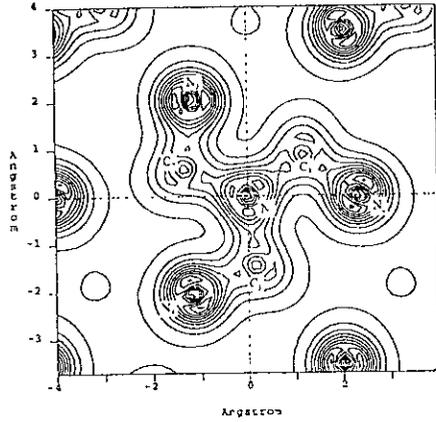
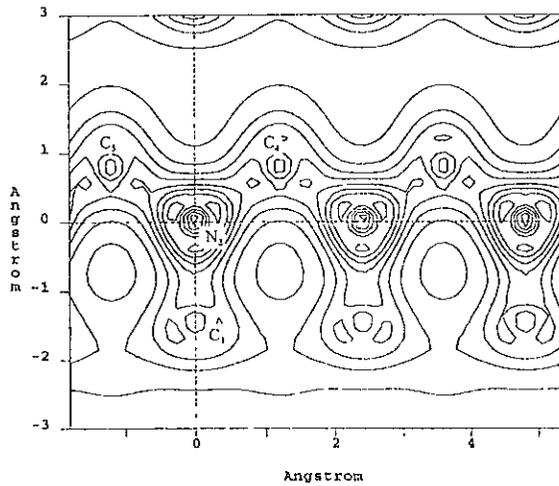


Fig. 4.3 Densidad total de estados (DOS) del $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$. La amplitud de la banda de valencia es de 25.23 eV.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**



(a)



(b)

Fig. 4.4 Densidad total de la carga de valencia del β - C_3N_4 . (a) Densidad de carga total alrededor de un sitio de nitrógeno N_1 , este átomo se muestra rodeado por sus tres C primeros vecinos, C_1 , C_2 y C_3 . (b) Densidad de carga total alrededor de un sitio de nitrógeno N_2 , este nitrógeno se muestra rodeado de sus tres C primeros vecinos C_1 , C_2 y C_3 . Todos los enlaces N-C son de naturaleza covalente con cierta tendencia a la ionicidad.

Tabla 4.4

Direcciones en las que se calcularon las bandas electrónicas del $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$.

Punto de inicio de las direcciones a lo largo de las cuales se calculó la estructura de las bandas.	Punto final de las direcciones a lo largo de las cuales se calculó la estructura de las bandas.
Γ (0.000, 0.000, 0.000)	A (0.000, 0.000, 0.500)
A (0.000, 0.000, 0.500)	H (-0.333, 0.667, 0.500)
H (-0.333, 0.667, 0.500)	K (-0.333, 0.667, 0.000)
K (-0.333, 0.667, 0.000)	Γ (0.000, 0.000, 0.000)
Γ (0.000, 0.000, 0.000)	M (0.000, 0.500, 0.000)
M (0.000, 0.500, 0.000)	L (0.000, 0.500, 0.500)
L (0.000, 0.500, 0.500)	H (-0.333, 0.667, 0.500)

bandas en la parte inferior de la banda de valencia. Obsérvese que la frontera inferior de la región A se traslapa ligeramente con la frontera superior de la región B, mientras que entre la región B y la región C se observa una pequeña brecha de energías de 0.56 eV. La topología de la estructura electrónica calculada para el $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ está en buen acuerdo con la reportada en las referencias [16, 19 y 44], en una de las cuales –ref. [16]– aseguran que el traslape entre las regiones A y B refleja una pequeña asimetría del potencial en esta estructura. La DOS del $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ calculada aquí está en buen acuerdo con la calculada en la referencia [44], donde también se observan tres regiones A, B y C en la banda de valencia, aunque los autores no reportan traslape entre A y B, sino más bien, que el extremo inferior de A coincide con el extremo superior de B.

En las figuras 4.2 y 4.3 se puede notar claramente que la banda de valencia se encuentra separada de la banda de conducción por una brecha energética que en la fig. 4.2 se observa como brecha energética indirecta de 3.08 eV de amplitud –aunque no se debe olvidar que la aproximación LDA generalmente subestima la amplitud de la brecha energética–. La brecha energética que se obtiene es 0.12 eV menor que la reportada en la ref. [16] y 0.17 eV menor que la que se reporta en la ref. [17]; en general, se cree que esta diferencia en la amplitud de la brecha energética se debe principalmente al tipo de pseudopotenciales y a la energía de corte que se usaron en este trabajo, diferentes de los que utilizaron los autores de las referencias [16 y 17] –los autores de la referencia [16] usaron los pseudopotenciales de Hamann [45] y una energía de corte de ~ 870 eV, mientras que los autores de la referencia [17] usaron los pseudopotenciales de Teter [46] y una energía de corte de ~ 1632 eV–. El máximo de la banda de valencia se observa en Γ , el centro de la zona de Brillouin, mientras que el mínimo de la banda de conducción se observa en la dirección $H\text{-}K$, en el punto (-0.333, 0.667, 0.300). La tabla 4.5 contiene información de los valores energéticos del

extremo superior de la banda de valencia ($B.V_s$) y del extremo inferior de la banda de conducción ($B.C_i$) en cada uno de los puntos considerados en el cálculo de las bandas electrónicas, así como también, la amplitud de la brecha energética ($E_{g_{PAS}}$) en estos puntos.

Tabla 4.5

Valores energéticos del extremo superior de la banda de valencia ($B.V_s$) y del extremo inferior de la banda de conducción ($B.C_i$) en cada uno de los puntos que se listan en la tabla 4.4, así como también, la amplitud de la brecha energética ($E_{g_{PAS}}$) en cada uno de estos puntos.

	B.V _s (eV)	B.C _i (eV)	E _{g_{PAS}} (eV)
Γ	13.71	17.07	3.36
A	11.05	17.39	6.34
H	11.58	17.70	6.12
K	13.60	17.55	3.95
M	13.62	17.42	3.80
L	11.62	17.56	5.94

Como se puede observar en la tabla 4.5, la mínima energía necesaria para tener una transición directa es de 3.36 eV. Cualitativamente se puede ver que la parte superior de la banda de valencia en las direcciones Γ -**K** y Γ -**M** presenta una geometría aproximadamente simétrica y de pequeña curvatura, de manera que, de acuerdo con lo que se dijo en el segundo capítulo, sección II.4, los huecos que tiendan a moverse en estas direcciones, tendrán un comportamiento semejante y una masa efectiva grande, i.e., presentarán poca dispersión, en cambio, nótese que la banda de valencia en la dirección Γ -**A** presenta mayor curvatura que en las direcciones antes señaladas, lo cual quiere decir que los huecos que tiendan a moverse en la dirección Γ -**A** tendrán masa efectiva menor que aquellos huecos que se muevan en las direcciones Γ -**K** y Γ -**M**, y por lo tanto, sufrirán mayor dispersión. El comportamiento de los electrones en la banda de conducción es muy diferente al de los huecos en la banda de valencia, ya que, como se puede ver, la banda de conducción en las vecindades del borde de la banda, en la dirección Γ -**K**, presenta una curvatura mayor que la que se observa en las vecindades del borde de la banda de valencia, y por lo tanto, los electrones en el borde de la banda de conducción tienen masa efectiva más pequeña que cualquier hueco en el borde de la banda de valencia, i.e., los electrones que se encuentren en

el borde de la banda de conducción serán dispersados con mayor facilidad que cualquier hueco en el borde de la banda de valencia.

En la fig. 4.4(a) y 4.4(b) se muestra la densidad total de la carga de valencia del β - C_3N_4 . La fig. 4.4(a) muestra un sitio de nitrógeno N_1 rodeado por sus tres C primeros vecinos, C_1 , C_2 y C_3 . Alrededor de cada sitio de C se pueden ver dos de sus cuatro N primeros vecinos –los dos N primeros vecinos de los carbonos C_1 , C_2 y C_3 son los nitrógenos N_1 y N_2 , N_1 y N_3 , N_1 y N_4 respectivamente–. Aparentemente, los nitrógenos N_2 , N_3 y N_4 presentan las mismas propiedades de enlace, pero diferentes con respecto al nitrógeno N_1 –la estructura β - C_3N_4 presenta dos sitios geométricos diferentes para los átomos de N: aquellos N que forman parte del anillo (ver fig. 4.1) ocupan sitios geométricos equivalentes, diferentes de los sitios geométricos que ocupan los N que no pertenecen al anillo; los nitrógenos N_2 , N_3 y N_4 ocupan sitios geométricos equivalentes, no así el nitrógeno N_1 , el cual forma parte del anillo–. Para comprobar si efectivamente los nitrógenos N_2 , N_3 y N_4 presentan diferentes propiedades de enlace con respecto al N_1 , se calculó la densidad de carga total alrededor del nitrógeno N_2 , el cual se observa en la fig. 4.4(b) rodeado de sus tres C primeros vecinos C_1 , C_4 y C_5 . En ambas figuras, 4.4(a) y 4.4(b), la densidad de carga muestra que los enlaces son de naturaleza covalente, aunque también se puede ver una mayor distribución de carga hacia los sitios de N que hacia los de C, lo cual significa que todos los enlaces N–C del β - C_3N_4 son enlaces de naturaleza covalente con cierto carácter iónico; además, a diferencia de lo que se reporta en la ref. [19], se observa que todos los sitios de N tienen las mismas propiedades de enlace; a su vez, todos los sitios de C tiene iguales propiedades de enlace.

IV.3.2 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA, DENSIDAD DE ESTADOS Y DENSIDAD DE CARGA DEL α - C_3N_4

En la figura 4.5 se muestra la primera zona de Brillouin del α - C_3N_4 . En esta misma figura también se pueden observar las trayectorias (líneas punteadas) y los puntos (en el espacio recíproco) que se utilizaron para realizar los cálculos de la estructura de bandas. Estos puntos se listan en la tabla 4.6.

Nótese que la zona de Brillouin tanto de la estructura β - C_3N_4 como de la estructura α - C_3N_4 son hexagonales, y que las trayectorias a lo largo de las cuales se calculó la estructura de las bandas electrónicas son semejantes.

En la fig. 4.6 se muestra la estructura de las bandas electrónicas del α - C_3N_4 . La banda de valencia, completamente llena y de 25.04 eV de amplitud, está compuesta por 64 bandas –se tienen cuatro fórmulas por celda unidad, i.e., 128 electrones de valencia–. y, como en el caso de la estructura β - C_3N_4 , puede describirse como compuesta por tres regiones A, B y C,

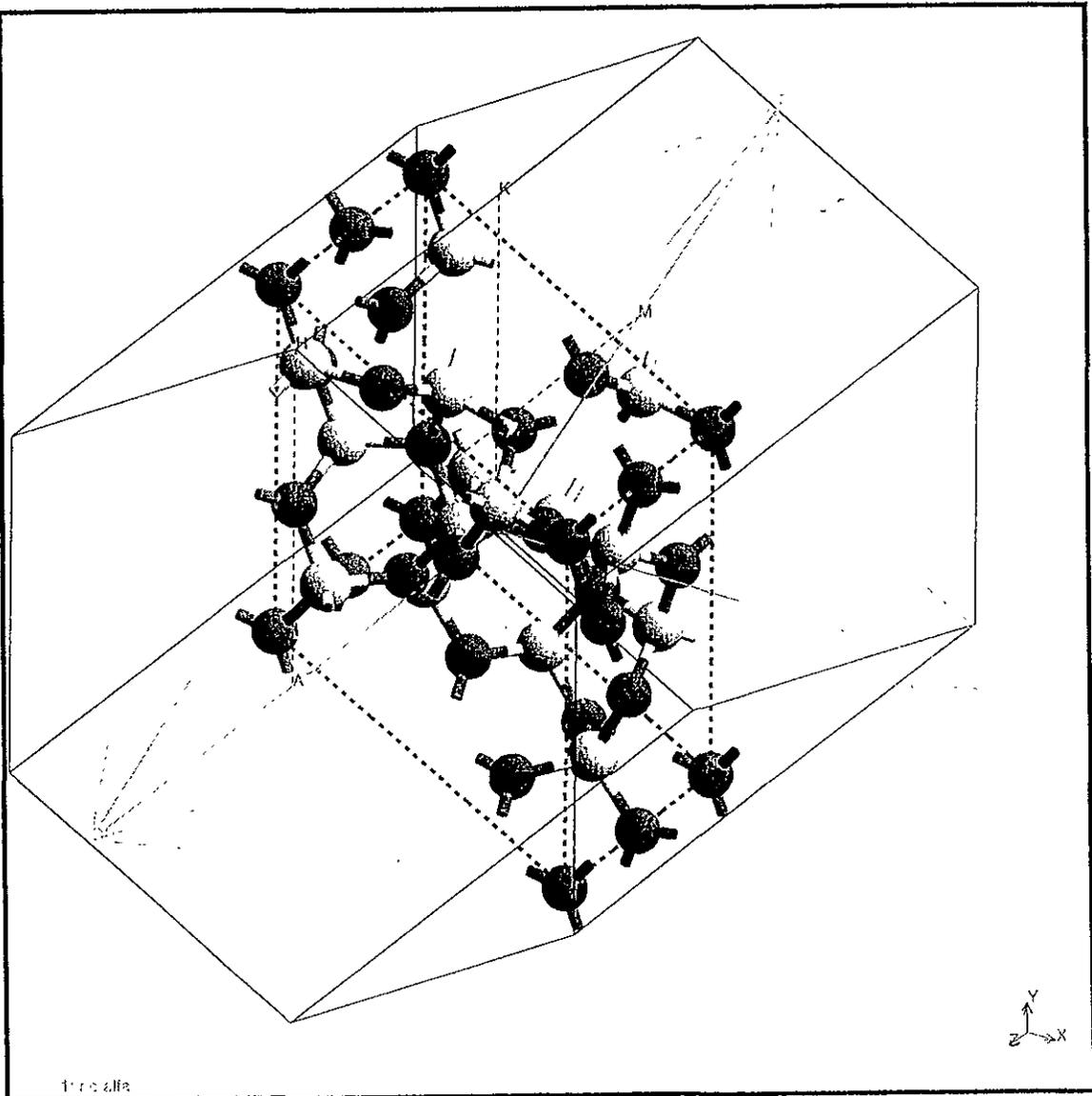


Fig. 4.5

Fig. 4.5 Primera zona de Brillouin, trayectorias (líneas punteadas) y puntos (en el espacio recíproco) que se utilizaron para realizar los cálculos de la estructura de bandas del α -C₃N₄.

