



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Ciencias

PROPIEDADES ELECTRONICAS DE LOS SEMICONDUCTORES



T E S I S

Que para obtener el título de

F I S I C O

p r e s e n t a

SILVIA RIOS CAMACHO



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM

Director de Tesis:

DR. JUAN ANTONIO COGORDAN RAMIREZ



FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR

281902



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 esta 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
AVENIDA DE
MEXICO

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:
"Propiedades Electrónicas de los semiconductores $C_{20}H_{20}N_4NiO_8$ y $C_{20}H_{20}NiO_3$."

realizado por RIOS CANACHO SILVIA

con número de cuenta 8516239-8 , pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario

DR. JUAN ANTONIO COGORDAN RAMIREZ

Propietario

DR. ALIPIO GUSTAVO CALLES MARTINEZ

Propietario

DR. RAMIRO GARCIA GARCIA

Suplente

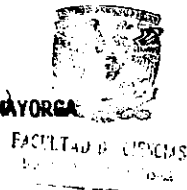
DR. CHUMIN WANG CHEN

Suplente

DR. ARTURO ZENTELLA DEHESA

Consejo Departamental de Física

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA
Coordinador de Licenciatura.



A mi familia:

Si las palabras fueran suficientes
para expresar mis sentimientos
por ustedes,
crearía un mundo infinito de ellas,
pero sólo atino a decirles que los quiero.

Silvia

- ¿Quieres decirme, por favor, qué camino debo tomar para salir de aquí?
- Eso depende mucho a dónde quieres ir
Respondió el gato.
- Poco me preocupa a donde ir
- dijo Alicia
- Entonces poco importa el camino
Que tomes – replicó el gato

Lewis Carroll
Alicia en el País de las Maravillas

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Jacabo Gomez Lara y a su equipo del Laboratorio de Química Inorgánica, quienes me facilitaron las estructuras moleculares de los semiconductores $C_{30}H_{38}N_4NiO_4$ y $C_{44}H_{50}NiO_8$.

Agradezco los comentarios correcciones y sugerencias que muy amablemente hicieron a este trabajo mis sinodales los Doctores Alipio Gustavo Calles Martínez, Ramiro García García, Chumin Waug Chen y Arturo Zentella Dehesa.

Mi más sincero agradecimiento a mi asesor el Dr. Juan Antonio Cogordan Ramírez pues siempre conté con su amistad, dedicación, paciencia y el buen juicio de sus comentarios.

Al Instituto de Química, las facilidades prestadas para la realización de esta tesis.

A DGSCA por el generoso suministro de horas de CPU en su supercomputadora Origin 2000.

El desarrollo de este trabajo de tesis contó con el apoyo de CONACyT a través del proyecto N° E25305.

Agradezco la beca recibida del programa UNAM-CRAY por medio del proyecto N°SC008297.

Contenido

1. Introducción	11
2. Teoría Molecular.....	17
2.1 Introducción	17
2.2 Características generales de las funciones de onda para las moléculas	18
2.3 Formulación de las ecuaciones de Hartree-Fock	22
3. Caracterización de los semiconductores	
3.1 Introducción	31
3.2 Semiconductores cristalinos	32
3.2.1 Modelo del Electrón "Casi Libre"	35
3.2.2 Modelo de Enlace Fuerte (tight-binding)	36
3.3 Caracterización de los Semiconductores Amorfos	42
3.3.1 Modelo de Cohen-Fritzche-Ovshinshy (CFO)	47
3.3.2 Modelo de Davis-Mott	49
4. Análisis I	
4.1 Introducción	53
4.2 Descripción del compuesto I	55
4.3 Resultados del compuesto I	57
4.4 Descripción del compuesto II	83
4.5 Resultados y discusión del compuesto II	87
5. Conclusiones	108

INTRODUCCIÓN

Actualmente en estado sólido, desde una perspectiva de las propiedades electrónicas a temperatura ambiente, ha clasificado tres grupos: aislantes, semiconductores y conductores. Los cuales difieren entre sí principalmente por el grado de resistividad al paso de la corriente eléctrica. Los aislantes constituyen el grupo de resistividad mayor ($10^{14} - 10^{22} \text{ohm} \cdot \text{cm}$) y por lo tanto su potencialidad para conducir la electricidad es muy baja. Los conductores, por lo contrario poseen una resistividad baja, cuyos valores están en el intervalo de ($10^{-16} - 10^{-4} \text{ohm} \cdot \text{cm}$). Entre estos dos grupos se encuentran los semiconductores cuya resistividad están entre ($10^{-2} - 10^9 \text{ohm} \cdot \text{cm}$).

Los semiconductores no sólo se diferencian de los metales por tener más alta su resistividad, sino que ésta disminuye al incremento de la temperatura. Además, estos materiales presentan el fenómeno de fotoconductividad, el cual consiste en la disminución de la resistencia eléctrica bajo la influencia de luz, esta última propiedad se ha aprovechado en industria para la fabricación de celdas fotoeléctricas.

Otra característica importante los semiconductores es que poseen efectos de rectificación, que pueden ser obtenidos por la unión de los semiconductores n-p. Esto constituyó la base fundamental en la creación del transistor y posteriormente del circuito integrado. Hoy en día los semiconductores poseen una enorme importancia en los avances tecnológicos de nuestro siglo, éstos van desde la creación

de aparatos electrodomésticos hasta detectores de todo tipo de radiación, lasers y computadoras entre otros instrumentos.

Aunque los semiconductores fueron descubiertos en el siglo XIX, no fue sino hasta los años 50's del siglo XX que se realizaron estudios teóricos que explicaba su comportamiento, lo cual se requirió que la Mecánica Cuántica estuviera lo suficientemente desarrollada para ser aplicada en estado sólido [7].

Los avances teóricos en el Estado Sólido, hasta hoy alcanzados, se centra en los semiconductores cristalinos, esto fundamentalmente se debe a que el el hamiltoniano del cristal en estudio se puede reducir considerablemente, debido a la simetría inherente que éste presenta. El conjunto de soluciones de la ecuación de Schrödinger para los cristales cumple con el teorema de Bloch, esta solución describe la existencia de bandas de energía. La diferencia energética entre el estado más alto de la banda de valencia y el estado más bajo de la banda de conducción se le llama gap, la magnitud de éste da las características eléctricas de los materiales.

Aparte de los semiconductores con estructura cristalina, se han encontrado materiales de tipo amorfo con propiedades semiconductoras, éstos se caracterizan por la carencia de periodicidad en su conformación. La caracterización de un semiconductor amorfo es aún más complicada que de la un cristal, por el hecho de que una misma conformación química de un amorfo puede existir un muchos estados estructurales, las cuales dependen de su historia térmica, así como de su preparación. Debido a la carencia de orden que presentan estos materiales en su estructura y a la gran variedad de estos,

dificulta el desarrollo de una teoría general que pueda explicar las propiedades electrónicas de los mismos.

Los desarrollos teóricos que se han implementado para tratar con materiales amorfos son básicamente dos: el primero de ellos se refiere a la generalización del enlace-fuerte que se emplea en los materiales cristalinos, el segundo se basa en utilizar la teoría de dispersión de Green. Estos desarrollos tienen como objetivo principal predecir las propiedades físicas de los materiales, a partir de su densidad de estados.

La principal labor de la teoría en los semiconductores amorfos es explicar la estructura de bandas en los mismos. Un método teórico frecuentemente utilizado para tal propósito es el método de enlace-fuerte, con la condición de que las interacciones de corto alcance determinan las propiedades del material y por lo tanto la densidad de estados.

Otros métodos utilizados para calcular la densidad de estados de un amorfo que se han empleados recientemente, son los métodos para cúmulos de átomos con la restricción de que las interacciones más importantes se dan en una vecindad cercana. Entre estos métodos se encuentra el modelo de Muffin-tin que es utilizado para determinar la densidad de estados en los metales líquidos, así como en los sólidos amorfos [1] y [2]. Otro método se basa en la teoría de Hückel, en particular, éste utiliza orbitales atómicos tipo Gaussianos [3],[4],[5]. Además que la teoría de los pseudopotenciales es usada para el cálculo de la densidad de estados en varios tipos de cristales de Ge y Si [6], los resultados muestran nuevamente que las interacciones de

corto alcance son importantes para comprender la forma de la banda de valencias en la fase amorfa del Ge y Si.

A pesar de los desarrollos teóricos existentes para los materiales amorfos, hasta este momento no se ha podido elaborar una teoría única, la cual pueda explicar las propiedades de todos y cada uno de los amorfos. Por otra parte día con día se crean nuevos y diferentes tipos de materiales de esta naturaleza que aún no existe la forma de explicar sus propiedades. Uno de estos grupos, lo constituyen los compuestos de coordinación, caracterizados por estar constituidos por macromoléculas de tipo orgánico coordinadas con átomos de metales de transición.

Los compuestos macrocíclicos de coordinación han sido objeto de extensos estudios tanto teóricos como experimentales. En general, estos materiales están formados por macromoléculas caracterizadas por tener enlaces intermoleculares de tipo de Van der Waals, mientras que sus enlaces intramoleculares son de naturaleza covalente. Como ejemplo particular de este tipo de compuestos podemos citar a $C_{30}H_{33}N_4NiO_4$ y $C_{44}H_{50}N_4NiO_6$. Estos compuestos ya han sido sintetizados, cristalizados y caracterizados en el Instituto de Química de la UNAM [1]. Adicionalmente, se les hicieron mediciones de voltaje contra corriente y corriente contra temperatura, esto en muestras de forma de película delgada. Los resultados obtenidos en dichas mediciones demuestra que estos compuestos tienen propiedades semiconductoras [1]. Por otra parte, el espectro de difracción de rayos X de la película delgada muestran que son de naturaleza amorfa, así mismo, el patrón de difracción de rayos infrarrojos (R.I.) de los

compuestos, nos permite suponer que los enlaces intramoleculares no se modificaron al cambiar de la forma cristalina a la amorfa.

Los compuestos $C_{30}H_{38}N_4NiO_4$ y $C_{44}H_{50}N_4NiO_8$ están constituidos por dos entidades relacionadas por un enlace intermolecular de tipo de Van der Waals, cada una de ellas tienen enlaces intramoleculares de naturaleza covalente. La primera de las entidades es una tetraaza coordinada con un átomo de Ni, mientras que la otra entidad es una dihidroxiantraquinona.

Este trabajo está orientado hacia el estudio de las propiedades electrónicas de los compuestos $C_{30}H_{38}N_4NiO_4$ y $C_{44}H_{50}N_4NiO_8$. La naturaleza amorfa de dichos compuestos en película delgada y el gran tamaño de su conformación molecular nos permite realizar un análisis de tipo molecular caracterizando la densidad local de estados (LDOS) de una unidad molecular para cada uno de los compuesto. Esto permitió caracterizar un comportamiento global electrónico en los materiales estudiados en el presente trabajo.

Para determinar la LDOS de los compuestos fue necesario calcular las estructuras electrónicas respectivas. El método elegido para este propósito, fue el de Hartree-Fock. En particular, este método se emplea con gran éxito para la determinación de las estructuras electrónicas de las moléculas, que contienen en su conformación átomos de metal de transición. Como en este trabajo, se estudia moléculas con átomos de transición, se tomó la decisión de usarlo, debido a que éste proporciona valores esperados compatibles a los resultados experimentales.

La LDOS calculada de los compuestos $C_{30}H_{38}N_4NiO_4$ y $C_{44}H_{50}N_4NiO_8$ muestra que es conformada por los estados energéticos de la tetraaza y la dihidroxiantraquinona . En particular el orbital molecular de más alta energía ocupado (HOMO) está constituido por los estados pertenecientes a las dihidroxiantraquinonas, mientras que el orbital de menor energía desocupado (LUMO) está compuesto por estados de las tetraazas.

- [1] H. Ehrenreich, L. M. Schwartz: SOLID STATE PHYS. (1976)
- [2] L. Schwartz, H. Ehrenreich: ANN. PHYS. New York (1971)
- [3] B. Y. Tong, T. C. Wong: PHYS. REV. B6, 4482 (1972)
- [4] F. C. Choo, B. Y. Tong: Imperfections and Hydrogen Incorporation in Crystalline and Amorphous Structure
- [5] B. Y. Tong: "On the Application of Extended Hückel Theory in Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors" ed. by M.H. Brodsky, S. Kirkpatrick, D. Weaire (AIP, New York 1974).
- [6] J.D. Joannopoulos, M. L. Cohen: SOLID STATE PHYS. (1976).
- [7] SEMICONDUCTORES. George Bemski, Universidad Central de Venezuela. Washington D. C. 1970.

TEORIA MOLECULAR.

2.1 INTRODUCCION.

Una molécula se puede considerar como un sistema compuesto de N núcleos y n electrones, los cuales interactúan entre sí debido a la energía potencial generada por la carga de cada uno de los componentes del sistema. Cada electrón del sistema siente $n - 1$ fuerzas de repulsión debido a la presencia de los demás electrones, a su vez cada electrón ejerce N fuerzas de atracción con los núcleos presentes y en cada núcleo actúa $N - 1$ fuerzas de repulsión debido a la presencia de los demás núcleos. Todas estas interacciones entre los miembros del sistema definen un potencial V . Por otra parte, el sistema tiene una energía cinética K , producido por el movimiento que presenta cada uno de los componentes del sistema con respecto a su centro de masa. Estas dos energías permiten escribir un hamiltoniano del sistema y plantearse una ecuación de eigenvalores, la cual es lo suficientemente compleja para ser resuelta en forma analítica y sólo hasta ahora, se puede resolver en forma numérica.

Una forma de aproximar dicha solución de la ecuación de Schrödinger es usar el método de Hartree-Fock, el cual se describe en el presente capítulo. Este método parte de la aproximación de Born-Oppenheimer, en este caso particular, considera que los núcleos atómicos permanecen fijos en su posición de equilibrio. Esta su-

posición permite separar el término de la energía cinética de los núcleos en el hamiltoniano, facilitando de esta forma el cálculo de la estructura electrónica de la molécula.

Hartree-Fock propone de entrada, una función de onda con la forma de una suma de determinantes de Slater. Asegurando con esto, la antisimetría, de la misma, así mismo, se garantiza que el principio de exclusión de Pauli se cumpla también para moléculas. Además la función propuesta debe cumplir con el principio variacional de Ritz.

Las dos condiciones antes mencionadas permiten encontrar una expresión matemática que sólo dependa de las coordenadas de un sólo electrón. En un sistema de n electrones se tiene entonces n ecuaciones que sólo dependen de sus propias coordenadas, las cuales se les llama ecuaciones de Hartree-Fock.

2.2 Características generales de las funciones de onda para las moléculas.

Para encontrar las propiedades particulares del sistema como es una molécula, es necesario recurrir a la mecánica cuántica. En ausencia de fuerzas externas, su hamiltoniano no relativista, tiene la forma siguiente

$$H = \sum_{\alpha}^N \frac{P_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \sum_i^n \frac{P_i^2}{2m_i} + V(Q_{\alpha}, q_i) \quad (2.1)$$

donde i y j corresponde a las coordenadas de los electrones mientras que α y β pertenecen a los núcleos.

El primer término de la ecuación (2.1) es la energía cinética de los núcleos, el segundo corresponde a la energía cinética de los

electrones y $V(Q_\alpha, q_i)$ es el potencial de interacción tipo coulombico, que se expresa en la ecuación (2.2). Las Q_α son las coordenadas de los núcleos, así mismo q_i son las coordenadas de los electrones

$$V(Q_\alpha, q_i) = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{i\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} \quad (2.2)$$

En el potencial creado por los núcleos y electrones se pueden identificar en tres términos que son los siguientes: el primero representa la de repulsión entre los electrones, el segundo la repulsión entre los núcleos y el último es el potencial atractivo generado por la interacción de los núcleos y los electrones.

Tomando en cuenta que la masa del electrón es mucho menor que la masa del núcleo, $m_e \ll M_\alpha$, se considera que el movimiento de los electrones es mucho más rápido que el movimiento de los núcleos en la molécula. Esta disparidad entre el movimiento de los núcleos y electrones da como resultado que los electrones sientan un campo aproximadamente estático, debido a la lentitud con que se mueve los núcleos comparados al movimiento de los electrones. A su vez los núcleos sienten un potencial aproximadamente estacionario causado por los electrones. Esto permite proponer una una función de onda que sea solución del hamiltoniano total, cuya forma es un producto de dos funciones, una que dependa solamente de las coordenadas de los electrones $\psi(Q_\alpha, q_i)$ y la otra que exclusivamente sea función de las coordenadas de los núcleos $v(Q_\alpha)$.

Para separar la función de onda Ψ , se usa la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual consiste en cinco pasos.

1.- Los núcleos se consideran con posiciones fijas e inmóviles, lo cual permite ignorar el término de la energía cinética de ellos.

2.- Se resuelve la ecuación de Schrödinger bajo la consideración (1)

$$\left[\sum_i^n \frac{P_i^2}{2m} + V(Q'_\alpha, q_i) \right] \Psi(Q'_\alpha, q_i) = E'(Q'_\alpha) \Psi(Q'_\alpha, q_i) \quad (2.3)$$

La función de onda $\Psi(Q'_\alpha, q_i)$ es solución de la ecuación de Schrödinger que corresponde a un eigenvalor $E'(Q'_\alpha)$ cuando los núcleos tienen una posición determinada. Si modificamos la posición de los núcleos a las coordenadas Q'' y los fijamos nuevamente, se obtiene una nueva función de onda $\Psi(Q''_\alpha, q_i)$, por lo tanto un eigenvalor $E''(Q''_\alpha)$. Repitiendo los mismos pasos un número suficientemente grande, podemos llegar a conocer la dependencia que existe entre Q_α y q_i .

3.- La disparidad de las masas de los núcleos y de los electrones conducen a que el movimiento se puede separar y por lo tanto, la función de onda se propone como un producto de dos funciones, una que dependa de las coordenadas de los núcleos y la otra de las coordenadas de los electrones, es decir

$$\Psi(Q_\alpha, q_i) = \psi(Q_\alpha; q_i) v(Q_\alpha) \quad (2.4)$$

donde $v(Q_\alpha)$ se le conoce como una función vibracional y su dependencia solamente se debe a las coordenadas nucleares.

