

00388

1



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

PORGRADO EN CIENCIAS E INGENIERIA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES.

ESTRUCTURA ELECTRONICA Y PROPIEDADES
ELASTICAS DE MATERIALES ULTRADUROS TERNARIOS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERIA DE
M A T E R I A L E S
P R E S E N T A :
M. EN C. BERTHA MOLINA BRITO

DIRECTOR DE TESIS: DR. LUIS ENRIQUE SANSORES CUEVAS.

MEXICO, D.F.

OCTUBRE DEL 2003..

b

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

**PAGINACION
DISCONTINUA**

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIÉRREZ
DIRECTOR GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
P R E S E N T E

* Con fecha 25 / Sept. de 2003, le informo que después de haber revisado el trabajo presentado por el alumno (a) del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales BERTHA MOLINA BRITO con número de cuenta 90523373 y no. de expediente 3972051, titulado: "Estructura electrónica y propiedades elásticas de materiales ultraduros ternarios" considero que SI reúne los méritos necesarios para obtener el grado de Doctor SI/NO en Ciencia e Ingeniería de Materiales. *

ATENTAMENTE

* Dr. Luis Fernando Magaña Solís *

Grado, Nombre y Firma

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

F-Voto Aprobatorio

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIÉRREZ
DIRECTOR GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
P R E S E N T E

Con fecha 28 septiembre de 2003, le informo que después de haber revisado el trabajo presentado por el alumno (a) del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales BERTHA MOLINA BRITO con número de cuenta 90523373 y no. de expediente 3972051, titulado: "Estructura electrónica y propiedades elásticas de materiales ultraduros ternarios" considero que SI reúne los méritos necesarios para obtener el grado de Doctor SI/NO en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

ATENTAMENTE

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Dr. Luis Enrique Sansores Cuevas
Grado, Nombre y Firma

F-Voto Aprobatorio

I

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIÉRREZ
DIRECTOR GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
P R E S E N T E

Con fecha 24/09/03 de 2003, le informo que después de haber revisado el trabajo presentado por el alumno (a) del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales BERTHA MOLINA BRITO, con número de cuenta 90523373 y no. de expediente 3972051, titulado: "Estructura electrónica y propiedades elásticas de materiales ultraduros ternarios" considero que Si reúne los méritos necesarios para obtener el grado de SI/NO DOCTORA en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

ATENTAMENTE


DRA. JULIA TAGÜENZA

Grado, Nombre y Firma

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

F-Voto Aprobatorio

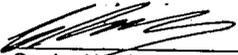
II

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIÉRREZ
DIRECTOR GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
P R E S E N T E

Con fecha 7 de julio de 2003, le informo que después de haber revisado el trabajo presentado por el alumno (a) del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales BERTHA MOLINA BRITO con número de cuenta 90523373 y no. de expediente 3972051, titulado: "Estructura electrónica y propiedades elásticas de materiales ultraduros ternarios" considero que SI reúne los méritos necesarios para obtener el grado de SI/NO DOCTORADO en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

ATENTAMENTE

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN


Grado, Nombre y Firma

DR. CARLOS AMADOR BEDOLLA

F-Voto Aprobatorio

III

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIÉRREZ
DIRECTOR GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
P R E S E N T E

Con fecha 18 de Agosto de 2003, le informo que después de haber revisado el trabajo presentado por el alumno (a) del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales BERTHA MOLINA BRITO con número de cuenta 90523373 y no. de expediente 3972051, titulado: "Estructura electrónica y propiedades elásticas de materiales ultraduros ternarios"

considero que SI reúne los méritos necesarios para obtener el grado de S/NO

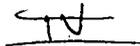
DOCTORA en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

ATENTAMENTE



 Dr. FRANCISCO MIGUEL CASTRO MARTÍNEZ
Grado, Nombre y Firma

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



F-Voto Aprobatorio

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIÉRREZ
DIRECTOR GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
P R E S E N T E

Con fecha 23 DE SEPT de 2003, le informo que después de haber revisado el trabajo presentado por el alumno (a) del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales BERTHA MOLINA BRITO, con número de cuenta 90523373 y no. de expediente 3972051, titulado: "Estructura electrónica y propiedades elásticas de materiales ultraduros ternarios" considero que SI reúne los méritos necesarios para obtener el grado de SI/NO DOCTORA. en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ATENTAMENTE



DR. STEPHEN MUHL SAUNDERS.
Grado, Nombre y Firma

V

F-Voto Aprobatorio

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIÉRREZ
DIRECTOR GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
P R E S E N T E

Con fecha 24/09/2003 de 2003, le informo que después de haber revisado el trabajo presentado por el alumno (a) del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales BERTHA MOLINA BRITO con número de cuenta 90523373 y no. de expediente 3972051, titulado: "Estructura electrónica y propiedades elásticas de materiales ultraduros ternarios" considero que SI reúne los méritos necesarios para obtener el grado de S/NO DOCTORA en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

ATENTAMENTE

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

*


Dr. Juan Carlos Alonso Huítora *

Grado, Nombre y Firma

F-Voto Aprobatorio

VI

A mis hermanos Estela, Esteban,
Eujenia, Néctor, Susana y Olíday,
deseando que siempre estemos unidos y
que siempre nos apoyemos unos a otros
como basta ahora.

A Leslie Yadica, mi entrañable sobrina, a
quien siempre recuerdo con cariño. A mi
pequeño sobrino Dylan, quien siempre me
arranca una sonrisa cuando recuerdo que a
menudo se levanta con dolor de cabeza con tal de
no ir a la escuela.

A mis tías abuelas, Natividad y
Eustolia, quienes siempre me han
demostrado un gran cariño y a quienes
deseo encuentren pronto consuelo al
dolor que les causa las pérdidas que han
sufrido en estos últimos años.

A la profesora Ma. Elena de la Paz Galíndez (†),
que aunque ya no está con nosotros, yo la recuerdo con
cariño y sé que estuvo esperando el momento en que yo
terminara esta etapa. Lo único que lamento es que ya
no esté conmigo para compartir estos momentos.
Descanse en paz.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A mis queridos padres,
a quienes siempre llevo en mi pensamiento.

Agradecimientos

Largo ha sido el camino que he recorrido para llegar al punto en el que ahora me encuentro, sin embargo, el esfuerzo no sólo ha sido mío, pues he tenido la fortuna de contar con el apoyo de personas e instituciones que me han facilitado el desempeño de este trabajo y han hecho posible la realización de esta tesis. Por ello:

Mi personal agradecimiento al Dr. Luis Enrique Sansores Cuevas, mi director principal de tesis, por su paciencia, consejos y apoyo en el desarrollo de este trabajo, así como la revisión final de esta tesis. También va mi agradecimiento especial a la Dra. Ana María Martínez Vázquez y al Dr. Stephen Muhl Saunders quienes, como miembros de mi comité tutorial, han seguido paso a paso la investigación que da pie a este trabajo y han contribuido a la guía y revisión del mismo.

Mi más amplio y profundo agradecimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México y en particular al Instituto de Investigaciones en Materiales por las facilidades prestadas para el uso de instalaciones y el soporte humano recibido. Asimismo, agradezco al Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales por las facilidades otorgadas a lo largo de este proyecto doctoral.

Agradezco a la Dra. Julia Tagüeña Parga y a los Drs. Luis Fernando Magaña Solís, Carlos Amador Bedolla, Miguel Francisco Castro Martínez y Juan Carlos Alonso Huitrón por aceptar revisar esta tesis y por las correcciones y sugerencias recibidas durante el periodo de corrección.

Agradezco los diversos apoyos económicos brindados a lo largo de este proyecto doctoral, los cuales fueron otorgados a través de diferentes fuentes. Recibí apoyo del CONACyT a través de los proyectos 27682 U y 34282 U. De la DGAPA-UNAM recibí apoyo a través de los proyectos PAPIIT IN107399 y IN-110601/12. También recibí apoyo por parte de la DGEP y del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales a través del proyecto PAEP número 10534.

Agradezco a la DGSCA-UNAM, en particular al Departamento de Supercómputo por el apoyo técnico y el tiempo de cómputo brindado para la realización de las simulaciones numéricas contempladas en esta tesis.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

VIII

El ayer no es más que un sueño,
el mañana no es más que una visión,
pero el presente bien vivido,
hace de cada ayer un sueño de felicidad y
de cada mañana una visión de esperanza.

Sabiduría Hindi

El que no sabe y no sabe, es un necio; apátate de él.
El que no sabe y sabe que no sabe, es sencillo; instrúyelo.
El que sabe y no sabe que sabe, está dormido; despiértalo.
El que sabe y sabe que sabe, es sabio; síguelo.

Sabiduría popular árabe

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La diferencia entre construcción y creación
es exactamente esto: que una cosa construida
puede ser querida sólo después de construida;
pero una cosa creada es querida antes de que exista.

Gilbert Keith Chesterton

Resumen

En este trabajo se presentan resultados teóricos de la estabilidad, parámetros de red, longitudes y ángulos de enlace, ángulos de torsión, estructura electrónica, densidad de estado, densidad de carga, módulos de volumen y constantes elásticas de 23 fases: seis fases de nitruro de carbono (fase alfa, beta, cúbica, pseudocúbica y dos fases grafiticas), seis de nitruro de silicio (Si_3N_4) y seis de nitruro de germanio (Ge_3N_4) isoestructurales a las seis de nitruro de carbono (C_3N_4), así como cinco fases ternarias de carbono, silicio y nitrógeno ($\beta\text{-C}_{6-n}\text{Si}_n\text{N}_8$, $n=1,2,3,4,5$). Cabe señalar que de estas fases sólo cuatro de ellas han sido sintetizadas: fase alfa y fase beta del Si_3N_4 ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ y $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ respectivamente) y fase alfa y beta del Ge_3N_4 , ($\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$ y $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$), mientras que las seis de C_3N_4 se han predicho teóricamente con anterioridad, pero está en discusión si se han sintetizado o no. La posible existencia y propiedades de las otras 13 fases se predicen por primera vez en este trabajo.

Debe quedar claro que en este trabajo no se analizan procesos de síntesis o caminos de reacción para obtener estos materiales, sino que se supone una estructura determinada, la cual se optimiza y se obtiene la energía total para calcular la energía de cohesión y con base en ella hacer la predicción de estabilidad.

Para el cálculo de la energía total se utilizó el código *CASTEP*, cuya base teórica es la *Teoría de Funcionales de la Densidad*. Para el término de intercambio y correlación se utilizó la *Aproximación Local de la Densidad*. Para los compuestos C_3N_4 , Si_3N_4 y $\beta\text{-C}_{6-n}\text{Si}_n\text{N}_8$, $n=1,2,3,4,5$ se emplearon los pseudopotenciales de Lee et al., los cuales se optimizaron a través del esquema de Kleinmann-Bylander generados por el esquema de Kerker. En el caso del Ge_3N_4 se utilizaron pseudopotenciales suaves y se optimizaron por los esquemas antes mencionados.

A grandes rasgos, los resultados de la energía de cohesión muestran que las fases más estables son las dos fases grafiticas y las fases α y β del C_3N_4 , mientras que las menos estables son las grafiticas de Si_3N_4 y Ge_3N_4 . Las otras dos grafiticas de Si_3N_4 y Ge_3N_4 no son estables. De acuerdo los cálculos de estructura electrónica se concluye que a excepción de las cuatro grafiticas y la pseudocúbica de C_3N_4 , todas las estructuras presentan una amplia brecha energética indirecta. Del análisis de la densidad de estados de las estructuras ternarias se concluye que el silicio introduce estados en el borde de la banda de valencia, mientras que el carbono introduce estados dentro de la brecha energética. Según el cálculo del módulo de volumen, todas las fases de C_3N_4 a excepción de las grafiticas y el $\beta\text{-SiC}_3\text{N}_8$ soportarían esfuerzos de tensión y compresión comparables a los que soporta el diamante.

X

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Índice general

Introducción	1
Capítulo 1 Antecedentes de los sistemas M_3N_4 ($M=C, Si$ y Ge) y $\beta-Si_{3-n}C_nN_4$	5
1.1 Antecedentes del C_3N_4	6
1.1.1 Antecedentes históricos	7
1.1.2 Predicción de estabilidad y propiedades de las fases de C_3N_4	10
1.1.2.1 Estructura $\beta-C_3N_4$	12
1.1.2.2 Estructura $\alpha-C_3N_4$	14
1.1.2.3 Estructura $c-C_3N_4$	15
1.1.2.4 Estructura $p-C_3N_4$	16
1.1.2.5 Estructura $g-C_3N_4(R3m)$ y $g-C_3N_4(P-6m2)$	17
1.1.3 Antecedentes experimentales del C_3N_4	20
1.1.3.1 Técnicas de preparación	20
1.1.3.2 Caracterización del nitruro de carbono	24
1.1.4 Polémica en torno al C_3N_4	28
1.2 Antecedentes del $\beta-Si_{3-n}C_nN_4$ ($n=0, 1, 2, 3$)	31
1.2.1 Predicción de estabilidad y propiedades de las fases $\beta-Si_{3-n}C_nN_4$ ($n=0, 1, 2, 3$)	32
1.2.2 Resumen de técnicas usadas para la síntesis del $\beta-Si_{3-n}C_nN_4$ ($n=0, 1, 2, 3$)	35
1.3 Antecedentes del Si_3N_4	36
1.3.1 Propiedades de las fases α y β del Si_3N_4	36
1.3.1.1 Estructura $\beta-Si_3N_4$	37
1.3.1.2 Estructura $\alpha-Si_3N_4$	40
1.3.2 Métodos utilizados para sintetizar las fases α y β del Si_3N_4	42
1.3.3 Polémica en torno al Si_3N_4	43
1.4 Antecedentes del Ge_3N_4	44
1.4.1 Propiedades de las fases α y β del Ge_3N_4	44
1.4.2 Métodos utilizados para sintetizar las fases α y β del Ge_3N_4	45
1.4.3 Polémica en torno al Ge_3N_4	46

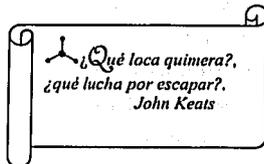
1.5 Dureza	47
1.5.1 Concepto de dureza	47
1.5.2 Cálculo y medición del módulo de volumen	48
1.5.3 Cálculo y medición del módulo de corte	49
1.5.3.1 Constantes de rigidez elástica de cristales cúbicos y hexagonales	50
1.5.4 Concepto de macrodureza, microdureza y nanodureza	51
Capítulo 2 Resultados y análisis para los compuestos binarios M_3N_4, $M=C$, Si Ge	53
2.1 Método computacional — <i>CASTEP</i>	54
2.2 Resultados y análisis para C_3N_4	58
2.2.1 Fase β - C_3N_4 ($P6_3/m$)	60
2.2.2 Fase α - C_3N_4 ($P3_1c$)	64
2.2.3 Fase c - C_3N_4 ($I-43d$)	68
2.2.4 Fase p - C_3N_4 ($P-43m$)	71
2.2.5 Fases g - C_3N_4 ($R3m$) y g - C_3N_4 ($P-6m2$)	74
2.2.6 Observaciones generales acerca del C_3N_4	60
2.3 Resultados y análisis para Si_3N_4	81
2.3.1 Fase β - Si_3N_4 ($P6_3/m$)	82
2.3.2 Fase α - Si_3N_4 ($P3_1c$)	88
2.3.3 Fase c - Si_3N_4 ($I-43d$)	95
2.3.4 Fase p - Si_3N_4 ($P-43m$)	71
2.3.5 Fase g - Si_3N_4 ($P-6m2$)	98
2.3.6 Observaciones generales acerca del Si_3N_4	101
2.4 Resultados y análisis para Ge_3N_4	102
2.4.1 Fase β - Ge_3N_4 ($P6_3/m$)	104
2.4.2 Fase α - Ge_3N_4 ($P3_1c$)	107
2.4.3 Fase c - Ge_3N_4 ($I-43d$)	110
2.4.4 Fase p - Ge_3N_4 ($P-43m$)	113
2.4.5 Fase g - Ge_3N_4 ($P-6m2$)	115
2.4.6 Observaciones generales acerca del Ge_3N_4	118
2.5 Comparación de resultados de los compuestos binarios	119
Capítulo 3 Resultados y análisis para β-$C_{6-n}Si_nN_8$, $n=1, 2, 3, 4, 5$	123
3.1 Detalles computacionales para β - $C_{6-n}Si_nN_8$, $n=1, 2, 3, 4, 5$	124
3.2 Resultados y análisis para β - $C_{6-n}Si_nN_8$, $n=1, 2, 3, 4, 5$	125

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

3.2.1 Fase β - C_5SiN_8	125
3.2.2 Fase β - $C_4Si_2N_8$	130
3.2.3 Fase β - $C_3Si_3N_8$	134
3.2.4 Fase β - $C_2Si_4N_8$	138
3.2.5 Fase β - CSi_5N_8	141
3.2.6 Observaciones generales acerca del β - $C_{6-n}Si_nN_8$, $n=1, 2, 3, 4, 5$	145
Conclusiones	149
Apéndice A Deducción de constantes elásticas	155
Apéndice B Teoría de funcionales de la densidad (TFD)	165
Bibliografía	183

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Introducción

Dado el gran desarrollo que ha alcanzado la tecnología hoy día y las necesidades que este desarrollo ha creado, el descubrimiento de nuevos materiales con propiedades extremas tales como alta dureza, baja reactividad, amplia brecha energética y super-elasticidad, se ha vuelto un problema de alta prioridad dentro del área de ciencia de materiales. Más aún la predicción teórica de la existencia de nuevos materiales es un logro parcial del desarrollo de la física moderna. Al desarrollar este potencial se van descubriendo nuevas formas de comprobar los diversos métodos teóricos que se utilizan en la actualidad para estudiar y describir un sistema de varios cuerpos. Por otro lado, se tendría una alternativa, un nuevo sistema para sintetizar y analizar por parte de los científicos experimentales. De hecho, este tipo de investigación se ha practicado durante varios años. Por ejemplo, existe gran controversia en cuanto a la posible existencia y propiedades de algunas fases cristalinas del nitruro de carbono (C_3N_4), ya que desde que se reportó su posible existencia [1, 2] se han hecho numerosos esfuerzos experimentales para sintetizarlas, lográndose aparentemente obtener algunos nanocristales. Se dice "aparentemente" porque hay algunos grupos de investigación [3-6] que aseguran que la síntesis de estos nanocristales es muy discutible, argumentando que los experimentos en los que reportan haber obtenido algunos cristales de este compuesto en general cuentan con muestras pequeñas, inestables y sólo han empleado un método de caracterización para determinar la estructura de las muestras en cuestión. Esto ha dado lugar a que se cuestione la existencia y estabilidad de este material.

2 INTRODUCCIÓN 人

En la búsqueda experimental del C_3N_4 se ha encontrado un nuevo compuesto formado de carbono, nitrógeno y silicio (C/Si/N) que también exhibe propiedades útiles a la tecnología, diferentes a aquellas presentadas por una mezcla de las fases de nitruro de silicio (Si_3N_4) y carburo de silicio (SiC) cristalinos. Asimismo, a raíz de la predicción del C_3N_4 se ha revisado más seriamente el concepto de dureza de un material semiconductor y en la actualidad existen cuestionamientos acerca de qué o cuál magnitud física proporciona un mejor indicio de la dureza de un material semiconductor, el módulo de volumen **B** o el módulo de corte **G** [7, 8].

Materiales igualmente útiles a la tecnología son las fases cristalinas de nitruro de silicio (Si_3N_4) y el nitruro de germanio (Ge_3N_4), cuyas fases cristalinas alfa (α - Si_3N_4 y α - Ge_3N_4) y beta (β - Si_3N_4 y β - Ge_3N_4) se utilizan, entre otras cosas, como componentes de circuitos electrónicos y cubiertas protectoras.

Así pues, estos tres compuestos C_3N_4 , Si_3N_4 , Ge_3N_4 y los compuestos ternarios de silicio, carbono y nitrógeno resultan ser de gran interés como sistemas de estudio por las propiedades que presentan o podrían presentar, además de que es bien sabido que el carbono, silicio y germanio son átomos isoelectrónicos, mientras que las fases α y β del C_3N_4 , Si_3N_4 y Ge_3N_4 son fases isoestructurales respectivamente.

Así el panorama, el objetivo de este trabajo fue aplicar técnicas de *Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD)* a seis fases de C_3N_4 , seis de Si_3N_4 y seis de Ge_3N_4 , además de cinco fases ternarias de carbono silicio y nitrógeno para estudiar su estabilidad, propiedades estructurales, propiedades electrónicas y propiedades elásticas. Para estudiar sus propiedades estructurales se calcularon y analizaron para cada fase parámetros de red, longitudes y ángulos de enlace, así como ángulos de torsión. Para estudiar sus propiedades electrónicas se calcularon y analizaron estructuras electrónicas, densidades de estados y densidades de carga. Por último, para estudiar sus propiedades elásticas se calcularon módulos de volumen y constantes elásticas.

Debe quedar claro que de todas las fases analizadas, sólo las fases α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 , α - Ge_3N_4 y β - Ge_3N_4 han sido sintetizadas en cantidades suficientes para ser utilizadas en la tecnología, mientras que las seis de C_3N_4 han sido previamente predichas, pero no sintetizadas (al menos no en grandes cantidades). Las trece fases restantes son propuestas y analizadas por primera vez en este trabajo. Cabe señalar que algunas de las propiedades de las seis fases de C_3N_4 también son reportadas por primera vez en este trabajo.

De igual forma, debe quedar claro que en este trabajo no se proponen ni analizan caminos de reacción o procesos de síntesis para obtener estos materiales, sino que se propone una estructura

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

atómica determinada para cada fase, la cual se optimiza y se calcula la energía total del sistema para derivar la energía de cohesión y con base en este cálculo hacer la predicción de estabilidad. La manera en que se construye la estructura atómica a optimizar para cada una de las fases se describe en la primera sección del capítulo 2 y 3, en los cuales se presentan los resultados de los cálculos realizados en este trabajo.

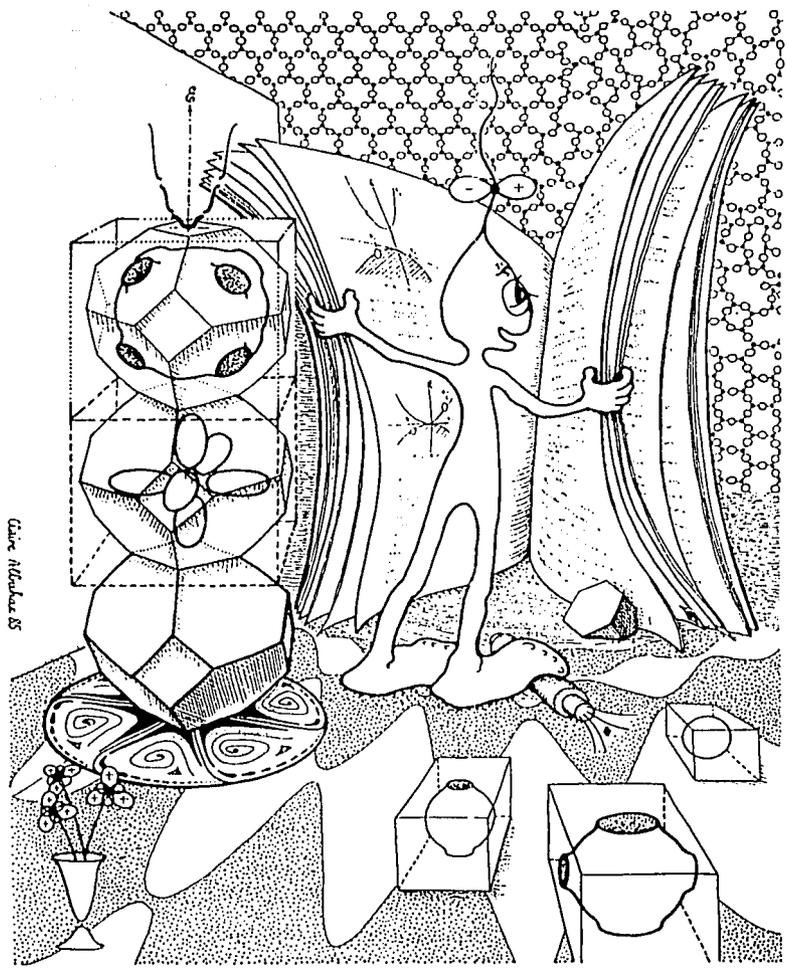
La presentación de este trabajo se hace de la siguiente manera: en el primer capítulo se presenta un resumen del estado que existe en la literatura en torno a los cuatro compuestos mencionados anteriormente: antecedentes históricos, propiedades predichas teórica y experimentalmente, así como la problemática en torno a estos compuestos. En este capítulo también se desarrolla una breve discusión acerca del concepto de dureza y sus indicadores, el módulo de volumen y el módulo de corte, la cual se complementa con la deducción de las constantes elásticas independientes de cristales cúbico y cristales hexagonales presentada en el apéndice A.