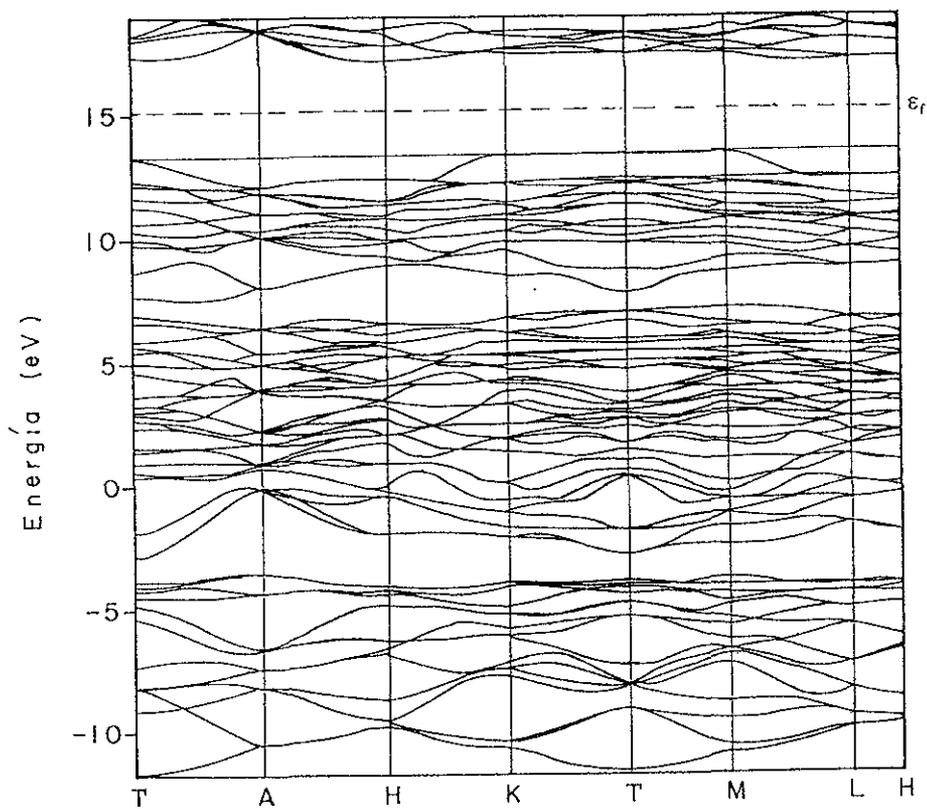


Fig. 4.6 Estructura de las bandas electrónicas del $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$. Este fase tiene brecha energética indirecta de 3.69 eV de amplitud. El borde de la banda de valencia se localiza en **K**, mientras que el borde de la banda de la banda de conducción se observa en el punto (0 000, 0.500, 0.300), en la dirección **M-L**.

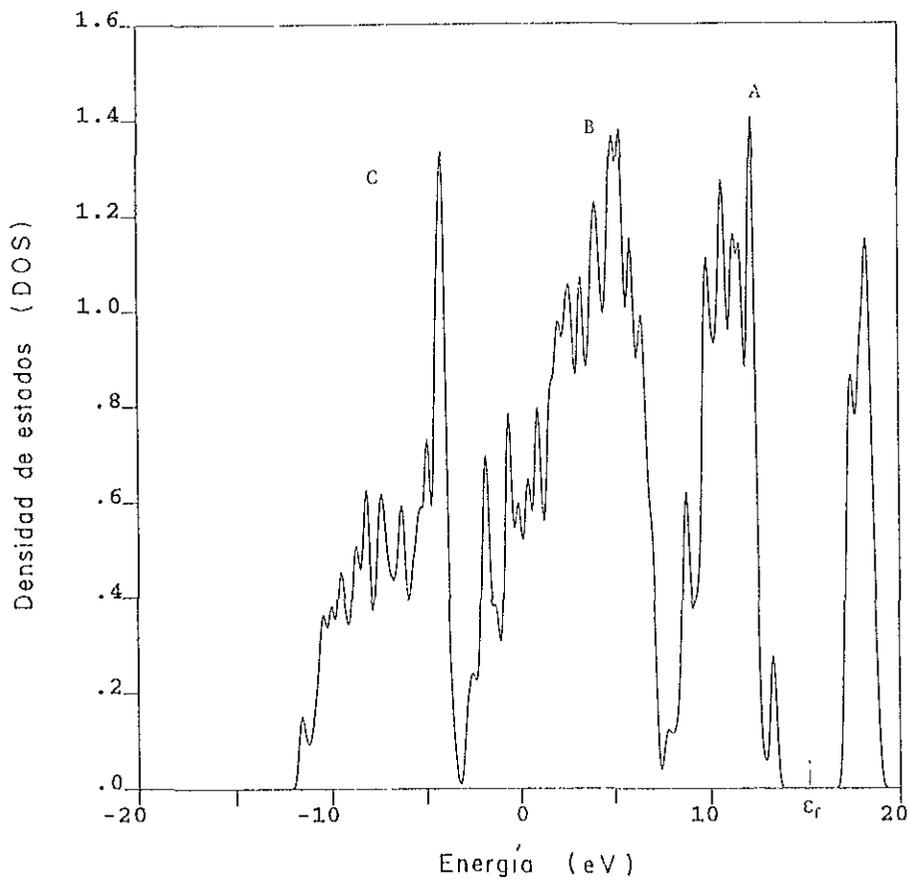
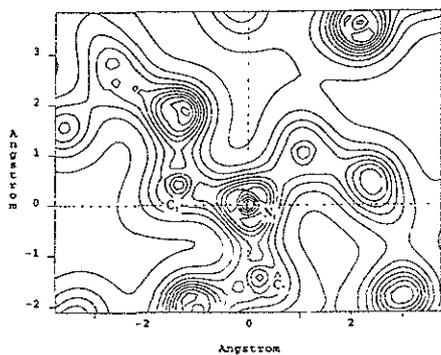
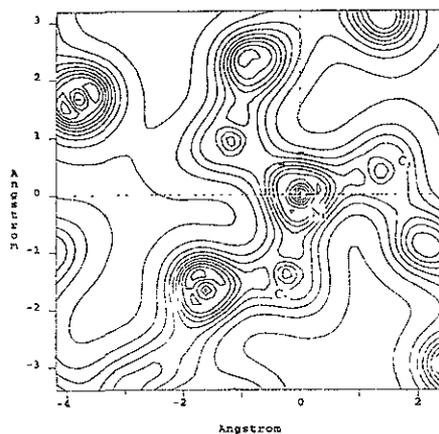


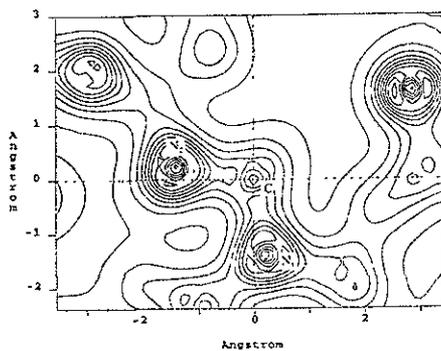
Fig. 4.7 Densidad total de estados (DOS) del α -C₃N₄. La amplitud de la banda de valencia es de 25.04 eV



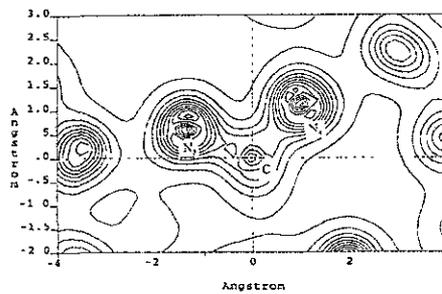
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4.8 Densidad total de la carga de valencia del α - C_3N_4 , (a) Densidad de carga total alrededor de un sitio de nitrógeno N_1 , este átomo se muestra rodeado por dos de sus tres carbonos primeros vecinos, C_1 y C_2 . (b) En esta fig. se observa el mismo nitrógeno N_1 , pero ahora rodeado por el carbono C_2 y el tercero de sus carbonos primeros vecinos, C_3 . (c) Densidad de carga total alrededor de un sitio de carbono C_1 , este átomo se observa rodeado de dos de sus cuatro nitrógenos primeros vecinos, N_1 y N_2 . (d) En esta fig. se muestran los otros dos nitrógenos primeros vecinos del carbono C_1 , N_3 y N_4 . Todos los enlaces N-C son de naturaleza covalente con cierta tendencia a la ionicidad.

las cuales se distinguen con más claridad en la fig. 4.7, donde se muestra la DOS del α - C_3N_4 . La región A está constituida de las 16 primeras bandas en la parte superior de la banda de valencia, tiene 5.81 eV de amplitud y sus extremos superior e inferior se observan en 13.37 y 7.56 eV respectivamente; los extremos de la región B se observan en 7.07 y -2.88 eV (9.95 eV de amplitud) y está compuesta de 32 bandas al centro de la banda de valencia; la región C, de 8.10 eV de amplitud, cuyos extremos se observan en -3.57 y -11.67 eV respectivamente, está compuesta de las últimas 16 bandas al fondo de la banda de valencia. Nótese que, a diferencia del β - C_3N_4 , entre cada dos regiones, A y B, B y C, existe una pequeña brecha de energía de 0.49 y 0.69 eV respectivamente, i.e., no existe traslape entre ninguna de las regiones A, B y C.

Tabla 4.6

Direcciones en las que se calcularon las bandas electrónicas del α - C_3N_4 .

Punto de inicio de las direcciones a lo largo de las cuales se calculó la estructura de las bandas.	Punto final de las direcciones a lo largo de las cuales se calculó la estructura de las bandas.
Γ (0.000, 0.000, 0.000)	A (0.000, 0.000, 0.500)
A (0.000, 0.000, 0.500)	H (-0.333, 0.667, 0.500)
H (-0.333, 0.667, 0.500)	K (-0.333, 0.667, 0.000)
K (-0.333, 0.667, 0.000)	Γ (0.000, 0.000, 0.000)
Γ (0.000, 0.000, 0.000)	M (0.000, 0.500, 0.000)
M (0.000, 0.500, 0.000)	L (0.000, 0.500, 0.500)
L (0.000, 0.500, 0.500)	H (-0.333, 0.667, 0.500)

En ambas figuras, 4.6 y 4.7, se distingue claramente una brecha energética indirecta de 3.69 eV de amplitud entre la banda de valencia y la banda de conducción; esta brecha energética es 0.17 eV menor que la que se propone en la ref. [17] para esta estructura y, como se dijo anteriormente, se cree que esta diferencia en la amplitud de la brecha energética que se propone en la ref. [17] y la que se propone en este trabajo, se debe principalmente al tipo de pseudopotenciales y a la energía de corte que se utilizaron en este trabajo, diferentes de los que utilizaron los autores de la ref. [17]. El borde de la banda de valencia se observa en K, mientras que el de la banda de conducción se localiza en el punto (0.000, 0.500, 0.300), en la dirección M-L. La tabla 4.7 contiene información de los valores energéticos del extremo superior de la banda de valencia (B.V.) y del extremo inferior de la banda de conducción

(B.C.) en cada uno de los puntos considerados en el cálculo de las bandas electrónicas, así como también, la amplitud de la brecha energética ($E_{g_{PAS}}$) en estos puntos.

De la tabla 4.7 se puede ver que la mínima energía necesaria para tener una transición directa es de 4.03 eV. Esta transición tendría lugar en el punto **M**. Nótese que la amplitud de la brecha en **K** es 0.1 eV menor que la amplitud de la brecha en Γ y sólo 0.04 eV mayor que la amplitud de la brecha en **M**, nótese, además, que el valor extremo de la banda de valencia en **K** es sólo 0.01 eV mayor que en **M**.

Un análisis cualitativo del borde de la banda de valencia nos dice que aquellos huecos que tienden a moverse en la dirección **K-H** tienen un comportamiento muy diferente a aquellos huecos que tienden a moverse en la dirección **K- Γ** ya que, como se puede ver (fig. 4.6), la banda de valencia en la dirección **K-H** presenta mayor curvatura que en la dirección **K- Γ** , i.e., aquellos huecos que se mueven en la dirección **K-H** tienen masa efectiva más pequeña que los que se mueven en la dirección **K- Γ** y, por lo tanto, los huecos que tienden a

Tabla 4.7

Valores energéticos del extremo superior de la banda de valencia ($B.V_s$) y del extremo inferior de la banda de conducción ($B.C_i$) en cada uno de los puntos que se listan en la tabla 4.6 así como también la amplitud de la brecha energética ($E_{g_{PAS}}$) en cada uno de estos puntos.