4.- Se propone la siguiente aproximación

$$\frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} \psi(Q_\alpha; q_i) v(Q_\alpha) = -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \psi(Q_\alpha; q_i) v(Q_\alpha) \simeq \psi(Q_\alpha; q_i) \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} v(Q_\alpha) \quad (2.5)$$

5.- Sustituyendo $\Psi(Q_\alpha, q_i) = \psi(Q_\alpha; q_i) v(Q_\alpha)$ en el hamiltoniano total y usan-

do la ecuación (??), obtenemos

$$\sum_{\alpha}^N \psi(Q_{\alpha}; q_i) \frac{P_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} v(Q_{\alpha}) + \left[\sum_i^n \frac{P_i^2}{m_i} + V(Q_{\alpha}; q_i) \right] \psi(Q_{\alpha}; q_i) v(Q_{\alpha}) = E \psi(Q_{\alpha}; q_i) v(Q_{\alpha}) \quad (2.6)$$

El segundo término lo podemos sustituir por los eigenvalores obtenidos en la ecuación (2.3). Por lo tanto, la ecuación de Schrödinger se simplifica de la forma siguiente:

$$\left[\sum \frac{P_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + E(Q_{\alpha}) \right] v(Q_{\alpha}) = E v(Q_{\alpha}) \quad (2.7)$$

Esta última ecuación tiene importantes consecuencias, la forma de la ecuación de onda $\Psi(Q_{\alpha}; q_i)$ nos indica que el movimiento de los electrones y de los núcleos lo podemos tratar separadamente. Además, el movimiento electrónico se puede considerar que ocurre en un campo creado por núcleos estacionarios en posiciones de equilibrio, los cuales tendrán pequeños desplazamientos alrededor de sus puntos de equilibrio, estos desplazamientos no afectarían significativamente a la función de onda correspondiente a los electrones.

La forma de Ψ permite resolver la ecuación de Schrödinger para un hamiltoniano que solamente dependa del movimiento de los electrones y considere fijos a los núcleos. A esto se le conoce como la aproximación adiabática y en este caso es válida para el estudio de las propiedades electrónicas de las moléculas, por lo tanto, retomando la ecuación (2.3)

$$\left[\sum \frac{P_i}{2m} + V(Q_{\alpha}, q_i) \right] \Psi(Q_{\alpha}, q_i) = E(Q_{\alpha}) \Psi(Q_{\alpha}, q_i) \quad (2.8)$$

La función de onda solución $\Psi(Q_{\alpha}, q_i)$ en general tiene la forma de una suma de determinantes de Slater

$$\Psi = (1/\sqrt{N}) \sum \det\{\varphi_1(\lambda_1), \varphi_2(\lambda_2), \dots, \varphi_N(\lambda_N)\} \quad (2.9)$$

En donde $\varphi_N(\lambda_N)$ son llamados orbitales moleculares, estos orbitales son el conjunto solución de la ecuación de Schrödinger, las funciones de onda $\varphi_N(\lambda_N)$ que se buscan, además de cumplir los requisitos de ortonormalidad, deberán cumplir las siguientes condiciones.

- 1.- $\varphi_N(\lambda_N)$ debe ser una eigenfunción de un electrón, esto es consecuencia de que el hamiltoniano está formado por operadores que dependen de las coordenadas de un solo electrón.
- 2.- Un orbital molecular podrá extenderse por varios átomos. Por lo tanto, un electrón va a tener una alta probabilidad de encontrarse en cierta parte de la molécula, mientras que en otras regiones la probabilidad es aproximadamente cero.
- 3.- No más de dos electrones pueden ocupar el mismo orbital, los dos electrones deben tener espín opuesto, esto significa que el principio de exclusión de Pauli se cumple para las moléculas.
- 4.- Los orbitales reflejarían la simetría básica de la molécula
- 5.- Un orbital molecular se conforma por una parte espacial multiplicada por una función de espín α ó β .

2.3 Formulación de las ecuaciones de Hartree-Fock.

Una molécula que se constituye por núcleos y electrones, está representada por un hamiltoniano, si consideramos que los núcleos de la molécula permanecen en su posición de equilibrio, es decir, la aproximación adiabática. Entonces el operador del hamiltoniano

está constituido por la energía cinética de los electrones y la energía potencial del sistema. En ausencia de campos externos el hamiltoniano se puede expresar como sigue.

$$H = \sum_i \frac{P_i^2}{2m_i} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\beta\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\beta\alpha}} - \sum_{i\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} \quad (2.10)$$

Para un sistema de n electrones se cumple la indistinguibilidad de las partículas, esto es, el sistema debe ser invariante bajo el intercambio de las coordenadas (espacial y espín) de dos partículas. La función de onda que sea solución del hamiltoniano descrito por la ecuación 2.10 deberá ser una función antisimétrica. Para asegurar una función de tales características puede ser expresada como un determinante de Slater.

$$\Psi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_N) = (1/\sqrt{N!}) \det \{ \psi_1(\lambda_1), \psi_2(\lambda_2), \psi_3(\lambda_3), \dots, \psi_N(\lambda_N) \} \quad (2.11)$$

la función de onda $\psi_i(\lambda_i)$, además se sujeta a condiciones de ortogonalidad

$$\langle \psi_i(\lambda_i) | \psi_k(\lambda_k) \rangle = \delta_{ik} \quad (2.12)$$

y son elegidas de tal manera que cumplan con el principio variacional Ritz, esto es

$$\delta \langle \Psi | H | \Psi \rangle = 0 \quad (2.13)$$

Esta es la aproximación de Hatree-Fock, la cual asume que la función de onda Ψ de los n electrones esta representada por un determinante de Slater y debe de satisfacer las condiciones de ortogonalidad y del principio variacional que se mencionaron anteriormente.

Desarrollando la ecuación 2.13

$$\delta \left[\langle \Psi | \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} | \Psi \rangle + \langle \Psi | - \sum_{i\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} | \Psi \rangle \right] = 0 \quad (2.14)$$

además se nombra $H_o = \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}}$, entonces la ecuación 2.13 queda

expresada como:

$$\delta \left[\begin{aligned} & \sum_i \langle \psi_i | H_o | \psi_i \rangle + \sum_{i < j} \langle \psi_i(a) \psi_j(b) | \frac{e^2}{r_{ij}} | \psi_j(b) \psi_i(a) \rangle - \\ & \sum_i \sum_j \langle \psi_i(a) \psi_j(b) | \frac{e^2}{r_{ij}} | \psi_j(a) \psi_i(b) \rangle \\ & - \sum_i \sum_j \lambda_{ii} \langle \psi_i | \psi_i \rangle - \sum_{i \neq j} \sum \lambda_{ij} \langle \psi_i | \psi_j \rangle - \sum_{i \neq j} \sum \lambda_{ji} \langle \psi_j | \psi_i \rangle \end{aligned} \right] = 0 \quad (2.15)$$

Aplicando el principio variacional y las condiciones de ortonormalidad para una Ψ adecuada, se encuentra que un electrón cumple con lo siguiente:

$$H_o(1)\varphi_i(1) + \sum_{i \neq j} \left[\int \psi_j(2)(e^2/r_{12})\psi_j(2)d\tau_2 \right] \varphi_i(1) - \sum_{i \neq j} \left[\int \psi_j(2)(e^2/r_{12})\varphi_i(2)d\tau_2 \right] \varphi_j(1) = \epsilon_i \varphi_i(1) \quad (2.16)$$

Donde $H_o(i) = (p_i^2/2m) - (Ze^2/r_i)$ es un hamiltoniano que expresa la energía cinética de un electrón y su interacción de éste con cada uno de los núcleos. El segundo término de la ecuación 2.16 es llamado comúnmente coulombiano, su de interpretación cualitativa es que la densidad de carga $\psi_j(2)(e^2/r_{12})\psi_j(2)$ del electrón 2 se distribuye sobre el orbital φ_j , por lo tanto, la integral es el potencial electrostático debido al electrón 2 cuando la posición de éste último está promediado sobre el orbital φ_j . El tercer término llamado de intercambio aparece como una consecuencia de la antisimetría de la función de onda y no tiene interpretación clásica.

Se definen los operadores coulombico y de intercambio $J_j(1)$ y $K_j(1)$ respectivamente como

$$J_j(1), \psi_i(1) = \left[\int \psi_j(2) (e^2/r_{12}) \psi_j(2) d\tau_2 \right] \psi_i(1) \quad (2.17)$$

$$K_j(1) \psi_i(1) = \left[\int \psi_j(2) (e^2/r_{12}) \psi_i(2) d\tau_2 \right] \psi_i(1) \quad (2.18)$$

con

$$\{H_0(1) + \sum_j [J_j(1) - K_j(1)]\} \psi_i(1) = \epsilon_i \psi_i(1) \quad (2.19)$$

Además se define el operador de Fock como $F(1) = H_0(1) + \sum_j [J_j(1) - K_j(1)]$, el cual cumple con una ecuación de eigenvalores

$$F(1) \psi_i(1) = \epsilon_i \psi_i(1) \quad (2.20)$$

La energía total del sistema de n electrones es $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ y se puede escribir como

$$E = \sum_i I_i + \sum_{i < j} [J(i, j) - K(i, j)] \quad (2.21)$$

donde

$$I_i = \langle \psi_i | H_0 | \psi_i \rangle \quad (2.22)$$

$$J_{ij} = \langle \psi_i(1) \psi_j(2) | (e^2/r_{12}) | \psi_i(1) \psi_j(2) \rangle \quad (2.23)$$

$$K_{ij} = \langle \psi_i(1) \psi_j(2) | (e^2/r_{12}) | \psi_j(1) \psi_i(2) \rangle \quad (2.24)$$

Las ecuaciones de Hartree-Fock son integrodiferenciales, acopladas y no-lineales, por lo que no hay un método analítico para resolverlas, hasta ahora. Por lo tanto, no podemos conocer ψ_i ni ϵ_i en forma exacta. Sin embargo se puede dar una aproximación utilizando métodos numéricos. Uno de ellos es la aproximación de Roothaan, que propone que cada orbital molecular ψ_i sea una combinación lineal de orbitales atómicos LCAO, estos orbitales atómicos

se obtienen a partir de los átomos que constituyen la molécula. Entonces un orbital molecular se expresa como:

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \varphi_{\mu} \quad (2.25)$$

Los φ_{μ} son orbitales atómicos que van a constituir el conjunto básico. Es importante reconocer que φ_{μ} son eigenfunciones de un hamiltoniano atómico, además de que φ_{μ} no es necesariamente ortonormal entre un átomo y otro, por lo tanto, se define la integral siguiente:

$$S_{\mu\nu} = \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\nu} \rangle = \int \varphi_{\mu}^*(1) \varphi_{\nu}(1) d\tau_1 \quad (2.26)$$

Esta integral se llama de overlap, la cual es el traslape de orbitales atómicos entre diferentes átomos. Aunque los orbitales atómicos no cumplan con las condiciones de ortogonalidad, los orbitales moleculares deben satisfacerlas para ser consistentes con el método de Hartree-Fock.

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.27)$$

Así, la aproximación de LCAO es

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \sum_{\mu\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu j} \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\nu} \rangle = \sum_{\mu\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij} \quad (2.28)$$

La densidad de carga en el punto r esta definida por

$$\rho(r) = 2 \sum_i^{\text{occ}} \psi_i^* \psi_i = 2 \sum_i \sum_{\mu\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu i} \varphi_{\mu}^*(r) \varphi_{\nu}(r) \quad (2.29)$$

El factor 2 aparece por la doble ocupación de los electrones en los orbitales moleculares. Al sustituir los orbitales moleculares

como combinación lineal de orbitales atómicos, encontramos la matriz de densidad definida como:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{occ} C_{\mu i}^* C_{\nu i} \quad (2.30)$$

Si n es el número de orbitales ocupados (espaciales) y si el sistema contiene $2n$ elementos, por lo tanto la densidad de carga en el espacio es igual a $2n$ electrones.

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \int \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = 2N \quad (2.31)$$

Regresando a las ecuaciones de Hartree-Fock y teniendo la forma de ψ_i entonces

$$H_o(1)\psi_i(1) = \sum_{\nu} H_o(1)C_{\nu i}\varphi_{\nu}(1) \quad (2.32)$$

$$J_k(1)\psi_i(1) = \sum_{\lambda\sigma\nu} C_{\lambda k}^* C_{\sigma k} C_{\nu i} \left[\int \varphi_{\lambda}^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{\sigma}(2) d\tau_2 \right] \varphi_{\nu}(1) \quad (2.33)$$

$$K_k(1)\psi_i(1) = \sum_{\lambda\sigma\nu} C_{\lambda k}^* C_{\sigma k} C_{\nu i} \left[\int \varphi_{\lambda}^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{\nu}(2) d\tau_2 \right] \varphi_{\sigma}(1) \quad (2.34)$$

las ecuaciones de Hartree-Fock para un orbital molecular es

$$F(1)\psi_i(1) = \left[\begin{array}{l} \sum_{\nu} H_o(1)C_{\nu i}\varphi_{\nu}(1) \\ + \sum_{\lambda\sigma\nu} C_{\lambda k}^* C_{\sigma k} C_{\nu i} \left[2 \int \varphi_{\lambda}^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{\sigma}(2) d\tau_2 \right] \varphi_{\nu}(1) \\ - \sum_{\lambda\sigma\nu} C_{\lambda k}^* C_{\sigma k} C_{\nu i} \left[\int \varphi_{\lambda}^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{\nu}(2) d\tau_2 \right] \varphi_{\sigma}(1) \end{array} \right] = \sum_{\nu} \epsilon_i C_{\nu i} \varphi_{\nu}(1) \quad (2.35)$$

Definiendo una nueva notación tenemos

$$\langle \varphi_{\mu}(1) \varphi_{\lambda}(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_{\sigma}(2) \varphi_{\nu}(1) \rangle = (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (2.36)$$

Multiplicando por $\varphi_{\mu}^*(1)$ e integrando sobre las coordenadas del electrón (1), se encuentra

$$\varphi_{\mu}^*(1)F(1)\psi_i(1) = \left[\begin{array}{l} \left[\sum_{\nu} \int \varphi_{\mu}^*(1)H_o(1)C_{\nu i}\varphi_{\nu}(1)d\tau_1 \right] + \\ \sum_{\lambda\sigma\nu} C_{\lambda k}^* C_{\sigma k} C_{\nu i} \left[2 \int \varphi_{\mu}^*(1) \left[\int \varphi_{\lambda}^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{\sigma}(2) d\tau_2 \right] \varphi_{\nu}(1) d\tau_1 \right] - \\ \sum_{\lambda\sigma\nu} C_{\lambda k}^* C_{\sigma k} C_{\nu i} \left[\int \varphi_{\mu}^*(1) \left[\int \varphi_{\lambda}^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{\nu}(2) d\tau_2 \right] \varphi_{\sigma}(1) d\tau_1 \right] \end{array} \right] \quad (2.37)$$

y

$$\varphi_{\mu}^*(1)F(1)\psi_i(1) = \sum_{\nu} \varepsilon_i C_{\nu i} \int \varphi_{\mu}^*(1)\varphi_{\nu}(1)d\tau_1 \quad (2.38)$$

Recordando que la integral de traslape es $S_{\mu\nu} = \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\nu} \rangle$, la matriz de densidad es $P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{occ} C_{\mu i}^* C_{\nu i}$ y definiendo $H_{\mu\nu} = \langle \varphi_{\mu}(1) | H_o | \varphi_{\nu}(1) \rangle$, la expresión se reduce a

$$\sum_{\mu\nu} C_{\nu i} H_{\mu\nu} + \sum_{\nu} C_{\nu i} \sum_{\nu} \sum_{k\lambda\sigma} 2C_{k\lambda} C_{k\sigma} \left[\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\sigma | \lambda\nu \rangle \right] = \sum_{\nu} \varepsilon_i C_{\nu i} S_{\mu\nu} \quad (2.39)$$

Finalmente podemos escribir

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\sigma | \lambda\nu \rangle \right] \quad (2.40)$$

Las ecuaciones de Hartree-Fock se pueden simplificar

$$\sum_{\nu} [F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}] C_{\nu i} = 0 \quad (2.41)$$

En notación matricial se tiene

$$(F - \varepsilon S)C = 0 \quad (2.42)$$

Donde ε es la matriz diagonal de elementos ε_i que son las energías de los orbitales. Para garantizar soluciones no triviales forzamos a que

$$\det [F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}] = 0 \quad (2.43)$$

La energía total es

$$E = 2 \sum_i I_i + \sum_{ik} [2J(i, k) - K(i, k)] \quad (2.44)$$

En la aproximación LCAO obtenemos.

$$I_i = \langle \psi_i | H_0 | \psi_i \rangle = \sum_{\mu\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu i} H_{\mu\nu} \quad (2.45)$$

$$J_{ij} = \langle \psi_i(1)\psi_j(2) | (e^2/r_{12}) | \psi_i(1)\psi_j(2) \rangle = \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} C_{\mu i}^* C_{\lambda i}^* C_{\nu j} C_{\sigma j} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \quad (2.46)$$

$$K_{ij} = \langle \psi_i(1)\psi_j(2) | (e^2/r_{12}) | \psi_j(1)\psi_i(2) \rangle = \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} C_{\mu i}^* C_{\lambda i}^* C_{\nu j} C_{\sigma j} \langle \mu\sigma | \lambda\nu \rangle \quad (2.47)$$

Sustituyendo las expresiones, obtenemos la energía total del sistema.

$$E = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left[\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\sigma | \lambda\nu \rangle \right] = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) \quad (2.48)$$

Para LCAO se requiere de un procedimiento interactivo, pues se desconoce las matrices de densidad, para ello se propone el siguiente procedimiento.

- 1.- Se especifica el conjunto de orbitales atómicos.
- 2.- Se calculan las integrales de overlap.
- 3.- Se calcula la matriz hamiltoniana.
- 4.- Se calculan las integrales.
- 5.- Se calculan los eigenvalores
- 6.- Se asignan los electrones en pares en los orbitales mas bajos hasta que todos los electrones sean colocados.
- 7.- Se calcula la matriz de densidad.

- 8.- Se calcula la energía total.
- 9.- Se calcula el hamiltoniano de Fock.
- 10.- Se calcula los eigenvalores ϵ_i para obtener el segundo grupo de coeficiente de LCAO.

Este procedimiento es muy largo, pues el número de integrales es elevado, aunque el método predice y reproduce muchos de los resultados experimentales.

- [1] INTRODUCCION A LA MECANICA CUANTICA. Luis de la Peña. Compañía Continental, S. A. México, 1976.
- [2] QUANTUM PHYSICS, Gasiorowicz, Stephen John, Wiley & Sons. 1974.
- [3] QUANTUM MECHANICS, Volumen II. Arbert Messiah. North-Holland Publishing Company Amsterdam, 1964.
- [4] ATOMS AND MOLECULES. Mitchel Weissbluth. New York: Acedemic. 1978.