En el segundo capítulo se describe someramente el código *CASTEP* utilizado en este trabajo y se presentan y analizan los resultados obtenidos para los compuestos binarios C_3N_4 , Si_3N_4 y Ge_3N_4 . El código *CASTEP* tiene como base teórica la *Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD)*, la cual se desarrolla en el apéndice B. En las últimas dos secciones de este apéndice se describe la *Aproximación Local de la Densidad (ALD)* y se explica en qué consiste un pseudopotencial.

En el tercer capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos para los compuestos ternarios $C/Si/N$. En la primera sección se describen los detalles de los cálculos computacionales y la forma en que se construyó cada una de las celdas unidad de estos compuestos. Al final de este trabajo se listan las conclusiones obtenidas y algunas posibles predicciones, las cuales se espera puedan ser comprobadas cuando se hayan sintetizado aquellas fases que no se han sintetizado en la actualidad.

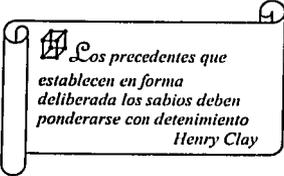
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

*El dado ha sido lanzado.
Julius Caesar*



Clare Miksa 85

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



*Los precedentes que establecen en forma deliberada los sabios deben ponderarse con detenimiento
Henry Clay*

Capítulo 1

Antecedentes de los sistemas M_3N_4 ($M=C, Si$ y Ge) y $\beta-Si_{3-n}C_nN_4$

La problemática en torno a los compuestos M_3N_4 , $M=C, Si$ y Ge está enfocada, básicamente, en el C_3N_4 . Esto se debe a que las investigaciones en torno a él ha dado lugar a preguntas tanto de índole tecnológico como académico: ¿este compuesto tendrá realmente una fase estable?; de existir una fase estable, ¿será tan dura como el diamante?; ¿cómo sintetizarla?; ¿qué otras propiedades útiles para la tecnología tendrá esta fase?; ¿el silicio estabiliza y promueve la cristalización del C_3N_4 ? Esta última pregunta nos conduce directamente al Si_3N_4 y al Ge_3N_4 . Se sabe que el Si_3N_4 es un compuesto ampliamente estudiado y usado en la tecnología, entonces, ¿está todo dicho respecto a este compuesto?, ¿qué relación hay entre el Si_3N_4 , el Ge_3N_4 y el C_3N_4 ?, ¿se comporta igual el nitrógeno en un ambiente de silicio que en uno de carbono?, ¿y en uno de germanio?, ¿qué información se tiene realmente acerca del Ge_3N_4 ?

A lo largo de este capítulo se hará una revisión y se presentará un resumen del estado que existe en la literatura en torno a los compuestos mencionados anteriormente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.1 Antecedentes del C_3N_4 .

Dentro de la Ciencia de Materiales, desde hace más de una década, el uso de la simulación por computadora ha jugado un nuevo papel: se ha convertido en una poderosa herramienta para predecir la posible existencia y las propiedades de nuevos materiales potencialmente útiles en la tecnología. Un ejemplo de esto es la predicción de la fase beta del C_3N_4 (β - C_3N_4) [1] hacia 1989. De acuerdo con los autores de las referencias [1, 2], este material, de existir, presentaría propiedades tan extremas como las del diamante: módulo de volumen $B=427$ GPa (para el diamante $B=443$ GPa [9]), brecha energética de 3.2 eV y la velocidad del sonido dentro del material sería, aproximadamente, de 1.1×10^6 cm/seg. Por supuesto, un material con estas propiedades será de gran utilidad en la tecnología. Por un lado, una brecha energética de 3.2 eV significa que el material tiene propiedades de semiconductor de brecha energética amplia y por lo tanto se podría utilizar como componente de circuitos electrónicos. Por el otro, la velocidad del sonido dentro del material indica que posiblemente se pueda utilizar en aplicaciones a altas temperaturas ($\sim 1000^\circ\text{C}$). Por último, un módulo de volumen tan alto indica que el compuesto en cuestión es un material superduro¹ (como es bien sabido, el diamante es el material más duro conocido hasta el momento) y por lo tanto se podría utilizar como herramienta de corte.

Aunado a todo lo anterior, también se tiene la esperanza de que el efecto de difusión en el material trabajado por un lado y el desgaste de la herramienta por el otro, sea menor en el caso del C_3N_4 que en el caso del diamante, ya que en las herramientas cuyo elemento de corte es el diamante, el carbono tiende a difundirse en materiales que contienen hierro produciendo así, efectos de contaminación en dicho material y, como consecuencia, desgaste en la herramienta de corte, de hecho, actualmente el uso del diamante como superabrasivo es muy limitado porque al sobrecalentarse (625°C) en presencia de oxígeno atómico se vuelve inestable, y no es posible utilizarlo como herramienta de corte en aleaciones de hierro porque tiende a formar carburo de hierro [10, 11], es decir, el diamante tiende a reaccionar arriba de 1000°C con elementos que se encuentran comúnmente en aleaciones con alta dureza como el níquel, cobalto, tantalio, tungsteno, titanio, vanadio, boro, circonio, hafnio y cadmio, por lo cual, el diamante no se puede utilizar como herramienta de corte en compuestos que contengan estos elementos [12, 13]. Así pues, encontrar

¹ Hasta hace poco se consideraba al módulo de volumen B como un buen indicador de la dureza del material, sin embargo, a raíz de las investigaciones generadas a partir de la predicción teórica del C_3N_4 , esto último se encuentra en discusión y todo parece indicar que el módulo de corte es un mejor indicador de la dureza de un material.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

materiales duros aunque sean más suaves que el diamante, pero menos reactivos que dicho material, sería de utilidad y tendrían muchas aplicaciones en la tecnología.

Los autores de las referencias [1, 2] también calcularon la energía de cohesión del β - C_3N_4 encontrando que ésta era relativamente alta (más alta que la energía de cohesión de la fase β - Si_3N_4), lo cual sugiere que el β - C_3N_4 será estable y factible de ser sintetizado.

Así, dadas las posibles propiedades del β - C_3N_4 , se despertó un gran interés por sintetizarlo y predecir la posible existencia y las propiedades de otras fases metaestables del C_3N_4 : fase alfa (α - C_3N_4) [14], fase cúbica (c- C_3N_4) [14], fase pseudocúbica (p- C_3N_4) [14, 15], y cuatro fases tipo grafito — g- C_3N_4 (R3m) [15], g- C_3N_4 (P-6m2) [14], g_1 - C_3N_4 (sgc) [16] y g_2 - C_3N_4 (sgc) [17] —. Experimentalmente se ha reportado la síntesis de algunos nanocristales de algunas de las fases antes mencionadas [18-108] y otras nuevas fases con estructuras desconocidas [109-125].

El problema de la síntesis del C_3N_4 no ha sido resuelto, ya que no se ha sintetizado en cantidades suficientes para ser utilizado en aplicaciones tecnológicas. Lo cierto es que desde el momento en que Amy Liu y Marvin L. Cohen [1, 2] publicaron sus resultados acerca del β - C_3N_4 , se desarrolló una gran cantidad de investigaciones experimentales. Para julio de 1997 se podían contar por lo menos 400 artículos y patentes en los que se afirmaba haber obtenido algunos microcristales o nanocristales de alguna fase del C_3N_4 , sin embargo, de acuerdo con De Vickres [3], hasta julio de 1997 no se había sintetizado ninguna fase cristalina del C_3N_4 , lo cual fue apoyado más tarde (1999) por S. Matsumoto et al. [4] y Muhl et al. [5]. Estos autores argumentan que quienes reportan la síntesis de nanocristales han buscado la manera de que sus patrones de difracción experimental coincida de alguna manera con los patrones de difracción teóricos. La carrera hacia la síntesis del C_3N_4 aún sigue, y es éste precisamente, el problema real que da origen a toda la polémica acerca del C_3N_4 .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.1.1 Antecedentes históricos

Remontémonos un poco en la historia y recordemos brevemente como es que surge el C_3N_4 como expectativa teórica. Como es bien sabido, un material superduro posee un mercado seguro debido a sus posibles aplicaciones en la industria y la tecnología, lo cual puede motivar cualquier investigación. Es precisamente esto lo que motivó a Chien-Ming Sung [8], hacia 1984, a estudiar los factores que influyen en la dureza de un material como el diamante y el nitruro de boro cúbico

(cBN), los dos materiales más duros conocidos hasta el momento. Para esas fechas se tenían elementos para suponer que para semiconductores tipo diamante **B** [126-128] es el mejor indicador de la dureza del material y si esto es así, pensaba Sung, lo que se debe analizar son los factores que influyen en el módulo de volumen. Según Sung, existen tres factores que contribuyen a la rigidez de la estructura cristalina:

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

Por un lado, un alto número de coordinación quiere decir que cada átomo está rodeado por un gran número de vecinos, en otras palabras, que cada átomo está soportado por más enlaces. Por otro lado, los enlaces covalentes son los más fuertes entre todos los tipos de enlace y si además los átomos son pequeños, los enlaces son más cortos, por lo tanto, dados estos tres factores, cada uno de los átomos está más firmemente sostenido en su posición reticular. El efecto combinado de estos tres factores es concentrar la energía de enlace en un volumen pequeño, de manera que se requiere un gran esfuerzo para deformar la red cristalina. Este esfuerzo mide la dureza intrínseca del material.

Siguiendo este razonamiento se llega a que los compuestos con un **B** alto deben contener elementos localizados en la parte central de la tabla periódica. Sin embargo, los elementos del primer periodo no contienen suficientes electrones para formar enlaces covalentes en tres dimensiones, de manera que los compuestos con un alto módulo de volumen deben estar conformados por elementos del segundo periodo, es decir., boro, carbono y nitrógeno, entonces, es natural que el diamante y el cBN sean materiales superduros. Los elementos en el tercer periodo de los grupos del centro incluyen aluminio, silicio y fósforo. Sus compuestos también son duros, sobre todo si se combinan con los elementos del segundo periodo; estos seis elementos forman muchas estructuras con enlaces tetraédricos covalentes, o parcialmente tetraédricos, tal como el Si_3N_4 . Dado el razonamiento anterior, y puesto que la distancia interatómica del C_3N_4 es pequeña – el carbono y el nitrógeno son de los elementos más pequeños con tendencia a formar enlaces covalentes–, Sung sospechaba que un compuesto formado con carbono y nitrógeno sería más duro que el diamante. Sólo para comparar, la distancia interatómica del C_3N_4 es 5% [8] más pequeña que la del diamante, mientras que la distancia interatómica del diamante es sólo 1.3% más pequeña que la del cBN, el segundo compuesto más duro conocido a la fecha.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para saber cual es el factor dominante para la dureza en semiconductores tipo diamante Sung le pidió a Marvin Cohen que colaborará con él calculando B para varios semiconductores tipo diamante [129, 130] —24 para ser exactos—, esperando poder establecer la dependencia de B con respecto a los factores que Sung había contemplado. Cohen encontró la siguiente dependencia semiempírica

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

donde N_c es el número de coordinación del compuesto, D la distancia interatómica y λ un parámetro de ionicidad empírico, el cual es 0, 1 o 2 para semiconductores formados con elementos de la tabla periódica de los grupos IV, II–VI y III–V respectivamente [129]. Como se puede ver, B está determinado principalmente por la distancia interatómica, entre menor es la distancia, mayor es B , aunque no se puede ignorar la contribución del número de coordinación. A Sung le interesaba ver la influencia de los enlaces covalentes sobre B , de manera que analizó los resultados obtenidos por Cohen y derivó una ecuación para B (modelo *PDC*)

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

donde P es el promedio de los números de periodo a los que pertenecen los elementos que constituyen al compuesto en cuestión, D es la distancia interatómica y C un factor de covalencia que mide el número de enlaces covalentes por átomo, el cual es 4, 3 y 2 para semiconductores IV–IV, III–V y II–VI [8] respectivamente. Nuevamente, en esta ecuación es evidente que B esta determinado, principalmente, por la distancia interatómica, pero no se puede ignorar la contribución del número de periodo ni el factor de covalencia.

En un principio el modelo *PDC* se había pensado para compuestos covalentes con coordinación totalmente tetraédrica, sin embargo, también puede aplicarse a compuestos con coordinación parcialmente tetraedral —por ejemplo, en el Si_3N_4 solo tres electrones de valencia participan en los enlaces— haciendo un pequeño ajuste. Al analizar los resultados obtenidos al aplicar el modelo *PDC* a compuestos con coordinación total y parcialmente tetraédrica se llegó a la conclusión de que si más de la mitad de los átomos de un compuesto son elementos del segundo periodo (boro, carbono, nitrógeno), la estructura probablemente es más dura que la alumina (21

GPa), y si el compuesto está totalmente constituido por boro, carbono y nitrógeno, su dureza excede la del B_4C (35.6 GPa) y el compuesto así conformado tiene la propiedad de ser superduro² [8].

Todo parecía indicar que Sung estaba en lo correcto, un compuesto formado de carbono y nitrógeno, de existir, sería más duro que el diamante, ya que posee el factor que más influye en el módulo de volumen: distancia interatómica pequeña.

1.1.2 Predicción de estabilidad y propiedades de las fases de C_3N_4

Ahora sólo queda establecer bases teóricas fuertes sobre las cuales sustentar la posible existencia y las propiedades de un compuesto formado de carbono y nitrógeno. El primer paso es buscar una estructura atómica estable para este compuesto y con este fin Liu y Cohen [1, 2] hacen, arbitrariamente, una fuerte suposición: ellos proponen que la estructura geométrica estable del compuesto formado de carbono y nitrógeno es igual a la del β - Si_3N_4 , excepto que en lugar de silicio tenemos carbono, es decir, en la estructura geométrica del β - Si_3N_4 los átomos de silicio se sustituyeron por los de carbono, manteniendo sin cambio a los átomos de nitrógeno, obteniendo así el β - C_3N_4 . Esto parece sugerir que se restringe la simetría del compuesto y al mismo tiempo la forma de las unidades C_3N .

En realidad, primero se pensó en una estructura tipo zinc-blenda, sin embargo, para un compuesto de carbono-nitrógeno con este tipo de estructura se encontró que la primera banda de antienlace estaba ocupada, por lo que era muy posible que esta estructura no fuera estable, así que se pensó en una estructura más compleja: la estructura del β - Si_3N_4 .

Con una estructura prototipo así propuesta para el β - C_3N_4 , Liu y Cohen [2] calcularon la energía de cohesión, densidad de carga, constante de red y módulo de volumen, encontrando que la energía de cohesión era suficientemente grande como para que el β - C_3N_4 fuera un material estable -- la energía de cohesión calculada para el β - C_3N_4 es mayor que la del β - Si_3N_4 . Los cálculos que realizaron los hicieron también para el β - Si_3N_4 , de manera que estos últimos sirvieron de apoyo y comparación para la predicción de las propiedades del β - C_3N_4 .

Para la predicción de las propiedades antes mencionadas Liu y Cohen utilizaron técnicas de energía total de primeros principios usando pseudopotenciales. Los cálculos de energía total fueron realizados utilizando técnicas de *TFD*, dentro de la aproximación *ALD*, con la fórmula de Wigner

² El hecho de considerar a un material superduro o no depende del criterio del autor [131].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

para el funcional de intercambio y correlación. Se utilizaron pseudopotenciales no locales y el formalismo de orbitales localizados. Las funciones de onda electrónica utilizadas fueron expandidas como una combinación lineal de funciones de Bloch de orbitales Gaussianos. Sólo se usaron tres puntos k especiales en la primera zona de Brillouin. Los autores no realizaron una relajación completa de la estructura, ya que consideraron que tal relajación no era práctica, en su lugar, consideraron una compresión y expansión uniforme de la red. En la Tabla 1.1 se muestran las magnitudes físicas calculadas por los autores de estas referencias.

Las otras estructuras metaestables del C_3N_4 fueron predichas por Teter y Hemley [14], Liu y Wentzcovitch [15], Ortega y Sankey [16], Lowther [17].

Teter y Hemley predicen la posible existencia de las fases α - C_3N_4 , c - C_3N_4 y g - C_3N_4 (P-6m2) y confirman la posible existencia del β - C_3N_4 y p - C_3N_4 . Estos autores utilizaron, al igual que los autores de las referencias [1, 2], técnicas de *TFD* dentro de la *ALD*. Se usó el método de gradiente conjugado para minimizar los grados de libertad electrónica. Las funciones de onda electrónica utilizadas fueron expandidas como una combinación lineal de ondas planas con condiciones a la frontera periódicas. Utilizaron pseudopotenciales extendidos conservando norma y dureza. Los parámetros de red se calcularon minimizando los esfuerzos sobre la celda unidad de cada una de las estructuras. Los valores correspondientes de los parámetros antes mencionados —parámetros de red, valor de B — y la energía total reportados en esta referencia se muestran en las Tablas 1.1-1.4 y 1.6.

Liu y Wentzcovitch predicen las fases p - C_3N_4 y g - C_3N_4 (R3m) y también confirman la posible existencia de la fase β - C_3N_4 . Estos autores utilizaron el método de dinámica molecular y el algoritmo de celda variable para relajar y optimizar las estructuras. La interacción electrón-electrón se trató a través de la *ALD*, con la fórmula de Ceperley-Alder para el funcional de intercambio y correlación. Para determinar los parámetros estructurales de equilibrio y las energías de cohesión de las estructuras β - C_3N_4 , p - C_3N_4 y g - C_3N_4 (R3m) se utilizaron 4 puntos k especiales en la primera zona de Brillouin del β - C_3N_4 y 10 en el caso de las estructuras p - C_3N_4 y g - C_3N_4 (R3m). En las Tablas 1.1, 1.4 y 1.5 se muestran los valores que se predicen para los parámetros de red, la longitud de enlaces, el módulo de volumen y la energía de cohesión de cada una de las tres estructuras antes mencionadas.

Ortega y Sankey analizan la estabilidad relativa de la estructura β - C_3N_4 y la estructura g_1 - C_3N_4 (sgc), y ellos sugieren que esta última fase es más estable que la fase β , sin embargo, los autores no especifican parámetros de red, aunque describen el compuesto como una estructura tipo grafito con un apilamiento AAA... y longitud de enlace C-N=1.38 Å y 1.47 Å.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Por último, Lowther analiza la estabilidad relativa de tres estructuras tipo grafito, incluyendo la fase grafitica analizada por Ortega y Sankey, la predicha por Teter y Hemley y la fase $g_2-C_3N_4$ (sgc). Cabe señalar que las fases g_1 y $g_2-C_3N_4$ (sgc) no se analizarán en este trabajo ya que, de acuerdo con Lowther y Ortega y Sankey, estas dos estructuras presentan básicamente las mismas propiedades que las estructuras grafiticas predichas por Teter y Hemley y Liu y Wentzcovitch.

1.1.2.1 Estructura $\beta-C_3N_4$

La fase $\beta-C_3N_4$ consiste de capas deformadas, apiladas en una secuencia AAA (Fig. 1.1) y, aunque el artículo [2] no es muy específico al respecto, insinúa que la configuración geométrica local sugiere orbitales con hibridación sp^3 y sp^2 en el carbono y el nitrógeno respectivamente. Los átomos de carbono y nitrógeno se unen de tal manera que forman anillos de seis, ocho y doce miembros. En la Tabla 1.1 se listan los valores calculados de algunas propiedades del $\beta-C_3N_4$, los cuales fueron sacados de la literatura.

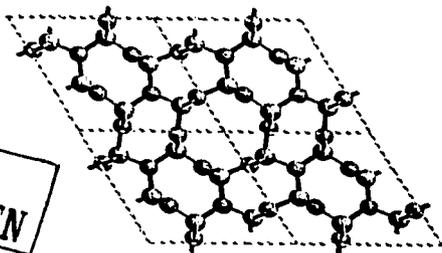


Figura 1.1. Estructura cristalina del $\beta-C_3N_4$ vista desde la dirección [111].

Nótese que los autores de las referencias [14, 132] utilizaron el grupo espacial P3 en lugar del $P6_3/m$ que usaron los demás autores. Tal vez la diferencia más importante se observa en el módulo de volumen predicho por los autores de esta última referencia [132]. El B y las constantes elásticas calculadas por Guo y Goddard [132] sugieren que el $\beta-C_3N_4$ es mucho más suave que lo predicho por el resto de los cálculos, incluso con respecto al módulo de volumen predicho en la referencia [14], en la cual se esperaría, en principio, que reportaran un valor semejante al reportado en la referencia [132] para B, puesto que en ambas se utiliza el mismo grupo espacial y en ambas se asegura que se optimizan completamente los parámetros de red y las posiciones atómicas. Quizá en

este caso la diferencia estriba en el método de cálculo, ya que Teter y Hemley [14] utilizaron *TFD* dentro de la *ALD*, mientras que Guo y Goddard [132] utilizaron el método de primeros principios en la aproximación Hartree-Fock con una base 6-31G**. Cabe señalar que Guo y Goddard predicen un valor negativo para la constante C_{13} (-38.2 GPa), a diferencia de Liu y Wentzcovitch, quienes predicen una constante elástica C_{13} de 138 GPa.

Tabla 1.1 Valores teóricos de los parámetros estructurales a y c , longitud de enlace N-C, ángulo de enlace $\angle C-N-C$, densidad ρ , energía total E_{tot} , energía de cohesión E_c , amplitud de la banda de energías prohibidas E_g (indirecta) y E_d (directa), tipo de brecha (TB), amplitud de la banda de valencia (ΔE_v), borde de la banda de valencia (DBV), borde de la banda de conducción (BBC), módulo de volumen B, y constantes elásticas C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} y C_{44} del $\beta-Cu_2N_6$.