	$B.V_s$ (eV)	$B.C_i$ (eV)	$E_{g_{PAS}}$ (eV)
Γ	13.27	17.40	4.13
A	12.97	18.38	5.41
H	12.36	17.21	4.85
K	13.37	17.44	4.07
M	13.36	17.39	4.03
L	12.35	17.13	4.78

moverse en la dirección **K-H** sufren mayor dispersión que los que se desplazan en la dirección **K- Γ** . Nótese, además, que la banda de valencia en las direcciones Γ -**K** y Γ -**M**, como en el β - C_3N_4 , presenta una geometría aproximadamente simétrica y de pequeña curvatura, aunque no se debe olvidar que el borde de la banda de valencia se localiza en **K**; al igual que en el β - C_3N_4 , la curvatura de la banda de valencia en la dirección Γ -**A**, presenta

mayor curvatura que en las direcciones Γ - K y Γ - M . La banda de conducción en las vecindades del borde de dicha banda presenta menor curvatura que la banda de valencia en la dirección K - H , pero mayor que la que se observa en la dirección K - Γ , i.e., los electrones que se encuentran en el borde de la banda de conducción, o en las vecindades de este punto, tienen masa efectiva más grande que cualquier hueco en el borde de la banda de valencia que tienda a moverse en la dirección K - H , pero dicha masa efectiva de los electrones en la banda de conducción es más pequeña que la masa efectiva de aquellos huecos que tienden a moverse en la dirección K - Γ , entonces, los electrones en el borde de la banda de conducción sufrirán menos dispersión o tendrán menor movilidad que cualquier hueco en el borde de la banda de valencia que tienda a moverse en la dirección K - H , pero tendrá mayor movilidad que aquellos huecos en el borde de la banda de valencia que tiendan a moverse en la dirección K - Γ .

En la figura 4.8 se muestra la densidad total de la carga de valencia del α - C_3N_4 . En la fig. 4.8(a) se muestra un sitio de nitrógeno N_1 rodeado por dos de sus tres carbonos primeros vecinos, C_1 y C_2 , en la fig. 4.8(b) se observa el mismo nitrógeno N_1 , pero ahora rodeado por el carbono C_2 y el tercero de sus carbonos primeros vecinos, C_3 . En la fig. 4.8(c) se puede ver el carbono C_1 rodeado de dos de sus cuatro nitrógenos primeros vecinos, N_1 y N_2 , mientras que en la fig. 4.8(d) se muestran sus otros dos nitrógenos primeros vecinos N_3 y N_4 . Claramente se observa que todos los enlaces N-C son de naturaleza covalente con cierta tendencia a la ionicidad, ya que, como en el caso de la fase β - C_3N_4 , se puede distinguir que existe una mayor distribución de carga hacia los sitios de N que hacia los sitios de C. En general, se observa que todos los sitios de N presentan iguales propiedades de enlace; asimismo, todos los sitios de carbono, a su vez, presentan también iguales propiedades de enlace.

IV.3.3 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA, DENSIDAD DE ESTADOS Y DENSIDAD DE CARGA DEL c - C_3N_4

En la figura 4.9 se muestra la primera zona de Brillouin del c - C_3N_4 . En esta misma figura también se pueden observar las trayectorias (líneas punteadas) y los puntos (en el espacio recíproco) que se utilizaron para realizar los cálculos de la estructura de bandas. Estos puntos se listan en la tabla 4.8.

En la fig. 4.10 se muestra la estructura de las bandas electrónicas de la estructura c - C_3N_4 , mientras que en la fig. 4.11 se presenta su densidad total de estados. La banda de valencia, completamente llena y de 25.28 eV de amplitud, está compuesta por 64 bandas como en el caso del α - C_3N_4 y, al igual que los dos casos anteriores, puede describirse como compuesta por tres regiones A, B y C. Como en el caso del β - C_3N_4 , se puede observar un cierto

Tabla 4.8

Direcciones en las que se calcularon las bandas electrónicas del $c\text{-C}_3\text{N}_4$.

Punto de inicio de las direcciones a lo largo de las cuales se calculó la estructura de las bandas	Punto final de las direcciones lo largo de las cuales se calculó la estructura de las bandas
Γ (0.000, 0.000, 0.000)	H (0.500, -0.500, 0.500)
H (0.500, -0.500, 0.500)	N (0.000, 0.000, 0.500)
N (0.000, 0.000, 0.500)	P (0.250, 0.250, 0.250)
P (0.250, 0.250, 0.250)	Γ (0.000, 0.000, 0.000)
Γ (0.000, 0.000, 0.000)	N (0.000, 0.000, 0.500)

traslape entre las regiones A y B, mientras que entre las regiones B y C no existe traslape, aunque la pequeña brecha de energía que existe entre ellas, de 0.24 eV de amplitud, no se aprecia claramente en ninguna de las dos fig. 4.10 y 4.11. La región A, de -5.67 eV de amplitud, está compuesta de las primeras 15 bandas en la parte superior de la banda de valencia y sus extremos superior e inferior se observan en 15.24 y 9.57 eV respectivamente; la región B, de 12.16 eV de amplitud, cuyos extremos se observan en 10.57 y -1.59 eV, está compuesta de 33 bandas al centro de la banda de valencia; la región C, de 8.21 eV de amplitud, está compuesta de las últimas 16 bandas al fondo de la banda de valencia y sus extremos superior e inferior se observan en -1.83 y -10.04 eV respectivamente.

La brecha energética indirecta que se observa en las fig. 4.10 y 4.11 tiene 2.72 eV de amplitud, que es 0.18 eV menor que la amplitud que se reporta en la ref. [17]. El borde de la banda de valencia se localiza en el punto (0.357, -0.357, 0.357), en la dirección $\Gamma\text{-H}$, mientras que el de la banda de conducción se localiza en la dirección $\Gamma\text{-N}$, en el punto (0.000, 0.000, 0.400). La tabla 4.9 contiene información de los valores energéticos del extremo superior de la banda de valencia ($B.V_s$) y del extremo inferior de la banda de conducción ($B.C_i$) en cada uno de los puntos considerados en el cálculo de las bandas electrónicas, así como también, la amplitud de la brecha energética ($E_{g_{PAS}}$) en estos puntos.

De la tabla 4.9 se puede ver que la mínima energía necesaria para tener una transición directa es de 3.55 eV. Nótese que la amplitud de la brecha energética en N es sólo 0.05 eV menor que en Γ , aunque se observa que el extremo de la banda de valencia en Γ es 0.72 eV mayor que en N.

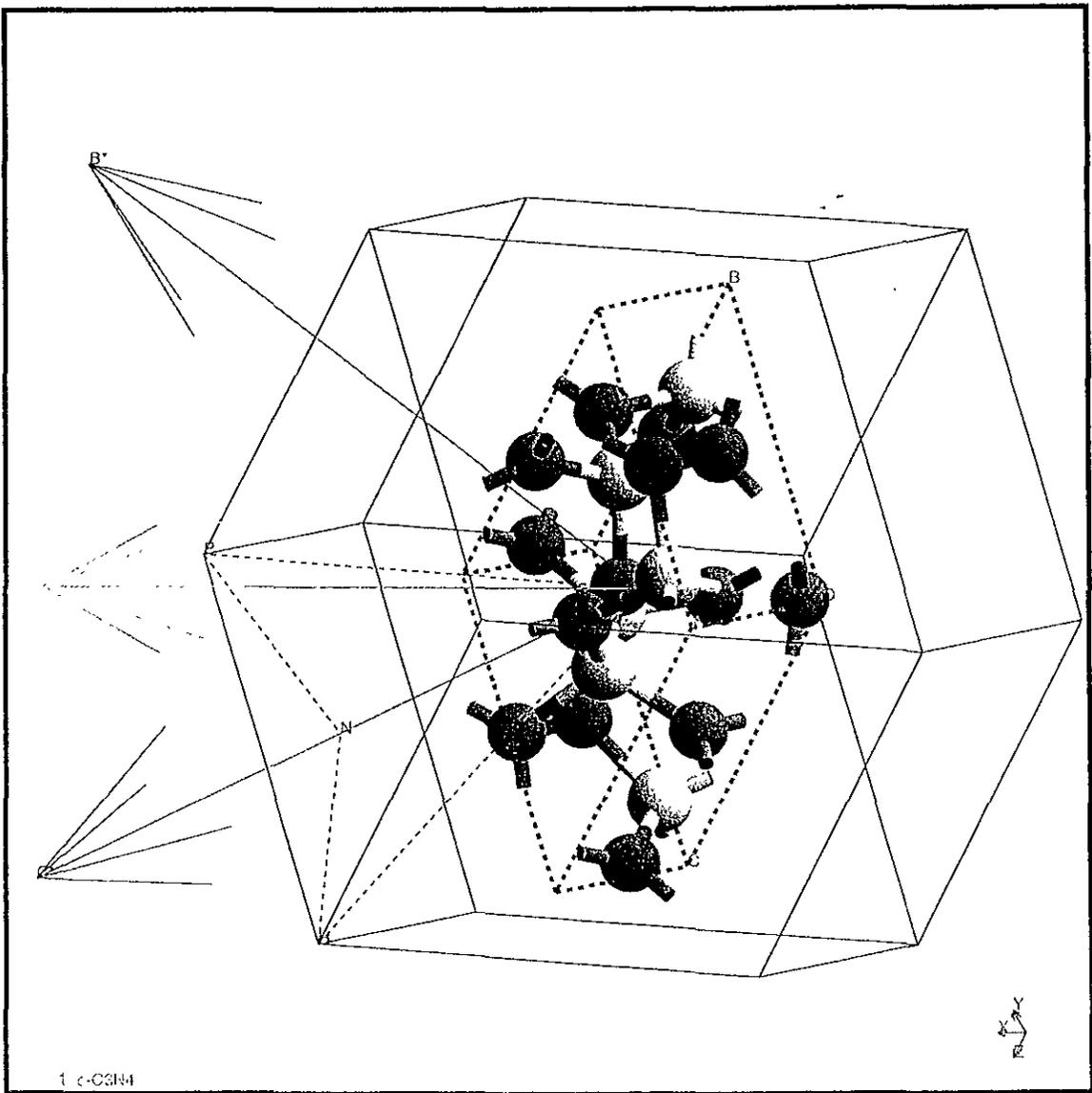


Fig. 4.9 Primera zona de Brillouin, trayectorias (líneas punteadas) y puntos (en el espacio recíproco) que se utilizaron para realizar los cálculos de la estructura de bandas del c-C₃N₄.

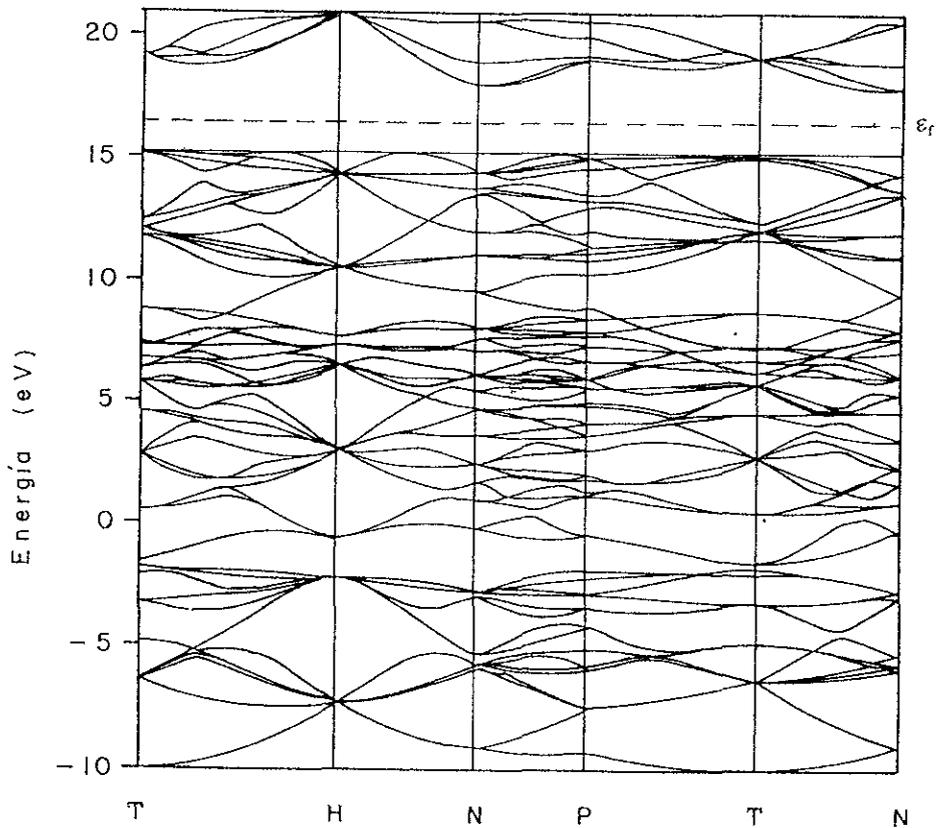


Fig. 4.10 Estructura de las bandas electrónicas del c-C₃N₄. Se observa una brecha energética indirecta de 2.72 eV de amplitud. El borde de la banda de valencia se localiza en el punto (0.357, -0.357, 0.357), en la dirección Γ -H, mientras que el borde de la banda de conducción se observa en el punto (0.000, 0.000, 0.400), en la dirección Γ -N.