CARACTERIZACIÓN DE LOS SEMICONDUCTORES.

3.1 INTRODUCCION.

En el presente capítulo se bosqueja, en forma general, la teoría de Bandas, la cual da los fundamentos teóricos para explicar las propiedades conductoras de los sólidos. Esta teoría se basa en encontrar la solución de la ecuación de Schrödinger de los electrones dentro de un cristal ideal, donde los núcleos están situados en forma periódica. En la práctica la teoría de bandas suele ser complicada para sistemas tan complejos como los cristales, es por eso que se recurren a ciertas aproximaciones, las cuales en este capítulo se presentan las dos más importantes. La primera aproximación es llamada el electrón casi libre [7][6][4], la cual considera que los electrones de valencia están libres en el material y son perturbados ligeramente por un potencial periódico que corresponde a la estructura cristalina. La segunda que se desarrolla es la aproximación de el enlace fuerte [7][6][4] (Tight Binding), en donde considera que las interacciones de corto alcance son las que determinan las propiedades del material y se basa en resolver la ecuación de Schrödinger de un electrón con sus vecinos inmediatos. La aproximación del enlace fuerte, en este capítulo es esencialmente importante, ya que se generaliza para materiales amorfos.

También se presenta la localización de Anderson para amorfos [2]. Anderson concluye por medios experimentales que los semiconductores amorfos tienen un gap de energía, en él se encuentran estados localizados debido al desorden existente en el material.

Como parte del presente trabajo, se especifican las diferencias estructurales entre un amorfo y otros materiales, como son los cuasicristales, los poli-cristales y las sustancias en el estado vítreo que pudieran ser confundidos con los amorfos. También se presenta una clasificación de los amorfos que fue realizada por los años 70's, en ella divide a los amorfos de acuerdo a su tipo de enlace existente. Así mismo se menciona las principales características de cada grupo de la clasificación.

32 SEMICONDUCTORES CRISTALINOS.

Si un electrón está ligado a un átomo aislado, tiene estados discretos de energía. Ahora si consideramos un par de átomos llegarán a unirse, con un único electrón, éste último quedaría distribuido entre los dos núcleos. La función de onda para el electrón en el átomo A se escribe como ϕ_A y para el electrón en el átomo B es ϕ_B , las posibles funciones de onda que representa la unión de los átomos, esta dada aproximadamente por

$$(\phi_A \pm \phi_B) / \sqrt{2} \tag{3.1}$$

con energías

$$E_0 \pm E_1 \quad (3.2)$$

Donde E_0 es la energía de un estado particular en un átomo aislado y $2E_1$ es la diferencia de energía entre los dos nuevos estados. En un cristal, un electrón es distribuido entre muchos átomos, cada nivel de energía es desplazado por estados, los cuales forman una banda continua de energía permitida centrada alrededor de E_0 . El ancho de la banda esta relacionada con E_1 , así como también se relaciona con el movimiento del electrón de átomo a átomo y por lo tanto de la energía cinética del mismo, mientras que E_0 representa la energía potencial atómica [4].

Otra forma sistemática de estudiar un electrón dentro de un cristal es considerar que el electrón se mueve en un potencial de tipo periódico generado por un cristal, cuya forma es

$$V(r + R_i) = V(r) \quad (3.3)$$

De acuerdo a la mecánica cuántica, los posibles estados del electrón, están dados por la solución de la ecuación de Schrödinger

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right) \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (3.4)$$

Donde Ψ_i es la función de onda, E_i son los estados energéticos posibles para el electrón. Las condiciones periódicas de la ecuación de Schrödinger restringen la forma de la función de onda, las cuales comúnmente se les nombran como funciones de Bloch y constituyen el fundamento de la Teoría de bandas, su forma general se representa como

$$\psi_{ik}(r) = (N\Omega)^{1/2} U_{ik}(r) \exp(ik \cdot r) \quad (3.5)$$

Donde k , es un número cuántico definido por las condiciones ideales cristalinas, el cual constituye el teorema de Bloch. Tanto U_{ik} como $V(r)$ tienen la simetría traslacional del cristal, V describe pozos de potencial en cada sitio atómico, $U(r)$ cambia rápidamente alrededor de esas mismas posiciones y de hecho se espera que varíe de acuerdo a las funciones atómicas en esa vecindad. Además, $U(r)$ contiene las características esenciales de una celda unitaria del cristal y refleja todas las propiedades atómicas. En contraste la componente de la onda plana de $\psi_{ik}(r)$ describe la variación en gran escala a través del cristal.

Las principales dificultades teóricas son la determinación de $V(r)$ con suficiente exactitud y un adecuado conocimiento de las funciones $U(r)$ para todos los estados atómicos. Esto se ha hecho para muchos sistemas simples, encontrando de manera consistente una interrelación entre la teoría y el experimento. Por otra parte, para sistemas más complejos hay dificultad para encontrar V y $U(r)$ con suficiente exactitud y por lo tanto para determinar las bandas de energías, por lo cual existen métodos de aproximación para calcular los eigenestados y la energía del sistema, en particular los métodos más reconocidos son: el método del electrón casi libre y el método de enlace-fuerte.

Este modelo es el más simple de todos, en él, se considera que los electrones de valencia se pueden mover casi libremente en el cristal. Supone que estos electrones dentro de la red cristalina son perturbados ligeramente por un potencial periódico generado por los núcleos atómicos.

Para la construcción de la estructura de bandas en este método, se propone inicialmente que los electrones permanecen libremente dentro del cristal. Por lo tanto la ecuación de onda que satisfase tal condición tiene la forma

$$\psi_{ik} = (N\Omega)^{1/2} \exp(ik \cdot r) \quad (3.6)$$

y energía está dada por

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3.7)$$

En este momento no existe una estructura de bandas. Ahora bien, si adicionamos un pequeño potencial periódico, las ecuaciones 3.6 y 3.7 son ligeramente modificadas y pueden ser determinadas por la Teoría de Perturbaciones[8]. El potencial mezcla estados de k y $k + Q$ [4], esto es especialmente importante, si $E(k) = E(k + Q)$ cuando los potenciales atómicos acoplan estados de la misma energía causan un ligero despliegue, asociado con una resonancia entre los estados. Por ejemplo, para una red de una dimensión, los átomos están separados por una distancia a , esto ocurre cuando $k = \pm Q/2$ donde $Q = 2\pi/a$. Los estados acoplados están representados por la figura 3.1

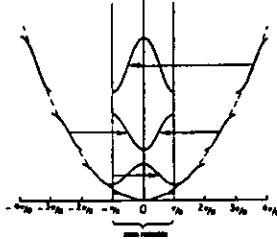


Figure 3.1. Representación de las zonas de Brillouin en un cristal de una dimensión, utilizando el modelo del electrón casi libre

3.2.2 MODELO DE ENLACE FUERTE (TIGHT-BINDING)

Esta aproximación tiene una relación estrecha con la naturaleza atómica, las funciones de Bloch son localizadas cerca del núcleo, esto es una extensión del caso particular de la interacción entre dos átomos, sólo que en ésta situación tenemos N átomos arreglados en forma regular. La forma más conveniente de la función de onda $\psi(r)$ es

$$\psi_{ik} = N^{1/2} \sum_i \phi(r - R_i) \exp(ik \cdot R_i) \quad (3.8)$$

la cual tiene propiedades de simetría. Como primera aproximación $\phi(r - R_i)$ representa las funciones atómicas. Este método es más apropiado para electrones fuertemente ligados así como en la cons-

trucción de bandas de energía para electrones internos y los que corresponden a estados d cuyos orbitales son de radio pequeño.

La ecuación de Schrödinger es de la forma siguiente

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right)\psi_i(r) = \epsilon\psi_i(r) \quad (3.9)$$

donde $V(r)$ es ahora la suma de potenciales atómicos.

$$V(r) = \sum_i V_{at}(r - R_i) \quad (3.10)$$

Así, en los átomos cercanos los potenciales individuales se traslapan y el potencial es modificado principalmente en las regiones entre los átomos. Para un sólo átomo el electrón tiene una energía atómica E_0 dada por

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V(r)\right]\phi(r - R_i) = E_0\phi(r - R_i) \quad (3.11)$$

Además que el electrón se mueve de un sitio a otro con una frecuencia determinada por una energía análoga de E_1 definida por la ecuación 3.2. Este problema tiene el valor de

$$E_\delta = \int \phi^*(r - R_i) \left[\frac{p^2}{2m} + V_{at}(r - R_i + \delta)\right] \phi(r - R_i) dr \quad (3.12)$$

De acuerdo con la ecuación 3.2, la energía del sistema esta dada por

$$E(k) = E_0 + \sum_\delta E_\delta \exp(ik \cdot \delta) \quad (3.13)$$

3.2.3 Mecanismos de conducción en los semiconductores cristalinos.

La solución exacta o aproximada de la ecuación de Schrödinger, para un cristal, da como resultado bandas de energía, éstas pueden ser ocupadas por electrones. La probabilidad de ocupación de los estados electrónicos es frecuentemente importante para determinar las propiedades electrónicas de un sólido, así como sus detalles en la estructura de bandas. Como sabemos los electrones obedecen la estadística de Fermi-Dirac, por lo que los estados electrónicos son llenados con un cierto orden. Ahora bien, si tenemos n electrones estos ocuparán los n estados más bajos de energía. Por lo tanto, las bandas de más baja energía serán ocupadas, mientras que las bandas de más alta energía permanecerán vacías.

Notemos que los electrones que llenan una banda completamente no pueden transportar una corriente. Esto es una importante consecuencia del Principio de Exclusión de Pauli. Para mover un electrón bajo la influencia de un campo eléctrico externo, el electrón debe ser capaz de iniciar una aceleración, ésta implica un cambio de momento y por lo tanto del vector de onda k para algún electrón, pero por definición no hay algún estado disponible que pueda tomar el electrón en una banda llena, entonces éste no puede contribuir a la conducción. Por otra parte, una banda vacía tampoco puede conducir pues no existen electrones para acelerar.

La banda de más alta energía ocupada, dará las características conductoras del material. En el caso en que la banda este semi-llena, los electrones dispondrán de estados para moverse casi

libremente dentro del sólido, esto particularmente ocurre con los metales, comúnmente llamados conductores. En los metales el nivel de Fermi se localiza dentro de una de las bandas de energía que en este caso particular corresponde a la banda ocupada de más alta energía, la diferencia energética entre la base de esta última banda y el nivel de Fermi es en general más grande que $k_B T$, así la movilidad de los electrones es esencialmente independiente de la temperatura.

Otra situación es que la última banda ocupada está completamente llena y se le conoce como banda de valencia. La banda que sigue de mayor energía corresponde a la primer banda desocupada llamada de conducción, entre la banda de valencia y la banda de conducción esta localizada una zona de energía prohibida en donde no podrán permanecer los electrones, a ésta zona comúnmente se le nombra gap de energía.

La anchura del gap proporciona un esquema general para clasificar a los sólidos restantes, si el gap es del orden de 1 hasta 3 electrovolt se le da el nombre de semiconductor, los cuales se clasifican en intrínsecos y extrínsecos. Por otra parte, cuando la energía del gap de los materiales están por encima de los 3 electrovolt, se les conocen como aislantes, en este caso cuando los electrones son excitados térmicamente no tendrán la energía suficiente para llegar a la banda de conducción y por lo tanto, permanecerán en la banda de valencia [7]. Como no habrá electrones en la banda de conducción ni tampoco estados disponibles en la banda de valencia no habrá conducción de carga. De modo que los aislantes se caracterizan por no dejar pasar

corriente a través de ellos y podemos pensar que los electrones de estos materiales están fuertemente ligados a sus átomos o moléculas.

Los semiconductores intrínsecos o puros se caracterizan por tener un crecimiento de tipo exponencial en la conductividad con respecto a la temperatura. Para estos materiales el nivel de Fermi regularmente se localiza aproximadamente a la mitad del gap. A temperatura cero, todos los electrones estarán en su estado de mínima energía, por lo tanto, las bandas que tengan energía menor, serán acupadas por los mismos, mientras que las bandas que corresponda a estados excitados permanecerán vacías. Cuando se incrementa la temperatura, hay una probabilidad finita de que algunos estados en la banda de energía más baja que inicialmente esta vacía, es decir la banda de conducción, sean ocupados por electrones. Equivalentemente hay una probabilidad que algunos estados de la banda de valencia que no sean ocupados por electrones. Podemos pensar que los electrones de la banda de valencia son removidos hacia la banda de conducción por la ganancia de la energía térmica adquirida por los electrones. Los estados desocupados en la banda de valencia permiten que los electrones que permanecieron en esa banda puedan ser acelerados por un potencial externo, al mismo tiempo que los electrones promovidos en la banda de conducción son acelerados por el mismo potencial.

La conductividad tiene la expresión siguiente:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} \quad (3.14)$$

donde m^* es la masa efectiva del electrón dentro del material.

En el caso de los metales la densidad de carga n es independiente de la temperatura, mientras que el tiempo de relajación τ decrece al aumentar ésta. En los semiconductores, el tiempo de relajación τ también disminuye al aumentar la temperatura, sin embargo, este efecto llega a ser insignificante por el rápido crecimiento que tiene la densidad de cargas n al incrementarse la temperatura.

La densidad de portadores en un material está dada por

$$n(T) = \int g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad (3.15)$$

Donde $g(\epsilon)$ es la densidad de estados electrónicos del material y se derivan directamente de la solución de la ecuación de Schrödinger del cristal. $f(\epsilon)$ es la distribución de Fermi-Dirac para fermiones y se expresa como:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\exp(\epsilon - \mu)/k_B T + 1} \quad (3.16)$$

μ es la energía de Fermi, k_B la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta y ϵ es el estado energético en que se encuentran las partículas.

La cantidad de portadores en cada banda está dado por las expresiones siguientes.

$$n_c = \int_{\epsilon_c}^{\infty} d\epsilon g_c(\epsilon) \frac{1}{\exp(\epsilon - \mu)/k_B T + 1} \quad (3.17)$$

$$p_v = \int_{-\infty}^{\epsilon_v} d\epsilon g_v(\epsilon) \frac{1}{\exp(\mu - \epsilon)/k_B T + 1} \quad (3.18)$$

n_c son los portadores en la banda de conducción y p_v son los portadores en la banda de valencia.

Algunos aislantes pueden llegar a tener un comportamiento semiconductor al ser contaminados por impurezas, los cuales son llamados semiconductores extrínsecos, esto se debe a la creación de estados localizados dentro de la región del gap y dependiendo del tipo de impureza estos estados podrán situarse cerca de la banda de valencia o de conducción. En particular los estados localizados que se encuentran alrededor de la banda de valencia serán estados disponibles, los cuales pueden llegar a ser ocupados por electrones de la banda de valencia, así ésta tendrá estados disponibles para la conducción. En el otro caso, en donde los estados localizados se sitúan cerca de la banda de conducción serán ocupados por electrones, los cuales por excitación térmica pasarán a la banda de conducción, teniendo así electrones disponibles para una posible conducción[7].

3.3 Caracterización de los semiconductores amorfos.

Los amorfos son aquellos materiales no-cristalinos, los cuales se caracterizan por carecer de periodicidad traslacional, aunque un amorfo se puede interpretar como todo aquello que no es cristal, puede traer consigo una serie de confusiones con otros materiales de estados ya bien definidos, como es el caso de los policristales que frecuentemente son confundidos por amorfos. Esto se debe a que algunas clases de amorfos presentan en sus componentes un cierto orden con sus vecinos inmediatos, a diferencia de los policristales estos son constituidos por microcristales, los cuales se compone

de miles o tal vez millones de átomos cuyo arreglo tiene forma periódica.

En otras situaciones, se confunden a los amorfos con materiales en estado vítreo. El estado vítreo, se aproxima más a un estado líquido cuyo coeficiente de viscosidad es muy alto y por lo tanto carece de estructura periódica. ejemplos claros de ellos son chalcogeidos- glasses. Este estado es un subgrupo de los amorfos, aunque forma parte de la categoría de ellos no son sinónimos, pues existen otras categorías amorfas no incluidas en el grupo, como es el caso de las películas delgadas.

Las propiedades básicas de un sólido están determinadas principalmente por el tipo de enlace químico que existe entre los átomos con sus vecinos, más que por su conformación de orden, lo cual nos permite predecir muchas de las propiedades electrónicas del material en estudio[8].

Los sólidos no-cristalinos de acuerdo al tipo de enlace se agrupan en tres grandes categorías que son las siguientes:

La primer categoría están los materiales que tiene enlaces covalentes NCS (noncrystalline solids), los cuales se dividen en cuatro grupos.

Semiconductores tetrahedrales, los cuales solamente se pueden preparar como películas delgadas, algunos ejemplos son:

Si, Ge, SiC, InSb, GaAs, GaSb.

Vidrios tetrahedrales de tipo $A^{II}B^{IV}C_2^V$, en donde A^{II}, B^{IV} y C^V son elementos de la tabla periódica del grupo II, IV y V respectivamente, ejemplos de ello son: $CdGe_xAs_2, CdSi_xP_2, ZnSi_xP_2.$

Los semiconductores Lone Pair (LP), los cuales tiene coordinación dos, éstos se clasifican en dos subgrupos, los primeros que son los elementos o compuestos que tiene un considerable orden local (estructuras de gran tamaño) y los segundos que son estructuras en cadena de tres dimensiones que se aproximan a una estructura de desorden ideal.

Otro tipo de semiconductores que no entran en ninguna de las clasificación anteriores, ejemplos de ellos son: $B, As, (Cu_{1-x}Au_x)Te_2$.

La segunda categoría contiene óxidos en su forma vítrea, los cuales tienen fuertes enlaces ionicos y son usualmente buenos aislantes, pero pueden tener propiedades semiconductoras cuando se les adiciona un metal de transición, algunos ejemplos son:
 $V_2O_5 - P_2O_5, V_2O_5 - PbO - Fe_2O_3, CoO - Al_2O_3 - SiO_3, TiO_2B_2O_3 - BaO$.

El tercer grupo lo constituyen las películas dielectricas, como ejemplo de ellas son:

$SiO_3, Al_2O_3, ZrO_2, Ta_2O_3, Si_3N_4, BN$.

Existen estados de enlace de tipo covalente para dos tipos de semiconductores: tetrahedral y los LP, que contienen elementos del grupo VI, con coordinación dos. En particular los elementos que componen los semiconductores tetrahedrales tienen coordinación cuatro como es el caso del Germanio, los orbitales atómicos de valencia se hibridizan y se superponen creando así orbitales moleculares bonding (σ) y antibonding (σ^*), los cuales corresponden a la banda de valencia y de conducción respectivamente.