Grupo espacial	REF. [2]	REF. [14]	REF. [15]	REF. [132]	REF. [133]	REF. [134]	REF. [135]	REF. [136]
	P6 ₃ /m	P3	P6 ₃ /m	P3	P6 ₃ /m	P6 ₃ /m	P6 ₃ /m	P6 ₃ /m
a (Å)	6.44	6.4017	6.41	6.35	—	6.37	6.44	6.41
c (Å)	2.466	2.4041	2.404	2.46	—	2.40	2.466	2.4
N_1-C (Å)	1.47	—	1.45	—	—	—	—	—
N_2-C (Å)	1.47	—	1.45	—	—	—	—	—
$\angle C-N-C$ (°)	120	—	112-124	-111.9	—	—	—	—
ρ (g/cm ³)	—	—	—	3.56	—	—	—	—

E_{tot} (eV/f.u.)	—	-1598.403	—	—	—	-4483.228	—	—
E_c (eV/f.u.)	40.75	—	47.71	—	—	17.96	—	—
E_g (indirecta)(eV)	3.2	3.25	—	—	—	13.75	6.4	—
E_d (directa)(eV)	—	—	—	—	4.18	14.84	6.75	—
TB	—	—	Indirecta	—	Directa	Indirecta	Indirecta	—
ΔE_v (eV)	24.8	—	—	—	23.28	28.49	24.5	—
DBV	$\Gamma \rightarrow A$	—	—	—	Γ	$\Gamma \rightarrow A$	$\Gamma \rightarrow A$	—

B(GPa)	427	451	437	250	—	450	—	432
C_{11} (GPa)	—	—	834	550.9	—	—	—	—
C_{12} (GPa)	—	—	279	196.5	—	—	—	—
C_{13} (GPa)	—	—	138	-38.2	—	—	—	—
C_{33} (GPa)	—	—	1120	922	—	—	—	—
C_{44} (GPa)	—	—	305	263.8	—	—	—	—

Siguiendo con el análisis de la Tabla 1.1, al comparar los valores calculados en las diferentes referencias para los parámetros de red a y c , se puede ver que dichos valores son comparables entre sí (la máxima diferencia entre ellos para el parámetro a es de 0.07 Å, para el parámetro c es de 0.066 Å), sin embargo, al comparar los valores calculados en las diferentes referencias para la energía total E_{tot} , energía de cohesión E_c , brecha energética indirecta E_g y brecha energética directa E_d , se encuentra una diferencia significativa entre algunos valores. Por ejemplo, la energía de cohesión calculada en la referencia [134] es aproximadamente dos veces menor que la calculada en las referencias [2, 15], mientras que la brecha energética indirecta es aproximadamente el doble

comparada con la calculada en la referencia [135] y aproximadamente cuatro veces más grande con respecto a la calculada en las referencias [2, 14]. Cabe señalar que en la referencia [134] los autores utilizaron el método de primeros principios en la aproximación Hartree-Fock, mientras que en la referencia [135] los autores calcularon la energía de las cuasipartículas (fonones) para predecir la brecha energética, utilizando el método de pseudopotenciales dentro de la *ALD* dentro del esquema Hybertsen-Lopuic. En la referencia [133] se predice una brecha energética directa, mientras que en el resto de las referencias se predice una brecha energética indirecta. En esta última referencia los autores utilizaron el método *LMTO-ASA* con el potencial de Von Barth-Hedin para el término de intercambio y correlación. En todos los trabajos en los cuales se realizaron cálculos de la densidad de carga [2, 133, 134] se afirma que ésta refleja una naturaleza covalente, con la carga fuertemente distribuida hacia los sitios de nitrógeno.

1.1.2.2 Estructura α - C_3N_4

Esta estructura se ha reportado en las referencias [14, 132] y en ellas se describe dicha estructura como la imagen espejo de un apilamiento ABAB... de las capas del β - C_3N_4 (Fig. 1.2); Guo y Goddard [132] afirman que los átomos de carbono tienen hibridación sp^3 , mientras que los nitrógenos prefieren estar en forma piramidal a diferencia del β - C_3N_4 , en el cual los nitrógenos tienen una configuración plana. La celda unidad contiene 28 átomos [16]. Para esta estructura no se cuenta con cálculo de densidad de carga en la literatura, pero se cree que este compuesto es de naturaleza covalente. En la Tabla 1.2 se muestran algunas de las propiedades del α - C_3N_4 predichas por Guo y Goddard y Teter y Hemley. La diferencia más significativa entre los valores predichos

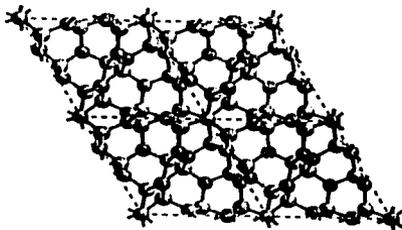


Figura 1.2. Estructura cristalina del α - C_3N_4 vista desde la dirección [111].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

por estos autores para las diferentes magnitudes del α - C_3N_4 se muestra en el módulo de volumen, ya que en la referencia [14] se calcula B dos veces mayor con respecto al calculado en la referencia [132]. Nótese que las constantes elásticas C_{11} y C_{12} calculadas en la referencia [132] son negativas.

Tabla 1.2 Valores teóricos de los parámetros estructurales a y c , densidad ρ , energía total E_{tot} , amplitud de la banda de energías prohibidas E_g (indirecta), tipo de brecha (TB), módulo de volumen B y constantes elásticas C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} y C_{44} del α - C_3N_4 .

Grupo espacial	REF. [14]	REF. [132]
$P3_1c$	$P3_1c$	$P3_1c$
a (Å)	6.4665	6.35
c (Å)	4.7097	4.64
ρ (gr/cm ³)	—	3.78

E_{tot} (eV/f.u.)	-1598.669	—
E_g (indirecta)(eV)	3.85	—
TB	Indirecta	—

B (GPa)	425	189.3
C_{11} (GPa)	—	576.0
C_{12} (GPa)	—	-31.3
C_{13} (GPa)	—	-16.8
C_{14} (GPa)	—	700.3
C_{44} (GPa)	—	279.0

1.1.2.3 Estructura c - C_3N_4

Esta estructura fue estudiada tomando como estructura prototipo la estructura willemita-III del Zn_2SiO_4 , en la cual se sustituyeron los átomos de Zn y silicio por carbono y los de oxígeno por nitrógeno; la estructura cristalina de esta fase, optimizada en este trabajo, se muestra en la figura 1.3. La celda unidad contiene 28 átomos y, basándose en este hecho y dada la topología de enlaces de esta estructura, se cree que debería ser un excelente conductor térmico [14].

La Tabla 1.3 muestra algunas de las propiedades del c - C_3N_4 . Los autores de la referencia [37] sólo reportan B y el parámetro estructural de esta fase, los cuales son comparables a los valores correspondientes para estas magnitudes reportados por Teter y Hemley. Éstos últimos autores también calcularon las constantes elásticas C_{11} , C_{12} y C_{44} . El B predicho por estos autores para esta fase es más grande que el del diamante.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

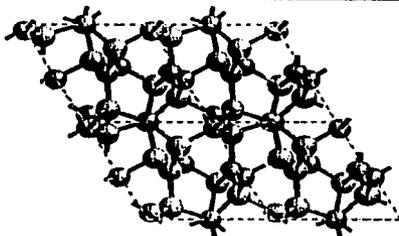


Figura 1.3. Estructura cristalina del α - C_3N_4 vista desde la dirección [111].

Tabla 1.3 Valor teórico del parámetro estructural a , energía total E_{tot} , amplitud de la banda de energías prohibidas E_g (indirecta), tipo de brecha TB, módulo de volumen B y las constantes elásticas C_{11} , C_{12} y C_{44} del α - C_3N_4 .

	REF. [14]	REF. [39]
Grupo espacial	I-43d	I-43d
a (Å)	5.3973	5.40

E_{tot} (eV/f.u.)	-1597.388	—
E_g (indirecta)(eV)	2.90	—
TB	Indirecta	—

B (GPa)	496	480
C_{11} (GPa)	863	—
C_{12} (GPa)	313	—
C_{44} (GPa)	348	—

1.1.2.4 Estructura β - C_3N_4

Esta estructura puede ser descrita como una estructura tipo zinc-blenda con defecto, y es semejante a la β - C_3N_4 en cuanto al número de coordinación de los átomos de carbono y nitrógeno (ver Fig. 1.4) — los átomos de carbono tienen cuatro nitrógenos primeros vecinos y cada nitrógeno tiene tres carbonos como vecinos más cercanos — excepto que el ángulo de enlace C-N-C es más parecido al ángulo de hibridación sp^3 que al de hibridación sp^2 (ver Tabla 1.4). Esta estructura contiene siete átomos por celda unidad [15]. En la Tabla 1.4 se muestran algunas de las propiedades de esta estructura. Comparando el parámetro de red y el B reportados en las tres referencias contenidas en la tabla se encuentra que éstos son comparables entre sí, aunque los autores de la referencia [15] emplearon el grupo espacial P-43m, mientras que en las referencias [14, 39] los autores usaron el grupo espacial P-42m. El B predicho en las tres referencias también es comparable al B del diamante. Los autores de la referencia [15] también calcularon las constantes elásticas de este compuesto.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

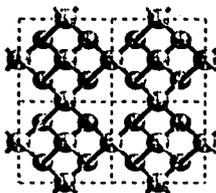


Figura 1.4. Estructura cristalina del $p\text{-C}_3\text{N}_4$ vista desde la dirección [111].

Tabla 1.4 Valores teóricos del parámetro estructural a , longitud de Enlace N-C, ángulo de enlace $\angle\text{C-N-C}$, energía total E_{tot} , energía de cohesión E_c , módulo de volumen B y constantes elásticas C_{11} , C_{12} y C_{44} del $p\text{-C}_3\text{N}_4$.

	REF. [14]	REF. [15]	REF. [39]
Grupo espacial	P-42m	P-43m	P-42m
$a(\text{Å})$	3.4232	3.43	3.44
N-C(Å)	-----	1.48	-----
$\angle\text{C-N-C}(^\circ)$	-----	108-110	-----

$E_{\text{tot}}(\text{eV/f.u.})$	-1597.225	-----	-----
$E_c(\text{eV/f.u.})$	-----	46.57	-----

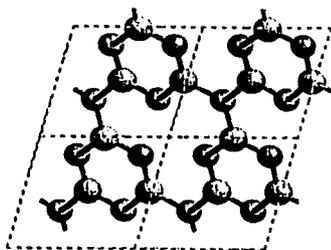
$B(\text{GPa})$	448	425	430
$C_{11}(\text{GPa})$	-----	840	-----
$C_{12}(\text{GPa})$	-----	213	-----
$C_{44}(\text{GPa})$	-----	425	-----

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

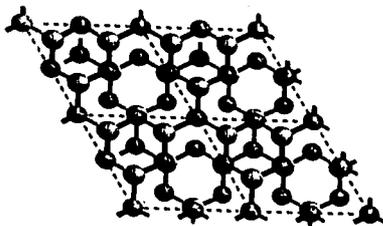
1.1.2.5 Estructura $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R}3\text{m})$ y $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$

Cada una de estas fases se puede describir como una estructura compuesta de capas tipo grafito con una vacante en algunos de los anillos (Figuras 1.5(a), (b)). Como ya se dijo anteriormente, en la literatura se describen al menos cuatro de estas fases y aparentemente la única diferencia estructural entre ellas es el orden de apilamiento de las capas.

En las referencias [14, 17] se describe una fase grafitica ($g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$) con un orden de apilamiento ABAB... a lo largo del eje c hexagonal y cuyo grupo espacial es el P-6m2; en la referencia [15] se describe otra fase grafitica ($g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R}3\text{m})$) con un orden de apilamiento romboedral (ABCABC...) y grupo espacial R3m. Por último, en la referencia [175] se describen otras dos fases grafiticas las cuales



(a)



(b)

Figura 1.5. (a) Estructura cristalina del $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R}3\text{m})$ vista desde la dirección $[111]$; (b) estructura cristalina del $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$ vista desde la dirección $[111]$.

se construyeron superponiendo una capa a otra en un apilamiento AAA... y ABAB... a lo largo del eje c hexagonal ($g_1\text{-C}_3\text{N}_4(\text{sge})$ y $g_2\text{-C}_3\text{N}_4(\text{sge})$ respectivamente). Los autores de las referencias [16, 17] no proporcionan grupo espacial de estas dos estructuras $g_1\text{-C}_3\text{N}_4(\text{sge})$ y $g_2\text{-C}_3\text{N}_4(\text{sge})$. Obviamente, la discrepancia en el orden de apilamiento de las capas debe dar origen a valores diferentes para las diferentes propiedades de cada una de estas estructuras, como se muestra en la Tabla 1.5.

Nótese la gran diferencia que existe entre el B del $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R}3\text{m})$ y el $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$ (la diferencia es de un factor de 5) y la diferencia que existe entre la distancia interplanar reportada para el $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R}3\text{m})$ y el $g_1\text{-C}_3\text{N}_4(\text{sge})$ (~ 0.65 Å). Las distancias entre capa y capa reportadas en estas cuatro referencias [14-17] sugieren que esta distancia posiblemente sea muy semejante a la distancia interplanar en el grafito (3.34 eV [15]). De acuerdo con Lowther [17], de las tres fases gráficas que él analiza, la más estable es la $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$. En las cuatro referencias aquí mencionadas [14-17] se utilizaron técnicas de *TFD* dentro de la aproximación *ALD*, pero las cuatro utilizaron diferentes potenciales de intercambio y correlación y diferentes pseudopotenciales. Por último, recuérdese que en este trabajo sólo se estudiarán las fases $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R}3\text{m})$ y $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$.

De acuerdo con los cálculos teóricos realizados hasta el momento, todos coinciden en que los compuestos gráfiticos posiblemente sean los más estables los d más baja compresibilidad y los de brecha energética más pequeña, incluso, Ortega y Sankey sugieren que la fase $g_1\text{-C}_3\text{N}_4(\text{sge})$ tendría naturaleza semimetálica, aunque en su reporte (ref. [16]) la estructura de bandas que muestran presenta una pequeña brecha energética.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 1.5 Valores teóricos de los parámetros estructurales a , c y α , distancia interplanar d_{np} , longitud de enlace N-C, ángulo de enlace $\angle C-N-C$, energía de enlace E_e , energía total E_{tot} , energía de cohesión E_c , amplitud de la banda de energías prohibidas E_g (indirecta) y E_T (directa), tipo de brecha (TB), amplitud de la banda de valencia (ΔE_v), borde de la banda de valencia (BBV), borde de la banda de conducción (BBC), módulo de volumen B y constantes elásticas C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{11} y C_{33} de las estructuras tipo grafito del C_3N_4 reportadas en la literatura.

	REF. [15] g-C ₃ N ₄ (R3m)	REF. [14] g-C ₃ N ₄ (P-6m2)	REF. [17]			REF. [16] g-C ₃ N ₄ (sge)
			g-C ₃ N ₄ (P-6m2)	g-C ₃ N ₄ (sge)	g-C ₃ N ₄ (sge)	
Grupo espacial	R3m	P-6m2	P-6m2	_____	_____	_____
a (Å)	4.11	4.7420	_____	_____	_____	_____
c (Å)	_____	6.7205	_____	_____	_____	_____
α (grados)	70.5	_____	_____	_____	_____	_____
d_{np} (Å)	3.07	_____	3.29	3.37	3.72	3.75
N-C(Å)	1.36	_____	1.32-1.45	1.37	1.37	1.38
$\angle C-N-C$ (°)	116	_____	_____	_____	_____	_____

E_g (eV/f.u.)	_____	_____	0.041	0.022	0.008	_____
E_{tot} (eV/f.u.)	_____	-1598.710	-1546.335	_____	-1546.055	_____
E_c (eV/f.u.)	47.85	_____	_____	_____	_____	_____
E_g (indirecta)(eV)	_____	_____	_____	_____	_____	semimetálico
TB	_____	_____	_____	_____	_____	Indirecta
ΔE_v (eV)	_____	_____	_____	_____	_____	24.0
BBV	_____	_____	_____	_____	_____	$\Gamma \rightarrow A$
BBC	_____	_____	_____	_____	_____	$\Gamma \rightarrow H$

B (GPa)	51	_____	253	205	198	_____
C_{11} (GPa)	870	_____	_____	_____	_____	_____
C_{12} (GPa)	148	_____	_____	_____	_____	_____
C_{13} (GPa)	-3	_____	_____	_____	_____	_____
C_{22} (GPa)	57	_____	_____	_____	_____	_____
C_{33} (GPa)	14	_____	_____	_____	_____	_____

Hasta hace poco se creía que si se lograba sintetizar la fase g-C₃N₄(P-6m2), era casi seguro que se lograra sintetizar el c-C₃N₄, el compuesto con el **B** más alto de las ocho fases predichas de acuerdo con los autores de la referencia [14], sin embargo, de acuerdo con los autores de la referencia [17] esto es un error, ya que de acuerdo con sus cálculos la presión de transición mínima de cualquiera de las fases gráficas a la fase c-C₃N₄ es de 55 GPa, lo cual es una presión muy alta para las presiones utilizadas en la industria. Sin importar cual es la presión de transición de una fase a otra, lo cierto es que se han realizado innumerables esfuerzos para sintetizar alguna de las fases predichas teóricamente sin que se haya logrado algo concreto.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.1.3 Antecedentes experimentales del C_3N_4

En la ref. [5] se reporta un resumen muy completo de las diferentes técnicas que se han utilizado hasta 1999 para intentar sintetizar y caracterizar el C_3N_4 y de hecho, podría decirse que las técnicas descritas en esta referencia engloban las técnicas utilizadas desde entonces a la fecha. A continuación se resume lo descrito en la ref. [5].

1.1.3.1 Técnicas de preparación

De acuerdo con los autores de la ref. [5], básicamente se han utilizado cinco técnicas para sintetizar el C_3N_4 : 1)técnicas de procesos químicos a presión atmosférica; 2)depósito de haz de iones; 3) técnicas de depósito asistido por láser; 4)depósito de vapor químico y 5)espurreo reactivo.

1) La técnica de procesos químicos a presión atmosférica incluye la técnica de pirolisis y compresión por choque explosivo de una variedad de precursores tales como sales de sodio de tetrazol y una mezcla de precursores poliméricos, poli(aminomitinoamina), nitrógeno y CN en cadena lineal, LiN_3 con una forma de carbono que no sea tipo diamante y diferentes compuestos de CNH. Los resultados aplicando esta técnica indican que existe una considerable pérdida de nitrógeno durante el proceso de compresión. Dentro de las referencias en las cuales se reporta el uso de esta técnica, existen resultados que sugieren que el uso de altas temperaturas en esta técnica favorece la formación de material cristalino, cuyo espectro de difracción está en total acuerdo con el correspondiente a la fase β - C_3N_4 . En general, los resultados de esta técnica indican claramente que la presencia de hidrógeno no favorece la inclusión de nitrógeno en un depósito de CN.

2) La técnica de depósito de haz de iones incluye depósito de haz de N sobre sustratos de C, depósito alternado de haz de carbono y nitrógeno y depósito de arco catódico. En el caso de depósito de haz de nitrógeno sobre sustrato de carbono, se han utilizado diferentes energías para el haz de iones de nitrógeno y una variedad de sustrato de carbono (amorfo, tipo diamante y grafito) con temperaturas entre -196° y $800^\circ C$. En los casos en los que se han empleado una energía mayor al 1 KeV para el haz de iones de nitrógeno, no se han observado resultados alentadores, ya que el contenido máximo de nitrógeno observado en los depósitos de CN obtenido empleando una energía

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

mayor a 1 KeV ha sido $N/C=0.33$ y no ha habido evidencias de material cristalino, mientras que en los casos en los cuales se ha usado una energía menor a 1 KeV para el haz de iones, el contenido de nitrógeno se incrementa rápidamente, alcanzándose contenidos de hasta $N/C=0.67$, aunque tampoco se ha observado material cristalino. En los casos en los que se ha usado la técnica de depósito alternado de haz de iones de carbono y nitrógeno, se ha controlado la energía de ambos haces (de 5 a 10 eV) y la razón de llegada al sustrato de ambos iones. La única fase cristalina de la que ha habido evidencias es la grafitica, por otro lado, se ha observado que el bombardeo de nitrógeno con energía mayor a 30 eV restringe la cantidad de nitrógeno en el depósito. También se ha usado la técnica de evaporación de carbono por haz de electrones acompañado de bombardeo del sustrato por iones de nitrógeno con energía menor a 100 eV y una temperatura del sustrato de 500°C. A través de esta técnica se ha reportado una concentración de $N/C\sim 0.83$ y que se ha observado una variación en el flujo de gas de nitrógeno aún cuando la presión se mantuvo constante. Esto podría indicar la formación de precursores en la fase gaseosa. Además de las técnicas mencionadas anteriormente, existen reportes de dos técnicas distintas que involucran iones de nitrógeno y vapor de carbono. En estas técnicas se siguieron, en general, cuatro métodos: a) el nitrógeno fue condensado sobre una fuente de electrodo de grafito y entonces ambos, el carbono y el nitrógeno, fueron evaporados explosivamente por impacto de electrones; b) el nitrógeno fue condensado sobre el sustrato a $\sim 80K$ y entonces el carbono fue evaporado explosivamente en la parte superior controlando la energía del ión de carbono; c) el carbono fue evaporado sobre el sustrato al mismo tiempo que el nitrato fue condensado en la parte superior, posteriormente los dos se mezclaron usando un pulso intenso de electrones con energía controlada; d) en la parte superior se condensó el nitrógeno y se evaporó el carbono y posteriormente ambos se mezclaron usando un pulso de electrones. En general las características de estos depósitos fueron independientes del tipo de sustrato, el contenido de nitrógeno varió entre $N/C\sim 1.33$ y 1.44 y la dureza de las películas sintetizadas a través de los métodos b) y c) fue de 20 a 30 Gpa.

Ahora bien, el uso del método de depósito por arco catódico tampoco ha mostrado gran éxito, ya que, hasta ahora, ninguno de los depósitos preparados por este método ha contenido evidencias de material cristalino de CN. El contenido de N en estos depósitos ha sido de $N/C\sim 0.35$. En un artículo en el que se emplea una pequeña variante de este método, en la cual se coloca el sustrato muy próximo al arco, se reporta un contenido $N/C\sim 0.52$. Por otro lado, a través de este mismo método, usando altas presiones y un arco generado por corriente directa, el cual se hizo rotar alrededor del ánodo a través de un campo magnético externo, se observó la existencia de pequeños cristales de $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$.

TRABAJADO CON
FALLA DE ORIGEN

3) En las técnicas de depósito asistido por láser, éstos han sido usados de dos maneras: a) ablación de tarjetas de grafito en atmósferas de nitrógeno o amoniaco y b) reacción química inducida por láser entre sustancias precursoras en fase gaseosa y líquida. Existen dos reportes de formación de material cristalino usando bombardeo de iones de nitrógeno con ablación láser de un blanco de grafito. El primer reporte [26] involucra iones de 100 eV de energía, pero no dan muchos detalles, mientras que el segundo reporte [60] usan bombardeo de iones de 200 a 600 eV de energía y una radiación con una longitud de onda de 308 nm, la cual causa ablación sobre un cúmulo de carbono y un sustrato a 700°C; sin embargo, los autores de la referencia [5] critican fuertemente este reporte y ponen en evidencia su poca confiabilidad. Por otro lado, estos mismos autores se refieren a otro reporte [19] más serio en el cual utilizan la técnica de ablación por láser y reportan la formación de material cristalino. En general, las síntesis de CN realizadas a través de esta técnica han demostrado que el contenido de nitrógeno puede incrementarse disminuyendo la razón de llegada del carbono al sustrato, mientras que estudios de emisión óptica de la pluma de plasma formada durante la ablación láser de grafito han mostrado que la longitud de ondas del láser empleado es muy importante, ya que esto es lo que determina principalmente la naturaleza de la especie de carbono emitida.