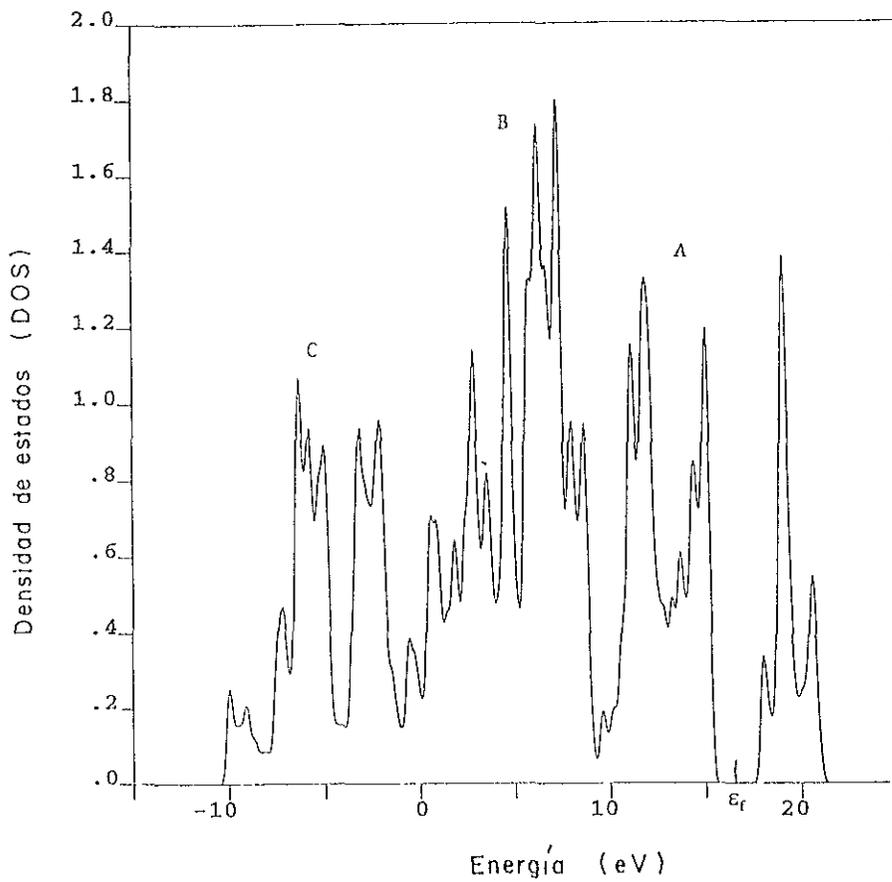


Fig. 4.11 Densidad total de estados (DOS) del c-C₃N₄. La amplitud de la banda de valencia es de 25.28 eV.

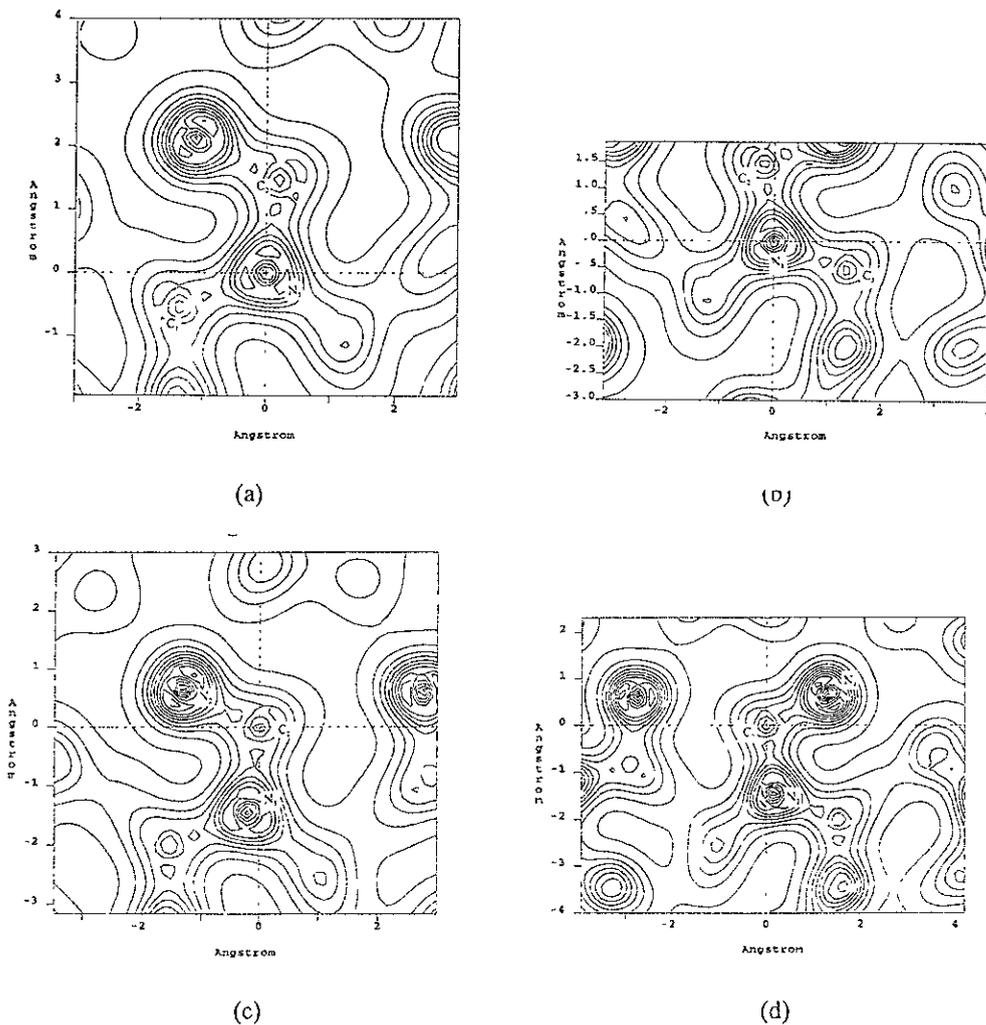


Fig. 4.12 Densidad total de la carga de valencia del $c\text{-C}_3\text{N}_4$. (a) Densidad total de la carga de valencia alrededor de un sitio de nitrógeno N_1 , este átomo se muestra rodeado por dos de sus tres carbonos primeros vecinos, C_1 y C_2 . (b) En esta fig. se observa el mismo nitrógeno N_1 , pero ahora rodeado por el carbono C_2 y el tercero de sus carbonos primeros vecinos, C_3 . (c) Densidad total de la carga de valencia alrededor de un sitio de carbono C_2 , este átomo se observa rodeado de dos de sus cuatro nitrógenos primeros vecinos, N_1 y N_2 . (d) En esta fig. se muestran los otros los nitrógenos primeros vecinos del carbono C_2 , N_3 y N_4 . Todos los enlaces N-C son de naturaleza covalente con cierta tendencia a la ionicidad.

Como se dijo anteriormente, el borde de la banda de valencia se localiza en la dirección Γ - H y, de la fig. 4.10, se puede ver que en las vecindades de este punto se observa una mayor curvatura en la dirección H que en la dirección Γ , i.e., los huecos que tiendan a moverse en dirección de Γ a partir del borde de la banda de valencia, tendrán una masa efectiva mayor que aquellos que tiendan a moverse en dirección de H a partir de este mismo punto, en otras palabras, se espera mayor movilidad en los huecos que tiendan a moverse en dirección de H a partir del borde de la banda de valencia que en los huecos que tiendan a moverse hacia Γ a partir de este mismo punto. En las vecindades del borde de la banda de conducción se observa mayor curvatura en dirección de Γ que en dirección de N -el borde de la banda de conducción se localiza en la dirección Γ - N - y por lo tanto, se espera que los electrones que tiendan a moverse en dirección de Γ sufran mayor dispersión y tengan más movilidad que los electrones que tiendan a moverse en dirección de N . Además, nótese que la banda de

Tabla 4.9

Valores energéticos del extremo superior de la banda de valencia ($B.V_s$) y del extremo inferior de la banda de conducción ($B.C_i$) en cada uno de los puntos que se listan en la tabla 4.8, así como también la amplitud de la brocha energética ($E_{g_{RAS}}$) en cada uno de estos puntos

	$B.V_s$ (eV)	$B.C_i$ (eV)	$E_{g_{RAS}}$ (eV)
Γ	15.16	19.16	4.00
H	14.33	20.90	6.57
N	14.44	17.99	3.55
P	15.03	19.12	4.09

valencia en dirección de Γ tiene ligeramente mayor curvatura que la que presenta la banda de conducción a partir del borde de dicha banda en dirección de N , pero esta curvatura es menor que la curvatura que tiene la banda de conducción a partir del borde de dicha banda en dirección de Γ , entonces, cualquier hueco en el borde de la banda de valencia que tienda a moverse en dirección de Γ , tendrá menor masa efectiva que cualquier electrón en el borde de la banda de conducción que tienda a moverse en dirección de N , pero tendrá mayor masa efectiva que cualquier electrón en el borde de la banda de conducción que tienda a moverse en dirección de Γ ; en cambio, cualquier hueco en el borde de la banda de valencia que tienda a moverse en dirección de H , tendrá masa efectiva más pequeña que cualquier electrón en el borde de la banda de conducción que tienda a moverse en cualquiera de las

dos direcciones Γ o N , en otras palabras, cualquier hueco en el borde la banda de valencia que tienda a moverse en dirección de H sufrirá mayor dispersión y tendrá más movilidad que cualquier electrón en el borde de la banda de conducción.

En la fig. 4.12 se muestra la densidad total de la carga de valencia del $c\text{-C}_3\text{N}_4$. En la fig. 4.12(a) se observa un sitio de nitrógeno N_1 rodeado por dos de sus tres carbonos primeros vecinos, C_1 y C_2 ; en la fig. 4.12(b) se observa el mismo nitrógeno N_1 , pero ahora rodeado por el carbono C_2 y el tercero de sus carbonos primeros vecinos, C_3 . En la fig. 4.12(c) se puede ver el carbono C_2 rodeado de dos de sus cuatro nitrógenos primeros vecinos, N_1 y N_2 , mientras que en la fig. 4.12(d) se muestran sus otros dos nitrógenos primeros vecinos N_3 y N_4 . Al igual que en los casos anteriores, todos los enlaces $N-C$ son de naturaleza covalente con cierta tendencia a la ionicidad. En general, se observa que todos los sitios de N presentan iguales propiedades de enlace; asimismo, todos los sitios de carbono tienen, a su vez, las mismas propiedades de enlace.

IV.3.4 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA, DENSIDAD DE ESTADOS Y DENSIDAD DE CARGA DEL $p\text{-C}_3\text{N}_4$

En la figura 4.13 se muestra la primera zona de Brillouin del $p\text{-C}_3\text{N}_4$. En esta misma figura también se pueden observar las trayectorias (líneas punteadas) y los puntos (en el espacio recíproco) que se utilizaron para realizar los cálculos de la estructura de bandas. Tales puntos se listan en la tabla 4.10.

En la fig. 4.14 se muestra la estructura de las bandas electrónicas de la estructura $p\text{-C}_3\text{N}_4$, mientras que en la fig. 4.15 se presenta su densidad total de estados. La banda de valencia, completamente llena y de 24.97 eV de amplitud, está compuesta por 16 bandas –se tiene una fórmula por celda unidad– y también se puede describir como compuesta por tres regiones A, B y C. La región A, de 4.45 eV de amplitud, está compuesta por las primeras tres bandas en la parte superior de la banda de valencia y sus extremos superior e inferior se observan en 14.21 eV y 9.76 eV respectivamente; la región B, de 10.91 eV de amplitud, tienen sus extremos en 9.99 y -0.92 eV respectivamente y está compuesta de las nueve bandas al centro de la banda de valencia; por último, la región C, de 8.14 eV de amplitud, cuyos extremos superior e inferior se localizan en -2.62 y -10.75 eV respectivamente, está constituida por las cuatro últimas bandas al fondo de la banda de valencia. Nótese que entre la región B y C existe una brecha de energías de 1.7 eV de amplitud, mientras que entre las regiones A y B se observa un pequeño traslape.

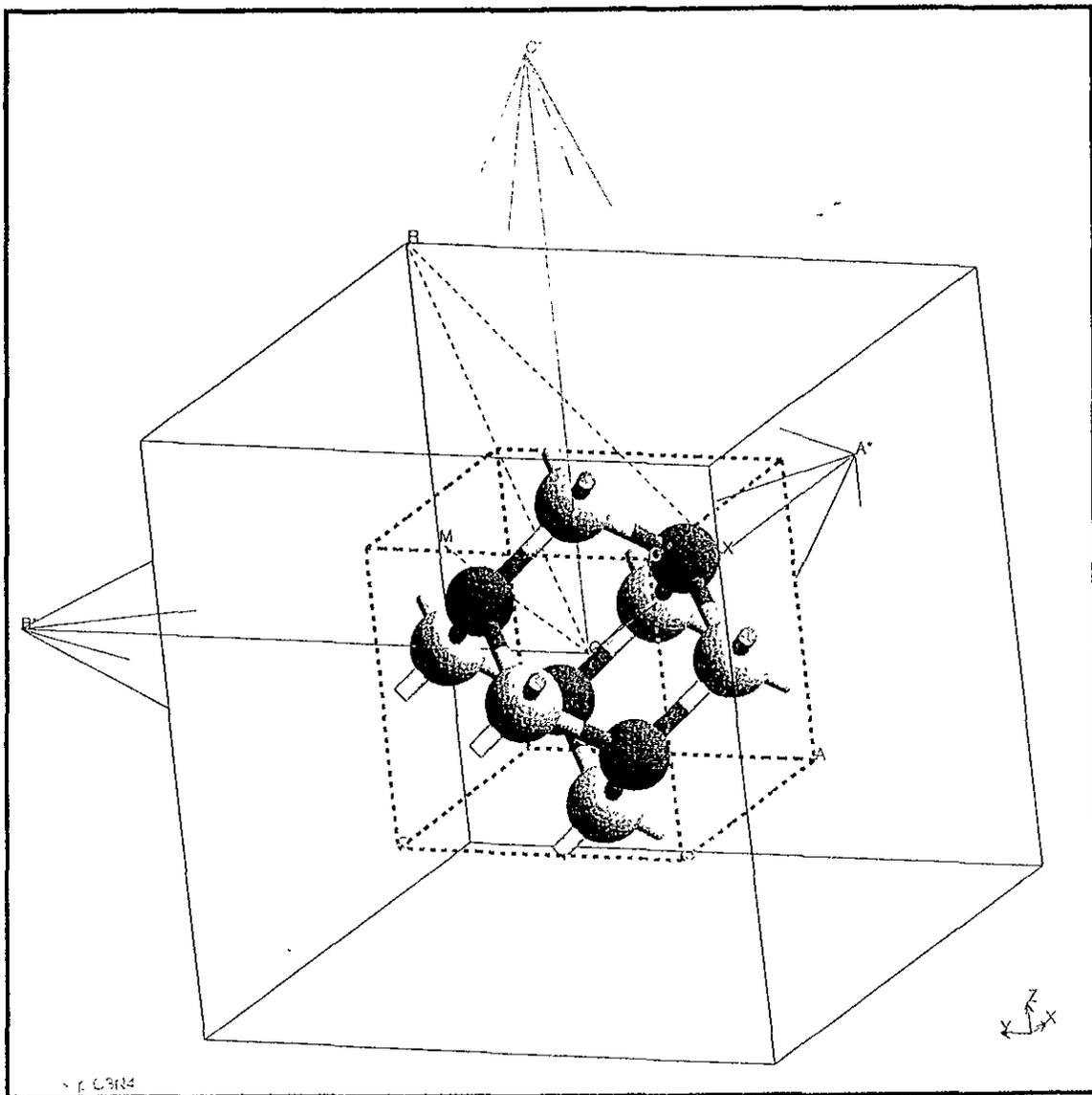


Fig. 4.13 Primera zona de Brillouin, trayectorias (líneas punteadas) y puntos (en el espacio recíproco) que se utilizaron para realizar los cálculos de la estructura de bandas del p-C₃N₄.