En los semiconductores LP los orbitales p de valencia no se hibridizan con los estados s , además que solo de los cuatro estados

p participan en los enlaces. Esto trae consigo un par de electrones que no se enlazan en el sólido, este par de electrones crea una banda LP, con una energía promedio que corresponde a los estados p . Los cuatro electrones que participan en la formación de los enlaces crean las bandas bonding y antibonding, éstas son desplazadas simétricamente por la banda de energía LP.

Comúnmente, cuando los amorfos están constituidos principalmente por átomos de coordinación dos, la banda LP llega a ser considerada como la banda de valencia, mientras que la banda que corresponde a los orbitales antibonding es llamada la banda de conducción. Cuando el material tenga predominantemente átomos de coordinación cuatro, los estados LP se tomarán como estados localizados.

Una consecuencia importante de los sistemas de desorden es que algunos electrones pueden llegar a ser localizados, esto es un resultado de tipo experimental, Anderson fue el primero en establecerlo, el cual nos dice: cuando un el electrón está situado en un estado i en el tiempo inicial $t=0$, entonces es localizado, si para $t \rightarrow \infty$, el electrón tiene una alta probabilidad de encontrarse aún en el mismo estado i , por lo tanto no hay difusión. Para el caso que haya una difusión finita se tiene un estado delocalizado o extendido. La forma para detectar estados localizados y extendidos esencialmente, están relacionados con los electrones de difusión, los cuales son esenciales para la conductibilidad de la corriente directa (d.c.). Se puede identificar los estados de energía localizados si su conductibilidad es cero a $T \rightarrow 0K$, lo contrario sucede con los

estados extendidos, éstos tienen conductividad finita a temperatura $T \rightarrow 0K$ [2].

Los resultados experimentales en la gran mayoría de los amorfos revelan que su densidad de estados se caracteriza por tener un gap, el cual es la base para suponer la existencia de una banda de valencia y de conducción. La forma de la densidad de estados de tener bandas de energía, sin tener condiciones periódicas, solo se puede explicar al considerar que las interacciones de corto alcance son las que determinan la densidad de estados[8].

Por la gran variedad de amorfos no existe hasta ahora, una teoría única que pueda explicar de manera consistente sus propiedades electrónicas. Sin embargo, existen diversos desarrollos teóricos que tratan de explicar el comportamiento electrónico de ciertos grupos de materiales.

Los desarrollos teóricos apuntan en predecir la densidad de estados de los amorfos y con ello todas sus propiedades electrónicas, los cuales básicamente se dividen en dos ramas. Los primeros utilizan la teoría de la dispersión sustentada por las funciones de Green, cuya representación espectral está dado por

$$G(r) = \sum \frac{|\nu\rangle\langle\nu|}{Z - E_\nu} \quad (3.19)$$

siendo $|\nu\rangle$, E_ν eigen-estados y eigenvalores respectivamente del hamiltoniano H del sistema en consideración, este hamiltoniano regularmente está formado por dos partes un tanto arbitrarias, $H = H_0 + U$, en ocasiones H_0 es la parte que corresponde al sistema cristalino, mientras que U es la superposición de los potenciales

debido a las impurezas. en otras ocasiones H_0 es la energía cinética del sistema y U es el potencial generado por los núcleos situados al azar. En la práctica, para encontrar tanto los eigen-estados y las eigen-energías se aproximan por un número finito de funciones de Green para un determinado cúmulo de átomos.

La segunda dirección tomada es la aproximación de Tight-binding, la cual en este caso es la generalización de la Teoría de Bandas para amorfos. La densidad de estados de un material depende tanto de las interacciones de largo como de corto alcance, tenemos así que en los cristales están presente los dos tipos de interacciones que contribuyen en forma importante. En los amorfos, al no tener condiciones periódicas se minimizan las interacciones de largo alcance que se ignoran, pero permaneciendo aún las interacciones de corto alcance y son éstas las que determinan su densidad de estados.

Si consideramos el hamiltoniano del tipo tight-binding y la localización de Anderson se establece varios modelos teóricos para la densidad de estados en los amorfos y son los siguientes:

3.3.1 MODELO DE COHEN-FRITZCHE-OVSHINSHY (CFO).

El modelo de CFO, da por sentado que los estados extendidos atraviesan el gap en una distribución decreciente como muestra la figura 3.2.

Este decrecimiento gradual llega a destruir los extremos de la banda de conducción y de valencia. Este modelo principalmente se

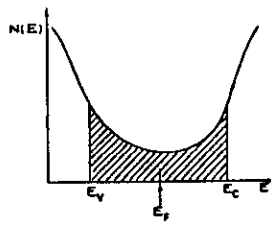


Figure 3.2. Densidad de Estados para un amorfo según el modelo de CFO

propone para los chalcogenide glasses. El desorden que presentan estos materiales son lo suficientemente grande para que los extremos de la banda de valencia y de conducción se traslapen, lo cual produce una apreciable densidad de estados a la mitad del gap. Una consecuencia del traslape es que existen estados en la banda de valencia que tienen energía más alta que algunos estados localizados en la banda de conducción, los cuales están regularmente vacíos. Por lo tanto, deberá existir una redistribución de electrones en las bandas, de tal manera que estados de la banda de conducción son ocupados por algunos electrones, como resultado esta banda queda cargada negativamente, mientras que en la banda de valencia queda con carga positiva debido a los electrones que se propagan a la banda de conducción.

3.3.2 MODELO DE DAVIS-MOTT

El modelo de Mott propone que los estados localizados deberán ser muy limitados y los estados extendidos tendrán aproximadamente una magnitud del orden de unos decimos de electrovolt dentro de la región prohibida. Además, proponen la existencia de una banda de compensación cerca de la mitad del gap, originada por los defectos tales como vacancias y distorsión de algunos enlaces.

Como muestra la figura 3.3, la banda central puede ser dividida en una banda de donadores y una de aceptores, en las cuales se fija el nivel de Fermi. Mott sugiere que en la transición de estados

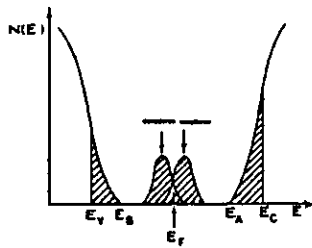


Figure 3.3. Densidad de Estados para un semiconductor amorfo según el modelo de Davis-Mott

extendidos a los estados localizados tienen como consecuencia que la movilidad baja por varios ordenes de magnitud produciendo así que ésta dependa de la temperatura. El concepto de estados localizados implica que la movilidad es cero cuando la temperatura $T \rightarrow 0K$.

El modelo de densidad de estados que propone Mott permite explicar la conducción de los semiconductores amorfos por medio de tres procesos. En el primer proceso que considera, se realiza a temperaturas muy bajas, por lo cual la conducción se puede llevar a cabo por el efecto túnel entre los estados cercanos al nivel de Fermi. En la segunda, es cuando las temperaturas son altas y los portadores de carga son excitados dentro de los estados localizados a la banda más cercana. Los portadores de estos estados localizados pueden tomar parte en el transporte de carga solamente por saltos. En el último proceso a temperatura aún más alta los portadores son excitados entre los estados extendidos[2].

- [1] THE PHYSICS AND APPLICATIONS OF AMORPHOUS SEMICONDUCTORS. Arun Madan, Melvin P. Shaw. Academic Press, INC, 1988, pág 27-62, 1-5
- [2] ELECTRONIC AND STRUCTURAL PROPERTIES OF AMORPHOUS SEMICONDUCTORES. P. G. Le Comber, J. Mort. Editorial: Academic Press London and New York 1973.
- [3] AMORPHOUS AND LIQUID SEMICONDUCTORS. J. Tauc. Prenun Press, London and New York, 1974.
- [4] AN INTRODUCTION TO SOLID STATE PHYSICS AND APPLICATIONS. R. J. Elliott, A. F. Gibson. Editorial
- [5] PHYSICS OF AMORPHOUS MATERIALS. R. J. Elliott, Stephen Richard 1984.
- [6] SOLID STATE PHYSICS. Gerald Burns. Academic Press, INC, 1984.
- [7] SOLID STATE PHYSICS. Neil W. Ashcroft, N. David Mermin. Saunders College Hrw.

- [8] THE PRINCIPLES OF QUANTUM MECHANICS. P. A. M. Dirac, Oxford At
The Clarendon Press, Four edition.

ANÁLISIS

4.1 Introducción

Los compuestos macrocíclicos de coordinación han sido objeto de extensos estudios tanto teóricos como experimentales. En general, estos materiales son formados por macromoléculas caracterizadas por tener enlaces intermoleculares de tipo de Van der Waals, mientras que sus enlaces intramoleculares son de naturaleza covalente. Como ejemplo particular de este tipo de compuestos, podemos citar a $C_{30}H_{38}N_4NiO_4$ y $C_{44}H_{50}N_4NiO_8$. Estos compuestos ya han sido sintetizados, cristalizados y caracterizados en el Instituto de Química de la UNAM [1]. Adicionalmente, se les hicieron mediciones de voltaje contra corriente y corriente contra temperatura, esto en forma de película delgada. La conclusión obtenida de dichas mediciones es que estos compuestos tienen propiedades semiconductoras [1]. Por otra parte, el espectro de difracción de rayos X de la película delgada de los compuestos, muestra que son de naturaleza amorfa. Pruebas de espectroscopia de rayos infrarrojos (I.R.) permite suponer que los enlaces intramoleculares no se modificaron al cambiar de la forma cristalina a la amorfa.

En base del modelo de Tauc, se establece un posible mecanismo de conducción, para explicar las propiedades semiconductoras de los compuestos $C_{30}H_{38}N_4NiO_4$ y $C_{44}H_{50}N_4NiO_8$, se caracteriza la densidad

local de estados (LDOS) de los compuestos, para luego generalizar con ellas, un comportamiento global electrónico.

Para determinar la densidad local de estados de los compuestos se calculo las estructuras electrónicas respectivas. Debido a que las moléculas de los compuestos contienen en su conformación un átomo de metal de transición, se ha elegido el método de Hartree-Fock. En particular, con este método se han obtenido resultados que son comparables con los valores experimentales para diferentes tipos de moléculas y en especial aquellas que contienen átomos de metales de transición. Sin embargo, Hartree-Fock es un método interactivo y el número de pasos que se llevan acabo en el cálculo de estructuras electrónicas se incrementa a la cuarta potencia del número de electrones involucrados explícitamente. Por lo tanto, el cálculo de estructuras electrónicas con este método para moléculas muy grandes (como una proteína, por ejemplo), el número de pasos necesarios para obtener algún resultado sería tan grande para que se pudiera realizar.

En nuestro cálculo de las estructuras electrónicas se introduce la aproximación de los pseudopotenciales [12], [13] y [14], la cual consiste en sustituir a los electrones de las capas internas de un átomo por una función de potencial y sólo los electrones de valencia son considerados explícitamente en la ecuación Secular de Hartree-Fock. Esta aproximación es utilizada para el átomo de Ni, mientras que el resto de los electrones que pertenecen a los demás átomos, se toman en forma explícita.

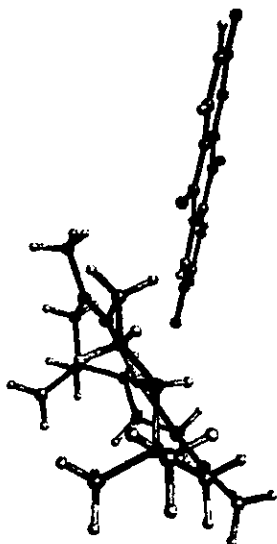


Figure 4.1. Representación de la conformación molecular del compuesto I, cuyas entidades tienen un enlace de tipo Van der Waals.

Los cálculos de las estructuras electrónicas se realizaron con el programa de computación Gaussian 94 [2]. La base empleada en la totalidad de los átomos es doble-z, ésta en particular asocia dos orbitales a cada electrón considerado explícitamente. Para el compuesto I se trabajó con 440 funciones base y 296 electrones, así mismo para el compuesto II fueron 652 funciones base y 444 electrones.

4.2 Descripción del compuesto I.

A la unidad molecular del compuesto $C_{30}H_{38}N_4NiO_4$ lo nombraremos como compuesto I, su conformación molecular se muestra en la figura

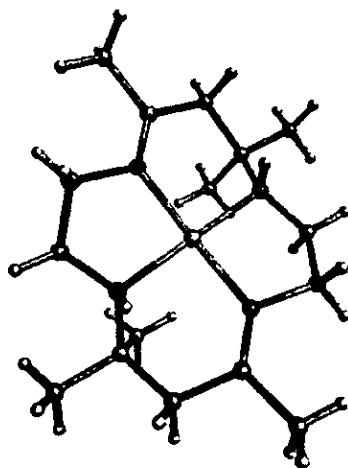


Figure 4.2. Conformación molecular de la entidad 1 con perspectiva frontal, en ella se observa su estructura plana y simétrica cuyo centro de simetría lo constituye un átomo de Níquel.

4.1, el compuesto I está constituida por dos entidades relacionadas por un enlace intermolecular de tipo de Van der Waals, cada una de las constituyentes tienen enlaces intramoleculares de naturaleza covalente.

La entidad que se muestra del lado izquierdo de la figura 4.1 es una tetraaza coordinada con un átomo de Ni, la cual le nombraremos la entidad 1 en lo sucesivo. Regularmente este tipo de moléculas se caracterizan por tener una estructura molecular plana. La otra entidad, que está en el lado derecho de la figura 4.1 es una dihidroxiantraquinona y la llamaremos la entidad 2. En figuras 4.2 y 4.3 se aprecia con mayor detalle cada una de estas entidades.

La entidad 1 constituida por cuatro anillos centrales tiene como centro un átomo de Ni que es el eje de simetría de la misma. El Ni está coordinado con cuatro átomos de N, dos de ellos tienen hibridación sp^3 y los dos restantes son de hibridación sp^2 . Los átomos de N de tipo sp^3 con número de coordinación cuatro están unidos con el átomo de Ni, a un átomo de H y a dos átomos de C. Los átomos de N con hibridación sp^2 están unidos al átomo de Ni y a dos átomos de C, uno de los átomos de C esta unido por un enlace doble y por lo tanto a ese carbono le corresponde una hibridación de sp^2 , mientras que al otro carbono su estado de hibridación es sp^3 . Las demás partes de la molécula están constituidas por átomos de C con estados de hibridación sp^3 como muestra la figura 4.2.

En la figura 4.3 se muestra la entidad 2, formada por tres anillos de C, todos ellos con hibridación sp^2 , que tiene cuatro átomos de O con el mismo estado de hibridación, dos de ellos están situados en el anillo central, mientras que los otros dos se localizan en los anillos externos, uno en cada lado.

4.3 Resultados del compuesto I.

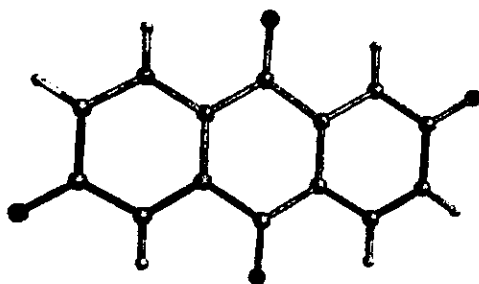


Figure 4.3. Conformación molecular de la entidad 2, en ella se observa cuatro átomos de oxígeno, dos en el anillo central y los otros dos se encuentran en los extremos, uno en cada lado.

Compuesto	Edo.	Base	Carga	Energía [au]	Homo [au]	Lumo [au]	Gap [eV]
Compuesto I	Sing.	lanl2dz	0.0	-1842.51	-0.17	0.02	5.29
	Trip.	lanl2dz	0.0	-1842.41	0.02	0.04	0.35
Compuesto I Entidad 1	Sing.	lanlmb	0.0	-1821.78	-0.01	0.06	1.80
	Sing.	lanl2dz	0.0	-1009.48	-0.01	0.06	1.92
Entidad 2	Trip.	lanl2dz	0.0	-1009.54	0.03	0.08	1.35
	Sing.	lanl2dz	2.0	-1009.35	-0.7	-0.15	14.12
	Trip.	lanl2dz	2.0	-1009.37	-0.25	-0.16	2.52
	Sing.	lanl2dz	0.0	-832.64	-0.27	-0.16	3.09
	Trip.	lanl2dz	0.0	-832.73	-0.15	-0.01	3.86
	Sing.	lanl2dz	-2.0	-832.81	-0.03	0.27	8.12
	Trip.	lanl2dz	-2.0	-832.73	0.13	0.31	4.91

Table 41. Propiedades electrónicas de la molécula I en coordenadas cristalinas, así como de cada una de sus entidades.

Como lo hemos mencionado en los capítulos anteriores, las propiedades conductoras de los materiales dependen directamente de los electrones de valencia, es decir, los electrones situados en las capas de más alta energía, son los que determinan dichas propiedades. Un material al tener a sus moléculas en un estado de apareado (singilete) o desapareado (tripleto, doblete) delimita sus propiedades electrónicas y magnéticas, esto ocurre frecuentemente en los metales de transición, como es el caso particular del Fierro.

papel que juega los estados apareados o desapareados en las propiedades electrónicas orientó los primeros cálculos de las estructuras electrónicas a encontrar el estado preferente del compuesto I, que como es evidente deberá ser un estado de mínima energía.

El número de los electrones considerados en el cálculo de la estructura electrónica es un número par, determinando así los posibles estados energéticos para el compuesto I, los cuales pueden

ser: de singulete (electrones apareados) o de triplete (electrones desapareados), por lo que se calculó la estructura electrónica de estos dos estados.

La tabla 4.1 indica la energía total de la estructura electrónica en el estado de singulete y triplete. Los datos muestran que el estado de singulete tiene la energía de -1842.51 que es más baja que el estado de triplete de -1842.41. La diferencia entre ambas es de $\Delta = 0.10$ au de energía, este valor es significativo para poder decir que el estado más estable del sistema completo corresponde al singulete. En el singulete los electrones están apareados de tal forma que sus espines se anulan, esto representa a nivel macroscópico que en estos compuestos no hay presencia de propiedades magnéticas.