En general, a través de esta técnica se ha observado que sin bombardeo de nitrógeno la concentración de nitrógeno se incrementa con la presión del gas de carbono a ~75 mtorr y permanece constante posteriormente. Asimismo, el porcentaje de nitrógeno se mantiene constante a ~200°C y decrece para valores más altos.

4) Dentro de la técnica de depósito de vapores químicos (CVD) se han utilizado algunas variantes, lo cual ha dado origen a diversos métodos dentro de esta misma técnica. En los intentos de síntesis del C₃N₄ se ha utilizado, sobre todo, el método CVD usando un filamento caliente y asistido por plasma. En el método en el cual se aplica la técnica CVD empleando un filamento caliente, el filamento y el sustrato alcanzaron temperaturas de 2100 y 800-900°C centígrados respectivamente. En este caso la modificación a la técnica CVD consistió en el uso de unas bias RF o DC entre el sustrato y el filamento, o una red cerca del filamento y lo suficientemente alta como para generar un plasma alrededor de la zona del sustrato. Los grupos que han reportado la formación de material cristalino empleando este método, han utilizado sustratos de níquel y silicio y de acuerdo con los análisis de los espectros de difracción, en general se ha obtenido una mezcla de fases α -C₃N₄ y β -C₃N₄ y dos fases nuevas, probablemente monoclinica y tetragonal. A diferencia de la primer técnica, mencionada al inicio de este breve resumen general, los grupos que han utilizado la técnica CVD

ESTOS CON
FALLA DE ORIGEN

con filamento caliente han argumentado que el hidrógeno juega un papel importante en la formación de C_3N_4 , semejante al que juega en la formación de diamante.

En el caso del método en el cual se emplea la técnica CVD asistido por plasma, se han utilizado plasmas con frecuencias en la región de microondas y plasmas RF. A través del método CVD asistidos por plasmas con frecuencia en la región de microondas, sólo se ha observado depósito cristalino exclusivamente de carbono, nitrógeno y silicio, que puede ser representado por $(C_xSi_y)_3N_4$. Ahora bien, lo que se ha observado y ha causado interés, es que si el silicio no estaba presente, entonces no se tenía depósito y viceversa, si el silicio estaba presente, se formaba el depósito aún sin sustrato de silicio. En general las presiones usadas en este método fueron de $\sim 3 \times 10^{-3}$ a 80 torr. Por otro lado, a través del método CVD asistido por plasma RF, también se ha reportado formación de material cristalino (α - C_3N_4 y β - C_3N_4) con sustratos a temperaturas menores a 600° y presiones arriba de 5 torr pero no mayores de 6 torr. No se ha obtenido depósitos a temperaturas mayores a $650^\circ C$. En general, se ha observado que empleando este método la razón de depósito decrece severamente con el incremento de porcentaje de nitrógeno en forma gaseosa contenido en el plasma, y se han encontrado pocos reportes de depósitos con valores N/C mayores a 0.22, asimismo, en la mayoría de los casos las películas contienen entre 10 y 20% de hidrógeno.

5) Por último, dentro del método de espurreo reactivo también se han utilizado algunas variantes, así por ejemplo, se ha empleado el método de espurreo reactivo DC, espurreo reactivo RF y espurreo de haz de iones. En el método de espurreo reactivo DC normalmente se ha empleado nitrógeno puro o una mezcla de nitrógeno y argón. Los grupos que han empleado este método involucrando el hidrógeno han observado, como en el caso de la primera técnica, que el uso de hidrógeno reduce drásticamente la razón de depósito, asimismo, se ha observado que la razón N/C y la razón de depósito son inversamente proporcionales a la temperatura del sustrato, por otro lado, la razón N/C se incrementa conforme se incrementa la concentración de nitrógeno en el gas, pero no varía grandemente con la presión del gas en nitrógeno puro. Algunos estudios reportan pequeños cristales de diamante y estructuras tipo fulerenos.

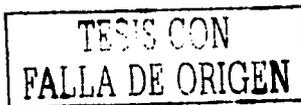
El método de espurreo reactivo RF generalmente se ha aplicado en una atmósfera de N_2 puro o N_2+Ar y se ha evitado el uso de NH_3 . El intervalo de temperaturas empleado ha abarcado desde temperatura ambiente hasta $\sim 630^\circ C$, mientras que el intervalo de presiones va de 5 a 500 mtorr. La mayoría de los depósitos sintetizados empleando esta técnica han sido amorfos, con poca o ninguna formación de depósito a temperaturas del sustrato mayores a $700^\circ C$, sin embargo, sólo se ha empleado difracción de rayos-X para determinar la cristalinidad, lo cual no es necesariamente

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

concluyente. Todos los grupos de investigación han encontrado que la razón de depósito disminuye con el incremento del contenido de nitrógeno y el incremento de la temperatura del sustrato. La incorporación de argón en el gas normalmente conduce a niveles más altos de incorporación de nitrógeno en el depósito.

En el método de espurreo de haz de iones se han empleado dos versiones de espurreo de haz de iones. El primero involucra el uso de dos haces de iones, donde uno, usualmente de argón y con energía de KeV, espurrea carbono de una tarjeta de grafito, mientras que el segundo, normalmente un haz de iones de nitrógeno a más baja energía que el primer haz, incide directamente sobre el sustrato para incorporar nitrógeno a la película durante el crecimiento. La otra versión utiliza solamente un haz de iones de nitrógeno de alta energía. En esta versión el sustrato se coloca de forma que el borde del haz incorpora el nitrógeno mientras que la parte principal del haz espurrea la tarjeta. En general, se ha observado que en el espurreo de haz dual existe una razón crítica de arribo al sustrato, de tal forma que por encima de ese valor crítico no se forma ningún depósito debido a que se dan más rápidamente las reacciones químicas que la formación de la película. La razón de arribo al sustrato depende de la temperatura del sustrato, de la energía del ión y del tipo de sustrato. Se ha encontrado que la razón N/C se incrementa con el decremento de la temperatura del sustrato o la energía del haz de iones. Los valores máximos de N/C son de 0.35 a 0.4, aunque también se han reportado valores de N/C de 0.6. En algunos estudios en los cuales utilizan este método de síntesis se ha reportado la observación de pequeños cristales de β - C_3N_4 sumergidos en una matriz amorfa de CN, sin embargo, no se han dado muchos detalles del método usado durante la caracterización.

1.1.3.2 Caracterización del nitruro de carbono.



En general, las técnicas que se han utilizado para caracterizar las películas y depósitos de CN son: a) Transformada de Fourier del espectro de infrarrojos (FT-IR), b) Termogravimetría, c) Espectroscopía Raman, d) Espectroscopía fotónica de rayos X (XPS) y e) Técnicas de Difracción.

- a) La técnica FT-IR se ha usado ampliamente para estudiar el nitruro de carbono, sin embargo, existe considerable discusión en el análisis del espectro ya que las bandas de absorción en el infrarrojo pueden dar bastante información cualitativa, pero se requiere el conocimiento de las posiciones de los átomos en la red atómica, lo cual no está disponible. Por otro lado, en el uso de esta técnica de análisis se puede cometer fácilmente un error debido al uso incorrecto

de las tablas de frecuencia, sin mencionar que a través de esta técnica es prácticamente imposible distinguir entre los enlaces $O-H\cdots N$, $N-H\cdots O$ ó $O-H\cdots O$ y que en varios artículos se ha reportado que el tamaño y la posición de los picos del espectro infrarrojo pueden variar dependiendo de las condiciones experimentales. Otro de los problemas asociados con esta técnica surge al tratar de analizar el contenido de nitrógeno en los picos del espectro, por ejemplo, se ha reportado un alto contenido de nitrógeno en el pico que se encuentra en $\sim 2200\text{ cm}^{-1}$ y se acepta que está relacionado con el enlace $C\equiv N$, pero aún aquí la situación no es simple, ya que varios compuestos tienen bandas de absorción en esta región: $N=C=N-$, $-C=N=N-$, $C-N^+\equiv C-$, etc. Por último, la mayoría de los autores han supuesto o proclamado que el número de enlaces sp en la base del espectro infrarrojo es bajo, lo cual, de acuerdo con los autores de la ref. [5], es una fuerte suposición, especialmente para películas con alto contenido de nitrógeno, ya que la intensidad de absorción de carbonitruros es altamente dependiente de su ambiente químico, un hecho que es ignorado en la literatura del CN; además, se debe tener mucha precaución al descartar la presencia de enlaces sp del nitrógeno en materiales de CN, con base en una vibración débil o inexistente a la altura de 2200 cm^{-1} .

- b) Los estudios de Termogravimetría y espectroscopía de masa dependiente de la temperatura sugieren que en muchos casos existe una importante transformación justo arriba de 600°C y debajo de 800°C , la cual está caracterizada por una gran pérdida de ciano radicales y cianuro de hidrógeno (en el caso de materiales hidrogenados), nitrógeno molecular y cianógenos.
- c) En cuanto a estudios de Espectroscopia Raman, los estudios que se han realizado, muestran la fotoluminiscencia y picos correspondientes a carbono amorfo, así que no se ha logrado determinar los modos que se deberían de observar para el nitruro de carbono, aunque estos se podrían calcular usando argumentos de simetría.
- d) Ahora bien, se han realizado muchos estudios XPS, sin embargo, aún no se ha aceptado completamente el esquema de picos que identifican al carbono y al nitrógeno, aunque los autores de la ref. [5] hacen mención de que el pico a 400 eV está asociado al nitrógeno enlazado a tres átomos de carbono, el cual tiene hibridación tetrahedral, mientras que el pico de 398 eV está asociado con nitrógenos enlazados con dos átomos de carbono. Muchos de los problemas relacionados con estudios XPS han surgido debido a la incertidumbre en la posición absoluta de los picos, los cuales dependen de la calibración correcta del instrumento y de las dificultades asociadas con el uso de muestras y estándares no conductores, además,

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

la existencia de un contaminante puede afectar la forma del pico, así que no se puede asegurar con toda certeza si la conclusión a la que se llega es la correcta. Por otro lado, es claro que el haz de iones que se utiliza para limpiar la muestra causa espurreo químico, lo cual puede reducir fuertemente el contenido de nitrógeno medido, así como también afectar el pico XPS. Este efecto conduce a razones N/C erróneas.

- e) Por último, a menudo se utiliza difracción de rayos-X para caracterizar la naturaleza cristalina del depósito, pero debido a la baja masa atómica del carbono y del nitrógeno, se requiere al menos 1 μm de depósito para producir un espectro claro, por otro lado, resulta que los picos esperados para el $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ coinciden con los observados para carbono amorfo o películas delgadas de silicio sobre sustrato de silicio. Así pues, los análisis de difracción de rayos-X tampoco lanzan mucha luz sobre el C_3N_4 . Además de difracción de rayos-X también se ha utilizado la técnica de Difracción de Electrones para determinar la naturaleza cristalina del depósito, pero la preparación de la muestra puede causar espurreo químico, además de que las muestras a menudo son inestables bajo radiación altamente energética.

Para finalizar con la revisión de la ref. [5], los autores de este artículo hacen las siguientes recomendaciones para aquellos que deseen sintetizar y caracterizar el C_3N_4 :

Sugerencias que pueden ayudar en la síntesis del C_3N_4 :

- 1) Colocar un sustrato con temperatura mayor a 800°C si el proceso usa precursores gaseosos. Tales temperaturas deberían ayudar a inhibir la formación de compuestos inorgánicos y poliméricos de CN_x .
- 2) Probablemente sea preferible el N atómico y CN como precursores más que el N_2 , iones de hidrocarburo y radicales.
- 3) A bajas presiones se necesitan iones con energía abajo de 10 eV para evitar el espurreo químico y la consecuente reducción en el contenido de nitrógeno.
- 4) Para proceso en fase gaseosa, el uso de medianas y altas presiones ayudan a asegurar que la energía cinética de los incidentes neutrales permanezca debajo de 10 eV. Se recomienda que el predeposición se realice a alto y ultra-alto vacío para minimizar la concentración residual de vapor de agua en la cámara de reacción. Se debe recordar que la presencia de hidrógeno incrementa considerablemente la razón de erosión química.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- 5) Los efectos del sustrato son complejos pero importantes; se necesita adhesión razonable entre el nitruro de carbono y el sustrato, pero sin la formación de compuestos como en el caso del silicio. Existen indicaciones de que un sustrato de níquel, titanio o Si_3N_4 pueden ayudar a la formación de nitruro de carbono.

Recomendaciones para la caracterización de los depósitos de nitruro de carbono:

- 1) Se deberían usar varias técnicas en paralelo. La existencia del C_3N_4 no puede ser definitivamente establecida con datos incompletos de difracción de rayos X o difracción de electrones. En cambio, la evidencia de datos de difracción, junto con información consistente de espectros Raman constituirían una sólida indicación de la presencia de C_3N_4 cristalino.
- 2) La razón $N/C \neq 0.53$ no significa necesariamente que no exista C_3N_4 cristalino en el depósito.
- 3) No se pueden suponer enlaces sp^1 bajos sólo por la presencia de pequeños picos en la región $2000-2200\text{ cm}^{-1}$ del espectro FT-IR.
- 4) No se pueden ignorar los efectos del ambiente químico en XPS u otras técnicas que sean sensibles a las energías de los electrones de valencia.

Teniendo en mente que hasta hoy día aún no se concluye categóricamente que el C_3N_4 ha sido sintetizado, en la Tabla 1.6 se lista los valores experimentales de los parámetros de red proporcionados en algunas de las referencias que proclaman haber sinterizado alguna de las fases del C_3N_4 predichas teóricamente.

Tabla 1.6 Valores experimentales de los parámetros de red de las estructuras β , α , c y g - C_3N_4 proporcionados en las referencias [50], [102], [104] y [107].

	Ref. [50]		Ref. [102]	Ref. [104]	Ref. [107]
	α - C_3N_4	β - C_3N_4	α - C_3N_4	c - C_3N_4	g - C_3N_4
a (Å)	6.48	7.06	6.504	5.40	6.65
c (Å)	4.71	2.72	4.691	5.40	4.82

De acuerdo con la Tabla 1.6 al menos se ha reportado la síntesis de nanocristales de cuatro de las fases cristalinas predichas teóricamente. Comparando los resultados de esta tabla, se encuentra que los parámetros de red experimentales del β - C_3N_4 y α - C_3N_4 propuestos por los autores de la ref. [50] (Tabla 1.6) son $\sim 9.5\%$ y 2% más grandes (respectivamente) que los valores teóricos predichos en la literatura (Tabla 1.1 y 1.2). El valor experimental reportado en la ref. [104] para el

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

parámetro de red del $c\text{-C}_3\text{N}_4$ coincide totalmente con el valor teórico predicho en las ref. [14, 39]. Donde se observa una marcada diferencia es entre los parámetros de red experimentales reportados en la ref. [107] y los parámetros de red teóricos reportados en la literatura (podría decirse que los valores de los parámetros a y c reportados en la ref. [107] están intercambiados con respecto a los valores teóricos).

1.1.4 Polémica en torno al C_3N_4

Un punto de discusión en torno al C_3N_4 está relacionado con la menor o mayor estabilidad de las fases del C_3N_4 , la cual, de acuerdo con las ref. [132, 137], esta directamente relacionada con la forma que tienen las unidades C_3N (plana o piramidal) en estas fases. De acuerdo con los autores de estas referencias, la fase $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ es más estable que la $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ porque el nitrógeno en C_3N_4 prefiere estar en forma piramidal y la estructura β fuerza a algunos nitrógenos estar en forma plana³. Esto resulta controversial ya que, de acuerdo con los cálculos realizados [1, 2, 14-17], siete de las fases predichas (β , α , c , $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R3m})$, $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$, $g_1\text{-C}_3\text{N}_4(\text{sge})$ y $g_2\text{-C}_3\text{N}_4(\text{sge})$) contienen unidades C_3N con forma plana, mientras que en una de ellas ($p\text{-C}_3\text{N}_4$) las unidades C_3N poseen forma piramidal y, de acuerdo con estos mismos cálculos, las fases más estables son aquellas que contienen unidades C_3N con forma plana, pero ¿realmente es piramidal o plana?

La controversia surge debido a que los estudios teóricos se realizaron suponiendo y restringiendo [132, 137-143] la forma de las unidades C_3N a una estructura plana o piramidal con el nitrógeno en el centro, sin embargo, cálculos de primeros principios sobre moléculas de C_3N_4 en fase gaseosa [5], indican que la forma más estable no es la forma plana o piramidal supuesta en los cálculos, sino una cadena lineal en la cual los nitrógenos poseen hibridación sp^2 .

De acuerdo con cálculos teóricos posteriores [132, 137-143], al eliminar la restricción impuesta sobre las unidades C_3N_4 éstas tienden a una configuración piramidal, es decir, la forma más estable de las unidades C_3N es la piramidal, lo cual contradice, otra vez, los resultados de las referencias [1, 2, 14-17] y, hasta cierto punto, los resultados experimentales, ya que, de acuerdo con las referencias [144-146] existe una tendencia a la grafitización de la película conforme se aumenta la incorporación de nitrógeno al depósito de CN, lo cual es un indicio de que la forma más estable

³ Como referencia, en el $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ el nitrógeno prefiere estar en forma plana, lo cual hace al $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 3.4 Kcal/mol más estable que el $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

de las unidades C_3N es la plana. Cabe señalar que varios autores han reportado la existencia nanocristales de fases grafiticas cristalinas en sus depósitos de CN [83, 92, 99, 107].

Desde el punto de vista experimental la polémica acerca de la forma más estable de las unidades C_3N se convierte en una problemática al tratar de caracterizar la estructura sintetizada [7, 84], ya que no es muy claro el efecto que tendría la forma piramidal sobre los patrones de difracción de estos materiales, y dado que los patrones de difracción de rayos X y de electrones obtenidos teóricamente han sido utilizados por los grupos de investigación experimental para determinar la fase que han sintetizado, resulta que el investigador experimental termina buscando la manera de que sus patrones de difracción experimental coincidan, de alguna manera, con el patrón de difracción teórico [7] y es precisamente ésta, la razón por la cual la caracterización del material se vuelve un problema.

Otro punto de discusión en torno al C_3N_4 es la dificultad de sus síntesis. ¿Porqué después de tantos esfuerzos sólo se obtienen algunos nanocristales?. Analicemos el problema: ¿qué significa que posea una distancia interatómica pequeña?, ¿qué pasa con las interacciones entre pares de nitrógenos primeros vecinos?, ¿qué sucede con la energía de cohesión?, ¿qué pasa con la configuración de enlaces?.

Contestemos la primera pregunta. ¿qué significa que posea una distancia interatómica pequeña?. Significa que un compuesto formado de carbono y nitrógeno posee una alta densidad atómica y que existe una fuerte interacción entre átomos primeros y segundos vecinos, dada la distancia entre unos y otros. Que exista una fuerte interacción nitrógeno-carbono (N-C) no importa, de hecho, eso es lo que se desea, excepto que, de acuerdo con los autores de la ref. [147], la formación de $CN+N_2$ es más estable que la de C_3N_4 y dado que las especies CN son muy volátiles [148], su emisión da lugar a la formación de una película de nitruro de carbono deficiente en nitrógeno.

Que exista una fuerte interacción nitrógeno-nitrógeno (N-N) resulta ser un serio problema. De acuerdo con algunos resultados experimentales y la explicación que dan a éstos algunos grupos de investigación, puede ser que durante la incorporación de nitrógeno en una película de nitruro de carbono sucedan las siguientes cosas: primero, puede pasar que la interacción N-N sea repulsiva, de tal forma que los nitrógenos tiendan a alejarse unos de otros, produciendo un efecto de desestabilidad [149]. La repulsión entre nitrógenos depende fuertemente de la estructura considerada, pero puede llegar a ser de hasta 2.31 eV por fórmula unidad [149], de hecho, teóricamente se ha encontrado que al intentar aumentar el contenido de nitrógenos en un depósito de carbono-nitrógeno (CN), aparece una barrera de energía que impide su incorporación al depósito

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

[150-152]. Segundo, puede ser que la interacción N-N sea atractiva, de tal forma que durante la incorporación de nitrógeno a la película de nitruro de carbono, éste tienda a formar moléculas de N_2 , abandonando de esta manera el depósito de CN, dando como resultado final, una deficiencia de nitrógeno en el depósito [83, 100]. Como es bien sabido, las moléculas de N_2 son muy estables⁴ y, de acuerdo con los autores de las referencias [83, 100] estas moléculas se forman con mayor facilidad a altas temperaturas (500 y 800°C), de lo cual se concluye que la preparación de C_3N_4 no debe involucrar el uso de altas temperaturas, aunque cabe señalar que varios grupos de investigación han reportado la formación de C_3N_4 a altas temperaturas [80, 85, 88, 90]. No obstante, en la mayoría de los casos se observa que la temperatura es una influencia negativa en la incorporación de nitrógeno a un depósito de CN, así como en la dureza de la película [86, 100, 154-161].

Siguiendo con el análisis de resultados experimentales, también se ha observado que al utilizar un haz de nitrógeno durante la formación de la película, el incremento de la energía del ión de nitrógeno produce un incremento drástico en la razón sp^2/sp^3 del carbono, es decir, disminuyen las hibridaciones sp^3 del carbono en el depósito de CN [162-164].

He aquí, los problemas que enfrentan los científicos experimentales y algunas de las razones por las cuales no se ha logrado sintetizar el C_3N_4 después de 14 años de esfuerzos continuos en este sentido.

Ahora bien, de acuerdo con cálculos teóricos utilizando técnicas de dinámica molecular dentro de la aproximación de amarre fuerte aplicadas a nitruro de carbono amorfo [5], se encuentra que al analizar la energía de cohesión en función del contenido de nitrógeno, el mínimo de la energía de cohesión ocurre a las densidades más bajas y a los contenidos más bajos de nitrógeno. Por otro lado, al aumentar el contenido de nitrógeno en el depósito, existen cambios en la configuración de enlaces. En ambos casos el efecto global es la separación de los átomos primeros vecinos, que resulta a su vez, en una reducción en la interacción repulsiva N-N. Así pues, varios experimentos [83, 86, 100, 154-164] parecen indicar que los efectos antes mencionados pueden ser algunos de los mecanismos que impiden la inclusión de altas concentraciones de nitrógeno en depósitos de CN. Una de las principales implicaciones de esto es que la concentración estable de nitrógeno en una película de nitruro de carbono cristalino puede ser menor al 57% considerado para el C_3N_4 [132, 149, 165-171].

⁴ La energía de cohesión de una molécula N_2 es de 956 KJ/mol [152, 153].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.2 Antecedentes del β - $Si_{3-n}C_nN_4$ ($n=0, 1, 2, 3$)

A lo largo del desarrollo de las investigaciones teóricas y experimentales acerca del C_3N_4 , se han propuesto y sintetizado nuevos materiales, tales como fulerenos de nitruro de carbono [168, 172], nanotubos [171, 173, 174] y películas amorfas de CN_x [166, 169, 170, 175-177], películas y depósitos de Si-C-N [165, 178-197].

En general las películas de CN_x resultan ser duras — la microdureza de estos materiales se encuentra entre 8 GPa y 64 GPa —, elásticas (o superelásticas), poseen alta conductividad térmica y propiedades eléctricas muy interesantes, por ejemplo, de acuerdo con los autores de la referencia [167], una nanofibra de C_xN_y posee comportamiento metálico, mientras que las nanofibras y nanotubos de CN_x , debido a su naturaleza unidimensional, constituye una estructura propicia para fuente de electrones en una emisión de campo [171, 198]. Por otro lado, el nitruro de carbono amorfo puede tener una estructura polimérica y muestra un decrecimiento en la brecha de energía óptica y un incremento en el orden estructural debido a la incorporación de nitrógeno.