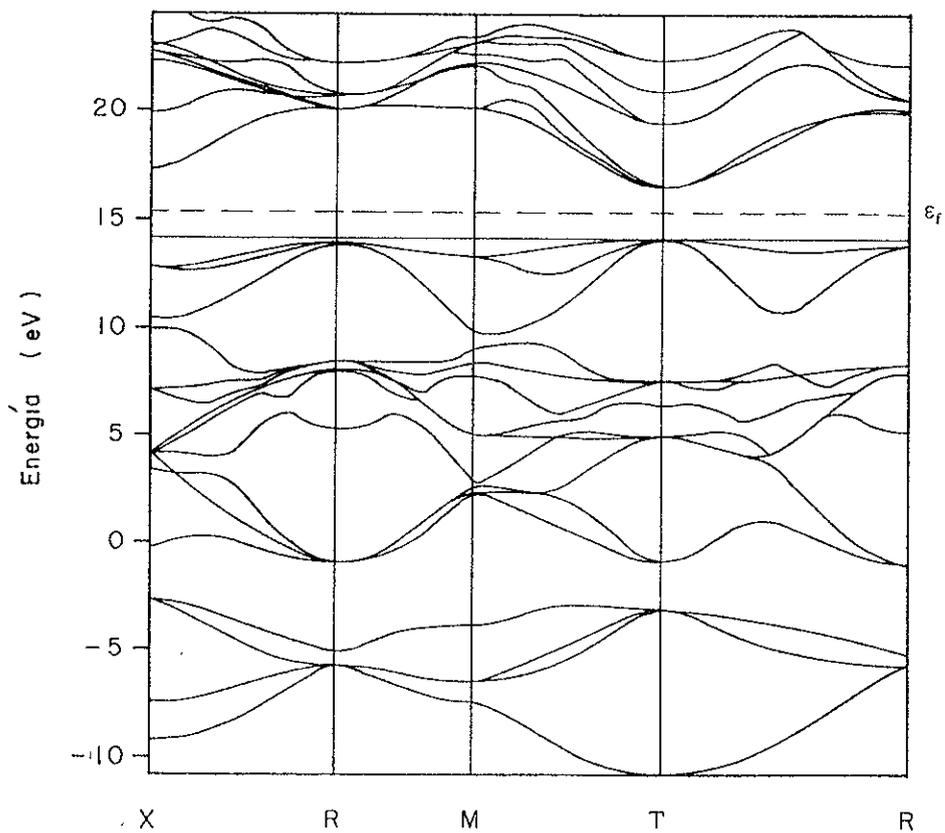


Fig. 4.14 Estructura de las bandas electrónicas del p-C₃N₄. Se observa una brecha energética directa de 2.37 eV de amplitud. El borde de la banda, tanto de valencia como de conducción, se localizan en Γ .

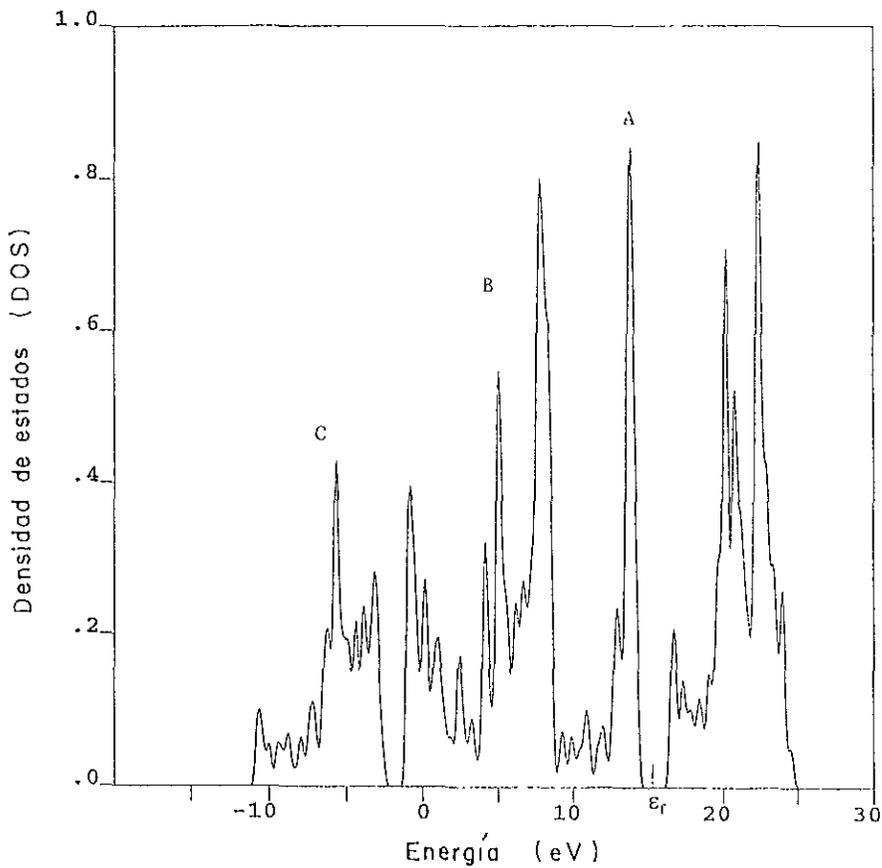
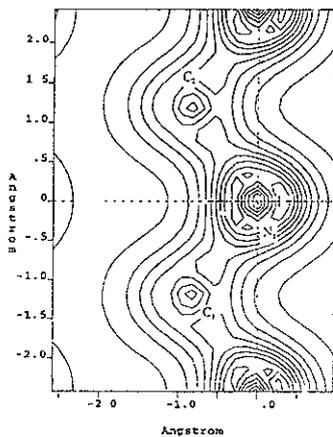
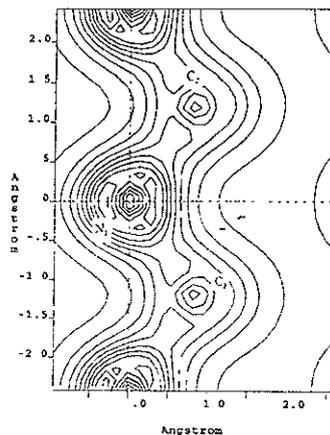


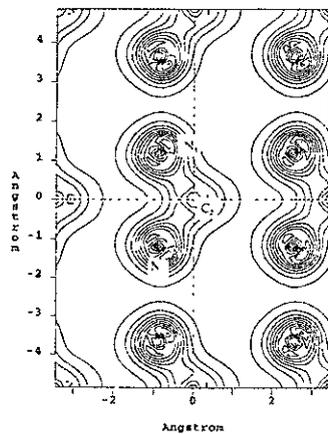
Fig. 4.15 Densidad total de estados (DOS) del p-C₃N₄. La amplitud de la banda de valencia es de 24.976 eV.



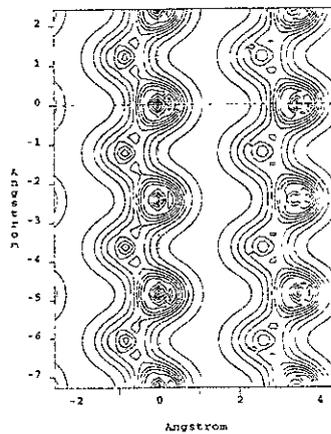
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig 4.16 Densidad total de la carga de valencia del $p\text{-C}_3\text{N}_4$. (a) Densidad total de la carga de valencia alrededor de un sitio de nitrógeno N_1 , este átomo se muestra rodeado por dos de sus tres carbonos primeros vecinos, C_1 y C_2 . (b) En esta fig. se observa el mismo nitrógeno N_1 , pero ahora rodeado por el carbono C_2 y el tercero de sus carbonos primeros vecinos, C_3 . (c) Densidad total de la carga de valencia alrededor de un sitio de carbono C_3 , este átomo se observa rodeado de dos de sus cuatro nitrógenos primeros vecinos, N_1 y N_2 . (d) En esta fig. se muestra la densidad total de la carga de valencia en un plano que intersecta dos celdas unidad. Todos los enlaces N-C son de naturaleza covalente con cierta tendencia a la ionicidad.

Tabla 4.10

Direcciones en las que se calcularon las bandas electrónicas del $p\text{-C}_3\text{N}_4$.

Punto de inicio de las direcciones a lo largo de las cuales se calculó la estructura de las bandas.	Punto final de las direcciones a lo largo de las cuales se calculó la estructura de las bandas
X (0.500, 0.000, 0.000)	R (0.500, 0.500, 0.500)
R (0.500, 0.500, 0.500)	M (0.500, 0.500, 0.000)
M (0.500, 0.500, 0.000)	Γ (0.000, 0.000, 0.000)
Γ (0.000, 0.000, 0.000)	R (0.500, 0.500, 0.500)

A diferencia de las otras estructuras, el $p\text{-C}_3\text{N}_4$ presenta brecha energética directa de 2.37 eV de amplitud. Ambos bordes, tanto de la banda de valencia como de conducción, se localizan en Γ . La tabla 4.11 contiene información de los valores energéticos del extremo superior de la banda de valencia (B.V_s) y del extremo inferior de la banda de conducción (B.C_i) en cada uno de los puntos considerados en el cálculo de las bandas electrónicas, así como también, la amplitud de la brecha energética ($E_{g_{PAS}}$) en estos puntos.

Tabla 4.11

Valores energéticos del extremo superior de la banda de valencia (B.V_s) y del extremo inferior de la banda de conducción (B.C_i) en cada uno de los puntos que se listan en la tabla 4.10, así como también la amplitud de la brecha energética ($E_{g_{PAS}}$) en cada uno de estos puntos.

	B.V _s (eV)	B.C _i (eV)	$E_{g_{PAS}}$ (eV)
X	12.80	17.28	4.48
R	13.97	20.12	6.15
M	13.39	20.17	6.78
Γ	14.21	16.58	2.37

Como se puede ver de la tabla 4.11, la mínima energía necesaria para observar una transición directa es precisamente el valor de la brecha energética en Γ , 2.37 eV.

Nótese que la curvatura en las vecindades del borde de la banda de conducción es bastante mayor que la curvatura que se observa en las vecindades del borde de la banda de valencia, i.e., los electrones que se encuentran en el borde de la banda de conducción, o en las vecindades del mismo, tendrán masa efectiva menor que cualquier hueco que se encuentre en las vecindades del borde de la banda de valencia, en otras palabras, cualquier electrón en el borde de la banda de conducción sufrirá mayor dispersión y tendrá mayor movilidad que cualquier hueco en el borde de la banda de valencia. En la banda de valencia se puede distinguir ligeramente una mayor curvatura en la dirección Γ - M que en la dirección Γ - R , en cambio, la banda de conducción presenta mayor curvatura en la dirección Γ - R que en la dirección Γ - M , es decir, los huecos que tiendan a moverse en la dirección Γ - M tendrán una masa efectiva ligeramente menor que aquellos huecos que se desplacen en la dirección Γ - R , mientras que los electrones en la banda de conducción que tiendan a moverse en la dirección Γ - R tendrán masa efectiva ligeramente menor que aquellos electrones que tiendan a moverse en la dirección Γ - M , en otras palabras, los huecos que tiendan a moverse en la dirección Γ - M tendrán mayor movilidad que aquellos que tiendan a moverse en la dirección Γ - R ; esto se aplica a los electrones que se encuentran en el borde de la banda de conducción pero en sentido contrario, es decir, los electrones que tiendan a moverse en la dirección Γ - R tendrán mayor movilidad que aquellos que tiendan a moverse en la dirección Γ - M .

En la fig. 4.16 se muestra la densidad total de la carga de valencia del p - C_3N_4 . En la fig. 4.16(a) se observa un sitio de nitrógeno N_1 rodeado por dos de sus tres carbonos primeros vecinos, C_1 y C_2 ; en la fig. 4.16(b) se observa el mismo nitrógeno N_1 , pero ahora rodeado por el carbono C_2 y el tercero de sus carbonos primeros vecinos, C_3 . En la fig. 4.16(c) se puede ver el carbono C_2 rodeado de dos de sus cuatro nitrógenos primeros vecinos, N_2 y N_3 . En la fig. 4.16(d) se muestra la densidad total de carga en un plano que intersecta dos celdas unidad. Todos los enlaces $N-C$ son de naturaleza covalente con cierta tendencia a la ionicidad. En general, se observa que todos los sitios de N presentan iguales propiedades de enlace; asimismo, todos los sitios de carbono, a su vez, presentan iguales propiedades de enlace.