Con la estructura electrónica de una sola molécula, es difícil describir las propiedades de un sólido cuyo número de moléculas es del orden del número de Avogadro, aunque al establecer un análisis por unidad molecular nos permite predecir el comportamiento local en ella y a partir de esto proponer las características globales o locales del material. En particular los amorfos, como los compuestos en este estudio, tienen la característica de que sus propiedades electrónicas se determinan por las interacciones de corto alcance, es decir, las interacciones existentes entre una molécula con sus primeros vecinos. Este tipo de interacciones puede observarse al analizar el comportamiento local de la molécula.

En muchos de los materiales amorfos, se ha observado la existencia de bandas de energía como las encontradas en los cristales, esto se puede explicar si las interacciones de corto alcance determi-

nan sus propiedades electrónicas, es decir, que están gobernadas por un comportamiento local [8]. Para sugerir la formación de bandas de energía en los amorfos es necesario el traslape de orbitales moleculares en el material. En particular, el traslape de los orbitales de más alta energía ocupados (HOMO) de cada molécula, formarán la banda de valencia, mientras que la suma de los orbitales desocupados de más baja energía (LUMO), constituirán la banda de conducción [6]. Lo anterior es una de las importantes consecuencias de la aproximación del enlace fuerte (Tight-Binding) para los cristales.

La energía del HOMO y LUMO del compuesto I es de $-0.17au$ y $0.02au$ respectivamente, como muestra la tabla 4.1. La diferencia entre las dos energías constituye una aproximación del gap, entre la banda de valencia y la banda de conducción cuyo valor es de $5.29eV$, en coordenadas cristalinas, que corresponde a un material aislante. Aunque el LUMO por tener un valor positivo forma parte de un continuo de estados libres, a partir del cero [9]. El siguiente estado arriba del HOMO, estaría situado por encima del cero, por lo tanto, el gap de energía se reduce de $5.29eV$ a $4.62eV$.

La densidad local de estados [4] constituye una aproximación de la densidad de estados, en esta aproximación sólo toma en cuenta una sola o algunas moléculas que forma el material, mientras que la densidad de estados considera la totalidad de los componentes. Si las interacciones de corto alcance son las que determinan la densidad de estados, entonces podemos decir que la densidad local de estados, para este caso, es una buena aproximación.

En la gráfica 4.4 se puede observar la densidad local de estados del compuesto I, ahí mismo está localizada la energía del HOMO y LUMO, entre ellos existe una región donde no hay estados, la cual se le identifica como gap y separa los estados ocupados de los disponibles. A partir de la distribución de los estados se puede determinar las propiedades electrónica del mismo, la densidad local de estados de esta molécula, se divide en tres intervalos de energía: el primero formado por una banda de estados ocupados seguida por una región de estados inaccesibles para los electrones y por último una banda de estados disponibles, la cual es parecida a la obtenida para un material aislante o en todo caso de un semiconductor, la diferencia entre un material u otro es esencialmente el tamaño del gap o de la región inaccesible de los electrones. El valor del gap obtenido para el compuesto I en coordenadas cristalinas es de 5.29eV que corresponde a un material aislante.

Como nos interesa determinar los mecanismos de conducción del compuesto I en la película delgada, la cual tiene una configuración amorfa, es importante considerar los procesos a los que fue sometido el cristal de dicho compuesto en la formación de la película y como cambian las propiedades electrónicas de la misma.

El compuesto I cristalizado fue evaporado en vacío a temperatura ambiente, esa evaporación fue depositada en un sustrato, formándose así la película delgada. Al someter a las moléculas al proceso de evaporación pueden cambiar los enlaces intermoleculares, esto es debido a que en el cristal, las moléculas están sometidas a

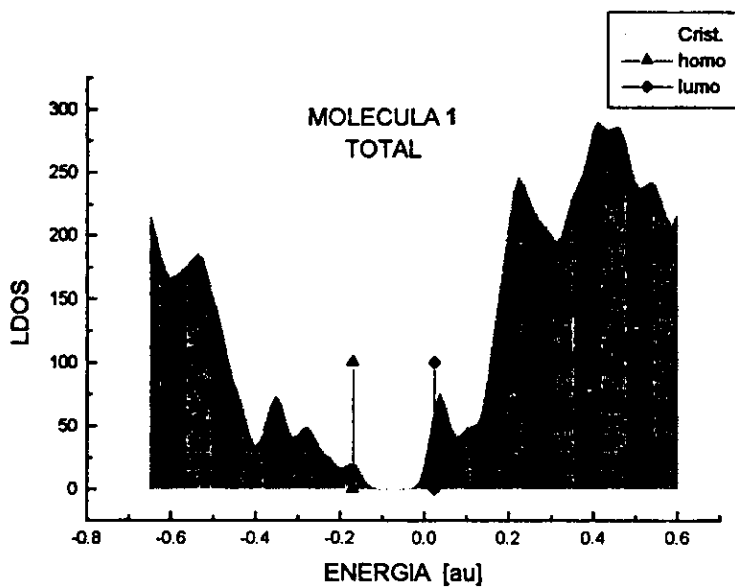


Figure 4 A. Gráfica de la Densidad Local de Estados del compuesto I en el estado de singlete. Así mismo se muestra la localización del HOMO y LUMO.

interacciones ejercidas entre ellas mismas y dan como resultado la estructura cristalina. Las moléculas al sentirse liberadas de dichas interacciones pueden tener un desequilibrio electroestático en si mismas y tenderían a modificar sus enlaces para corregir su descompensación. Ahora bien, que tanto y de que manera se alteran los enlaces intermoleculares al cambiar la configuración cristalina a la amorfa, es impredecible, puesto que en el proceso de evaporación y deposición de las moléculas no son controlables.

A pesar de que la evaporarización es un proceso aleatorio, las moléculas al desprenderse del cristal pueden cambiar su conformación en forma también aleatoria. Es factible suponer que de todas las conformaciones posibles, las moléculas tenderán a una estructura molecular tal que tengan como condición el mínimo en su energía. Tal condición se introduce en nuestro análisis teórico, realizando cálculos de optimización de geometría para el compuesto I. Este método consiste en encontrar una nueva conformación molecular con la característica de ser una de las de menor energía, partiendo de las coordenadas iniciales, que en este caso se obtiene directamente del cristal.

La optimización se llevo a cabo con Mecánica Molecular en un campo de fuerzas de tipo ESFF [10]. A la estructura encontrada se le aplica el método de Hartree-Fock, con el fin de comparar el gap obtenido en ambas conformaciones. En la optimización de geometría del compuesto I, no hubo cambios importantes a nivel geométrico, aunque comparando sus densidades locales de estados se encuentran detalles en los cuales difieren, para identificarlos se gráfica la

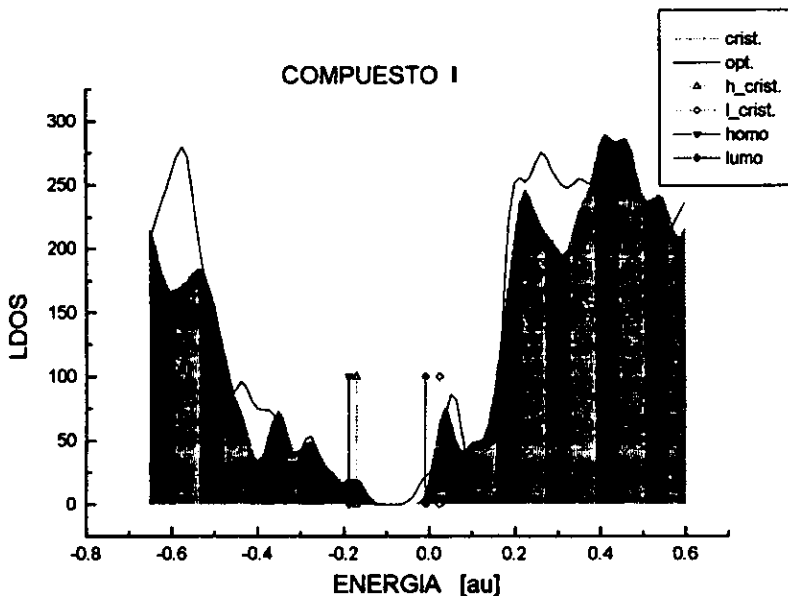


Figure 4.5. Gráfica de Densidad Local de Estados para el compuesto I en estado de singulete, en su conformación cristalina y optimizada, así como la localización del HOMO y LUMO.

densidad local de estados de ambas, en la figura 4.5. En ésta, la densidad local de estados para la estructura optimizada presenta picos más altos, comparadas con la cristalina. Aunque las partes más importantes son los detalles cercanos a la región del gap, se encuentra que éste en la estructura optimizada se reduce e introduce estados en el mismo.

En la tabla 4.4 se muestra que la estructura optimizada tiene un gap de 4.89eV , que es cercano al encontrado en la estructura cristalina cuyo valor es 5.29eV , por lo tanto, ambas conformaciones tienen las mismas propiedades conductoras. Cabe mencionar que dicha

estructura optimizada no necesariamente es la única que pudiera tomar el compuesto I en su estado amorfo, sino puede haber muchas más conformaciones que tenga la energía total menor o igual a la encontrada de la estructura optimizada. Entonces, es importante saber que papel juega cada una de las entidades componentes del compuesto para la conducción, por lo cual se hicieron cálculos de la estructura electrónica de cada una de las entidades por separado. Los resultados se encuentran en la tabla 4.1 para cada una de las entidades. En ella se muestra la energía total, así también los valores del HOMO y LUMO para diversas situaciones, tales como la estructura electrónica en el estado en el singulete y triplete. Así mismo se considera en cada una de las entidades en su estado de oxidación que corresponde +2 y -2, de igual forma se realiza los cálculos de la estructura electrónica con carga 0. Los resultados encontrados muestran que la estructura electrónica más apropiada para la entidad 1 es un estado de triplete, que corresponde a la mínima energía.

Para encontrar la contribución electrónica de cada una de las entidades en el proceso de conducción, se obtienen las densidades locales de estados de las mismas y éstas se comparan con la densidad total. En la gráfica 4.6 se encuentran las densidades locales de estados de la entidad 1 y del compuesto I. Esta gráfica muestra que tienen estados en común, tanto la entidad 1 como el compuesto I. Estos estados son de dos tipos: los primeros son estados ocupados y profundos que probablemente juegan un papel relevante en el enlace intermolecular, los otros son estados disponibles que tienen energía

positiva y se les consideran como estados libres. Apesar de que ambas densidades son parecidas en sus extremos, se encuentran estados del compuesto I que no son compartidos con la entidad 1. Estos estados son la contribución de la entidad 2 a la densidad de estados local del compuesto I.

Los estados que proporciona la entidad 2 aporta electrones a la molécula total, por lo que el HOMO del compuesto I está formado por orbitales pertenecientes a la entidad 2. Por otra parte, el estado del LUMO está constituido por orbitales de la entidad 1, en particular los orbitales atómicos del Ni contribuyen en gran medida al LUMO.

Los orbitales moleculares más importantes para las propiedades eléctricas de un material son el HOMO y el LUMO. Para el compuesto I, el HOMO esta formado principalmente por orbitales atómicos correspondientes a la entidad 2, en donde uno de los oxígenos junto con dos carbonos son los que más contribuyen, como se observa en la gráfica 4.7, así en el LUMO los orbitales atómicos que más aportan a la formación de este orbital, son los estados p del Ni, como se observa la gráfica 4.8.

De las medidas experimentales del compuesto I se deduce que en película delgada tiene un comportamiento de semiconductor, el gap encontrado experimentalmente es de 2.01eV [1], esto lo comparamos con el valor calculado a partir de la estructura electrónica de

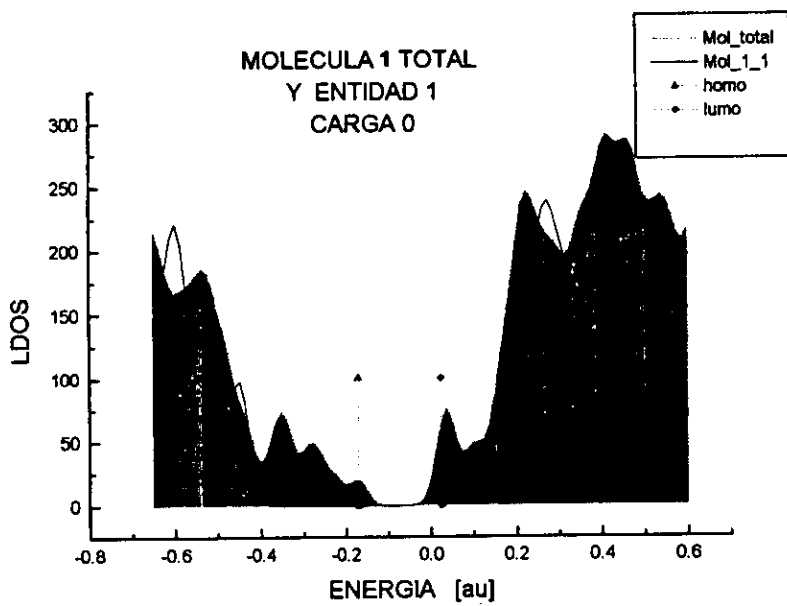


Figure 4.6. Gráfica donde se compara la Densidad Local de Estados del compuesto I en estado de singulete y de la entidad 1 en estado de triplete, así mismo se localiza el HOMO y el LUMO del compuesto I.

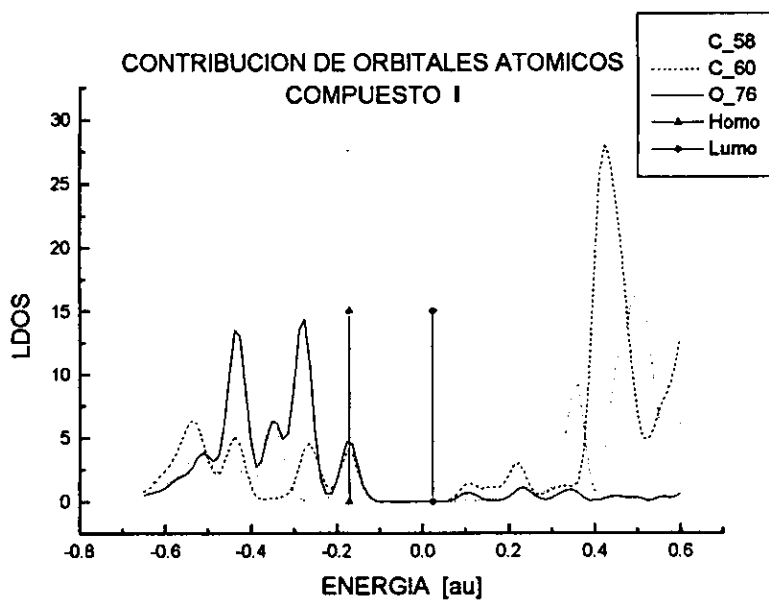


Figure 4.7. Gráfica de la contribución de los orbitales para la formación del HOMO del compuesto I en estado de singulete.

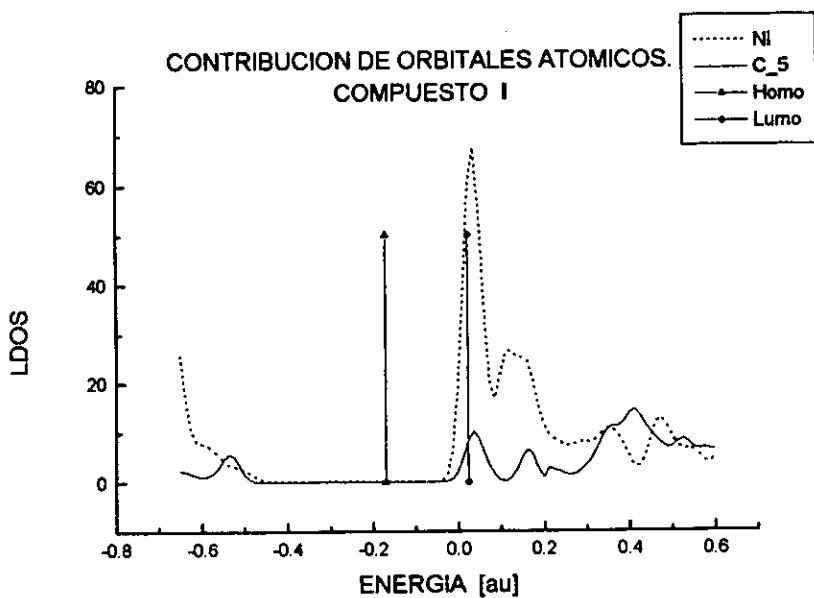


Figure 4.8. Gráfica de la contribución de los orbitales atómicos para la formación del LUMO del compuesto I en el estado de singlete.

la conformación cristalina, resulta que hay una diferencia de 129%, en forma análoga para la estructura optimizada la diferencia es del 143%. Ahora bien, si consideramos la sobrestimación de Hartree-Fock que es de 30% [11] entonces el gap de la estructura cristalina esta entre 4.62eV a 3.23eV y en coordenadas optimizadas es de 4.89eV a 3.42eV. Este último valor lo comparamos con el gap obtenido por los experimentales y resulta que tiene una diferencia del 60%. Frecuentemente al comparar los resultados teóricos con los experimentales, estos no coinciden exactamente, debido a la gran cantidad de términos despreciados del hamiltoniano, así como también, la serie de aproximaciones que se llevan a cabo para poder encontrar la estructura electrónica del material, trae como consecuencia que las magnitudes físicas calculadas a partir de la estructura electrónica no se ajustan con los valores experimentales. Apesar de esto, si el método teórico empleado es el más adecuado puede predecir procesos asociados a la estructura electrónica. Como las propiedades electrónicas de los amorfos están determinadas por un comportamiento local, éste no necesariamente se debe a una sola molécula, sino que pudiera deberse a un grupo pequeño de moléculas cuya características en común es que sean vecinas inmediatas. En el presente trabajo se estudio únicamente el comportamiento local de una unidad molecular, puesto que su conformación es grande aunado a ello, ésta tiene un átomo de un metal de transición, lo que hace que el cálculo de la estructura electrónica sea difícil de realizar aunque se tenga el apoyo de las técnicas computacionales. Al considerar dos o más moléculas para el cálculo de la estructura electrónica, sería lo más

apropiado, puesto que se toma en cuenta las interacciones que existen entre las moléculas cercanas. Sin embargo, este método y cualquiera que hasta ahora exista, sería incapaz de llevar a cabo la magnitud de este cálculo y además de tener la seguridad de que los resultados sean consistentes con la física del problema.

Por otra parte, en la película delgada se encuentra que el compuesto es un amorfo, por lo que no hay indicios de su estructura, aunque el espectro de rayos I.R. indica que los enlaces intramoleculares permanecen intactos, aunque no se puede decir nada acerca de los enlaces intermoleculares en las moléculas y que no tienen por que ser los mismos que en el cristal.