Empero, aún con estas propiedades tan extremas y útiles para la tecnología, experimentalmente se ha encontrado un material que tal vez resulte más útil que este compuesto binario: un compuesto ternario de carbono, silicio y nitrógeno (carbonitruro de silicio) [180, 190]. De acuerdo con estudios experimentales realizados hasta el momento [180, 185, 188, 192], el carbonitruro de silicio posee nuevas propiedades, diferentes a aquellas exhibidas por una mezcla de fases del Si_3N_4 y SiC cristalinos, además que podría exhibir algunas características útiles de estos compuestos binarios [185], los cuales, como es bien sabido, son materiales duros, químicamente estables y con una amplia brecha energética, por lo cual tienen un alto intervalo de aplicación en la industria microelectrónica por diferentes razones [184]. Por un lado, el Si_3N_4 depositado a bajas temperaturas es ampliamente usado como barrera aislante o de difusión en tecnología de circuitos integrados, mientras que el SiC es un material estratégico para aplicaciones de alto voltaje y en aparatos utilizados a alta temperatura. Ahora bien, ambos materiales son resistentes a la corrosión, químicamente inertes, y por lo tanto, pueden ser usados en ambientes agresivos. Otro de los aspectos especialmente atractivo del carbonitruro de silicio es su posible similitud con el β - C_3N_4 , lo cual lo haría útil en la tecnología de recubrimientos duros [188].

Esta esperanza surge debido a que se ha demostrado que el silicio promueve la incorporación del nitrógeno [102, 103, 174, 182, 186, 190], al mismo tiempo que promueve la hibridación sp^3 del carbono debido a la tendencia del silicio a formar configuraciones sp^3 con el nitrógeno, asimismo, se

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

observa que durante el proceso de síntesis el silicio estabiliza el compuesto — que es uno de los problemas que se tiene con el C_3N_4 — ya que, por ser un átomo de mayor tamaño, aumenta la distancia entre nitrógenos primeros vecinos, disminuyendo así, la fuerte interacción repulsiva que conduce a la inestabilidad del C_3N_4 [103, 151, 194]. Cabe señalar que de acuerdo con los autores de la referencia [103], pequeñas cantidades de silicio (5.52%) pueden promover la cristalización de una película de CN, de hecho, ellos reportan una razón de composición química $[N]/([C]+[Si])=1.35$, el cual es un valor muy cercano al valor estequiométrico del C_3N_4 (1.33); asimismo, los autores describen la película como un compuesto ternario representado por la fórmula $(C,Si)_3N_4$, con sólo un 13% de los sitios de carbono ocupados por silicios. Ahora bien, de acuerdo con los autores de la referencia [191], la razón C/N decrece para pequeños incrementos del contenido de silicio en el depósito, mientras que para concentraciones de silicio más grandes que el 6%, la razón C/N es casi constante y aproximadamente igual a 0.75, el valor esperado para el C_3N_4 .

En la literatura sólo se han encontrado tres reportes teóricos [192, 193, 136] sobre los sistemas ternarios β $Si_{3-n}C_nN_4$ ($n=0, 1, 2, 3$).

1.2.1 Predicción de estabilidad y propiedades de las fases β - $Si_{3-n}C_nN_4$ ($n=0, 1, 2, 3$)

En la referencia [192] se reporta un estudio sistemático de las propiedades estructurales del β $Si_{3-n}C_nN_4$ ($n=0, 1, 2, 3$) y se investigan los cambios de tales propiedades en el proceso de sustitución. Los autores de esta referencia utilizaron *ALPW* para resolver la ecuación de Kohn-Sham, pseudopotenciales duros tipo Kerker y la fórmula de interpolación de Wigner para el potencial de intercambio y correlación dentro de la *ALD*. Nótese que en los casos en que $n=0,3$, el β - $Si_{3-n}C_nN_4$ corresponde a los compuestos binarios β - Si_3N_4 y β - C_3N_4 respectivamente, mientras que en el caso en que $n=1,2$, se tienen los compuestos ternarios β - Si_2CN_4 y β - SiC_2N_4 respectivamente. Para obtener estos dos últimos compuestos los autores sustituyeron dos átomos de silicio por dos átomos de carbono en el β - Si_3N_4 , obteniendo el β - Si_2CN_4 , mientras que para obtener el β - SiC_2N_4 sustituyeron cuatro silicios por cuatro carbonos. De acuerdo con estos autores, ambas configuraciones tienen simetría $P2_1/m$. Como se esperaba del hecho de que los átomos de carbono son más pequeños que los átomos de silicio, estos autores encontraron que conforme aumenta la cantidad de carbono en el compuesto β - Si_3N_4 , los parámetros de red se van reduciendo, mientras que

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

el módulo de volumen se va incrementando, asimismo, resulta interesante notar que para los cuatro sistemas la razón c/a es aproximadamente 0.372, lo cual significa que la celda unidad se contrae isotrópicamente bajo tales sustituciones. En la Tabla 1.7 se muestran los resultados obtenidos por estos autores.

Tabla 1.7 Parámetros de red a y c , razón c/a y módulo de volumen B reportados en la referencia [189] para los compuestos β - Si_3N_4 , β - Si_2CN_4 , β - SiC_2N_4 y β - C_3N_4 .

	β - Si_3N_4	β - Si_2CN_4	β - SiC_2N_4	β - C_3N_4
$a(\text{Å})$	7.65	7.30	6.92	6.43
$b(\text{Å})$	2.84	2.72	2.57	2.39
c/a	0.372	0.372	0.371	0.372
$B(\text{GPa})$	252	287	319	444

En la referencia [193] la discusión se genera a raíz de los resultados experimentales reportados en la referencia [189] (esta referencia se analizará más adelante), en la cual se reporta la síntesis de los compuestos ternarios β - Si_2CN_4 y β - SiC_2N_4 y se sugiere que el β - SiC_2N_4 posee estructura cúbica y simetría "promedio" $Pn\bar{3}m$. El propósito de los autores de la referencia [193] es proponer una simetría exacta, no sólo para el β - SiC_2N_4 , sino también para el α - SiC_2N_4 . De acuerdo con sus cálculos, ellos sugieren que la simetría de la fase α - SiC_2N_4 , la cual es estable a bajas temperaturas, es de tipo tetragonal, con grupo espacial $P4_322$, mientras que la fase β - SiC_2N_4 constituiría la fase más estable a altas temperaturas, con celda tetragonal (cúbica en realidad) y simetría $P\bar{4}n2$. Además de los cálculos realizados para el SiC_2N_4 , Kroll, Riedel y Hoffmann [193] también realizaron cálculos sobre el Si_2CN_4 y, al igual que para el SiC_2N_4 , estos autores están en desacuerdo con los autores de la referencia [189], quienes sugieren que la simetría del Si_2CN_4 es $Aba2$. Kroll, Riedel y Hoffmann sugieren que la alternativa real para este compuesto es el grupo espacial $Cmc2_1$. En la Tabla 1.8 se muestran las propiedades calculadas por Kroll, Riedel y Hoffmann para cada una de las estructuras mencionadas anteriormente. Nótese (Tabla 1.8) que para tres de las estructuras analizadas se predice una brecha energética directa, cuya amplitud es de 4.2 eV, además, también es notable el pequeño módulo de volumen predicho para el SiC_2N_4 (~8 GPa).

Por último, como en el caso de la referencia [192], Lowther [136] construye la estructura β - SiC_2N_4 reemplazando dos átomos de carbono en la celda unidad del β - C_3N_4 (los autores de la referencia [192] reemplazan silicio por carbono en la celda unidad del β - Si_3N_4) por átomos de silicio, de tal forma que una vez relajada la estructura obtiene, al igual que los autores de la referencia [192], una simetría $P2/m$, la cual es idéntica a la $P6_3/m$ cuando la magnitud de los vectores a y b de la celda unidad son iguales y el ángulo entre ellos es de 120° . La relajación de los

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 1.8 Parámetros estructurales a , b y c , volumen V , brecha energética E_g , borde de banda de valencia BBV, borde de banda de conducción BBC y módulo de volumen B para los compuestos β - SiC_2N_4 , α - SiC_2N_4 , $\text{Si}_2\text{CN}_4(\text{Cmc}2_1)$ y $\text{Si}_2\text{CN}_4(\text{Aba}2)$.

Grupo espacial	β - SiC_2N_4	α - SiC_2N_4	$\text{Si}_2\text{CN}_4(\text{Cmc}2_1)$	$\text{Si}_2\text{CN}_4(\text{Aba}2)$
	P-4n2	P4 ₃ 22	Cmc2 ₁	Aba2
$a(\text{Å})$	6.39	6.35	13.86	5.45
$b(\text{Å})$	—	—	5.45	13.81
$c(\text{Å})$	6.38	12.7	4.79	4.82
$V(\text{Å}^3)$	130.3	128.0	—	—

$E_g(\text{eV})$	4.2	4.2	—	4.2
BBV	Γ	Γ	—	$\Gamma \rightarrow X$
BBC	Γ	Γ	—	$\Gamma \rightarrow X$

$B(\text{GPa})$	8.5	7.9	—	—
-----------------	-----	-----	---	---

átomos de la estructura β - SiC_2N_4 es tal que la longitud del enlace más corto es 1.45 Å y su módulo de volumen (330 GPa) es el módulo de volumen del β - C_3N_4 (Tabla 1.9). De la densidad de carga se observan dos rasgos importantes: primero, existe muy poca carga alrededor del átomo de silicio; segundo, la carga principal en el nitrógeno no está dirigida a lo largo del enlace C-N, sino perpendicular a éste (orbitales 2p del nitrógeno). Ahora bien, Lowther también hace notar el desacuerdo entre los resultados experimentales reportados en la referencia [189] y los resultados teóricos reportados en la referencia [193], así que desarrollaron cálculos para tres fases diferentes, incluyendo entre ellas, las fases sugeridas en la referencia [189, 193] (fases con simetría Pn-3m y P-4n2 respectivamente). Como se ha de recordar, la fase $\text{SiC}_2\text{N}_4(\text{Pn-3m})$ posee celda cúbica, mientras que la $\text{SiC}_2\text{N}_4(\text{P-4n2})$ posee estructura hexagonal (en la referencia [193] describen esta última estructura con celda tetragonal, no hexagonal). La tercera fase que sugiere Lowther la construye a partir de la fase Pn-3m, de tal forma que esta tercera fase se puede ver como una estructura $\text{SiC}_2\text{N}_4(\text{Pn-3m})$ con defecto ($\text{SiC}_2\text{N}_4(\text{Pn-3m-d})$), modelada de tal manera que se mantenga la linealidad de los enlaces N-C-N. De acuerdo con este autor, ninguno de los resultados sobre estas tres fases está en buen acuerdo con los resultados experimentales; por otra parte, predice que las tres estructuras poseen baja compresibilidad y posiblemente baja resistencia a los esfuerzos de corte. El módulo de volumen predicho para el $\text{SiC}_2\text{N}_4(\text{P-4n2})$, $\text{SiC}_2\text{N}_4(\text{Pn-3m-d})$ y $\text{SiC}_2\text{N}_4(\text{Pn-3m})$ corresponden al 9.7%, 28.8% y 32.1% del módulo predicho para el β - SiC_2N_4 (Tabla 1.9).

Así como hay poca información teórica acerca del β - $\text{Si}_{3-n}\text{C}_n\text{N}_4$, existe muy poca información experimental acerca de este compuesto, de hecho, en la literatura sólo se encuentran dos reportes [189, 194] experimentales acerca de él.

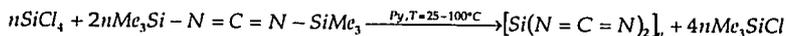
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 1.9 Parámetros estructurales a , b y c y módulo de volumen B , para los compuestos β - SiC_2N_4 , $SiC_2N_4(Pn-3m)$, $SiC_2N_4(Pn-3m)-d$ y $SiC_2N_4(P-4n2)$.

Grupo espacial	β - SiC_2N_4 P2/m	$SiC_2N_4(Pn-3m)$ Pn-3m	$SiC_2N_4(Pn-3m)-d$ —	$SiC_2N_4(P-4n2)$ P-4n2
$a(\text{Å})$	6.78	6.64	6.65	6.32
$b(\text{Å})$	6.92	—	—	—
$c(\text{Å})$	2.58	—	—	—
$B(\text{GPa})$	330	106	95	32

1.2.2 Resumen de técnicas usadas para la síntesis del β - $Si_{3-n}C_nN_4$ ($n=0, 1, 2, 3$)

La intención inicial de los autores de la referencia [189] era sintetizar el compuesto policristalino Si_3N_4/SiC , el cual se ha demostrado que posee un comportamiento superplástico. En el curso de su trabajo acerca del Si_3N_4/SiC , estos autores sintetizaron el compuesto SiC_2N_4 (dicarbodimida de silicio) a través de la siguiente reacción:



Estudios de difracción de rayos X a alta temperatura ($600^\circ C$) revelaron que la cristalización del material amorfo comenzó arriba de $400^\circ C$, obteniéndose carbodiimida de silicio policristalino (SiC_2N_4). De acuerdo con los datos de difracción, los autores afirman que el SiC_2N_4 formado a $400^\circ C$ posee estructura cúbica, la cual la describen como dos redes interpenetradas del tipo alta cristobalita (SiO_2); asimismo, aseguran que el SiC_2N_4 es estable en Ar a $900^\circ C$, pero a más altas temperaturas se descompone y produce Si_2CN_4 , C_2N_2 y N_2 gaseoso. El Si_2CN_4 lo describen como una estructura que consiste de capas de tetrahedros de SiN_4 y se sugieren que su grupo espacial es el $Aba2$. Finalmente, los autores sugieren que se puede suponer que estos dos compuestos se encuentran localizados sobre una línea hipotética entre el Si_3N_4 y el C_3N_4 , pero no se pueden formar por sustitución sucesiva de átomos de silicio por átomos de carbono en el Si_3N_4 .

Por último, en la referencia [194] los autores en realidad no sintetizan ninguno de los dos compuestos (SiC_2N_4 y Si_2CN_4), sino un compuesto que, de acuerdo con ellos, puede ser descrito como α - $[Si(C)]_3N_4$ o α - $[C(Si)]_3N_4$, donde la fase α - $[Si(C)]_3N_4$ denota una solución sólida de α -

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Si_3N_4 con un poco de carbono, mientras que el α -[C(Si)] $_3N_4$ denota una solución sólida de α - C_3N_4 con un poco de silicio. La síntesis de este material se realizó por CVD asistido por plasma y sobre un sustrato de silicio con orientación (100). Como fuente gaseosa se usó una mezcla de gases NH_3 , CH_4 y H_2 en varias proporciones. La temperatura del sustrato varió dependiendo de la fuente de microondas primaria, la composición y la razón de flujo de la fuente de gas. De acuerdo con los autores, los parámetros de red del compuesto sintetizado son $a=5.4 \text{ \AA}$ y $c=6.7 \text{ \AA}$.

1.3 Antecedentes del Si_3N_4

El conocimiento del Si_3N_4 data desde principios del siglo pasado y hasta el momento se conocen perfectamente dos fases metaestables: la fase β y la fase α . Aparte de estas dos fases se ha reportado la existencia de una fase tetragonal [199] y una cuarta fase sintetizada a presiones arriba de 15 GPa y a temperaturas que exceden los 2000 K: la fase cúbica del nitruro de silicio (c - Si_3N_4 (Fd-3m)), la cual presenta estructura espinela [200] y tal vez posea propiedades semejantes a las del dióxido de silicio (SiO_2), el tercer material más duro conocido hasta el momento (B=281-313 GPa [201]). Las referencias [199, 200] son los primeros reportes que se tienen acerca de otras dos fases metaestables del Si_3N_4 , aparte de las fases α y β - Si_3N_4 . A la fecha no se han realizado más investigaciones respecto a estas dos nuevas fases, más bien, las investigaciones se han enfocado en las fases α y β - Si_3N_4 , puesto que se ha demostrado que son temas que no han sido agotados.

1.3.1 Propiedades de las fases α y β del Si_3N_4

El Si_3N_4 tiene amplias aplicaciones en la tecnología, ya que es utilizado en ambientes agresivos como cubierta protectora contra desgaste y corrosión, en componentes usados en turbinas de gas a alta temperatura, como herramienta de corte, componente de máquinas y reactores nucleares, juega un papel importante en la industria electrónica, especialmente en tecnología de circuitos integrados y optoelectrónicos [200, 202], además de que recientemente ha sido propuesto como material útil para la prótesis de cadera [203]. Como resultado de su gran utilidad, para 1998 el mercado global para el Si_3N_4 era de aproximadamente \$700 millones de dólares [204], lo cual nos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

da una idea del gran mercado que existiría para el C_3N_4 o para algún compuesto formado de carbono, silicio y nitrógeno.

Como se recordará, la estructura de la fase β y la fase α - Si_3N_4 son semejantes a las de la fase β y α - C_3N_4 respectivamente, dada la forma en que se construyeron estas últimas fases.

1.3.1.1 Estructura β - Si_3N_4

A la fecha, se han reportado varios valores teóricos y experimentales para las diferentes propiedades elásticas, estructurales, electrónicas y ópticas del β - Si_3N_4 , de tal forma que se puede establecer un intervalo de valores teóricos y experimentales para cada magnitud, los cuales se han resumido en la Tabla 1.10. En general, el intervalo de valores teóricos para cada magnitud es comparable con el correspondiente intervalo de valores experimentales, a excepción de algunas de las constantes elástica (por ejemplo las constantes C_{11} , C_{12} y C_{13}), ya que el valor experimental reportado es aproximadamente la mitad de algunos de los valores teóricos encontrados en la literatura.

Uno de los estudios teóricos más completos (Tabla 1.10) acerca del β - Si_3N_4 (y del α - Si_3N_4) fue realizado por Xu y Ching en 1995 [202]. Estos autores calcularon propiedades estructurales, electrónicas y ópticas (incluso, estos autores calcularon masas efectivas), además de que sus resultados están muy cercanos a los resultados experimentales. En estos cálculos Xu y Ching emplearon el método *OLCAO* con base en la *TFD*, dentro de la *ALD*, con la fórmula de Wigner para el funcional de intercambio y correlación. Las funciones de onda electrónica utilizadas fueron expandidas como una combinación lineal de Orbitales Gaussianos. Cabe señalar que, de acuerdo con estos autores, los estados inferiores de la banda de valencia corresponden a orbitales tipo *s* del nitrógeno, mientras que los estados superiores corresponden a orbitales tipo *3p* del silicio y orbitales enlazados y no enlazados tipo *2p* del nitrógeno. Los estados de la banda de conducción corresponden a orbitales *3d*, *3p* y *4p* del silicio. De acuerdo con el análisis de la densidad de carga, el β - Si_3N_4 presenta distribución de carga no esférica y los enlaces presentan carácter tanto iónico como covalente, asimismo, se encuentra que existen dos sitios de nitrógenos diferentes. Con base en el cálculo de la carga efectiva Xu y Ching proponen la siguiente fórmula iónica para el nitruro de silicio: β - $(Si^{+2.50})_3(N^{-1.87})_4$. De acuerdo con los cálculos de masa efectiva, la masa efectiva de los

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 1.10 Tabla de valores teóricos y experimentales para algunas propiedades del β - Si_3N_4 . Parámetros de red a , y c , distancia promedio Si-N, ángulos promedio $\angle\text{N-Si-N}$ y $\angle\text{Si-N-Si}$, volumen V , densidad ρ , energía de cohesión E_c , brecha energética indirecta E_g , brecha energética directa E_d , borde de la banda de valencia BBV, borde de la banda de conducción BBC, razones de las masas efectivas de huecos y electrones m_h^*/m_0 , m_e^*/m_0 , transferencia de carga del silicio (TC-Si) y transferencia de carga del nitrógeno (TC-N₁) y (TC-N₂), índice de refracción n , brecha energética óptica E_{op} , módulo de volumen B , constantes elásticas C_{11} , C_{12} , C_{33} , C_{44} y C_{66} .

	Xu and Ching	Intervalo de valores teóricos		Intervalo de valores experimentales
Space Group	P6 ₃ /m	P6 ₃ /m		P6 ₃ /m
a (Å)	7.586	7.502-7.672 [2, 134, 206-210]		7.595-7.608 [218-224]
c (Å)	2.902	2.866-2.934 [134, 206, 207, 210]		2.9075-2.911 [218-224]
Num. Átomos	14	14		14
Si-N (Å)	1.730	1.70-1.78 [2, 206, 211, 212]		1.704-1.767 [218, 221, 225, 226]
$\angle\text{N-Si-N}$ (°)	—	~108.5-113.7037 [205, 206]		106.6-113.5 [221]
$\angle\text{Si-N-Si}$ (°)	119.9	114.5-122.5 [205, 206]		106.6-119.97 [221]
V/Z (Å ³)	—	72.113-73.015 [134, 207]		72.31-72.95 [218, 222]
ρ (gr/cm ³)	3.221	3.17-3.32 [208]		3.142-3.19 [218, 219, 221, 227]

E_c (eV/f.u.)	37.4	24.5-37.15 [2, 134]		41.5 [210]
E_g (eV)	4.96	4.2-6.77 [2, 133, 205, 210, 213, 214]		4.4-5.5 [210, 228-233]
E_d (eV)	5.25	5.24-5.93 [209]		—
BBV	$\Gamma \rightarrow A$	$\Gamma \rightarrow A$ [2, 133, 205]		—
BBC	Γ	Γ [2, 133, 205]		—
m_h^*/m_0	—	0.19-0.63 [205]		—
m_e^*/m_0	—	2.5-3.7 [205]		—
$m_h^*/m_0 \perp$	1.41(Γ)	—		—
$m_h^*/m_0 \parallel$	0.26(Γ)	—		—
$m_e^*/m_0 \perp$	Grandc	—		—
$m_e^*/m_0 \parallel$	-1.41($\Gamma \rightarrow A$)	—		—
TC-Si	—	+1.257 [212]		—
TC-N ₁	—	-0.947 [212]		—
TC-N ₂	—	-0.931 respectivamente		—

n	1.97	—	-2 [234-236]
E_{op} (eV)	5.4-5.8	5.3 [215]	4.0-6.5 [237]

B (GPa)	—	240-297 [2, 134, 206-208, 210]		256-273 [238, 239]
C_{11} (GPa)	—	315-594 [206, 217]		343 [217]
C_{12} (GPa)	—	182-271 [206, 217]		136 [240]
C_{13} (GPa)	—	162-201 [206, 217]		120 [240]
C_{33} (GPa)	—	332-690 [206, 217]		600 [240]
C_{44} (GPa)	—	114-115 [206]		124 [240]

electrones es anisotrópica, mientras que la de los huecos es muy grande ya que corresponden a orbitales 2p del nitrógeno.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Otro par de estudios que valen la pena ser mencionados son los reportados en las referencias [133, 205]. Duan, Zhang y Xie [133] utilizaron el método *LMTO-ASA* con el potencial de Bon Barth-Hedin para el término de intercambio y correlación. De acuerdo con sus cálculos, los orbitales 3d del silicio juegan un papel muy importante no sólo en la banda de conducción, sino también en la banda de valencia, en cambio Ren y Ching [205] aseguran que no observaron evidencias de que los orbitales vacíos tipo *d* del silicio jueguen un papel importante en el enlace químico, ya que al incluir funciones *d* del silicio en sus cálculos, observaron que la banda de valencia permaneció prácticamente sin cambio, lo que no sucede con la banda de conducción, la cual cambia apreciablemente cuando se incluyen orbitales *d* del silicio, o cuando se usa un conjunto base extendido. Estos autores utilizaron el método *LCAO* con conjunto base formado por orbitales gaussianos. Con relación a lo anterior Robertson [214-216] afirma que las interacciones silicio-nitrógeno producen estados de enlace σ ocupados y estados de antienlace σ^* desocupados, los cuales amplían y forman la banda de valencia y de conducción respectivamente, de hecho, él asegura que la conclusión más importante de sus estudios es que el Si_3N_4 posee una banda de valencia mixta tipo π debido a los electrones no apareados del nitrógeno y una banda de conducción mínima de estados 3s del silicio. Él explica que este comportamiento se debe a la planaridad de los sitios de nitrógeno, lo cual, a su vez, se debe a la repulsión entre silicios segundos vecinos.