IV.3.5 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA, DENSIDAD DE ESTADOS Y DENSIDAD DE CARGA DEL $g\text{-C}_3\text{N}_4$

En la figura 4.17 se muestra la primera zona de Brillouin del $g\text{-C}_3\text{N}_4$. En esta misma figura también se pueden observar las trayectorias (líneas punteadas) y los puntos (en el espacio recíproco) que se utilizaron para realizar los cálculos de la estructura de bandas. Tales puntos se listan en la tabla 4.12.

En la fig. 4.18(a) y (b) se muestra la estructura de las bandas electrónicas de la estructura $g\text{-C}_3\text{N}_4$; en la fig. 4.19 se muestra la correspondiente densidad total de estados. La banda de valencia, completamente llena y de 22.91 eV de amplitud, está compuesta por 16 bandas como en el caso del $p\text{-C}_3\text{N}_4$ y, a diferencia de las demás estructuras, estas bandas presentan una topología aproximadamente plana, tal que su correspondiente densidad de estados presenta varias regiones en las que no se observan picos, o los picos que se observan son muy pequeños. En general, la banda de valencia la podemos describir como compuesta por dos regiones A y B, separadas por una brecha de energía de 2.92 eV de amplitud. La región A, de 14.65 eV de amplitud, cuyos extremos superior e inferior se observan en 7.44 y -7.21 eV respectivamente, está constituida por las primeras 12 bandas en la parte superior de la banda de valencia, mientras que la región B, de 5.34 eV de amplitud, está compuesta por las últimas cuatro bandas al fondo de la banda de valencia, y sus extremos superior e inferior se localizan en -10.13 y -15.47 eV respectivamente.

Tabla 4.12

Direcciones en las que se calcularon las bandas electrónicas del $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Punto de inicio de las direcciones a lo largo de las cuales se calculó la estructura de las bandas	Punto final de las direcciones a lo largo de las cuales se calculó la estructura de las bandas
Γ (0.500, 0.500, 0.000)	Γ (0.000, 0.000, 0.000)
Γ (0.000, 0.000, 0.000)	Z (0.500, 0.500, 0.500)

Cabe señalar que la amplitud de la banda de valencia del $g\text{-C}_3\text{N}_4$ calculada en este trabajo, difiere del valor teórico reportado para la amplitud de la banda de valencia del grafito por

aproximadamente 2.5 ± 3 eV [47, 48 y 49], sin embargo, a diferencia del grafito que posee propiedades semimetálicas, la brecha energética que se obtiene para el $g\text{-C}_3\text{N}_4$ no proporciona bases para suponer que este material posea dichas propiedades semimetálicas, que es lo que se predice en la ref. [23], sin embargo, cabe señalar que los autores de esta última referencia predicen una brecha energética de 2.1 eV de amplitud para el $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, i.e., proponen una brecha energética 1.1 eV (34%) menor que la que propone Cohen en sus cálculos originales, aunque también cabe señalar que la topología y la amplitud de la banda de valencia que ellos obtienen está en buen acuerdo con la que obtiene Cohen –en realidad, la amplitud de la banda de valencia que ellos obtienen es exactamente igual a la que obtiene Cohen–. Los autores de la ref. [23] consideran que la amplia diferencia que obtienen en la brecha energética del $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ con respecto a la que obtiene Cohen, se debe al conjunto base que ellos usaron para representar las funciones de onda electrónicas.

Al igual que la estructura $p\text{-C}_3\text{N}_4$, la $g\text{-C}_3\text{N}_4$ presenta brecha energética directa de 1.02 eV de amplitud (ver fig. 4.18(b)) Los bordes de ambas bandas, tanto de valencia como de conducción, se localizan en Γ , el centro de la zona de Brillouin. La tabla 4.13 contiene información de los valores energéticos del extremo superior de la banda de valencia (B.V_s) y del extremo inferior de la banda de conducción (B.C_i) en cada uno de los puntos considerados en el cálculo de las bandas electrónicas, así como también, la amplitud de la brecha energética ($E_{g_{PAS}}$) en estos puntos.

Al igual que en el $p\text{-C}_3\text{N}_4$, como se puede ver de la tabla 4.13, la mínima energía necesaria para observar una transición directa es justamente el valor de la brecha energética en Γ , 1.02 eV.

Tabla 4.13

Valores energéticos del extremo superior de la banda de valencia (B.V_s) y del extremo inferior de la banda de conducción (B.C_i) en cada uno de los puntos que se listan en la tabla 4.12, así como también la amplitud de la brecha energética ($E_{g_{PAS}}$) en cada uno de estos puntos.

	B.V _s (eV)	B.C _i (eV)	$E_{g_{PAS}}$ (eV)
F	6.97	9.30	2.33
Γ	7.44	8.46	1.02
Z	7.39	9.15	1.76

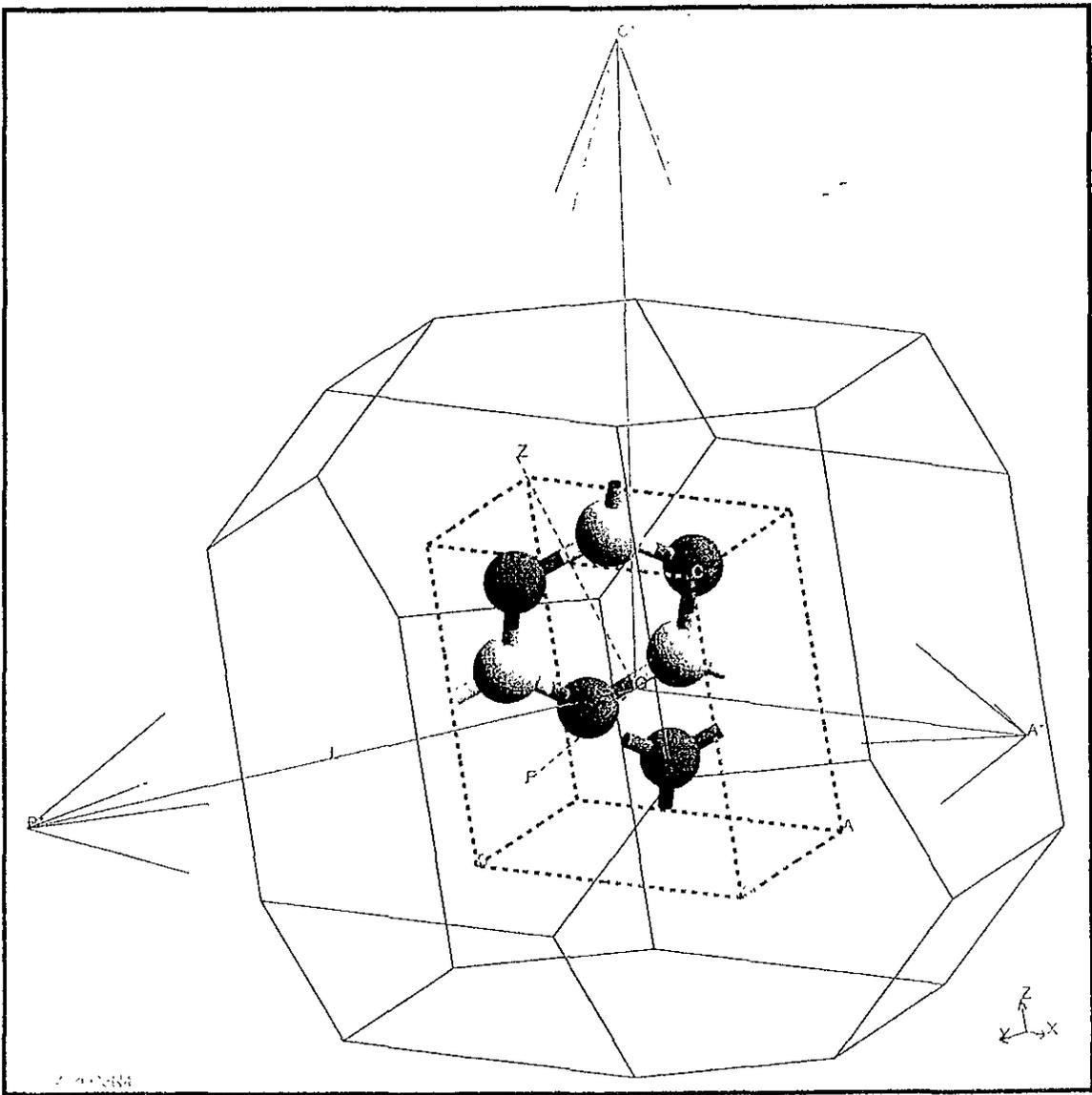


Fig. 4.17 Primera zona de Brillouin, trayectorias (líneas punteadas) y puntos (en el espacio recíproco) que se utilizaron para realizar los cálculos de la estructura de bandas del g-C₃N₄.

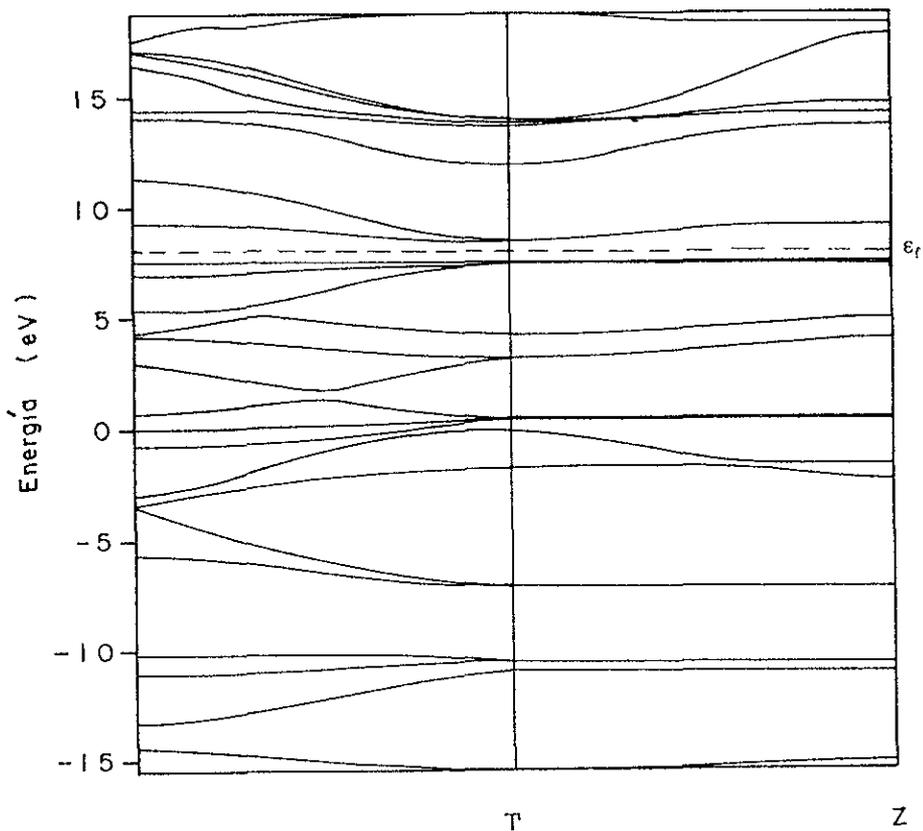


Fig. 4.18 Estructura de las bandas electrónicas del g-C₃N₄. Se observa una brecha energética directa de 1.02 eV de amplitud. El borde de la banda, tanto de valencia como de conducción, se localizan en Γ .

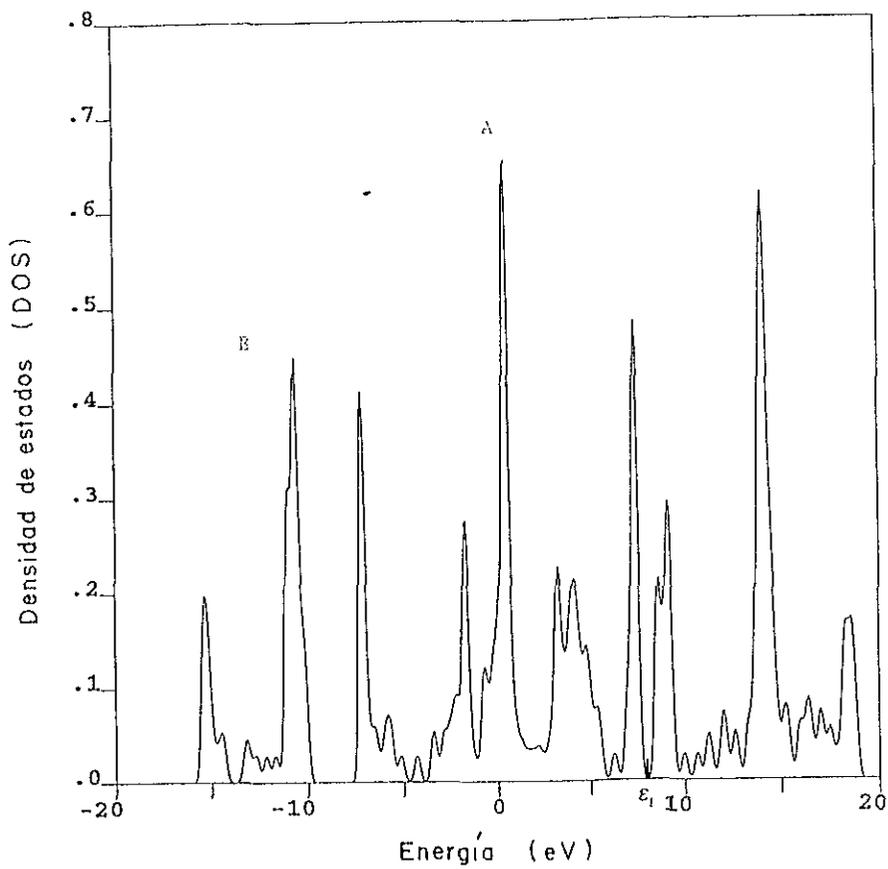
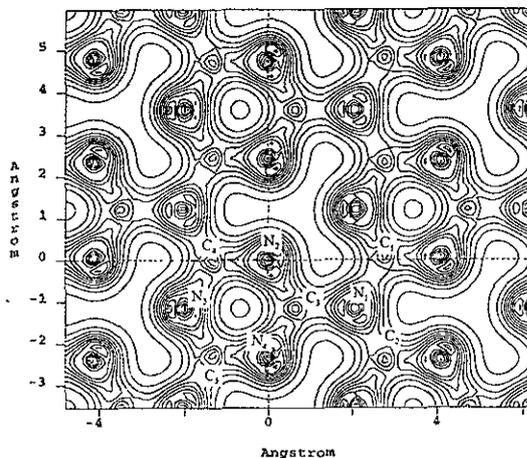
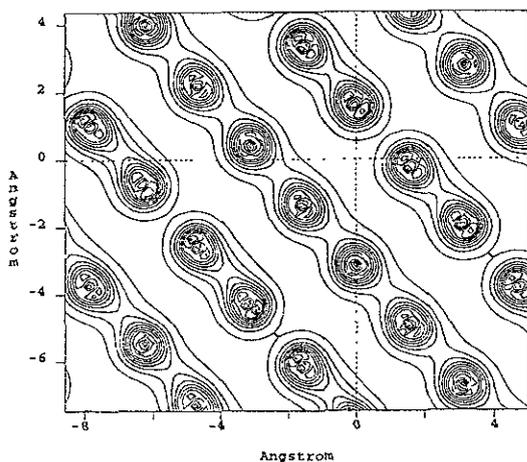