La conformación molecular que se obtuvo por la optimización, es una de tantas que puede adoptar el compuesto amorfo y no suprime la posibilidad de tener otras conformaciones de más baja energía que tenga un gap más acorde a un semiconductor.

A partir de la estructura electrónica de cada una de las entidades por separado, se encuentra la energía total en su estado de singulete y triplete, como se muestra en la tabla 4.1. Ambas entidades tienen una carga de oxidación de +2 y -2 para 1 y 2 respectivamente, esto implica que éstas están eléctricamente cargadas y eso hace que permanezcan unidas. Aunque las entidades inicialmente están cargadas se puede argumentar la posibilidad de una transferencia de carga de la entidad 2 a la entidad 1, lo cual tendría como consecuencia la neutralidad de dichas entidades. Por lo tanto se procedió a encontrar la estructura electrónica de las entidades con carga y sin ella.

Si en el proceso de evaporación del cristal, suponemos que el enlace intermolecular de las entidades se rompen y difícilmente se vuelven a unir, en consecuencia las cargas en las entidades son cero en ambas. Entonces en la deposición en la película delgada, las entidades se moverían de acuerdo a su masa molecular, por lo que habría zonas de mayor concentración de una de las entidades en la película delgada.

Las propiedades conductoras en la película podría deberse a las entidades de una sola clase que la más viable es la entidad 1. Ésta tiene un estado de mínima energía en el triplete, cuyo gap es de 1.35eV correspondiente a un semiconductor. Su densidad de estados se muestra en la figura 4.9, en donde se localiza el HOMO y el LUMO.

Para la densidad de estados de la entidad 1 hay una región de energía inaccesible para los electrones que abarca aproximadamente entre 0.4eV a 0.2eV . En ella, existen dos estados localizados como lo muestra la gráfica 4.9. En el primer estado se localiza el HOMO, que como sabemos es el último estado ocupado. En el segundo es el LUMO, el cual es el primer estado disponible, la distancia entre estos dos estados da un valor aproximado del gap en el material, cuyo valor es de 1.35eV que corresponde a un semiconductor. Sin embargo la energía del HOMO para la entidad 1 con carga cero, tiene un valor positivo adecuado a un estado libre y no es capaz la entidad 1 de retener los electrones en el HOMO, entonces la entidad 1 no puede tener carga cero.

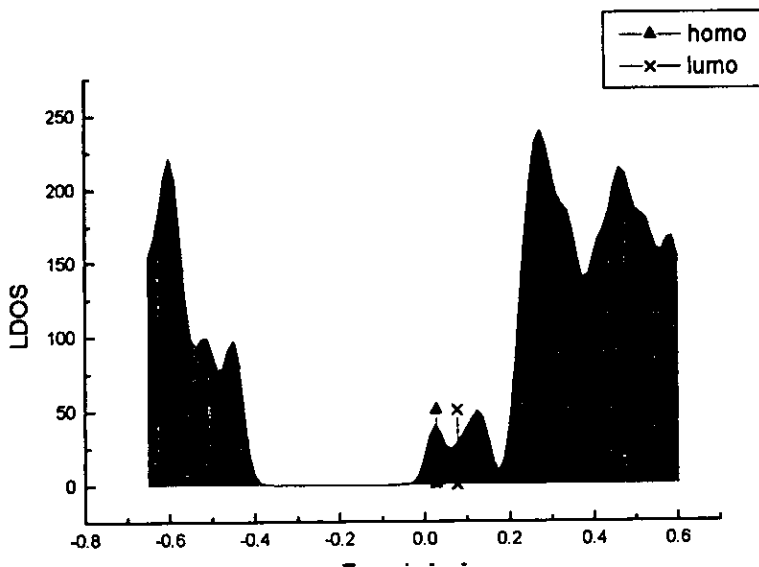


Figure 4.9. Gráfica de la Densidad Local de Estados de la entidad 1 en sus coordenadas cristalinas y optimizadas en su estado de triplete, así mismo se localiza la posición del HOMO y LUMO.

Como la entidad 1 con carga cero no puede retener los electrones, probablemente la entidad conserve su carga de +2, en este caso particular, su gap tiene un valor de $2.52eV$, los valores del HOMO y del LUMO son negativos, lo cual indica que son estados ligados de la molécula y pueden formar bandas de valencia y de conducción. Sin embargo, no hay posibilidades de que la conducción se deba a las entidades de tipo 1 con carga +2, puesto que esto implicaría tener un material eléctricamente cargado al menos por zonas, lo cual no se observa en la película.

Hasta este momento se ha considerado que la conformación cristalina de las entidades se conserva aún en la película delgada, sin embargo es difícil que esto suceda cuando las entidades se separan, por lo tanto es factible que éstas cambien a una conformación de menor energía. Para determinar una conformación de menor energía que la cristalina se optimiza la estructura de las entidades 1 y 2 utilizando Mecánica Molecular, los resultados se encuentran en la tabla 4.4.

Comparando la conformación de la estructura cristalina con la optimizada de la entidad 1 en la figuras 4.10 y 4.11, se observa que la entidad 1 cristalina es una estructura plana, mientras que la estructura optimizada esta doblada ligeramente en la parte central formando un arco. Este doblado tiene como consecuencia que se modifica los enlaces que corresponden a los átomos de Níquel y Nitrógeno. Para apreciar con mayor claridad las diferencias entre

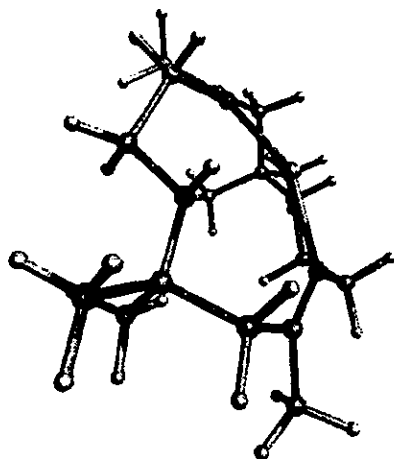


Figure 4.10. Estructura molecular de la entidad 1 optimizada. En ella se observa la salida del Níquel del plano de la tetraaza.

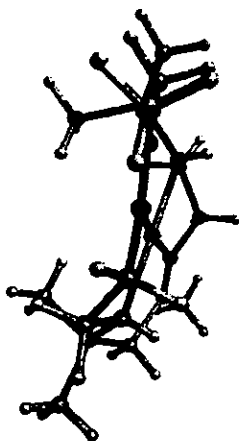


Figure 4.11. Conformación molecular de la entidad 1 en coordenadas cristalina, en esta perspectiva se muestra la posición el plano que forma la el átomo de Níquel con los átomos de Nitrógeno.

las dos estructuras se efectúa la tabla 4.2 que compara las distancias y los ángulos entre los átomos de interés.

Distancia	Cristalinas [Å]	Optimizada [Å]	ΔD_{c-o} [Å]
Ni1-N2	1.9264	2.4010	0.4746
Ni1-N4	1.8962	2.0174	0.1212
Ni1-N28	1.9264	2.4010	0.4746
Ni1-N29	1.8962	2.0174	0.1212

Table 4.2. Distancia entre los enlaces del Ni y N en coordenadas cristalinas y optimizadas

En la tabla 4.2 se observa que hay incremento en las distancias de los enlaces que hay entre el átomo de Níquel con los Nitrógenos, los Nitrógenos que corresponden a los estados sp^2 , tienen una diferencia de 0.1212 y por su parte los sp^3 se desplazaron con una magnitud de 0.4746. Como los demás enlaces de la estructura molecular no se modifican, el aumento de la distancia de los enlaces del Níquel con los Nitrógenos, tuvo como consecuencia la salida de Níquel del plano que conforma la tetraaza, por lo cual también se modificaron los ángulos entre ellos. La comparación entre los ángulos de las dos conformaciones se muestra en la tabla 4.3

Ángulo	Cristalinas [°]	Optimizada [°]
N2-Ni1-N4	87.11	78.30
N2-Ni1-N29	92.93	88.28
N4-Ni1-N28	92.93	88.28
N28-Ni1-N29	87.11	78.30
N2-Ni1-N28	179.32	125.51
N4-Ni1-N29	172.32	150.55

Table 4.3. Ángulos de los enlaces existentes entre el átomo de Ni y N en coordenadas cristalinas y optimizadas

Comp.	Edo.	Estruc.	Carga	Base	Energía [au]	Homo [au]	Lumo [au]	Gap [eV]
Comp. I	Sing.	Crist.	0.0	lan12dz	-1842.51	-0.17	0.02	5.29
	Sing.	Crist.	0.0	lan1mb	-1821.78	-0.01	0.06	1.8
Ent. 1	Sing.	Opti.	0.0	lan12dz	-1843.04	-0.19	-0.01	4.89
	Sing.	Opti.	0.0	lan1mb	-1821.76	-0.01	0.05	1.70
	Sing.	Crist.	0.0	lan12dz	-1009.48	-0.01	0.06	1.919
	Trip.	Crist.	0.0	lan12dz	-1009.54	0.03	0.08	1.35
	Sing.	Crist.	2.0	lan12dz	-1009.35	-0.67	-0.15	14.12
	Trip.	Crist.	2.0	lan12dz	1009.37	-0.25	-0.16	2.52
	Trip.	Opti.	0.0	lan12dz	-1010.11	0.03	0.96	1.79
	Sing.	Opti.	2.0	lan12dz	-1009.82	-0.64	-0.21	11.77
	Trip.	Opti.	2.0	lan12dz	-1009.91	-0.32	-0.21	3.09
	Entidad 2	Sing.	Crist.	0.0	lan12dz	-832.640	-0.27	-0.16
Trip.		Crist.	0.0	lan12dz	-832.73	-0.15	-0.01	3.86
Sing.		Crist.	-2.0	lan12dz	-832.81	-0.03	0.27	8.12
Trip.		Crist.	-2.0	lan12dz	-832.73	0.13	0.31	4.91
Sing.		Opti.	-2.0	lan12dz	-832.88	-0.03	0.28	8.46
Trip.		Opti.	-2.0	lan12dz	-832.77	0.13	0.32	4.99

Table 4.4. Características electrónicas de las entidades 1 y 2 en conformación cristalina y optimizada.

Comparando los resultados de la estructura cristalina y optimizada para la entidad 1 con carga cero, se observa una diferencia de la energía total entre las conformaciones, cuyo valor es de 0.57au o 15.51eV , la cual se debe a la modificación sufrida en la parte central de la entidad optimizada. La conformación molecular de energía más baja en la estructura optimizada es un estado de triplete, por lo que es más probable que esta conformación se pueda dar en el amorfo. Esta estructura modifica la simetría de la entidad y sería una de las causas por las que el compuesto I no llegue a cristalizar en la película delgada. En forma similar la estructura optimizada con carga +2 tiene una diferencia de energía total de 14.69eV con respecto a la estructura cristalina.

El signo de la energía correspondiente al HOMO y LUMO de la entidad 1, con carga cero, tiene una energía positiva, no importando

si la conformación es la cristalina o la optimizada, por lo cual, la entidad 1 necesariamente debe permanecer con su carga de oxidación, esto implica que siempre estará acompañada con su contraión, que en este caso es la entidad 2, aún en el estado amorfo no importando la conformación obtenida.

Si se compara la densidad local de estados de la estructura cristalina y optimizada de la entidad 1, se encuentra que son semejantes. Apesar de sus diferencias estructurales de dichas conformaciones, aunque la estructura optimizada tiene estados en uno de los extremos de la región prohibida para los electrones. Sin embargo, el HOMO esta lo suficientemente alejado para que haya una influencia de éste. Como el Níquel es uno de los átomos principales en la generación de estados HOMO y LUMO, al modificar sus enlaces con los átomos de nitrógeno cambia ligeramente el gap con respecto a la estructura cristalina. No hay que olvidar que tal comparación de la entidad 1 se hace de forma aislada e individual sin la interacción de la entidad 2.

El gap de la estructura cristalina y optimizada de la entidad 1 es de 1.35eV y 1.79eV respectivamente, este último valor se aproxima a lo encontrado experimentalmente. Por lo tanto, si consideramos que las entidades de tipo 1 son las que intervienen en la conducción, entonces deberán de están relativamente cercanas entre ellas y alejadas de las entidades de tipo 2, de tal manera que la conducción a través del amorfo sólo dependeran de las entidades 1.

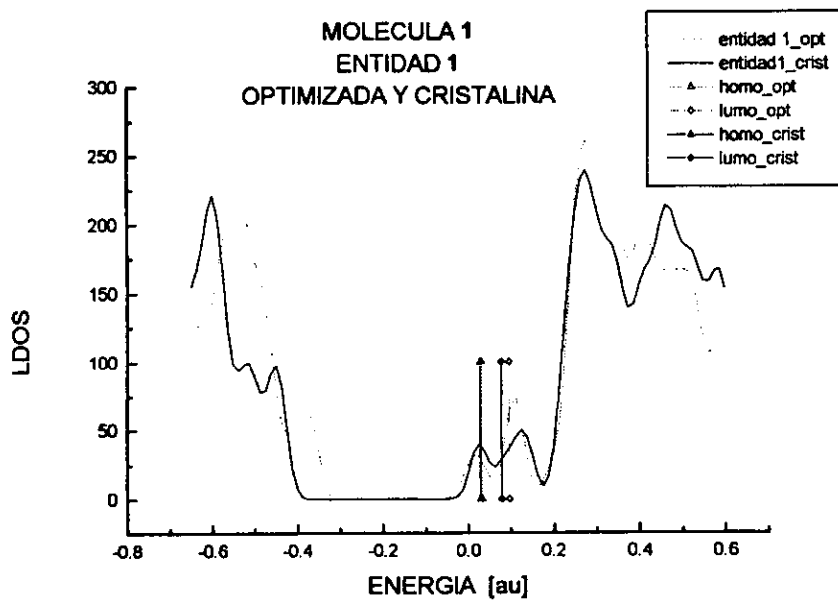


Figure 4.12. Gráfica de las Densidades Locales de Estado de la entidad 1 en coordenadas cristalina y optimizada, en su estado de triplete.

Para la formación de las bandas de valencia y de conducción, solamente para la entidad 1, el Níquel es el átomo que más contribuyó a la formación de estos, éste al ser un metal de transición tiene un gran número de electrones y estados vacantes que contribuyen en forma importante a la formación del HOMO y LUMO, como se muestra la gráfica ???. Aunque en este caso también, se observa una contribución de otros átomos como son N_20 y C_25.

La entidad 2 no presenta un cambio importante en su conformación al optimizarla, comparando la energía entre la estructura optimizada y la cristalina se tiene un valor de $1.90eV$. Considerando que la entidad 1 debe permanecer siempre con su carga de oxidación, la entidad 2 debe conservar su carga para que el compuesto I permanezca neutra. Por otra parte el HOMO de la entidad 2 tiene su valor numérico de -0.025 aunque en unidades de electrovolts es $-0.68eV$, lo cual implica que los electrones de este orbital no están ligados tan fuertemente y sería fácil de removerlos de ese orbital con una energía ligeramente mayor al orbital HOMO. Es importante recalcar que los electrones que pudieran ser removidos del HOMO de la entidad 2, no pasarían a ocupar estados que pertenecen a la misma entidad, puesto que esto implicaría adicionarle una energía de $8.46eV$, pero estos electrones si podrían ser transportados a la entidad 1, así proporcionan la entidad 2 a la entidad 1, electrones que permitan conducir.

[1] TESIS DE DOCTORADO. Barbara Rolon. UNAM (1997)

[2] Gaussian 94, Revision B.3, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M.A. Rodd, J. R. Cheeseman, T. Keith, is subject G. A. Petersson, J.

- A. Montgomery, K. Raghavachari, the M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, and J. A. Pople, PA 15106 USA Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995
- [3] THE PHISICS AND APPLICATIONS OF AMORPHOUS SEMICONDUCTORS, Arun Madan, Melvin P. Shaw. Academic Press, INC, 1988, pág 1-5 y 27-62.
- [4] J. A. Cogordan, L. E. Sansores and A. A. Valladares. Journal of non-crystalline Solids. V. 181,135 (1995)
- [5] ELECTRONIC AND STRUCTURAL PROPIERTIES OF AMORPHOUS SEMICONDUCTORS. P. G. Comber, J. Mort. Academic Press London and New York.
- [6] AN INTRODUCTION TO SOLID STATE PHISICS AND APPLICATIONS. R. J. Elliot, A. F. Gibson,
- [7] SOLID STATE PHISICS. Neil W. Ashcroft, N. David Mermin. Saunders College Hrw.
- [8] AMORPHUOS AND LIQUID SEMICONDUCTORS. J. Tauc. Prenun Press, London and New York, 1974.
- [9] INTRODUCCION A LA MECANICA CUANTICA. Luis de la Peña. Compañia Editorial Continental, S. A. México.
- [10] DISCOVER. Version 2.9.5 Biosym Technologies, San Diego,CA 92121-4778, 1994.
- [11] CORRELATION EFFECTS IN ENERGY-BANDAS THEORY. Soyra T. Pantelides. Daniel J. Mickish, A. Barry Kunz. Physics Review Vol. 10, 6. 1974.
- [12] P. J. Hay and W. R. Wadt, J. Chem. Physics 82, 270 (1985).
- [13] W. R. Wadt and P.J. Hay, J. Chem. Physics 82, 284 (1985).
- [14] P. J. Hay and W. R. Wadt, J. Chem . Physics 82, 299 (1985).ANÁLISIS II.

4.4 Descripción del compuesto II.

El compuesto II se conforma por tres entidades, que se observan en la figura 4.13, está formada por dos dihidroxiantraquinonas con un

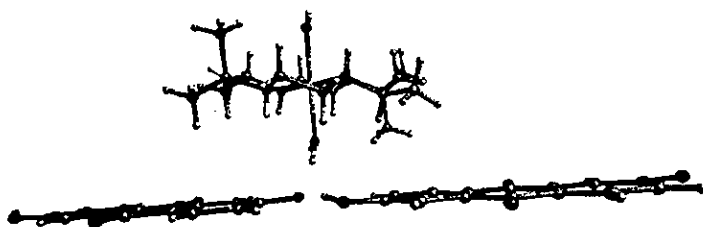


Figure 4.13. Estructura molecular del compuesto II en coordenadas cristalinas.

hidrógeno adicional situado en la posición 2 de la molécula, dicha posición esta localizada en uno de los anillos extremos de la dihidroxiantraquinona, la cual corresponde a un átomo de oxígeno, como se muestra la figura 4.14. A cada una de las dihidroxiantraquinonas se le llamará entidad 2*.