Finalmente, en la ref. [206] los autores analizan la estabilidad de ambas fases α y β y, de acuerdo con los resultados de la energía libre, la fase β es termodinámicamente más estable que la fase α a cualquier temperatura, lo cual, de hecho, no coincide totalmente con los resultados experimentales, ya que, como se verá más adelante, la fase alfa es más estable a bajas temperaturas que la fase beta, sin embargo, los autores de esta referencia afirman que los resultados obtenidos teóricamente están en buen acuerdo con los experimentales si se considera que la fase α es energética, pero no termodinámicamente favorecida, mientras que los autores de la referencia [211] sugieren que la transformación $\beta \rightarrow \alpha$ posiblemente se dé vía una fase intermedia inconmesurable y única y exclusivamente por efectos puramente mecánicos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.3.1.2 Estructura α - Si_3N_4

Como en el caso del β - Si_3N_4 , el estudio teórico más completo acerca del α - Si_3N_4 lo constituye el realizado por Xu y Ching [202], cuyos resultados se resumen brevemente en la Tabla 1.11. De acuerdo con el cálculo de la densidad de estados realizado por estos autores, la estructura de la banda de valencia del α - Si_3N_4 es semejante a la del β - Si_3N_4 , excepto que la amplitud de la subbanda superior de la banda de valencia se incrementó aproximadamente 0.4 eV y los picos se encuentran ligeramente corridos con respecto a los picos de la banda de valencia del β - Si_3N_4 . En cuanto al cálculo de la densidad de carga, se observa que los enlaces N-Si presentan carácter iónico y Xu y Ching sugieren la siguiente fórmula iónica para la fase alfa del Nitruro de Silicio: α - $(\text{Si}^{+2.52})_3(\text{N}^{-1.89})_4$. Comparando las propiedades ópticas calculadas del α - Si_3N_4 con las propiedades ópticas del β - Si_3N_4 , se observa que la constante dieléctrica $\epsilon(0)$ y el índice de refracción n del α - Si_3N_4 son más grandes que $\epsilon(0)$ y el n del β - Si_3N_4 , mientras que la brecha óptica E_{op} del α es ligeramente menor a la del β (aproximadamente 0.4 eV). De acuerdo con los cálculos de masa efectiva, la componente \perp y \parallel ($0.93m_e(\Gamma)$ y $0.81m_e(\Gamma)$ respectivamente) de la masa efectiva del electrón es muy grande, a diferencia del β - Si_3N_4 , en el cual la componente paralela es relativamente pequeña ($0.26m_e(\Gamma)$). La masa efectiva de los huecos es grande, como en el caso del β - Si_3N_4 y, de hecho, Xu y Ching no la calcularon. Se reporta la existencia de dos sitios de silicio y cuatro de nitrógeno [212].

Existen muchos otros estudios teóricos acerca del α - Si_3N_4 semejantes a aquellos realizados para el β - Si_3N_4 (un ejemplo de ellos es el de la referencia [212] ya mencionada anteriormente), aunque cabe señalar que no existe ninguno semejante al de Sokel [213], de tal forma que, al igual que para el β - Si_3N_4 , se puede establecer un intervalo de valores teóricos y experimentales para cada una de las propiedades del α - Si_3N_4 reportadas en la literatura, las cuales se muestran en la Tabla 1.11.

Por último, cabe señalar que en muchos de los estudios experimentales de las propiedades mecánicas y estructurales se ha usado una mezcla de las fases α y β - Si_3N_4 , ya que es difícil obtener alguna de las dos fases totalmente pura; por otra parte, en los estudios de estructura electrónica se ha utilizado Si_3N_4 amorfo, puesto que la forma cristalina y amorfa del Si_3N_4 tienen esencialmente el mismo orden de corto alcance. Además, experimentalmente se ha encontrado que los espectros de emisión de rayos X suaves del α , β y Si_3N_4 amorfo son muy semejantes. Las técnicas usadas para probar la estructura electrónica del Si_3N_4 incluyen fotoemisión de rayos X y emisión de rayos X

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

suaves para la banda de valencia y espectroscopia isocromática Bremsstrahlung para la banda de conducción.

Tabla 1.11 Tabla de valores teóricos y experimentales para algunas propiedades del α - Si_3N_4 . Parámetros de red a , y c , distancia promedio Si-N, ángulos promedio $\angle\text{N-Si-N}$ y $\angle\text{Si-N-Si}$, volumen V , densidad ρ , brecha energética indirecta E_g , brecha energética directa E_d , borde de la banda de valencia BBV, borde de la banda de conducción BBC, razones de las masas efectivas de huecos y electrones m_h^*/m_0 , m_e^*/m_0 , transferencia de carga del silicio (TC-Si₁ y TC-Si₂) y transferencia de carga del nitrógeno (TC-N₁, TC-N₂, TC-N₃ y TC-N₄), índice de refracción n , brecha energética óptica E_{op} , módulo de volumen B , constantes elásticas C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} y C_{44} .

Space Group	Xu and Ching	Intervalo de valores teóricos		Intervalo de valores experimentales	
	P3 ₁ c	P3 ₁ c		P3 ₁ c	
a (Å)	7.766	7.648-7.833	[206, 207]	7.608-7.818	[219, 225, 230, 238, 241-245]
c (Å)	5.615	5.28-5.694	[206, 207]	5.018-5.622	[219, 225, 230, 238, 241-245]
Num. Atoms	28	28		—	
Si-N (Å)	1.738	1.70-1.78	[205, 212]	1.715-1.759	[226, 241]
$\angle\text{N-Si-N}$ (°)	—	109.11	[205]	104.85-114.19	[241]
$\angle\text{Si-N-Si}$ (°)	118.8	—		1113.48-127.36	[241]
\sqrt{VZ} (Å ³)	—	73.39	[207]	72.319-73.25	[207, 218, 225, 238]
ρ (g/cm ³)	—	2.142-3.759	[2, 208, 210]	3.142-3.184	[218, 219, 227,241]

E_d (eV)	4.63	6.9	[205]	4.0-5.5	[210, 212, 230-233]
E_i (eV)	4.67	4.7	[212]	—	
BBV	M	$\Gamma \rightarrow A$	[2, 205]	—	
BBC	Γ	Γ	[2, 205]	—	
$m_h^*/m_0 \perp$	0.93(Γ)	—	—	—	
$m_h^*/m_0 \parallel$	0.81(Γ)	—	—	—	
$m_e^*/m_0 \perp$	Grande	—	—	—	
$m_e^*/m_0 \parallel$	-0.89 ($\Gamma \rightarrow A$), -0.55 ($M \rightarrow L$)	—	—	—	
TC-Si ₁	—	+1.239, +1.245 respectivamente	[212]	—	
TC-Si ₂	—	—	—	—	
TC-N ₁ , TC-N ₂ , TC-N ₃ , TC-N ₄	—	-0.928, -0.944, -0.912, -0.908 respectivamente	[212]	—	

n	2.08	—	—
E_{op} (eV)	5.0-5.2	—	—

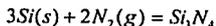
B (GPa)	—	246-270	[206-208, 215]	228-282	[238, 239]
C_{11} (GPa)	—	~426-437	[206]	—	—
C_{12} (GPa)	—	~157-175	[206]	—	—
C_{13} (GPa)	—	~152-176	[206]	—	—
C_{33} (GPa)	—	~473-509	[206]	—	—
C_{44} (GPa)	—	~127-132	[206]	—	—

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

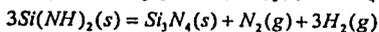
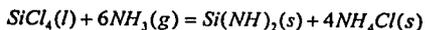
1.3.2 Métodos utilizados para sintetizar las fases α y β del Si_3N_4

El α - Si_3N_4 y β - Si_3N_4 se han sintetizado a través de varios procedimientos los más comunes de los cuales son:

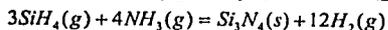
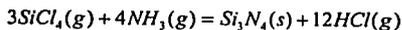
1. Nitruración directa de silicio:



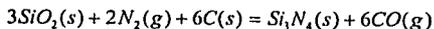
2. Procesos de diimida de silicio:



3. Procesos de reacción en fase de vapor:



4. Reducción carbotérmica:



Cada uno de los procesos arriba mencionados tienen sus ventajas y desventajas: en el proceso (1) se utilizan materiales de fácil adquisición, sin embargo, la reacción es exotérmica y difícil de controlar, además de que el polvo producido por este método está lleno de grumos y tiene que ser exhaustivamente molido antes de que pueda ser usado en aplicaciones tecnológicas; a través de los procesos (2) y (3) se produce polvo de nitruro de silicio de muy alta calidad [229, 246, 247], pero estos métodos son prohibitivamente caros; por último, el proceso (4) es el más barato, pero el nitruro de silicio producido tiene impurezas, alto contenido de oxígeno, baja productividad y generalmente esta aglomerado en alto grado [204].

En general se observa que la forma α predomina en nitruros preparados abajo de 1550°C pero la conversión $\alpha \rightarrow \beta$ se observa después de un prolongado calentamiento de la fase α a temperaturas más altas que 1450°C, de hecho, experimentalmente se ha observado la transformación $\alpha \rightarrow \beta$ en un intervalo de temperaturas de 1750°C a 1900°C y 224.08 atms. en la presencia de Mg_3N_2

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

y MgO. Por otro lado, se observa que a 2000°C esta transformación se da a mayor velocidad en ausencia de minerales, lo cual indica que la forma β es estable a altas presiones y altas temperaturas [248]. En este caso se espera que la transformación $\alpha \rightarrow \beta$ tenga lugar entre 3-6 Gpa [221]. No se ha observado la transformación $\beta \rightarrow \alpha$ y no se tienen evidencias de que la fase α sea termodinámicamente estable abajo de 1450°C [221]. En otros aspectos, se ha encontrado que el Si_3N_4 absorbe en el ultravioleta, así que sus propiedades ópticas no son bien conocidas [249], sin embargo, si se ha medido el índice de refracción en la región visible, el cual resulta ser de 2.03 ± 0.03 de una longitud de onda de $0.54 \mu m$ [250].

1.3.3 Polémica en torno al Si_3N_4

En un principio las investigaciones experimentales se concentraron en descubrir la estructura cristalina [218, 219, 225, 251] y la relación entre las fases metaestables conocidas hasta ese momento [248]. Desafortunadamente, antes de llegar a conclusiones firmes, estas investigaciones fueron pospuestas debido a la necesidad de conocer los requerimientos ingenieriles para utilizar estos materiales en aplicaciones a alta temperatura. Así pues, las investigaciones se han enfocado en aspectos de microestructura, diseño composicional, optimización de procesos, control de crecimiento de grano. A pesar de esto, se podría decir que las fases α y β - Si_3N_4 están básicamente bien caracterizadas, aunque existen algunos puntos de discusión que están en el aire. Por ejemplo, en la referencia [213] se reporta un estudio interesante en el cual el autor toma el ángulo de enlace como un parámetro que puede tomar valores entre 90° y 120° . De acuerdo con sus resultados, un ángulo de enlace de 90° es energéticamente más favorable que un ángulo de 120° , así que no es muy claro porqué el ángulo Si-N-Si tiende a 120° y no a 90° . Él sugiere que la energía es relativamente insensible a los cambios en el ángulo de enlace entre 90° y 105° y que es razonable un análisis de la distribución de enlaces.

Además del ejemplo anterior, en la última década algunos grupos de investigación han retomado dos puntos de discusión acerca del Si_3N_4 : la naturaleza estructural del α - Si_3N_4 (si es un nitruro de silicio puro o si es un oxinitruro) y el grupo espacial del β - Si_3N_4 (si su grupo espacial es el $P6_3/m$ o el $P6_3$) [252, 253]. Sin embargo, en este trabajo no profundizamos en estos puntos de controversia, más bien tratamos de introducir un nuevo punto de discusión: ¿existen otras fases metaestables del Si_3N_4 análogas a las del C_3N_4 ?, ¿qué propiedades presentarán?) y aceptamos el

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

resultado de la referencia [252] respecto al α - Si_3N_4 , en la cual se concluye que el α - Si_3N_4 es una fase estequiométrica pura, con grupo espacial $P3_1c$. Con respecto al β - Si_3N_4 aceptamos los resultados de una referencia más reciente [253] en la cual se concluye que el grupo espacial del β - Si_3N_4 es el $P6_3/m$. Cabe señalar que este grupo espacial para el β - Si_3N_4 es el más aceptado.

1.4 Antecedentes del Ge_3N_4

El nitruro de germanio (Ge_3N_4) es un material del cual se tiene conocimiento desde 1930 aproximadamente, año en que se reportó la existencia de este compuesto por primera vez [254, 255]. Esta fase más tarde fue identificada por los autores de la referencia [256] como isomorfa a la fenacita, y por los autores de la referencia [251] como una fase rómbica del Ge_3N_4 . Sin embargo, los autores de la referencia [219] llegaron a la conclusión de que las fases reportadas en las referencias antes mencionadas eran las fases α - Ge_3N_4 y β - Ge_3N_4 . Finalmente, hacia 1999 se reportó la existencia de una tercera fase: la fase cúbica del Ge_3N_4 ($c\text{-Ge}_3\text{N}_4(\text{Fd-}3m)$) [257]. De acuerdo con los autores de la referencia [257], esta fase es isoestructural a la fase $c\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{Fd-}3m)$ y, al igual que esta última estructura, la fase $c\text{-Ge}_3\text{N}_4(\text{Fd-}3m)$ presenta estructura espinela. No hay ningún otro reporte cerca del $c\text{-Ge}_3\text{N}_4(\text{Fd-}3m)$.

1.4.1 Propiedades de las fases α y β del Ge_3N_4

Parece ser que los investigadores experimentales están más interesados en el Ge_3N_4 que los teóricos, ya que se encontraron varios estudios experimentales acerca de este compuesto, pero sólo un estudio teórico sobre la fase $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$ [133] y ninguno sobre el $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$. El trabajo que aquí se presenta es el primer reporte teórico acerca de esta última fase.

En la referencia [133], la cual ya se había analizado antes con relación a los resultados reportados sobre el $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ y el $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, se reporta, única y exclusivamente, un estudio sobre las propiedades electrónicas de estos compuestos, incluyendo el $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$. Como se puede ver en la Tabla 1.12, el $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$ presenta brecha energética indirecta, cuya amplitud es de 4.03 eV. En cuanto a la distribución de carga, existe una transferencia de carga de 0.56e de los orbitales 4s y 4p del

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

germanio a los orbitales 2p del nitrógeno. Comparando con el β - Si_3N_4 , los orbitales 4d del germanio en el β - Ge_3N_4 juegan un papel análogo al papel que juegan los orbitales 3d del silicio en el β - Si_3N_4 . En los orbitales vacíos 3d del silicio y los orbitales 4d del germanio existen 0.77 y 0.56 cargas respectivamente, lo cual muestra, que estos orbitales vacíos contribuyen a la formación de enlaces Si-N y Ge-N, sin embargo, dado que la distribución de carga es mayor en los orbitales 3d del silicio que en los orbitales 4d del germanio, los orbitales vacíos 3d del silicio juegan un papel más importante en la banda de valencia y conducción del β - Si_3N_4 que los orbitales 4d del germanio en el β - Ge_3N_4 .

Tabla 1.12 Tabla de valores teóricos y experimentales para algunas propiedades del β y α - Ge_3N_4 . Parámetros de red a y c , distancia promedio Ge-N, volumen V , densidad ρ , brecha energética indirecta E_g , borde de la banda de valencia BBV, borde de la banda de conducción BBC, índice de refracción n , brecha energética óptica E_{opt} .

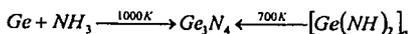
Space Group	Ref. [133]	Intervalo de valores experimentales de la fase β - Ge_3N_4	Intervalo de valores experimentales de la fase α - Ge_3N_4
$a(\text{Å})$	—	8.03-8.038 [219, 224, 258, 259]	8.202 [2191]
$c(\text{Å})$	—	3.074-3.07827 [219, 224, 258, 259]	5.941 [219]
Num. Atoms	14	14	28
Ge-N (Å)	—	1.835 [260]	—
$V/Z(\text{Å}^3)$	—	85.995-99.3 [219, 259]	99.9 [219]
$\rho(\text{gr/cm}^3)$	—	5.28-5.287 [219, 259]	5.25 [219]

$E_g(\text{eV})$	4.03	4.5 [258]	—
BBV	$\Gamma \rightarrow A$	—	—
BBC	Γ	—	—

n	—	2.05-2.1 [258, 261-263]	1.74-2.16 [259, 261, 263, 266]
$E_{opt}(\text{eV})$	—	4.4-4.5 [258, 264, 265]	—

1.4.2 Métodos utilizados para sintetizar las fases α y β del Ge_3N_4

De acuerdo con los autores de las referencias [258, 266, 267], una forma de sintetizar el Ge_3N_4 es a través de la siguiente reacción:



en cuyo caso se obtiene Ge_3N_4 cristalino. Otras formas de obtener Ge_3N_4 es a través de depósito de vapor químico (CVD) del GeCl_4 y NH_3 a 650-850 K [258, 261, 262, 268], de GeH_4 y NH_3 a 900 K

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

[266, 269] y GeH_4 e hidrazin a 600 K [258, 270]. Por otra parte, en la referencia [254] los autores sugieren la siguiente reacción a 700-750°C para obtener Ge_3N_4 :



pero no especifica qué fase se obtiene a través de esta reacción. Se debe mencionar que en la mayoría de los casos los autores reportan muestras de una mezcla de fases α y β - Ge_3N_4 , aunque en los reportes del espectro de infrarrojos sólo se mencionan los picos de absorción de la fase α - Ge_3N_4 . De acuerdo con los autores de las referencias [259, 261, 266, 267] el espectro de absorción de infrarrojo de la fase α - Ge_3N_4 muestra picos a 770 y 730 cm^{-1} . En la referencia [248] se reporta un estudio en el cual se intenta establecer la relación termodinámica entre las fases α y β - Ge_3N_4 , sin embargo, los autores afirman que no observaron ningún cambio en la razón α/β al aplicar presiones arriba de 9 GPa y 800 °C. Tampoco observaron cambios al aplicar un esfuerzo de corte.

Además de los estudios antes mencionados, se han realizado estudios sobre las propiedades eléctricas del Ge_3N_4 [268] y se encontró que en el Ge_3N_4 existen trampas de electrones profundas y superficiales, que el valor de la constante dieléctrica es de aproximadamente 8.0 y que el Ge_3N_4 se puede usar como una cubierta protectora contra la difusión del Sb y As a 600°C en NH_3 . En la tabla 2.9 se muestran los valores experimentales y teóricos reportados en la literatura para algunas propiedades estructurales, eléctricas y ópticas de las fases β y α - Ge_3N_4 respectivamente. Nótese que no existe reporte del módulo de volumen ni de las constantes elásticas de ninguna de las dos fases y que la fase alfa es ligeramente más densa que la fase beta.

1.4.3 Polémica en torno al Ge_3N_4

La problemática en torno al Ge_3N_4 se enfoca en el hecho de que, debido al alto costo que implica la fabricación del Ge_3N_4 con respecto al costo de fabricación del Si_3N_4 dada la abundancia del silicio y el relativo poco porcentaje de germanio en la naturaleza, la comunidad científica no se ha interesado fuertemente en este compuesto, aunque ya se ha demostrado experimentalmente que este material es, al igual que el Si_3N_4 , un candidato potencial en aplicaciones en fotodiodos, amplificadores, fibras ópticas, cubiertas protectoras [258].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.5 Dureza

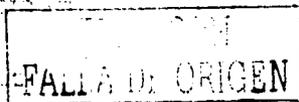
La problemática en torno al C_3N_4 ha obligado a una nueva revisión del concepto de dureza [7, 12], de tal forma que aparte de la discusión relacionada con la estabilidad de los compuestos C_3N_4 , se ha desatado otra discusión en torno a cual de las siete estructuras posee el **B** más alto y si realmente **B** es un buen indicador de la dureza de un material, ya que los autores de las referencias [7, 131] afirman que el mejor indicador de la dureza de un material es el módulo de corte (**G**). De cualquier forma, a la fecha no existe un acuerdo en cual de estas dos magnitudes es el mejor indicador de la dureza de un material, aunque dada la probable relación que existe entre **G** y la activación de las dislocaciones, es probable que efectivamente éste sea el mejor de los dos.

A continuación se hace una breve revisión del concepto de dureza y se establecen los parámetros que mejor nos pueden indicar la dureza de un material dado el estado en el cual se encuentran las teorías al respecto.

Desafortunadamente no sólo resulta difícil definir el concepto de dureza, sino también de medir, ya que hasta la forma del indentador influye en el valor medido para esta propiedad. Si sólo se toma en cuenta la estructura interna del material, es bien sabido que la dureza de un material depende de las fronteras de grano que contenga dicho material, las impurezas, las dislocaciones, el tipo de enlace, la temperatura, de si es material en bulto, una película delgada o una nanoestructura [271-274]. Así pues, son tantos los parámetros que deben ser tomados en cuenta, que los pocos intentos que se han realizado para establecer una teoría general acerca de dureza [1, 275-279], de tal forma que se puedan relacionar los resultados experimentales con los teóricos, han fracasado, y las disertaciones al respecto han permanecido esencialmente a nivel semiempírico.

1.5.1 Concepto de dureza

En un sentido muy general, la dureza es la resistencia que presenta un material a ser deformado, quebrado, indentado, lijado o cualquier otra acción que afecte permanentemente su superficie [280]. Cuantitativamente, la dureza puede ser definida como la energía requerida, por unidad de volumen, para causar una unidad de deformación permanente del material, tal que dicha deformación es el resultado de la aplicación de un esfuerzo externo. El esfuerzo externo puede ser



de compresión, de corte, de tensión o una combinación de estos tres. La dureza medida cuando se aplica un esfuerzo de compresión o tensión se denomina módulo de volumen (coeficiente de incompresibilidad). La dureza medida al aplicar un esfuerzo de corte se denomina módulo de rigidez o de corte [8].

Como definición el problema parece haberse salvaguardado, pero ahora se tienen dos parámetros para determinar la dureza de un material: el módulo de volumen y el módulo de corte y ninguno de los dos parece tener una definición práctica y tampoco parece haber alguna relación sencilla entre ellos. Es bien sabido que un material se comporta de manera diferente al aplicársele un esfuerzo de corte, que cuando se le aplica un esfuerzo de compresión o de tensión y que el esfuerzo de corte determina la activación y la interacción entre las dislocaciones debido a su movilidad [7], lo cual no sucede con el esfuerzo de tensión o compresión.