Fig. 4.19 Densidad total de estados (DOS) del g-C₃N₄. La amplitud de la banda de valencia es de 22.91 eV.



(a)



(b)

Fig 4.20 Densidad total de la carga de valencia del $g\text{-C}_3\text{N}_4$. (a) Densidad total de la carga de valencia en una de las capas de la estructura. (b) Densidad total de la carga de valencia en un plano perpendicular a las capas. En (a) se puede apreciar que existen dos sitios de nitrógeno con diferentes propiedades de enlace, en uno de los cuales se observan orbitales altamente localizados. En (b) se observa que no existe ningún enlace entre capa y capa.

Cualitativamente se puede ver que la banda de valencia en la dirección Γ -Z presenta ligeramente menor curvatura que en la dirección Γ -F, mientras que en la banda de conducción se observa la situación contraria, i.e., la banda de conducción en la dirección Γ -Z presenta una curvatura ligeramente mayor que la que se observa en la dirección Γ -F, i.e., los huecos que tiendan a moverse en la dirección Γ -F tendrán una masa efectiva ligeramente menor y, por lo tanto, sufrirán mayor dispersión y tendrán más movilidad que aquellos huecos que se desplacen en la dirección Γ -Z, mientras que los electrones en la banda de conducción que tiendan a moverse en la dirección Γ -Z tendrán masa efectiva ligeramente menor y, por lo tanto, sufrirán mayor dispersión y tendrán más movilidad que aquellos electrones que tiendan a moverse en la dirección Γ -F. Por otra parte, nótese que la banda de conducción presenta mayor curvatura que la banda de valencia, lo cual quiere decir que cualquier electrón en la banda de conducción sufrirá mayor dispersión y tendrá más movilidad que cualquier hueco en la banda de valencia.

En la fig. 4.20 se muestra la densidad total de la carga de valencia del g - C_3N_4 . En la fig. 4.20(a) se muestra la densidad total de la carga de valencia de una de las capas de la estructura, en esta figura se distingue claramente que existen dos sitios diferentes de N, aquellos donde el N está enlazado con tres carbonos –en la fig. este sitio de nitrógeno se ha denotado por N_1 , el cual está enlazado con los carbonos C_1 , C_2 y C_3 – y aquellos donde el N está enlazado únicamente con dos carbonos –los nitrógenos N_2 , N_3 y N_4 , los cuales se encuentran enlazados con los carbonos C_3 y C_4 , C_4 y C_5 , C_5 y C_6 –, cada uno de los C está enlazado con tres N; nótese que en aquellos sitios de N donde el átomo sólo se enlaza con dos C, se observan orbitales altamente localizados en la dirección en que supuestamente debería estar el tercer átomo de C, esto, por supuesto, no se observa en los sitios de N donde el átomo se enlaza con tres C, en otras palabras, la densidad de carga obtenida para esta estructura confirma que efectivamente existen dos sitios de N con diferentes propiedades de enlace, en cambio, todos los sitios de C presentan las mismas propiedades de enlace. en la fig. 4.20(b) se muestra la densidad de carga en un plano perpendicular a las capas de g - C_3N_4 , este plano sólo contiene sitios de N. Como en los casos anteriores, todos los enlaces N-C son de naturaleza covalente con cierta tendencia a la ionicidad. Por otra parte, en la fig. 4.20(b) se observa claramente que no existe ningún enlace entre capa y capa.

IV.4 COMPARACIÓN DE RESULTADOS

Nótese que, de acuerdo a la energía total que se registra para cada estructura (tabla 4.14), las fases menos estables son, en orden de menor a mayor estabilidad, las estructuras p - C_3N_4 y c - C_3N_4 que resultan ser, al mismo tiempo, en orden de menor a mayor densidad, los

compuestos más densos (tabla 4.2); siguiendo el mismo orden, de menor a mayor estabilidad, las estructuras β - C_3N_4 y α - C_3N_4 son compuestos más estables que las estructuras p - C_3N_4 y c - C_3N_4 , mientras que la estructura g - C_3N_4 es el compuesto más estable de todos, aunque también es el menos denso. Las densidades de los compuestos β - C_3N_4 y α - C_3N_4 son muy semejantes (3.575 y 3.585 gr/cm^3 respectivamente), pero ambos de menor densidad que las estructuras c - C_3N_4 y p - C_3N_4 . El orden de mayor a menor estabilidad y densidad que se obtiene para las cinco estructuras aquí consideradas, coincide con el orden de estabilidad y densidad que se reporta en la ref. [17].

En relación a la estructura de las bandas electrónicas y la densidad total de estados de cada una de las fases antes mencionadas, se observa que la fase α - C_3N_4 es la que presenta la brecha energética más grande (ver tabla 4.13), seguida por la fase β - C_3N_4 con una brecha de 3.08 eV, mientras que la fase c - C_3N_4 está en una posición intermedia con una brecha energética de 2.72 eV, cabe señalar que estas tres estructuras tienen brecha energética indirecta. Las estructuras p - C_3N_4 y g - C_3N_4 son las que presentan una brecha energética más pequeña, aunque la amplitud de la brecha del p - C_3N_4 es más del doble (2.36 eV) que la amplitud de la brecha del g - C_3N_4 (1.02 eV), además, a diferencia de las tres estructuras antes mencionadas, los compuestos p y g - C_3N_4 tienen brecha energética directa, con los bordes de las bandas, tanto de valencia como de conducción, localizados en Γ , el centro de la zona de Brillouin. El borde de la banda de valencia del β - C_3N_4 se observa en Γ , mientras

Tabla 4.14

Amplitud de la banda de valencia (ΔBV), brecha energética (E_g) y energía total (E_o).

	β - C_3N_4	α - C_3N_4	c - C_3N_4	p - C_3N_4	g - C_3N_4
E_g (eV)	3.08	3.69	2.72	2.37	1.02
ΔBV (eV)	25.23	25.04	25.28	24.97	22.91
E_o (eV)	-1545.37	-1545.62	-1544.33	-1544.17	-1545.69

que el de la banda de conducción se localiza en la dirección $H-K$. El borde de la banda de valencia del α - C_3N_4 se observa en K , mientras que el de la banda de conducción en la dirección $M-L$; por último, el borde de la banda de valencia del c - C_3N_4 se localiza en la dirección $\Gamma-H$ y el de la banda de conducción en la dirección $\Gamma-N$.

Las amplitudes de la banda de valencia de las estructuras β , α , c y p - C_3N_4 son muy semejantes (25.23, 25.04, 25.78, 24.97 eV respectivamente), a diferencia del g - C_3N_4 cuya

banda de valencia tiene una amplitud de 22.91 eV. En cada una de estos compuestos, a excepción del g-C₃N₄, la banda de valencia se puede describir como compuesta de tres regiones A, B y C, las cuales se pueden apreciar más claramente en la DOS (figuras 4.3, 4.7, 4.11 y 4.15) de cada una de estas estructuras. En tres de las estructuras, β, c y p-C₃N₄, se observa un cierto traslape entre las regiones A y B, a diferencia de las regiones A y B del α-C₃N₄, entre las que se observa una pequeña brecha de energías de 0.49 eV. En los cuatro casos, β, α c y p-C₃N₄, entre las regiones B y C se aprecia una brecha de energías de 0.56, 0.69, 0.24 y 1.7 eV respectivamente. Asimismo, la DOS de cada una de estas cuatro estructuras muestra que la región más amplia en cada caso es la región B.

A diferencia de las cuatro estructuras antes mencionadas, en la estructura de bandas del g-C₃N₄ (fig. 4.18) se observa que las bandas presentan una estructura aproximadamente plana, mientras que en la DOS (fig. 4.19) se observa que la banda de valencia presenta únicamente dos regiones A y B separadas por una brecha de energías de 2.92 eV. Por otro lado, se ve claramente (fig. 4.19) que de todas las estructuras, la estructura g-C₃N₄ presenta la banda de valencia más profunda, cuyo extremo inferior se localiza en -15.47 eV.

Tabla 4.15

Brechas energéticas (E_g) y amplitudes de las bandas de valencia (ΔBV) propuestas en la literatura para algunas de las estructuras.

	β -C ₃ N ₄		α -C ₃ N ₄		c-C ₃ N ₄		p-C ₃ N ₄		g-C ₃ N ₄	
	E_g (eV)	ΔBV (eV)	E_g (eV)	ΔBV (eV)	E_g (eV)	ΔBV (eV)	E_g (eV)	ΔBV (eV)	E_g (eV)	ΔBV (eV)
Ref. [16]	3.20	24.8	—	—	—	—	—	—	—	—
Ref. [17]	3.25	—	3.85	—	2.90	—	—	—	—	—
Ref. [23]	2.10	24.8	—	—	—	—	—	—	semime- tálico	24.0
Ref. [39]	3.43	25.0	—	—	—	—	—	—	—	—
Ref. [43]	3.11	24.5	—	—	—	—	—	—	—	—
Este trabajo	3.08	25.23	3.69	25.04	2.72	25.28	2.37	24.97	1.02	22.91

La topología de la banda de valencia del β - C_3N_4 calculada en este trabajo está en buen acuerdo con la que se observa en la literatura, mientras que, en general, se encuentra que en la mayoría de los casos la brecha energética que se obtiene aquí para cada una de las estructuras es menor que la que se propone en la literatura; la razón de estas diferencias se discutió en cada caso en su oportunidad. La tabla 4.15 contiene información de las brechas energéticas propuestas en la literatura para algunas de las estructuras, así como también, la amplitud de la banda de valencia propuesta en cada caso. Nótese que para la estructura p- C_3N_4 no se encontró información al respecto.

Obsérvese que, así como las brechas energéticas obtenidas en este trabajo son menores que las propuestas en la literatura, la amplitud de la banda de valencia obtenida para el β - C_3N_4 es mayor que la propuesta en los diferentes artículos. En el caso del g- C_3N_4 se observa un comportamiento diferente. A diferencia de lo que se propone en este trabajo: un comportamiento semiconductor, con una brecha energética directa de 1.02 eV y una banda de valencia de 22.91 eV de amplitud, semejante a la que se observa en el grafito, en la ref. [23] se propone un comportamiento semimetálico y una banda de valencia de 24.0 eV de amplitud, empero, nótese que en esta misma referencia se propone una brecha energética de 2.1 eV para el β - C_3N_4 , aunque la amplitud de la banda de valencia que obtienen es igual que la que se reporta en la ref. [16]. Este caso ya se había discutido anteriormente.

Un análisis cualitativo de la curvatura de las bandas de valencia y de conducción muestra que en las estructuras β , p y g- C_3N_4 cualquier electrón en el borde de la banda de conducción sufrirá mayor dispersión y tendrá más movilidad que cualquier hueco en el borde de la banda de valencia, en cambio, en las estructuras α y c- C_3N_4 esta situación ya no es tan clara, y no fue posible determinar un comportamiento general de los electrones en el borde de la banda de conducción con respecto a los huecos en el borde de la banda de valencia.

Por último, con respecto a las densidades totales de la carga de valencia, cualitativamente se encontró que en todas las estructuras, a excepción del g- C_3N_4 , los sitios de nitrógeno tienen iguales propiedades de enlace en cada caso particular, mientras que los sitios de carbono, sin excepción alguna, presentan iguales propiedades de enlace. En el g- C_3N_4 se encontró que existen dos sitios de nitrógeno con diferentes propiedades de enlace y, de hecho, en uno de estos sitios de N es posible observar orbitales altamente localizados. Finalmente, en todas las estructuras se observó que los enlaces N-C son de naturaleza covalente con cierta tendencia a la ionicidad.