La otra entidad, mostrada en la figura 4.15, es una tetraaza, la cual está coordinada con un átomo de Níquel que constituye el eje de simetría de la misma. El Níquel a su vez, esta coordinado con dos moléculas de agua. Como se muestra la figura 4.15 tiene cuatro átomos de Nitrógeno en estado de hibridación sp^3 .

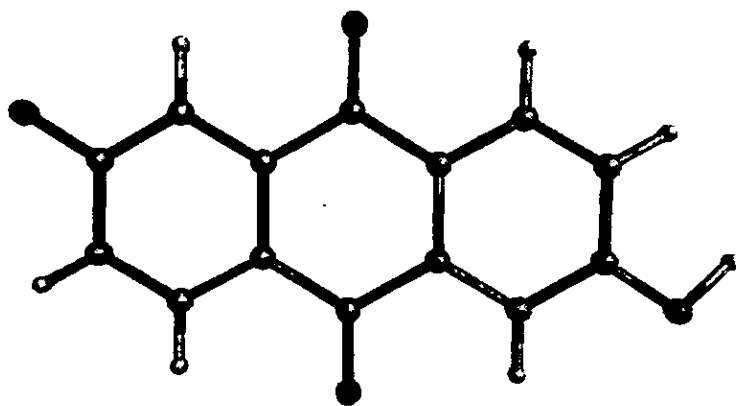


Figure 4.14. Estructura molecular de la entidad 2*, la posición se encuentra en el oxígeno del anillo derecho de la •gura.

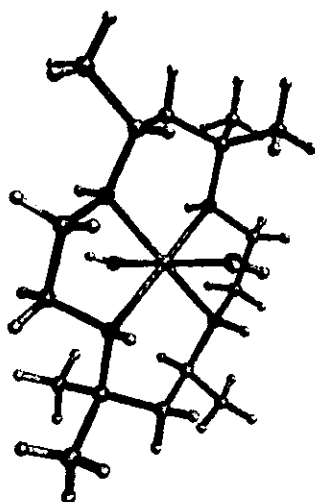


Figure 4.15. Conformación molecular de la entidad 1, en ella se muestra la coordinación de las moléculas de agua con el Níquel.

A diferencia de la entidad 1 estudiada en la sección anterior, la entidad 1* tiene dos hidrógenos y dos moléculas de agua adicionales, aunque se introduce ocho átomos en la entidad 1*, no cambia su estado de oxidación, manteniendo su carga de +2. Por otra parte, la entidad 2* al tener un hidrógeno de más, cambia su carga de oxidación de -2 a -1. Como la carga de la entidad 1* es +2 y de la entidad 2* es -1, se necesita dos unidades de la entidad 2* por cada entidad 1*, para así mantener la neutralidad de la molécula total.

45 Resultados y discusión del compuesto II.

La teoría de Enlace-Fuerte [7] y algunos otros métodos para semiconductores amorfos [5], menciona que los estados individuales de cada molécula del HOMO forman en el material la banda de valencia y los estados que corresponden al LUMO constituyen la banda de conducción, la diferencia energética entre el estado más alto de la banda de valencia y el estado más bajo de la banda de conducción se le conoce como gap, la magnitud de éste nos permite inferir sobre las propiedades electrónicas del sólido.

Como los cálculos realizados son de tipo molecular, no podemos saber el valor energético más alto de la banda de valencia y en forma similar pasa con el valor energético del estado más bajo en la banda de conducción. Sin embargo, si suponemos que las interacciones de corto alcance son las que determinan las propiedades del material [8], la diferencia energética entre el HOMO y el LUMO de una unidad molecular II constituye una buena aproximación. Los resultados de la

tabla 4.5 da un valor aproximado del gap existente para el compuesto II.

Para determinar el HOMO y el LUMO se requiere obtener la estructura electrónica, como en el caso del compuesto I. Para ello, también se utilizó el método de Hartree-Fock. Dichos cálculos se realizaron con Gaussian 94 [2]. Los resultados de interés se encuentran en la tabla 4.5.

Comp	Edo.	Carga.	Base	Cood.	Energía [au]	Homo [au]	Lumo [au]	Gap [ev]
Com. II	Sing.	0.0	lan12dz	Cris.	-2830.33	-0.17	-0.02	4.25
Com.II-w	Sing.	0.0	lan12dz	Cris.	-2673.73	-0.04	-0.03	0.33
Com.II-w	Sin.	0.0	lan12dz	Opt.	-2679.39	-0.20	-0.16	4.21
Ent. 1*-w	Sing.	2.0	lan12dz	Cris.	-1011.72	-0.29	-0.18	2.97
	Trip.	2.0	lan12dz		-1011.66	-0.67	-0.17	13.54
	Sing.	0.0	lan12dz		-1011.79	-0.05	0.08	3.55
	Trip.	0.0	lan12dz		-1011.87	0.02	0.09	1.86
	Sing.	0.0	lan12dz	Opt.	-1012.32	-0.062	0.073	3.66
	Trip.	0.0	lan12dz		-1012.44	0.02	0.09	1.80
	Sing.	2.0	lan12dz		-1012.24	-0.66	-0.17	13.49
	Trip.	2.0	lan12dz		1012.28	-0.27	-0.17	2.61
Ent. 2	Sing.	-1.0	lan12dz	Cris.	-833.41	-0.13	0.14	7.18
	Trip.	-1.0	lan12dz		-833.38	0.05	0.19	3.76
	Sing.	-1.0	lan12dz	Opt.	-833.51	-0.13	0.14	7.46
	Trip.	-1.0	lan12dz		-833.45	0.05	0.19	3.77

Tabla 4.5. Características electrónicas de las entidades 1 y 2 en conformación cristalina y optimizada.

El presente trabajo se basa en discutir las propiedades electrónicas del compuesto II en película delgada, ésta se caracteriza por tener una naturaleza amorfa, es decir, que carece de periodicidad entre las moléculas. Hasta el momento no se conocen técnicas adecuadas para encontrar la conformación molecular en los amorfos, por lo tanto, en nuestro compuesto en película delgada desconocemos los enlaces intermoleculares existentes entre las moléculas componentes. Aunque los estudios de I.R. muestran que los enlaces intramoleculares

son los mismos tanto en el cristal como en la película delgada. Así mismo, los I.R. proporcionan la información acerca de las moléculas de agua, las cuales se desprenden del compuesto al pasar del cristal a la película delgada.

Las posibles diferencias estructurales entre las moléculas que componen la película y el cristal del compuesto, motivaron a realizar nuevos cálculos. Uno de los cuales, fue el determinar la estructura electrónica del compuesto II modificando su conformación molecular, ésta considera que los enlaces intramoleculares e intermoleculares permanecen intactos, por lo tanto, no se modifican las coordenadas cristalinas del compuesto, aunque las dos moléculas de agua son separadas de la entidad 1^* antes de llevar a cabo el cálculo de su estructura electrónica. Otro cálculo realizado fue la optimización de la geometría de la unidad molecular, éste se basa en considerar que un amorfo no tiene periodicidad y las conformaciones moleculares pueden ser ligeramente diferentes de una molécula a otra. Con la optimización de geometría se encuentra una de tantas conformaciones posibles. La nueva conformación se compara con la estructura electrónica de las coordenadas cristalinas y así poder encontrar algún cambio en sus propiedades eléctricas del compuesto.

Tomando como antecedente que el compuesto I tiene su mínima energía en un estado de singulete. Como los compuestos I y II son muy semejantes es posible suponer que el estado de mínima energía para el compuesto II también es el singulete. En el compuesto II, la diferencia energética del HOMO y del LUMO, da un valor del gap de 4.25eV , este corresponde a un material aislante. Cabe mencionar que

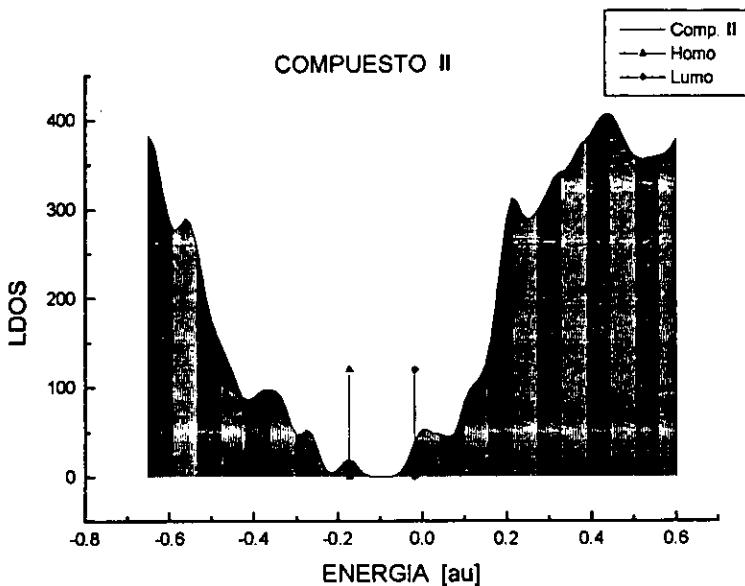


Figure 4.16. Gráfica de la Densidad Local de Estados para el compuesto II en el estado de singulete, así mismo se localizan el HOMO y el LUMO.

este gap se encuentra a partir de la estructura electrónica de la molécula en coordenadas cristalinas.

La densidad local de estados para el compuesto II se puede calcular a partir de la estructura electrónica, la cual se muestra en la figura 4.16. La forma de la LDOS permite considerar la existencia de bandas de energía. Así mismo, en manera adicional se localiza el HOMO y el LUMO, como indica la figura 4.16. El HOMO se encuentra al final de una de las bandas, mientras que el LUMO se sitúa al principio de la siguiente banda, por lo tanto, tenemos una banda de estados ocupados y una de estados disponibles, entre éstas existe un

gap, que inicialmente fue calculado y cuyo valor es 4.25eV , este gap se caracteriza por ser propio de los materiales aislantes.

Para inferir los mecanismos de conducción en el compuesto, es importante saber el papel que juega cada una de las entidades moleculares en la densidad local de estados. Por lo cual se calcula la estructura electrónica de las entidades en forma separada. En los cálculos realizados en ellas, se consideran dos casos. En el primero, se encuentra la estructura electrónica con sus cargas de oxidación respectivas. En el segundo caso, su carga se toma como cero, como indica la tabla 4.5. Así mismo se realiza la optimización de geometría de cada una de las entidades y así poder hacer una comparación entre las estructuras optimizadas y cristalinas, esto se hace con el fin encontrar alguna diferencia que pudiera modificar las propiedades conductoras del compuesto en estudio.

Una forma de encontrar la contribución de estados de las entidades en la densidad local de estados del compuesto II, es comparando las densidades de cada una de las entidades con la global. La gráfica más importante es presentada en la figura 4.17.

En la gráfica 4.17 muestra la densidad local de estados del compuesto total y de la entidad 1^*-w con carga cero, en ellas se observa que existen estados que coinciden en ambas densidades, por su energía se pueden clasificar en dos grupos: los primeros son estados profundos y ocupados por electrones, los cuales están probablemente relacionados con el enlace intermolecular que une a ambas entidades. Los otros estados en consideración, se caracterizan por tener en su

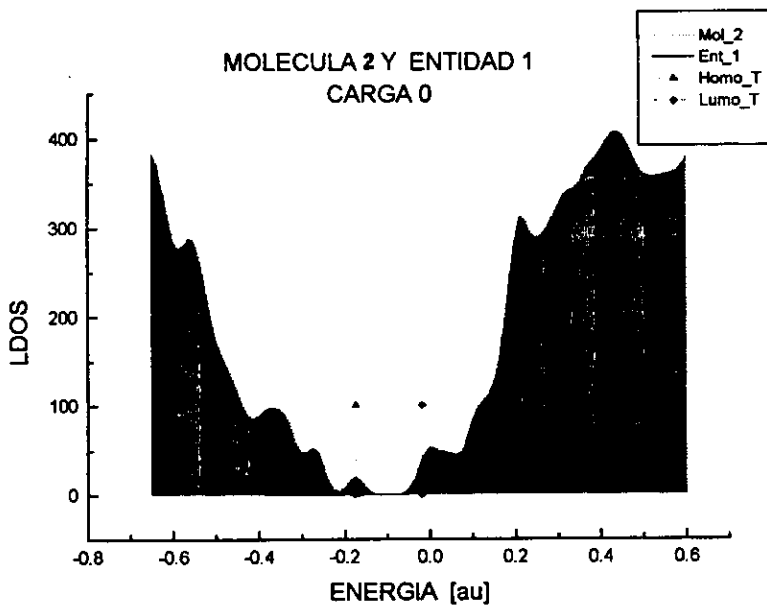


Figure 4.17. Gráfica de la Densidad Local de Estados del compuesto II y la entidad 1* en coordenadas cristalinas con carga cero, en estado de singulete y triplete respectivamente.

mayoría energía positiva y estar disponibles para los electrones, estos en particular, el de mayor interés es el estado de menor energía llamado el LUMO del compuesto II forma parte de la entidad 1^*-w .

Entre los estados compartidos existen estados que no se encuentran en la entidad 1^* , estos forman parte de la densidad del compuesto II, los cuales son atribuidos a la entidad 2^* , la presencia de la entidad 2^* causa un incremento de estados en la densidad de la molécula total, la energía de algunos de estos estados coinciden con valores de energía para la entidad 1^* , por lo que se observan picos más altos en la LDOS de la densidad global, puesto que en ella se tiene la suma de estados de las entidades 1^* y 2^* . Otros estados que genera la entidad 2^* tienen energías diferentes a las encontradas por la entidad 1^* , éstos son la contribución con electrones en la densidad de la molécula total, por lo tanto en estos estados se encuentran el HOMO.

La LDOS del compuesto II es el producto de las contribuciones de ambas entidades. El HOMO esta formado por orbitales atómicos de la entidad 2^* , esta entidad contribuye con electrones, mientras que el LUMO está conformado por los orbitales de la entidad 1^* y por lo tanto contribuye con estados disponibles para los electrones. La presencia de las entidades 1^* y 2^* permitiría la conducción, ya que una contribuye con los electrones y la otra con los estados disponibles para que estos puedan conducir. Como la magnitud del gap es grande, los electrones no pueden adquirir la energía suficiente

para pasar a la banda de los estados disponibles y en consecuencia es difícil la conducción.

Para el HOMO, se enlistan los principales orbitales atómicos que lo conforman, como se observa en la tabla 4.6. Los átomos más importantes que contribuyen son el 90 que corresponde a un oxígeno y el átomo 95 que es un carbono, estos forman parte de la entidad 2*, además que están muy alejados de la entidad 1*, y esto favorece a que los electrones de dichos átomos no intervengan en el enlace intermolecular, por lo que sus electrones están disponibles.

Átomo	Tipo de orb.	Contrib. indiv.	Contrib. total
O_90	4PY	0.313	1.035
	4PZ	0.300	
	5PY	0.215	
	5PZ	0.207	
C_91	4PY	0.199	0.656
	4PZ	0.189	
	5PY	0.133	
	5PZ	0.135	
C_95	4PY	0.240	0.899
	4PZ	0.223	
	5PY	0.226	
	5PZ	0.210	
O_97	4PY	0.128	0.339
	4PZ	0.116	
	5PY	0.095	
C_112	4PY	0.218	0.681
	4PZ	0.189	
	5PY	0.146	
	5PZ	0.128	

Table 4.5. Orbitales atómicos que tienen una contribución importante en la formación del HOMO.

Átomo	Tipo de orb.	Contrib. indiv.	Contrib. total
Ni_1	3S	0.403	3.551
	5PX	0.116	
	5PY	0.372	
	5PZ	0.184	
	6PX	0.204	
	6PY	1.428	
	6PZ	0.844	
C_15	3S	0.159	0.737
	5PX	0.183	
	5PY	0.228	
	5PZ	0.167	
O_30	3S	0.243	0.546
	4PY	0.123	
	5PY	0.180	
C_64	3S	0.166	0.418
	5PX	0.125	
	5PZ	0.127	
C_87	3S	0.122	0.871
	5PX	0.311	
	5PY	0.268	
	5PZ	0.170	
C_104	3S	0.124	0.375
	5PX	0.143	
	4PY	0.108	
C_108	5PX	0.146	0.389
	5PY	0.119	
	5PZ	0.124	

Tabla 4.7. Orbitales atómicos que tienen una contribución importante en la formación del LUMO.

De forma similar encontramos la contribución atómica para el LUMO en la tabla 4.7. Básicamente se forma con la combinación de los orbitales de las entidades, los cuales los que mayor contribuyen son los átomos de Ni y C_15 que pertenecen a la entidad 1*, mientras que el átomo C_87 está localizado en la entidad 2*, aunque la contribución más importante la realiza el átomo de Ni.

Hasta este momento, se concluye que las entidades 1* y 2* intervienen en la formación de la densidad local de estados del compuesto II, en ella se aprecia el valor del gap de 4.25eV, que es un valor

sobre-estimado por un 30% según el método de Hartree-Fock [11]. Esto es que el gap puede tener hasta un 30% más abajo, el cual corresponde a 2.98eV, este valor ya entra en el rango de los semiconductores, aunque sería catalogado como un semiconductor.

En el compuesto II completo, es decir considerándolo con las dos moléculas de agua tiene un gap de 4.25eV, el cual entra en el rango de los materiales aislantes, este resultado corresponde a una conformación cristalina. Si consideramos que las interacciones de corto alcance determinan las propiedades del sólido, aun en el cristal, entonces se podría deducir que el compuesto en forma cristalina tiene propiedades de un aislante.

Los cálculos analizados hasta ahora, solo han considerado la conformación cristalina de las entidades y no se ha tomado en cuenta las modificaciones sufridas por las moléculas al pasar del cristal a la película delgada. Uno de estos cambios importantes es el desprendimiento de las moléculas del agua de la conformación global, esto motivo a efectuar el cálculo de la estructura electrónica en el compuesto II total sin agua, a ésta la nombramos como el compuesto II-w.

En la tabla 4.5 observamos que para la estructura del compuesto II-w, el HOMO tiene un valor de $-0.04au$ mientras que en el LUMO es de $-0.03au$, esto nos da como resultado un valor de gap del 0.24eV, que regularmente es encontrado en los materiales conductores. Comparando el gap de los compuestos II y II-w se observa la diferencia energética de 4.2eV a 0.24eV. Esta diferencia en una primera aproximación cambia las propiedades eléctricas. Al extraer todas sus

moléculas de agua en el cristal, se modifica su comportamiento de un material aislante a un conductor. La diferencia en el gap es consecuencia de la forma de la densidad de estados del compuesto II, al quitarle el agua. Para apreciar dichos cambios se gráfica la densidad local de estados de ambas moléculas.