Lo importante aquí es que para deslizar o activar una dislocación (y romper así un enlace), se requiere un esfuerzo mucho menor que el que se requeriría para romper un enlace dentro de un cristal perfecto, lo cual significa que el material finalmente no es tan duro como se supondría en un principio [272]. Esto es muy importante recordarlo para tener presente las implicaciones que esto representa, ya que generalmente los cálculos teóricos se realizan suponiendo que se tiene un cristal perfecto, lo cual es imposible experimentalmente.

1.5.2 Cálculo y medición del módulo de volumen

Teóricamente, una forma de calcular el módulo de volumen B es a través de la ecuación (1.1) propuesta por Cohen, empero, se debe recordar que esta relación fue establecida sólo para materiales semiconductores y es semiempírica.

Además de la ecuación (1.1) propuesta por Cohen para B , existen otras ecuaciones que relacionan esta magnitud con algunos otros parámetros estructurales como son: la densidad de carga, el volumen, la presión y las constantes elásticas. En este trabajo en especial se empleó la relación propuesta por Murnaghan [281].

De termodinámica se tiene que

$$-v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right) = v \left(\frac{\partial^2 U}{\partial v^2} \right) - p \left[\frac{\partial}{\partial p} v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right) \right], \quad (1.3)$$



donde U es la energía interna del sistema, v es el volumen y p es la presión. La ecuación (1.3) indica que $-v \frac{\partial p}{\partial v}$ es una función lineal de p y entonces se puede escribir

$$-v \frac{\partial p}{\partial v} = B(1 + kp), \quad (1.4)$$

con

$$B = - \left(v \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{p=0} = v \left(\frac{\partial^2 U}{\partial v^2} \right)_{p=0} \quad (1.5)$$

y

$$Bk = - \frac{\partial}{\partial p} \left(v \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{p=0}.$$

Nótese que B es el módulo de volumen (coeficiente de incompresibilidad). Integrando la ecuación (1.4) se encuentra $\frac{v_0}{v} = (1 + kp)^{-1/Bk}$. Escribiendo $\Delta v = v_0 - v$,

$$\frac{\Delta v}{v_0} = 1 - (1 + kp)^{-1/Bk}, \quad \text{donde } Bk=2. \quad (1.6)$$

De acuerdo con Murnaghan, la ecuación (1.6) da resultados muy cercanos a los resultados experimentales en un rango de presiones de 0 a 100,000 atmósferas. Ahora bien, dada la presión, el volumen inicial y el cambio del volumen, es posible obtener de la ecuación (1.6) la constante k , y por lo tanto, el módulo de volumen de $Bk=2$.

Experimentalmente es muy común que el volumen de una muestra sujeta a presión hidrostática se calcule utilizando los parámetros de red determinados a través de patrones de difracción de rayos X. Una vez calculado el volumen de esta manera y medida la presión aplicada, la compresibilidad a presión cero y temperatura ambiente se obtiene de la razón entre el cambio de volumen con respecto al cambio de presión (ec. 1.5). El módulo de volumen es el inverso de la compresibilidad [277].

1.5.3 Cálculo y medición del módulo de corte

El cálculo del módulo de corte o de rigidez elástica es mucho más complicado que el módulo de volumen, por lo cual en esta sección sólo se escriben los detalles y las ecuaciones útiles para el desarrollo de este trabajo. La deducción matemática de estas ecuaciones se realiza en el apéndice B.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Resumiendo: el cálculo del módulo de corte, dada su definición, implica analizar la relación que existe entre los esfuerzos cortantes aplicados sobre el material y las deformaciones sufridas debido a dicho esfuerzo. De acuerdo con el desarrollo del apéndice B existen seis componentes independientes de la deformación y seis componentes independientes del esfuerzo. Aplicando la ley de Hooke, se encuentra que entre ellos hay una relación lineal, de manera que existen 36 constantes de proporcionalidad, las cuales reciben el nombre de *constantes de deformación elástica* S_{ij} si las componentes de la deformación se escriben en función de las componentes del esfuerzo. En caso contrario estas constantes reciben el nombre de constantes de rigidez elástica $C_{\alpha\beta}$. Afortunadamente estas 36 constantes pueden ser reducidas si se toma en cuenta la simetría del cristal.

1.5.3.1 Constantes de rigidez elástica de cristales cúbicos y hexagonales

Tomando en cuenta la simetría de un cristal cúbico se encuentra que sólo existen tres constantes de rigidez elástica independientes: C_{11} , C_{12} y C_{44} , las cuales especifican completamente el módulo de volumen B y los dos módulos de corte G_1 y G_2 de estos cristales [276, 277, 282]:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (1.7)$$

$$G_{1c} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (1.8)$$

$$G_{2c} = C_{44} \quad (1.9)$$

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0 \quad (1.10)$$

Dadas las constantes elásticas de un material, también se puede analizar su estabilidad mecánica. En particular, para que un material con simetría cúbica sea mecánicamente estable requiere que se cumpla la condición (1.10) y el criterio de Born, el cual estipula que la matriz de constantes elásticas debe ser definitiva mayor que cero (ver referencias [15, 283])

Para cristales con simetría hexagonal existen cinco constantes de rigidez elástica independientes: $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$ [277, 283-286].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$\begin{aligned}
 C_{11} - C_{12} > 0, & \quad C_{11} + C_{12} + C_{33} > 0, & \quad C_{44} > 0 & \quad C_{66} > 0 \\
 C_{11} > 0, & \quad (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0 & \quad C_{33} > 0 & \quad C_{11} + C_{12} > 0
 \end{aligned} \quad (1.11)$$

$$B = \frac{C_{33}(C_{12} + C_{11}) - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (1.12)$$

Por supuesto, para la estabilidad mecánica de materiales con simetría hexagonal también se requiere que se cumpla el criterio de Born, además de que se debe cumplir la condición (1.11); asimismo, es obvio que para cristales hexagonales la relación entre el módulo de volumen B y a las constantes elásticas es mucho más complicada que para cristales cúbicos (ver ecuación 1.12).

1.5.4 Conceptos de macrodureza, microdureza y nanodureza

En realidad, para el desarrollo de este trabajo no es necesario definir los conceptos de macro, micro y nanodureza, no obstante, se hace mención de estos conceptos para que se tenga una visión más completa de la problemática que existe en torno al cálculo y medición de la dureza de un material.

Del desarrollo presentado en las secciones anteriores, es claro que medir el módulo de volumen y el módulo de rigidez resulta bastante complicado, por tal razón, en la mayoría de los casos se usan otras alternativas más prácticas experimentalmente para determinar la dureza de un material y es aquí donde surgen los conceptos de las distintas escalas de dureza: la macro, micro y nanodureza.

De forma muy general, la macro, la micro y la nanodureza es la dureza medida al aplicar un indentador hecho de un material determinado, el cual generalmente es diamante [8, 10], aunque también se tienen indentadores de acero y de carburo de tungsteno.

El valor de la macro, micro y nanodureza no sólo dependen de las propiedades elásticas y plásticas del material que se va a investigar, sino también de los métodos aplicados (Vickers, Mohs, Knoop.) y los parámetros de la medición (forma del indentador, carga mínima y máxima, profundidad de la marca y diámetro de la impresión), incluso, en caso de nanoindentación los resultados obtenidos también dependen de las propiedades del sustrato, la interfase y la primera capa de la película que se va a analizar. Como consecuencia, existen diferentes escalas de dureza para las

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

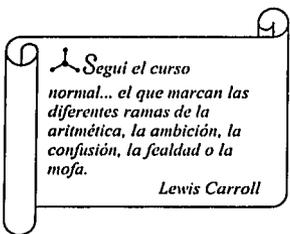
diferentes técnicas, las cuales no pueden ser comparadas entre sí y difícilmente pueden ser relacionadas con el módulo de volumen o el módulo de corte [131].

Lo dicho anteriormente da una ligera idea de las limitaciones y dificultades que se tienen al medir la dureza de un material y no se profundizará más en el tema, sin embargo, si se desea conocer más a fondo esta temática, en las referencias [131, 271] se hace una amplia revisión de los diferentes métodos y parámetros que influyen en la macro, micro y nanoindentación.

En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos en este trabajo para los compuestos binarios C_3N_4 , Si_3N_4 y Ge_3N_4 .

Le he encontrado un buen argumento; pero no estoy obligado a encontrarle una comprensión.
Samuel Johnson

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Segui el curso normal... el que marcan las diferentes ramas de la aritmética, la ambición, la confusión, la fealdad o la mofa.

Lewis Carroll

Capítulo 2

Resultados y análisis para los compuestos binarios M_3N_4 , $M=C, Si$ y Ge

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos para seis fases de C_3N_4 , seis de Si_3N_4 y seis de Ge_3N_4 . Recuérdese que el objetivo de este trabajo es proporcionar un mayor conocimiento teórico de estas fases, además de algunas estructuras ternarias de carbono, silicio y nitrógeno. En este capítulo únicamente se presentan los resultados obtenidos para los compuestos binarios; los resultados obtenidos para los compuestos ternarios se presentan en el siguiente capítulo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.1 Método computacional — *CASTEP*¹

Para analizar teóricamente un sistema atómico cualquiera es necesario resolver la ecuación de Schrödinger para este sistema de partículas, lo cual no es nada sencillo, de hecho, es prácticamente imposible, razón por la cual se debe recurrir a una serie de aproximaciones que conduzcan a un cálculo más sencillo. Desafortunadamente, siendo un problema tan complicado, su simplificación es tan compleja como el problema mismo. Existen, de manera global, dos métodos para resolver el problema de muchos cuerpos. Estos métodos diferencian entre sí por las leyes que aplican para resolver el problema en cuestión, ya sea leyes de la física clásica o leyes de la física cuántica. Dentro de estos dos métodos globales existen, a su vez, diferentes métodos de aproximación. En el caso del método que utiliza las leyes de la mecánica cuántica, los métodos de aproximación se caracterizan por las diferentes aproximaciones matemáticas que hacen a la ecuación de Schrödinger. De cualquier modo, estos métodos efectivamente disminuyen el grado de dificultad matemático, pero esto no significa que la ecuación que se debe resolver una vez que se aplican las aproximaciones pertinentes, sea una ecuación sencilla de resolver, de hecho, es bastante complicada y para resolverla se debe recurrir a herramientas computacionales.

Existen varios códigos computacionales que son de gran ayuda en la resolución de la ecuación de Schrödinger. En este trabajo en especial se manejó el código *CASTEP* (CAMbridge Sequential Total Energy Package), el cual viene incluido en el conjunto de códigos *Cerius^{2™}* que es una poderosa herramienta de computo diseñada para facilitar el uso de estos códigos computacionales.

CASTEP utiliza la aproximación de pseudopotenciales para realizar cálculos *ab initio* de la energía total de geometrías periódicas. Es capaz de simular relajación electrónica de metales, aislantes y semiconductores en su estado base. Dicha relajación electrónica se calcula por minimización de la energía total. También es capaz de calcular las fuerzas que actúan sobre los átomos y los esfuerzos en la ceA unitaria. Las fuerzas atómicas se usan para encontrar la estructura de equilibrio. Para la ejecución de *CASTEP* sólo es necesario conocer la geometría molecular y el número atómico de los átomos que constituyen esta geometría.

La base teórica de *CASTEP* es la *TFD* (la *TFD* se desarrolla en el apéndice A) y contempla tanto la *ALD* como la aproximación de gradiente corregido (*GGA*) para el término de intercambio y correlación. Cabe señalar que en general la aproximación *GGA* es mejor que la

¹ El desarrollo que se realiza en esta sección está ampliamente explicado en las referencias [287 y 288].

ALD, sin embargo, al utilizar la aproximación *GGA* aumenta considerablemente el tiempo de cómputo y es justamente esta la razón por la cual en este trabajo se utilizó la *ALD*. Además, es importante señalar que la *TFD* con la *ALD* para el término de intercambio y correlación es una teoría ampliamente probada en sistemas de carbono-nitrógeno y silicio-nitrógeno [2, 14], que permite realizar una mayor cantidad de cálculos en un menor tiempo, lo cual resulta importante por la naturaleza del proyecto aquí desarrollado. También es importante mencionar que de acuerdo con la referencia [289], la *ALD* subestima los parámetros de red en aproximadamente un 2% y sobre estima el módulo de volumen en aproximadamente un 8%. El error en la brecha energética es incierto.

La interacción electrón-ión se describe usando pseudopotenciales, tanto locales como no locales. El uso de pseudopotenciales locales es más favorable que los no locales para aumentar la velocidad de cómputo, sin embargo, no es posible producir este tipo de pseudopotenciales para todos los átomos, razón por la cual se debe usar pseudopotenciales no locales, cuyo uso disminuye la velocidad de cómputo, pero ésta se recupera al momento de expandir la función de onda electrónica, ya que esta aproximación generalmente requieren un conjunto base menor que la aproximación de pseudopotenciales locales para expandir dicha función de onda.

Para las fases del C_3N_4 y el Si_3N_4 en el cálculo de la energía total (E_{tot}) se emplearon los pseudopotenciales de Lee et al. [290], los cuales se optimizaron a través del esquema de optimización de pseudopotenciales no locales de Kleinman-Bylander [291] generados por el esquema de Kerker [292]. En el caso del Ge_3N_4 , para reducir el tiempo de cómputo empleado en los cálculos se utilizaron pseudopotenciales suaves [293] y se optimizaron por el esquema antes mencionado

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

$$2 \sum_i \int \psi_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 \psi_i d\mathbf{r} + \int V_{ion}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_{ion}[\mathbf{R}_i] = \epsilon_i[\psi_i] \quad (2.1)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

donde ϵ_{ion} es la energía de Coulomb asociada con la interacción entre los núcleos o iones en la posición \mathbf{R}_1 , V_{ion} es potencial electrostático total electrón-ión, $\rho(\mathbf{r})$ está definida como

$$\rho(r) = 2 \sum_{i=1}^n |\psi_i(r)|^2 \quad (2.2)$$

y ϵ_{xc} es el funcional de intercambio y correlación. En el mínimo, el funcional de energía total es igual a la energía del sistema de electrones en el estado base con los iones en las posiciones \mathbf{R}_1 .

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

La mejor estrategia para seleccionar la energía de corte adecuada es realizar una serie de pruebas de convergencia, para lo cual se ejecuta varias veces *CASTEP* con diferentes energías de corte. En cada ejecución *CASTEP* calcula cuanto cambia la energía total del sistema molecular con respecto al $\ln(E_{\text{cut}})$, es decir, un análisis de los resultados de la ejecución proporciona información del error de convergencia en función de la energía de corte, de tal manera que cada usuario puede elegir el grado de precisión que desea en sus cálculos. Todos los cálculos realizados para cada una de las estructuras del C_3N_4 y el Si_3N_4 se hicieron utilizando una energía

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

de corte (E_{cut}) óptima de 850.0 eV². En los cálculos realizados para cada una de las estructuras del Ge_3N_4 se empleó una E_{cut} de 400.0 eV.

La minimización de la energía total se puede calcular usando la técnica *banda por banda*, donde cada función de onda se optimiza independientemente, o utilizando el método de *todas las bandas*, donde la optimización de todas las funciones de onda se hace simultáneamente. El método de todas las bandas es más rápido en el cálculo, pero utiliza dos veces más memoria que el método banda por banda. El método de todas las bandas es más conveniente cuando se estudian sistemas grandes, tales como una super red. El método banda por banda se utiliza generalmente cuando se estudian celdas pequeñas con alta simetría. En los cálculos realizados en este trabajo se utilizó el método banda por banda.

Tabla 2.1 Parámetros utilizados en la ejecución de *CASTEP*, parámetros de malla de Monkhorst-Pack (M-P), número de puntos k, energía de corte E_{cut} , malla de integración FTG y cambio en la energía total con respecto al logaritmo natural de la energía de corte $dE_{tot}/d(\ln E_{cut})$.

	Parámetros	Puntos	Malla de Integración FTG	E_{cut} (eV)	$dE_{tot}/d(\ln E_{cut})$
β - C_3N_4	[444]	32	45x45x18	850.0	-0.169
α - C_3N_4	[444]	32	48x48x36	850.0	-0.329
c- C_3N_4	[444]	32	36x36x36	850.0	-0.168
p- C_3N_4	[444]	32	24x24x24	850.0	-0.079
g- C_3N_4 (R3m)	[444]	32	30x30x30	850.0	-0.087
g- C_3N_4 (P-6m2)	[444]	32	36x36x45	850.0	-0.173

β - Si_3N_4	[444]	32	54x54x20	850.0	-0.169
α - Si_3N_4	[444]	32	54x54x40	850.0	-0.338
c- Si_3N_4	[444]	32	40x40x40	850.0	-0.169
p- Si_3N_4	[444]	32	30x30x30	850.0	-0.083
g- Si_3N_4 (P-6m2)	[444]	32	45x45x40	850.0	-0.165

β - Ge_3N_4	[444]	32	45x45x18	400.0	-0.460
α - Ge_3N_4	[444]	32	48x48x36	400.0	-0.928
c- Ge_3N_4	[444]	32	36x36x36	400.0	-0.447
p- Ge_3N_4	[444]	32	24x24x24	400.0	-0.217
g- Ge_3N_4 (P-6m2)	[444]	32	36x36x30	400.0	-0.453

CASTEP usa la simetría de las celdas dentro del esquema de mállas Monkhorst-Pack [294, 295] para reducir el conjunto de puntos k en la zona de Brillouin utilizados para la simetrización

² Para determinar la energía de corte adecuada para cada una de las estructuras se hicieron una serie de cálculos de optimización de geometría hasta satisfacer el criterio $|dE_{tot}/d(\ln E_{cut})| < 1$. El error máximo en el cálculo de la energía total de cada estructura es de 5×10^{-7} eV/átomo.

de las funciones de onda y el cálculo correspondiente del Hamiltoniano. La reducción del conjunto de puntos k utilizados en los cálculos de minimización de la energía total recae en una reducción del costo computacional.

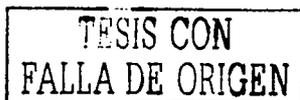
Un punto muy importante que se debe mencionar, sobre todo por la naturaleza del trabajo aquí realizado, es que *CASTEP* subestima la brecha energética en aislantes, o mejor dicho, *ALD* subestima la brecha energética en aislantes, también cabe mencionar que *CASTEP* carece de un término espín-orbita,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

Los parámetros utilizados para ejecutar *CASTEP* en cada caso muestran en la Tabla 2.1. En esta tabla también se da información de la malla de integración (FTG) que se utiliza para cada estructura³.

Por último, cabe señalar que algunos de los resultados que se presentan a continuación, ya han sido publicados [296, 297].

2.2 Resultados y análisis para C_3N_4

Como primer paso se construyeron las celdas unidad de cada una de las estructuras y se realizaron cálculos de optimización de geometría. En todos los cálculos se mantuvo constante la simetría y se optimizó el tamaño de la celda y la posición de los átomos, excepto aquellos cuya posición se encuentra restringida por la simetría. Los resultados de la optimización de geometría de cada una de las estructuras del C_3N_4 se muestran en la Tabla 2.2 (parámetros de red de cada celda unidad, longitudes de enlace, ángulos de enlace, densidad, energía total etc.). En la Tabla 2.2 también se muestran los resultados de los cálculos de la estructura de bandas electrónicas, el módulo de volumen para cada una de las estructuras (para el cálculo del módulo de volumen de cada una de las estructuras se utilizó la ecuación de Murnaghan [281]) y las constantes elásticas independientes de la fase β - C_3N_4 . En general, los resultados obtenidos son comparables con los reportados en la literatura.



³ La malla de integración es el conjunto de puntos en el espacio real sobre los cuales se realiza la integración numérica, y está determinado por el tamaño de la celda y la energía de corte.

Tabla 2.2 Resultados obtenidos para el compuesto C_3N_4 ; grupo espacial GE, tipo de red TR, parámetros de red a y c , número de fórmulas por ceALD unidad Z, longitudes de enlace d_{C-N} , ángulos de enlace $\angle C-N-C$ y $\angle N-C-N$, ángulos de torsión promedio $\angle C-N-C-C$, tipo de anillos contenidos en la estructura TA, número de átomos por ceALD unidad NA, densidad ρ , volumen por fórmula unidad V/Z, energía total E_{tot} , Energía de cohesión E_c , brecha energética indirecta E_i , brecha energética en Γ E_{Γ} , tipo de brecha TB, borde de la banda de conducción BBC, borde de la banda de valencia BBV, amplitud de la banda de valencia ΔBV , módulo de volumen B y constantes elásticas elásticas C_{11} , C_{12} , C_{33} , C_{44} del β - C_3N_4 .

	β - C_3N_4	α - C_3N_4	c - $C_3N_4^*$	p - C_3N_4	g - C_3N_4 (R3m)	g - C_3N_4 (P-6m2)
GE	P6/m	P3c	I-43d	P-43m	R3m	P-6m2
TR	Hexagonal	Trigonal	Fcc	Cúbica	Rombohedral	Hexagonal
a (Å)	6.396	6.452	4.677	3.421	4.104	4.737
c (Å)	2.397	4.699	4.677	3.421	4.104	6.142
α (°)	90	90	109.47	90	70.49	90
γ (°)	120	120	109.47	90	70.49	120
Z	2	4	2	1	1	2
NA	14	28	14	7	7	14
d_{C-N} (Å)	1.455, 1.447 1.444	1.429, 1.445, 1.446, 1.449, 1.451, 1.461, 1.471.	1.460	1.473	1.315 1.444	1.313, 1.316, 1.441, 1.447
$\angle C-N-C$ (°)	120.0, 123.8 112.2	114.4, 114.8, 115.6, 116.1 119.3, 120, 123.2, 125.7	119.7	110.4	116.5 120.0	116.3, 116.7, 120.0
$\angle N-C-N$ (°)	109.8, 108.4 108.2, 112.2	105.0, 106.0, 106.2, 108.3, 08.8, 109.5, 110.4, 110.6, 111.4, 111.6, 112.1, 113.3	110.1 108.2	107.5 110.5	123.5 118.2	118.1, 118.3 123.3, 123.7
$\angle C-N-C-C$ (°)	180, 173.9	134.9, 154.8, 176.1, 179.8	169.7	122.5	178.6	180.0
TA	Anillos de 6, 8 y 12 miembros.	Anillos de 6 y 8 miembros.	Anillos de 8 miembros.	Anillos de 6 y 8 miembros.	Anillos de 6 y 12 miembros.	Anillos de 6 y 12 miembros
V/Z(Å ³)	42.45	42.35	39.37	40.04	59.46	59.67
ρ (gr/cm ³)	3.601	3.610	3.883	3.818	2.571	2.560

E_{tot} (eV/f.u.)	-1547.9156	-1548.0973	-1546.8374	-1546.7132	-1548.1441	-1548.1432
E_c (eV/f.u.)	63.064	63.245	61.985	61.861	63.292	63.291
E_i (eV)	3.20	3.81	2.92	2.59	1.08	1.24
E_{Γ} (eV)	3.59	4.41	5.09	2.59	1.08	1.24
TB	Indirecta	Indirecta	Indirecta	Directa	Directa	Directa
BBV	Γ	K	$\Gamma \rightarrow N$	Γ	Γ	Γ
BBC	H \rightarrow K	M \rightarrow L	$\Gamma \rightarrow H$	Γ	Γ	Γ
ΔBV (eV)	25.34	25.11	25.26	25.06	22.93	22.95

B (GPa)	425.53	425.53	454.55	408.16	35.97	42.64
C_{11} (GPa)	974.48					
C_{12} (GPa)	173.06					
C_{33} (GPa)	117.57					
C_{44} (GPa)	1089.84					
C_{66} (GPa)	514.80					

*Se proporcionan los parámetros de la ceALD primitiva, los parámetros de la ceALD unitaria fcc serían $a=b=c=5.400$ Å, $\alpha=\beta=\gamma=90.0^\circ$ y $Z=4$, los cálculos se hicieron sobre la ceALD primitiva.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.2.1 Fase $\beta\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P6}_3/\text{m})$

La celda unidad optimizada del $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ se muestra en la Fig. 2.1(a). Los parámetros de red, el volumen y la densidad correspondientes se muestran en la Tabla 2.2. La densidad predicha en este trabajo es comparable con la reportada en la ref. [132].