*No basta saber, sino también aplicar el saber;
no basta querer, es preciso obrar*

Johan Wolfgang von Goethe

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

De los resultados presentados en el capítulo IV y su correspondiente análisis se concluye lo siguiente:

1. De acuerdo a la energía total que se registra para cada una de las estructuras, la estructura más estable es la $g\text{-C}_3\text{N}_4$; la menos estable es la $p\text{-C}_3\text{N}_4$. El resto de las estructuras se ordenan, de más a menos estable, de la siguiente manera: $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ y $c\text{-C}_3\text{N}_4$.
2. Las estructuras β , α y $c\text{-C}_3\text{N}_4$ tienen brecha energética indirecta de 3.08, 3.69 y 2.72 eV de amplitud. Las estructuras p y $g\text{-C}_3\text{N}_4$ tienen brecha energética directa de 2.37 y 1.02 eV de amplitud. El borde de la banda de valencia del $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ se observa en Γ , el centro de la zona de Brillouin, mientras que el borde de la banda de conducción se localiza en el punto $(-0.333, 0.667, 0.300)$, en la dirección H-K ; el borde de la banda de valencia del $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ se localiza en K y el de la banda de conducción en el punto $(0.000, 0.500, 0.300)$, en la dirección M-L ; el borde de la banda de valencia del $c\text{-C}_3\text{N}_4$ se distingue en el punto $(0.357, -0.357, 0.357)$, en la dirección $\Gamma\text{-H}$, mientras que el borde de la banda de valencia se localiza en el punto $(0.000, 0.000, 0.400)$, en la dirección $\Gamma\text{-N}$; los bordes de las bandas, tanto de valencia como de conducción de las estructuras p y $g\text{-C}_3\text{N}_4$ se localizan en Γ .
3. En las estructuras β , p y $g\text{-C}_3\text{N}_4$ cualquier electrón en el borde de la banda de conducción sufrirá mayor dispersión y tendrá más movilidad que cualquier hueco en el borde de la

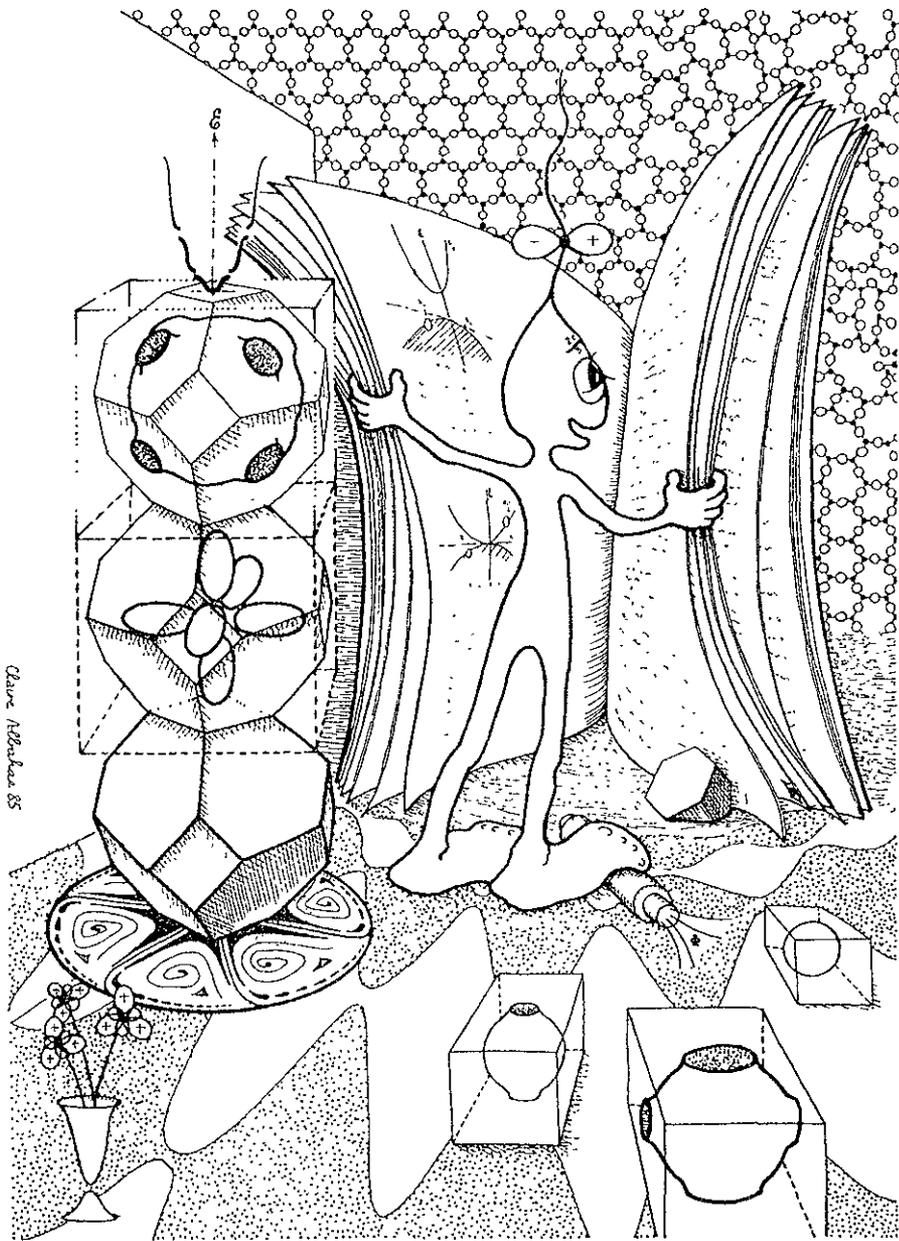
banda de valencia; en las estructuras α y $c\text{-C}_3\text{N}_4$ no se observó un comportamiento general.

4. La amplitud de la banda de valencia de las estructuras β , α , c y $p\text{-C}_3\text{N}_4$ son muy semejantes (25.23, 25.04, 25.78 y 24.97 eV respectivamente), a diferencia del $g\text{-C}_3\text{N}_4$ cuya banda de valencia tiene una amplitud de 22.91 eV, la cual es 2.5 ± 0.3 eV mayor que el valor teórico reportado [47, 48 y 79] para la amplitud de la banda de valencia del grafito.
5. En todas las estructuras, excepto en la $g\text{-C}_3\text{N}_4$, la banda de valencia se puede describir como compuesta por tres regiones A, B y C. En la $g\text{-C}_3\text{N}_4$ sólo se distinguen dos regiones A y B.
6. En tres de las estructuras, β , c y $p\text{-C}_3\text{N}_4$, se observa un cierto traslape entre las regiones A y B, mientras que entre las regiones A y B del $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ se observa una pequeña brecha de energías de 0.49 eV. En los cuatro casos, β , α c y $p\text{-C}_3\text{N}_4$, entre las regiones B y C se aprecia una brecha de energías de 0.56, 0.69, 0.24 y 1.7 eV respectivamente. Asimismo, la DOS de cada una de estas cuatro estructuras muestra que la región más amplia en cada caso es la región B. En el $g\text{-C}_3\text{N}_4$ las regiones A y B están separadas por una brecha de 2.92 eV. La región más amplia en esta estructura es la B.
7. La banda de valencia más profunda se observa en el $g\text{-C}_3\text{N}_4$, cuyo extremo inferior se localiza en -15.47 eV. Esto se esperaba puesto que el $g\text{-C}_3\text{N}_4$ es el compuesto más estable.
8. En todas las estructuras los enlaces N-C son de naturaleza covalente con cierta tendencia a la ionicidad.
9. En cada una de las estructuras todos los sitios de C presentan iguales propiedades de enlace.
10. En cada una de las estructuras, excepto en la $g\text{-C}_3\text{N}_4$, todos los sitios de N tienen las mismas propiedades de enlace.
11. En la $g\text{-C}_3\text{N}_4$ se tiene dos sitios de N con diferentes propiedades de enlace; en uno de estos dos sitios de N se distinguen claramente orbitales altamente localizados. Ninguno de los átomos que constituyen una cierta capa del $g\text{-C}_3\text{N}_4$ se encuentra enlazado con alguno de los átomos que constituyen las capas vecinas, i.e., no hay enlaces entre capa y capa.
12. En general, la topología de la banda de valencia y los resultados que se obtienen para el $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ están en buen acuerdo con lo que se reportan en la literatura, asimismo, la brecha energética que se propone para cada una de las estructuras está en buen acuerdo con la que se propone en la literatura en cada caso particular, a excepción del $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. M. Sung y M. Sung, *Materials Chemistry and Physics* **43**, 1-18 (1996).
- [2] A. Y. Liu y M. L. Cohen, *Science* **245**, 841-842 (1989).
- [3] Y. Chen, L. Guo y E. G. Wang, *Journal of Crystal Growth*. **179**, 515-521, (1997).
- [4] Y. Chen, E. G. Wang, F. Chen y L. Guo, *Mod. Phys. Lett. B* **10**, No. 12, 567-571 (1996).
- [5] T. Y. Yen y p. Chuo, *Appl. Phys. Lett.* **67**, No. 19, 2801-2803 (1995).
- [6] K. M. Yu, M. L. Cohen, E. E. Haller, W. L. Hansen, A. Y. Liu e I. C. Wu, *Phys. Rev. B* **49**, No. 7, 5034-5037 (1994).
- [7] S. Veprek, J. Weidmann y F. Glatz, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, No. 6, 2914-2919 (1995).
- [8] D. Li et al., *Appl. Phys. Lett.* **67**, No. 2, 203-205 (1995).
- [9] K. J. Boyd et al., *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, No. 4, 2110-2122 (1995).
- [10] Z. M. Ren, Y. Ch. Du, Y. Qiu, J. D. Wu, Z. F. Ying, X. X. Xiong y F. M. Li, *Phys. Rev. B* **51**, No. 8, 5274-5277 (1995).
- [11] M. Y. Chen et al., *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, No. 3, 521-524 (1993).
- [12] C. Niu, Y. Z. Lu, C. M. Lieber, *Science* **261**, 334-337 (1993).
- [13] T. Sekine, H. Kanda, Y. Bando, M. Y. Yokoyama y K. Hojou, *J. of Mat. Sci. Lett.* **9**, 1376-1378 (1990).
- [14] M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **32**, 7988-7991 (1985).
- [15] P.K. Lam, M. L. Cohen y G. Martinez, *Am. Phys. Soc.* **35**, 9190-9194 (1987).
- [16] A. Y. Liu y M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **41**, No. 15, 10727-10734 (1990).
- [17] D. M. Teter y R. J. Hemley, *Science* **271**, 53-55 (1996).
- [18] A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, *Phys. Rev. B* **50**, No. 14, 10362-10365 (1994).
- [19] A. Reyes-Serrato, D. H. Galván, I. L. Garzón, *Phys. Rev* **52**, No. 9, 6293-6300 (1995).
- [20] F. D. Mumaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **30**, USA, 244 (1944).
- [21] F. Birch, *J. Geophys. Res.* **57**, 227 (1952).

- [22] F Birch, *J. Geophys. Res.* **83**, 1257 (1978).
- [23] J. Ortega y O. F. Sankey, *Phys. Rev. B* **51**, No. 4, 2624-2627 (1995).
- [24] L. Wam y R. F. Egerton, *Thin Solid Films* **279**, 34-42 (1996).
- [25] A. R. West, *Solid state chemistry and its application*, (J. Wiley & sons: Gran Bretaña, 1984).
- [26] N. W. Ashcroft y N. P. Mermin, *Solid state physics*, (Sauders College Publishing: USA, 1976).
- [27] J. P. McKelvey, *Física del estado sólido y semiconductores*, (Limusa: México, 1976).
- [28] Charles Kittel, *Introducción a la física del estado sólido*, (Reverté, S. A.: España, 1981).
- [29] Gerald Burns, *Solid state physics*, (Academic Press: Orlando, 1985).
- [30] H. Jones, *The theory of Brillouin zones and electronic state in crystals*, (American Elsevier: USA, 1975).
- [31] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, (CRC Press: Florida, 1995-1996).
- [32] J. M. Ziman, *Principles of the theory of solid*, (Cambridge Univ. Press: Cambridge, 1972).
- [33] G. F. Koster, *Space groups and their representations, Solid state physics, Vol 5*, (Academic Press, 1957).
- [34] G. Burns y A. M. Glazer, *Space groups for solid state scientist*, (Academic Press: Boston, 1990).
- [35] R. G. Parr y W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules* (Oxford Univ. Press: Oxford, 1989)
- [36] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, No. 3B, 864-871 (1964).
- [37] W. Kohn y L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, No. 4A, 1133-1138 (1965).
- [38] M. C. Payne et al., *Rev. Mod. Phys.* **64**, No. 4, 1045-1098 (1992).
- [39] *Cerius² User Guide*, Month 1994. San Diego: Molecular Simulation Inc., 1997.
- [40] J. S. Lin A. Qteish, M. C. Payne y V. Heine, *Phys. Rev. B* **47**, No. 8, 4174-4180 (1993).
- [41] L. Kleinman y D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, No. 20, 1425-1428 (1982).
- [42] H. J. Monkhorst y J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, No. 12, 5188-5192 (1976).
- [43] J. D. Pack y H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* **16**, No. 4, 1748-1749 (1977).
- [44] H. Yao. y W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* **50**, No. 15, 11231-11234 (1994).
- [45] D. R. Hamann, M. Schlüter y C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, No. 20, 1494-1497 (1979).
- [46] M. Teter, *Phys. Rev. B* **48**, No. 8, 5031-5041 (1993).
- [47] J. C. Charlier, X. Gonze y J. P. Michenaud, *Phys. Rev. B* **43**, No. 6, 4579-4589 (1991).
- [48] N. A. W. Holzwarth, S. G. Louie y S. Rabii, *Phys. Rev. B* **26**, No. 10, 5382-5390 (1982).
- [49] A. Zunger, *Phys. Rev. B* **17**, 626 (1978).
- [50] J. L. Corkill y M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **48**, No. 23, 17622-17624 (1993).



Claire Allard 85