Comparando las densidades de estados encontramos que ambas, básicamente tienen la misma forma, aunque en ciertas partes en la región de los estados ocupados el número de estados se incrementa. Esto se traduce a que hay un aumento en la área bajo la curva en dicho intervalo, mientras que en los estados disponibles esta área disminuyó. El cambio en el número de estados entre los estados ocupados y los desocupados no modifican las propiedades electrónicas propiamente, más bien, esto se da por la producción de estados dentro del gap del compuesto II.

Cuando el gap de compuesto II se reduce a una magnitud de décimas de electrovolts, el HOMO se desplaza hacia la derecha como lo muestra la gráfica 4.18 de la densidad de estados. Entonces el HOMO se localiza en la misma banda en la que se encuentra el LUMO, esta última localización del HOMO se observa comúnmente en los conductores.

Las diferencias entre las densidades de estados demuestran la importancia que tienen las moléculas de agua en las propiedades conductoras del compuesto II, a pesar de que las moléculas de agua están coordinadas con el átomo del Níquel, se produce el cambio de un comportamiento de aislante a conductor. Este cambio se puede

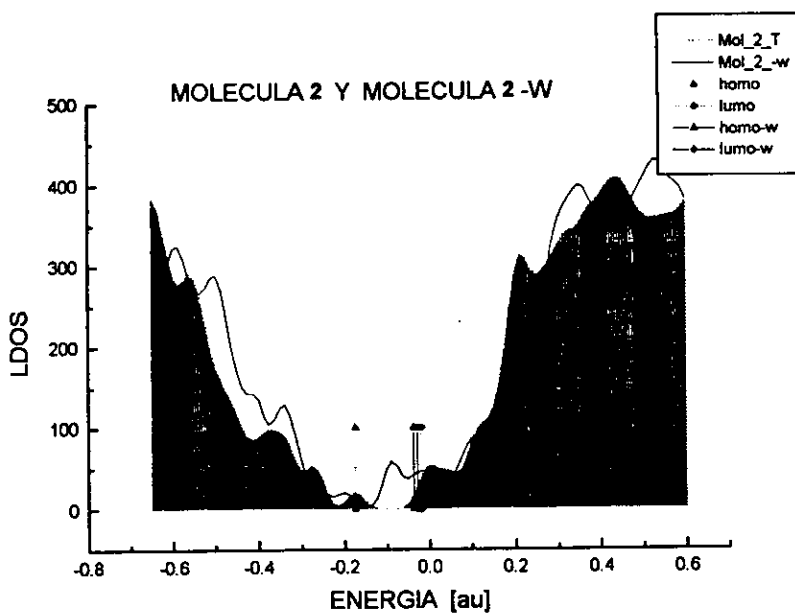


Figure 4.18. Gráfica donde se compara la Densidad Local de Estados del compuesto II y el compuesto II-w, en coordenadas cristalinas y estado de singlete.

explicar si consideramos las propiedades electrónicas que tienen las moléculas de agua. La posición que tiene el agua con respecto a la entidad 1* y 2*, como lo muestra la figura 4.13, sugiere que las moléculas de agua se polarizan, por lo tanto, el agua funciona en forma semejante como un dieléctrico en un capacitor y obstruye la mezcla de los orbitales de las entidades.

La ausencia de agua únicamente se da en la película delgada del compuesto II, la cual tiene un estado amorfo y los enlaces intermoleculares de las moléculas podrían ser diferentes al cristal. En el proceso de evaporación del compuesto II, las moléculas se liberan de las interacciones ejercidas entre ellas y pueden adoptar una geometría más favorable energéticamente, la cual se puede conservar en la película delgada. La optimización de geometría constituye una primera aproximación de una de tantas conformaciones que tendrán las moléculas en el amorfo. Esto motivó a calcular la optimización de la geometría del compuesto II-w, con Mecánica Molecular [10]. A partir de la nueva conformación se encontró la estructura electrónica con el método de Hartree-Fock con el fin de comparar los valores del gap obtenidos. En este caso los resultados de la optimización dan una nueva conformación de menor energía que la cristalina, así mismo el gap cambia de 0.24eV a 5.17eV, este último valor corresponde a un comportamiento de aislante.

Los resultados anteriormente expuestos para el compuesto II sin incluir moléculas de agua, tienen un comportamiento de conductor en coordenadas cristalinas y un comportamiento de aislante en una conformación optimizada. Esto podría deberse que al quitarle las

moléculas de agua, en una forma arbitraria, exista una descompensación de carga eléctrica entre las dos entidades, generando así estados en la región del gap y como resultado éste se reduce. Sin embargo, ésta misma descompensación de carga entre las entidades obligaría a adquirir una nueva estructura molecular que en este caso es menos simétrica, aunque con la característica de ser de menor energía y por lo tanto es una estructura molecular con mayor probabilidad que la conformación cristalina en la película delgada.

	Crist.	Opti.
distancia [Å]	4.920	2.621
ángulo A	36.53	21.65
ángulo B	42.13	28.59
ángulo C	179.93	178.54

Table 4.8. Posición del centro de masas de cada una de las entidades en coordenadas cristalinas y optimizadas.

La nueva conformación molecular no modifica los enlaces intramoleculares, sin embargo se observan cambios en los ángulos y las distancia entre el enlace intermolecular de las entidades. Para mayor claridad, se elaboró un esquema que se ilustra en la figura 4.19 , en ella se observa un triángulo, cuyos vértices corresponden al centro de masa de cada una de las entidades. En la tabla 4.8 se compara las distancias y ángulos entre la estructura cristalina y la optimizada, así mismo la estructura optimizada se encuentra en la figura 4.20.

Hasta este momento, se ha discutido acerca de las propiedades electrónicas del compuesto en estudio, considerando el compuesto II

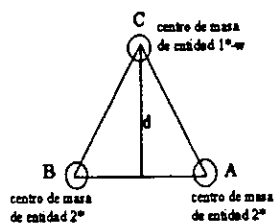


Figure 4.19. Esquema de la posiciones del centro de masas de cada una de las entidades que conforman el compuesto II

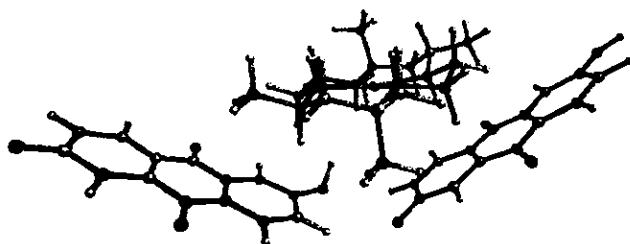


Figure 4.20. Conformación molecular del compuesto II-w después de someterla a la optimización de geometría.

con y sin agua, así también en una conformación cristalina y optimizada. Todas estas posibles conformaciones estudiadas, fue con el fin de predecir el comportamiento electrónico en la película delgada, con el mismo criterio, discutiremos el caso del comportamiento electrónico de las entidades 1* y 2* por separado y por lo tanto de las propiedades electrónicas que pudieran tener un material con componentes de entidades de un solo tipo. Esto implicaría que el enlace intermolecular existente entre las entidades se rompa. No discutiremos nada sobre los posibles procesos que tendrían que pasar las entidades para romper su enlace, únicamente asumiremos que las entidades ya están separadas y cómo se comportarían en el material.

Si en el proceso de deposición de la película delgada las entidades 1* y 2* tienen carga igual a cero, así mismo el enlace intermolecular que existía entre ellas se rompe. La deposición en la película sería gobernada de acuerdo a su masa molecular de las entidades, por lo que habría zonas en donde la concentración de un tipo de entidad tendría un mayor predominio.

Debido a estas zonas de mayor concentración podemos encontrar regiones donde prevalecen entidades de tipo 1*, entonces las propiedades eléctricas sólo se deberían a las mismas. Con el fin de encontrar su comportamiento electrónico, en materiales constituyentes de entidades de tipo 1*, se realizaron cálculos de las estructuras electrónicas. En ellas se consideran diversos casos. el primero, la entidad 1* tiene carga de 0 a +2, así mismo se optimizó su geometría. Los resultados se muestra en la tabla 4.5, en ella se aprecia la

energía total de la entidad en estado de singulete y triplete, así también, el valor del HOMO, LUMO y del gap.

Es importante recalcar que este cálculo se realiza con el supuesto que la entidad 1^* ya está en la película delgada y por lo tanto las moléculas de agua se desprendieron. Por lo que la estructura electrónica calculada corresponde a la entidad 1^* sin las moléculas de agua, la cual le nombramos entidad 1^*-w .

Los resultados de la estructura electrónica revelan que para la entidad 1^*-w con carga cero es el estado de menor energía y corresponde al triplete, ya sea en coordenadas cristalinas u optimizadas. Comparando ambas estructuras no existen diferencias importantes a nivel geométrico, pues los enlaces permanecen intactos. La energía de ambas son semejantes, aunque la estructura optimizada tiene la menor energía. Por otra parte, comparando los valores del HOMO y LUMO, estos son similares y por lo tanto el gap prácticamente es el mismo. En consecuencia la densidad de estados es aproximadamente la misma.

En forma similar tenemos que la entidad 2^* , con carga -1 , tiene el singulete como estado de mínima energía en cualquiera de las coordenadas. La diferencia de energía que existe entre el HOMO y el LUMO constituye el gap, formado de la densidad local de estados de la entidad 1^*-w , cuyo valor es de 1.86eV , que es típico de un semiconductor.

En la gráfica 4.21 se encuentra la densidad local de estados para la entidad 1^* , en ella se localiza el HOMO y el LUMO, los

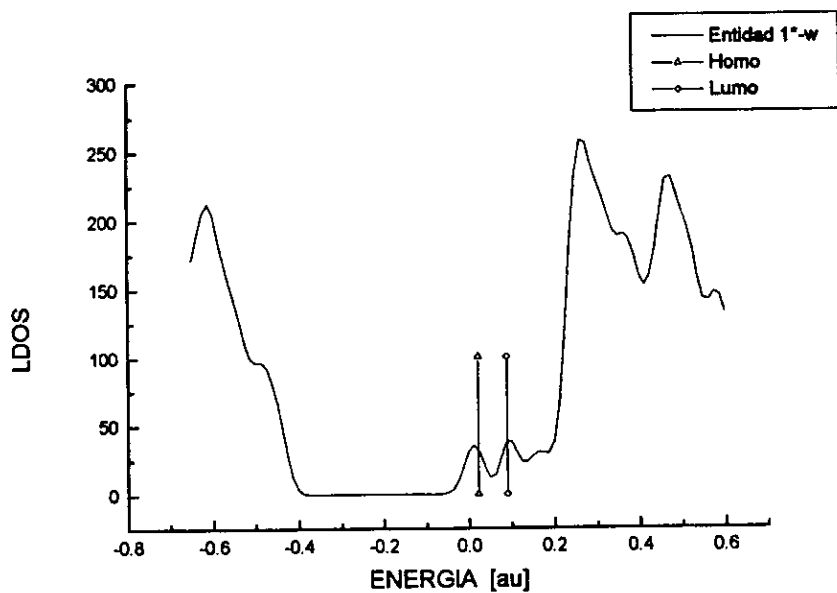


Figure 4.21. Densidad Local de estados de la entidad 1* en coordenadas cristalinas y optimizadas, así como la localización del HOMO y LUMO, en su estado de tripleto.

cuales tienen su energía positiva y por lo tanto corresponden a estados libres, esto implica que los electrones de estos estados se desprenden de la entidad 1^* y por lo tanto las moléculas de la misma quedarían cargadas positivamente. Esto no es posible puesto que genera una diferencia de potencial y por lo tanto la presencia de una corriente eléctrica, la cual no se observa, entonces los materiales formados solamente por entidades 1^* serían inestables.

Si suponemos que las entidades 1^*-w y 2^* permanecen unidas aún en la película delgada cuyo enlace intermolecular se modifica, de tal manera que cada entidad permanezca con su carga, así también, que no haya una mezcla de orbitales moleculares entre ellas y proponiendo que la entidad 1^* es la única responsable de la conducción, entonces obtenemos un gap de 2.97eV y 2.6eV en la conformación cristalina y optimizada respectivamente.

Las densidades locales de estados de las cuatro entidades 1^*-w son muy semejantes, aunque en las entidades sin carga se observa un notorio desplazamiento hacia los valores positivos, como se ve en la tabla 4.5, en figura además se tiene la localización del HOMO y LUMO para el caso de la entidad 1^* con carga $+2$, ambos estados se localizan en la región de energías negativas y por lo tanto corresponden a los estados ligados de la entidad, por lo cual permite la existencia de bandas de energía.

Tomando en cuenta la sobre-estimación Hartree-Fock para el valor de 2.97eV resulta que el valor que se obtiene es de 2.08eV , este valor es lo bastante aceptable comparado con los resultados experimentales [1].

Ahora bien, que posibilidades hay para que se cumplan las condiciones anteriores, tenemos que la unión entre ambas entidades se conserva, debido a la energía de enlace que es alta. Por otra parte, en la estructura cristalina y optimizada los orbitales se mezclan en forma semejante, probablemente sucede así en la mayoría de las conformaciones. Por lo tanto, para obtener un gap más acorde con un semiconductor, se necesita considerar cálculos de estructuras electrónicas de dos o más moléculas, aunque el fin de este trabajo no ha sido obtener el valor del gap. sino describir un mecanismo de conducción que fue lo que se estudio principalmente.

- [1] TESIS DE DOCTORADO. Barbara Rolon. UNAM (1997)
- [2] Gaussian 94, Revision B.3, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M.A. Rodd, J. R. Cheeseman, T. Keith, is subject G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, the M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, and J. A. Pople, PA 15106 USA Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995
- [3] THE PHISICS AND APPLICATIONS OF AMORPHOUS SEMICONDUCTORS, Arun Madan, Melvin P. Shaw. Academic Press, INC, 1988, pág 1-5 y 27-62.
- [4] J. A. Cogordan, L. E. Sansores and A. A. Valladares. Journal of non-crystalline Solids. V. 181,135 (1995)
- [5] ELECTRONIC AND STRUCTURAL PROPIERTIES OF AMORPHOUS SEMICONDUCTORS. P. G. Comber, J. Mort. Academic Press London and New York.
- [6] AN INTRODUCTION TO SOLID STATE PHISICS AND APPLICATIONS. R. J. Elliot, A. F. Gibson.
- [7] SOLID STATE PHISICS. Neil W. Ashcroft, N. David Mermin. Saunders College Hrw.
- [8] AMORPHOUS AND LIQUID SEMICONDUCTORS. J. Tauc. Prenun Press, London and New York, 1974.

- [9] INTRODUCCION A LA MECANICA CUANTICA. Luis de la Peña. Compañía Editorial Continental, S. A. México.
- [10] DISCOVER. Version 2.9.5 Biosym Technologies, San Diego, CA 92121-4778, 1994.
- [11] CORRELATION EFFECTS IN ENERGY-BANDS THEORY. Soyra T. Pantelides. Daniel J. Mickish, A. Barry Kunz. Physics Review Vol. 10, 6. 1974.
- [12] P. J. Hay and W. R. Wadt, J. Chem. Physics 82, 270 (1985).
- [13] W. R. Wadt and P.J. Hay, J. Chem. Physics 82, 284 (1985).
- [14] P. J. Hay and W. R. Wadt, J. Chem . Physics 82, 299 (1985).

CONCLUSIONES.

En este trabajo de tesis se aplicaron cálculos de estructura electrónica molecular para explicar las propiedades semiconductoras de dos compuestos de coordinación. El método de cálculo utilizado fue Hartree-Fock, empleando base doble Z y mínima. Este método demostró ser el mas apropiado para estos compuestos que contienen un metal de transición. Es conveniente mencionar que el método de Funcionales de la Densidad se intentó usar en un principio, desafortunadamente los cálculos no convergían. Esto posiblemente se debió a que la densidad electrónica de la molecula se delocaliza en cada iteración. Este comportamiento no lo tiene HF, por lo que mostró ser el método mas apropiado.

La aplicación del modelo de Tauc, concluye que las propiedades electrónicas de los materiales amorfos son determinadas por el tipo de enlace que existen entre átomos o moleculas, éste mostró ser aplicable para los casos estudiados. Bajo este modelo resultó muy conveniente calcular la densidad local de estados (LDOS). Permitiendo estos resultados explicar de manera satisfactoria un mecanismo posible de conducción, basado fundamentalmente en un proceso de transferencia de carga entre la entidad molecular 2 y 1. Con los métodos teóricos que se aplicaron se pudo determinar claramente que los orbitales p de los átomos de Oxígeno y de Níquel son los responsables de la propiedad semiconductoras de estos compuestos.

En las estructuras optimizadas de las conformaciones moleculares, se muestra que sus enlaces intramoleculares son afines a los obtenidos en las estructuras cristalinas, esto coincide con los resultados obtenidos del espectro de rayos infrarrojos, ambos resultados demuestran que los enlaces intramoleculares se conserva, tanto en el estado amorfo como en el cristalino. La LDOS de las estructuras optimizadas, tanto del compuesto I y II, presentan un gap menor a los obtenidos de las conformaciones cristalinas, esto se le puede atribuir al cambio de las condiciones del enlace intermolecular que hay entre las dos entidades. Por otra parte, en la LDOS de las estructuras optimizadas, se encuentra nuevamente que los orbitales p de los átomos de Niquel y de Oxígeno, son los determinantes para las propiedades conductoras.

Para los compuesto I y II, los valores del gap obtenidos con las bases doble-z y mínima difieren notablemente, coincidiendo los resultados experimentales con los obtenidos por la base mínima. Las diferencias se puede asociar a que la base doble-z es más sensible a los efectos de la correlación. Es importante mencionar que las estructuras electrónicas obtenidas por el método de Hartree-Fock, no considera a esta energía de correlación. Por lo tanto, los resultados obtenidos en este trabajo, permite proponer la existencia de una transferencia de carga entre las dos entidades, la cual es la responsable de los propiedades semiconductoras. Sin embargo, si se desea calcular un gap de energía más preciso, por métodos teóricos, es necesario utilizar otros métodos que incluyan en su Hamiltoniano el término de la energía de correlación.

Los resultados obtenidos en este trabajo de tesis forman parte de un artículo experimental teórico, que ha sido aceptado para su publicación en la revista Chemistry of Materials.