Como se ha de recordar, existe controversia en cuanto al grupo espacial de esta fase, ya que existen dos reportes [14, 132] en los que se utiliza el grupo espacial P3, mientras que en el resto de las referencias se utiliza el $\text{P6}_3/\text{m}$. Lo más importante de esto es que en estas dos referencias se predicen módulos de volumen muy diferentes para esta estructura (en la referencia [14] se predice un módulo de volumen aproximadamente dos veces más grande que el predicho en la referencia [132]). Así pues, para determinar el grupo espacial que se utilizaría en este trabajo se realizaron cálculos de optimización de geometría de dos estructuras, una con grupo espacial $\text{P6}_3/\text{m}$ y otra con grupo espacial P3. De acuerdo con los resultados obtenidos, se encontró que ambas fases son estructural (los parámetros de red, las longitudes y los ángulos de enlace son los mismos, sólo el parámetro de red a y una de las longitudes de enlace difieren en una milésima) y energéticamente comparables (la energía total de la fase $\beta\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P6}_3/\text{m})$ es de -1547.9156 eV (Tabla 2.2), mientras que la energía total del $\beta\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P3})$ es de -1547.9154 eV). Por lo tanto, dados los resultados de la optimización de geometría, se resolvió que para los cálculos posteriores se utilizaría la estructura con grupo espacial $\text{P6}_3/\text{m}$.

Como se puede ver en las Tablas 2.2 y 1.1, existe una diferencia de 32.2% y 54.5% entre la energía de cohesión por celda unidad predicha en este trabajo y la reportada por Liu y Wentzovitch [15] y Liu y Cohen [2] respectivamente. Se cree que la diferencia entre los valores de la E_c reportados en la literatura y los reportados en este trabajo se debe a los pseudopotenciales utilizados en cada cálculo.

Conviene recordar que para que un material con simetría hexagonal sea mecánicamente estable se requiere que se cumpla el criterio de Born y la condición (1.11). Así pues, podemos decir que: 1) para el $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ se cumple el criterio de Born porque todas sus constantes elásticas independientes son mayores que cero y 2) se cumple la condición (1.11) por que

$$\begin{aligned}
 C_{11} - C_{12} &= 801.42 > 0; & C_{11} + C_{12} + C_{33} &= 2237.38 > 0; & C_{44} &= 514.80 > 0; \\
 C_{66} &= 400.71 > 0; & C_{11} &= 974.48 > 0; & (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 &= 122298.96 > 0; \\
 C_{33} &= 1089.84 > 0; & C_{11} + C_{12} &= 1147.54 > 0,
 \end{aligned}$$

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

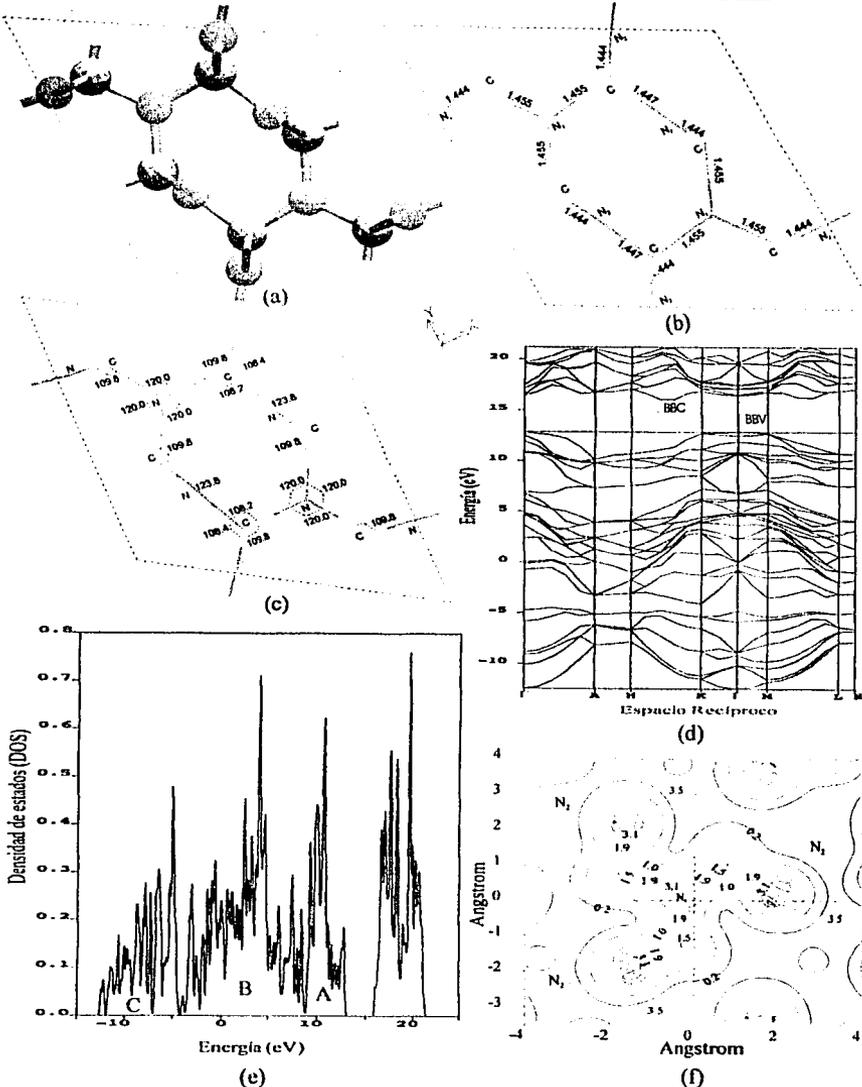


Fig. 2.1 Resultados obtenidos para el β -C₃N₄; (a) celda unidad; (b) longitudes de enlace; (c) ángulos de enlace; (d) estructura de bandas electrónicas; (e) densidad de estados; (f) densidad de carga.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

por lo tanto, se puede concluir que, de acuerdo con cálculos aquí realizados, el β - C_3N_4 de existir, sería mecánicamente estable.

Estructuralmente se encuentra que existen dos tipos de nitrógenos N_1 , N_2 (Figuras 2.1(b, c)) y un solo tipo de carbono. De acuerdo con el análisis de ángulos de torsión C-N-C-C (Tabla 2.2) se concluye que en general los nitrógenos tienden a una configuración plana más que a una configuración piramidal, a pesar de que el 25 % de los ángulos C-N-C tienden a un ángulo de hibridación sp^3 . Cabe señalar que en la estructura con grupo espacial $P3$ también se observó que las unidades NC_3 tienden a una configuración plana más que piramidal, lo cual contradice los resultados reportados al respecto en la referencia [132]. Para terminar con el análisis estructural, se debe mencionar que esta fase contiene anillos de 6, 8 y 12 miembros.

En las Figuras 2.1(d, e) se muestran la estructura de las bandas electrónicas (cuya topología es comparable con las reportadas en la literatura [2, 133, 135, 136]) y la densidad de estados (DOS) predichas para esta fase respectivamente. La banda de valencia, de 25.34 eV de amplitud, está compuesta por 32 bandas y se puede describir como compuesta por tres regiones A, B y C de 4.06 eV, 12.81 eV y 8.13 eV de amplitud respectivamente. La frontera inferior de la región A se traslapa ligeramente con la parte superior de la región B, mientras que entre la región B y la región C se observa una pequeña brecha de energías de 0.34 eV de amplitud. Cabe señalar que Liu y Cohen [2] aseguran que el traslape entre la región A y la región B refleja una pequeña asimetría del potencial en esta estructura, asimismo, en la DOS reportada por Yao y Ching [298] también se observan tres regiones en la banda de valencia, aunque los autores no reportan traslape entre A y B, sino más bien, que el extremo inferior de A coincide con el extremo superior de B.

La topología de la estructura electrónica (Fig. 2.1(d)) calculada para esta fase es comparable con la reportada en las referencias [2, 135, 298].

Se predice una brecha energética indirecta de 3.20 eV de amplitud, con el borde de la banda de valencia en Γ y el de conducción en la dirección $H \rightarrow K$. Se debe mencionar que la brecha energética indirecta predicha en este trabajo coincide con el valor reportado por Liu y Cohen, y es sólo 0.05 eV más pequeña que la reportada por Teter y Hemley (Tabla 2.3). Reyes-Serrato [134] predijo una brecha energética de 13.75 eV.

En la Tabla 2.3 se muestran los puntos de alta simetría utilizados en el cálculo de las bandas electrónicas (estos puntos determinaron las direcciones a lo largo de las cuales se realizaron dichos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 2.3 Direcciones en las que se calcularon las bandas electrónicas del β -C₃N₄.

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

Tabla 2.4 Amplitud de la brecha energética ΔE_{PAG} en cada uno de los puntos utilizados en el cálculo de estructura de bandas (ver tabla 4.3) del β -C₃N₄.

Puntos de alta simetría	ΔE_{PAG} (eV)
Γ	3.59
A	6.61
H	6.38
K	4.13
M	4.02
L	6.20

cálculos), mientras que en la Tabla 2.4 se presenta la amplitud de la brecha energética ΔE_{PAG} en cada uno de los puntos antes mencionados (Tabla 2.3). La mínima energía necesaria para tener una transición directa en Γ es de 3.59 eV (Tabla 2.4).

Cualitativamente se puede ver que la parte superior de la banda de valencia en las direcciones $\Gamma \rightarrow \text{K}$ y $\Gamma \rightarrow \text{M}$ presenta una geometría aproximadamente simétrica y de pequeña curvatura, lo cual significa que los huecos que tiendan a moverse en estas direcciones, tendrán un comportamiento semejante y una masa efectiva grande, es decir, presentarán poca dispersión. En cambio, en la dirección $\Gamma \rightarrow \text{A}$ se presenta mayor curvatura que en las direcciones antes señaladas, así que los huecos que tiendan a moverse en la dirección $\Gamma \rightarrow \text{A}$ sufrirán mayor dispersión que aquellos que tiendan a moverse en las direcciones $\Gamma \rightarrow \text{K}$ y $\Gamma \rightarrow \text{M}$.

El comportamiento de los electrones en la banda de conducción es muy diferente al de los huecos en la banda de valencia, ya que la banda de conducción en las vecindades del borde de la banda, en la dirección $\text{H} \rightarrow \text{K}$, presenta una curvatura mayor que la que se observa en las vecindades del borde de la banda de valencia. Por lo tanto, los electrones que se encuentren en el borde de la banda de conducción serán dispersados con mayor facilidad que cualquier hueco en el borde de la banda de valencia.

En la Fig. 2.1(f) se muestra la distribución de carga de los dos sitios de nitrógeno N_1 y N_2 mencionados anteriormente y de los tres carbonos primeros vecinos enlazados al nitrógeno N_1 . Como se puede ver, la mayor parte de la carga está concentrada en los átomos de nitrógeno y los enlaces son principalmente covalentes, con un cierto grado de carácter iónico. Sólo existe una pequeña diferencia en la distribución de carga alrededor de los nitrógenos N_1 y N_2 — la densidad de carga alrededor del sitio de nitrógeno N_2 es ligeramente mayor que alrededor del sitio de nitrógeno N_1 —, lo cual era de esperarse debido a la diferencia en la longitud de enlaces. Esta diferencia ya había sido reportada anteriormente por Reyes-Serrato et al. [134].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para analizar las propiedades elásticas y la estabilidad mecánica de esta fase se calculó el módulo de volumen **B** y las constantes elásticas independientes (Tabla 2.2). El módulo de volumen predicho (cerca del del diamante) es comparable con el reportado por Liu y Cohen [2], Liu y Wentzcovitch [15] y Reyes-Serrato et al. [134] (Tabla 1.1), pero 70.2% más grande que el reportado por Guo y Goddard [132]. Cabe señalar que utilizando la ecuación (1.12), la cual relaciona el módulo de volumen con las constantes elásticas, se obtiene que el módulo de volumen del β - C_3N_4 es mayor (464.14 GPa) que el que se predice utilizando la ecuación de Murnaghan.

Se puede ver que las constantes C_{11} y C_{33} tiene valores muy altos (Tabla 2.2), lo cual era de esperarse, ya que estas constantes elásticas están directamente relacionadas con los esfuerzos de compresión y tensión, y dado que el módulo de volumen es alto, no es ninguna sorpresa que estas dos constantes tengan un valor alto; por otro lado, se observa que las constantes C_{12} y C_{13} son pequeñas comparadas con las constantes C_{11} y C_{33} , lo cual nos dice que estas dos últimas constantes son las que determinan el comportamiento del material bajo un esfuerzo de compresión o tensión.

Para un material con simetría hexagonal se tienen dos módulos de corte: C_{44} y C_{66} . Se predice que el valor de C_{44} es de 514.80 GPa, mientras que el valor de C_{66} es de 400.71 GPa, ~21% y 5.8% (respectivamente) más pequeño que el módulo de volumen calculado en este trabajo, es decir, si sólo se tuviera que considerar este módulo de corte, se podría concluir que el β - C_3N_4 tiene dureza aproximadamente igual a la del diamante. Cabe señalar que el valor de las constantes C_{11} , C_{13} y C_{33} reportadas en este trabajo son comparables a las correspondientes constantes reportadas en la referencia [15] (ver tabla 1.1), sin embargo, la constante C_{12} es 38% más pequeña y la C_{44} 69% más grande. Por otro lado, comparando las constantes elásticas predichas en este trabajo con las reportadas en la ref. [132], se encuentra que las constantes C_{12} y C_{33} son comparables entre sí, mientras que las constantes C_{11} , C_{13} y C_{44} calculadas en este trabajo son 76.88%, 300% y 95.15% (respectivamente) más grandes que las predichas en la referencia [132].

2.2.2 Fase α - C_3N_4 (P3₁c)

Los parámetros de red optimizados, el volumen y la densidad del α - C_3N_4 se muestran en la Tabla 2.2. La estructura optimizada correspondiente se muestra en la Fig. 2.2(a). Comparando las densidades de la fase α y la fase β se encuentra que la fase α - C_3N_4 es ligeramente más densa que la fase β (este resultado coincide con lo reportado en la ref. [132]). El grupo espacial de esta fase es el

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

P3_{1c} (Tabla 2.2) — en las dos referencias en las que se han reportado cálculos sobre esta fase se ha utilizado este grupo espacial — y puesto que la E_c calculada en este trabajo para esta fase es más grande que la calculada para el β -C₃N₄ (Tabla 2.2), se tiene que la fase α -C₃N₄ podría ser más estable que el β -C₃N₄. Cabe señalar que en la referencia [14] los autores reportan, de acuerdo con su cálculo de E_{tot} , que la fase α -C₃N₄ es más estable que la β -C₃N₄, lo cual coincide con los resultados presentados en este trabajo.

Estructuralmente se encuentra que existen cuatro tipos de nitrógenos N₁, N₂, N₃ y N₄ y dos tipos de carbono (Figuras 2.2(b, c)). De acuerdo con los ángulos de torsión, los sitios de nitrógeno N₁ tienden a la configuración piramidal (el ángulo de torsión C-N₁-C-C es de 134.9°), mientras los sitios de nitrógeno N₂ y N₄ tienden a una configuración plana (C-N₂-C-C=179.8°, C-N₄-C-C=176.1°); los sitios N₃ se encuentran en una configuración intermedia. Hablando en términos de porcentajes, se podría decir que el 50% de los nitrógenos tienden a una configuración plana, el 37.5% se encuentra en una configuración intermedia y el otro 12.5% tiende a una configuración piramidal. Todas estas diferencias en longitudes de enlace, ángulos C-N-C y ángulos de torsión hablan de una mayor anisotropía en la fase α que en la fase β . Esta fase sólo contiene anillos de 6 y 8 miembros.

En las Figuras 2.2(d, e) se muestra la estructura de bandas electrónicas y la densidad de estados correspondiente a esta fase. La banda de valencia de 25.11 eV de amplitud (0.23 eV más pequeña que la del β -C₃N₄) está compuesta de 64 bandas y, como en el caso del β -C₃N₄, puede describirse como compuesta por tres regiones A, B y C de 5.88 eV, 10.00 eV y 8.25 eV de amplitud respectivamente. No existe traslape entre cada dos regiones A y B, B y C. Por supuesto, la altura de los picos en esta fase es mayor que la se tiene en la DOS del β -C₃N₄.

En la estructura de bandas (Fig. 2.2(d)) se observa claramente una brecha energética indirecta de 3.81 eV de amplitud, con el borde de la banda de valencia en K y el de conducción en la dirección M→L. La brecha energética predicha para el α -C₃N₄ en este trabajo es más grande que la de la fase β y sólo 0.05 eV más pequeña que la reportada por Teter y Hemley [14].

Los puntos de alta simetría utilizados en el cálculo de las bandas electrónicas son los mismos que los que se utilizaron en la fase β -C₃N₄ (Tabla 2.3). Por otro lado, en la Tabla 2.5 se muestra la amplitud de la brecha energética en cada uno de los puntos antes señalados. La brecha energética directa en Γ es de 4.41 eV de amplitud, sin embargo, cabe señalar que las transiciones directas en M y K requieren menos energía (4.10 eV y 4.22 eV respectivamente) que las transiciones directas en Γ .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 2.5 Amplitud de la brecha energética ΔE_{PAS} en cada uno de los puntos utilizados en el cálculo de estructura de bandas (ver tabla 4.3) de la fase α -C₃N₄.

Puntos de alta simetría	ΔE_{PAS} (eV)
Γ	4.41
A	6.51
H	5.11
K	4.22
M	4.10
L	4.97

Un análisis cualitativo del borde de la banda de valencia (Fig. 2.2(d)) muestra que la banda de valencia en la dirección $K \rightarrow H$ presenta mayor curvatura que en la dirección $K \rightarrow \Gamma$, así que aquellos huecos que tiendan a moverse en esta última dirección tendrán masa efectiva más pequeña que los que tiendan a moverse en la dirección $K \rightarrow H$. En las direcciones $\Gamma \rightarrow K$ y $\Gamma \rightarrow M$ la banda de valencia presenta una geometría aproximadamente simétrica y de menor curvatura que en la dirección $\Gamma \rightarrow A$.

La banda de conducción en las vecindades del borde de dicha banda presenta menor curvatura que la banda de valencia en la dirección $K \rightarrow H$, pero ligeramente mayor que la que se observa en la dirección $K \rightarrow \Gamma$, por lo tanto, los electrones en el borde de la banda de conducción sufrirán menos dispersión o tendrán menor movilidad que cualquier hueco en el borde de la banda de valencia que tienda a moverse en la dirección $K \rightarrow H$, pero tendrán mayor movilidad que aquellos huecos en el borde de la banda de valencia que tiendan a moverse en la dirección $K \rightarrow \Gamma$.

Continuando con el análisis de propiedades electrónicas, en la Fig. 2.2(f) se muestran 10 contornos de dos (N_2 y N_4) de los cuatro sitios de nitrógeno presentes en la estructura. En esta Fig. 2.2(f) se puede ver que existe una mayor transferencia de carga alrededor del nitrógeno N_4 que alrededor del nitrógeno N_2 , sin embargo, analizando la carga en torno a los nitrógenos N_1 y N_3 (no se muestran en la figura) se encuentra que la mayor transferencia de carga se muestra en el sitio de nitrógeno N_1 que es el sitio que mayor carácter piramidal presenta. Así pues, del análisis de densidad de carga se desprende que la anisotropía estructural presente en esta fase se refleja en la densidad de carga. En la Fig. 2.2(f) se ve claramente que los enlaces son covalentes, con cierto carácter iónico, el cual disminuye conforme la configuración de las unidades NC_3 tienden a una configuración plana. Comparando la ionicidad de los enlaces de esta fase con aquellos del β -C₃N₄, se tiene que el grado de ionicidad del enlace en ambas fases es comparable entre sí.

Como se puede ver en la Tabla 2.2, el **B** predicho para esta fase es igual al módulo de volumen predicho para la fase β -C₃N₄, por otro lado, comparando el resultado de este trabajo con el

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

reportado en las referencias [14] y [132] (ver tabla 1.2), se observa que el módulo de volumen de la fase α - C_3N_4 reportado en la referencia [14] ($B=425$ GPa) es cercano al predicho en este trabajo ($B=425.53$ GPa), pero 124.79% más grande que el reportado en la referencia [132].

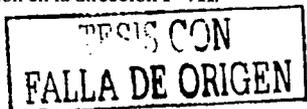
2.2.3 Fase c - C_3N_4 (I-43d)

En la Tabla 2.2 se muestra el grupo espacial, el parámetro de red optimizado, el volumen y la densidad del c - C_3N_4 , mientras que la correspondiente celda unidad optimizada se muestra en la Fig. 2.3(a). Esta fase es la más densa de las seis fases del C_3N_4 analizadas aquí (Tabla 2.2). Que tenga tan alta densidad conduce a pensar que, de existir, este material sería muy buen conductor térmico. Cabe señalar que este resultado coincide con el reportado en la ref. [14], en la cual también se predice que esta fase es la más densa. De acuerdo con el cálculo de E_{tot} y E_c (ver tabla 2.2), el c - C_3N_4 es menos estable que las fases α y β - C_3N_4 .

En esta fase todos los nitrógenos por un lado, y todos los carbonos por el otro, tienen el mismo comportamiento (es decir, sólo existe un sitio de nitrógeno y un sitio de carbono (Figuras 2.3(b, c)). Todas las longitudes de enlace (1.460 Å) y los ángulos planos C-N-C (119.7°) son iguales y sólo existe un ángulo de torsión de C-N-C-C de 169.7°, lo cual significa que ninguno de los nitrógenos tiene configuración totalmente plana, sino más bien, que todos tienen un cierto grado de carácter piramidal. Nótese que en el β - C_3N_4 el 100% de los átomos de nitrógeno tienen un ángulo C-N-C-C mayor a 173.5°, mientras que en el α - C_3N_4 el 50% de los nitrógenos tiene un ángulo de torsión C-N-C-C promedio mayor a 176.0°. Por último, esta estructura sólo contiene anillos de 8 miembros.

En las Figuras 2.3(d, e) se muestra la estructura de bandas y la DOS de esta fase. La banda de valencia, de 25.26 eV de amplitud, está compuesta por 32 bandas y, al igual que los dos casos anteriores, puede describirse como compuesta por tres regiones A, B y C de 6.94 eV, 10.28 eV y 8.33 eV de amplitud respectivamente. No existe traslape entre las regiones A y B, B y C, más bien, se podría decir que la frontera inferior de la región A coincide con la frontera superior de la región B, y que la frontera inferior de la región B coincide con la frontera superior de la región C.

La brecha energética es indirecta, de 2.92 eV de amplitud (0.02 eV más grande que la reportada en la referencia [14]), con el borde de la banda de valencia en la dirección $\Gamma \rightarrow N$ y el de conducción en la dirección $\Gamma \rightarrow H$.



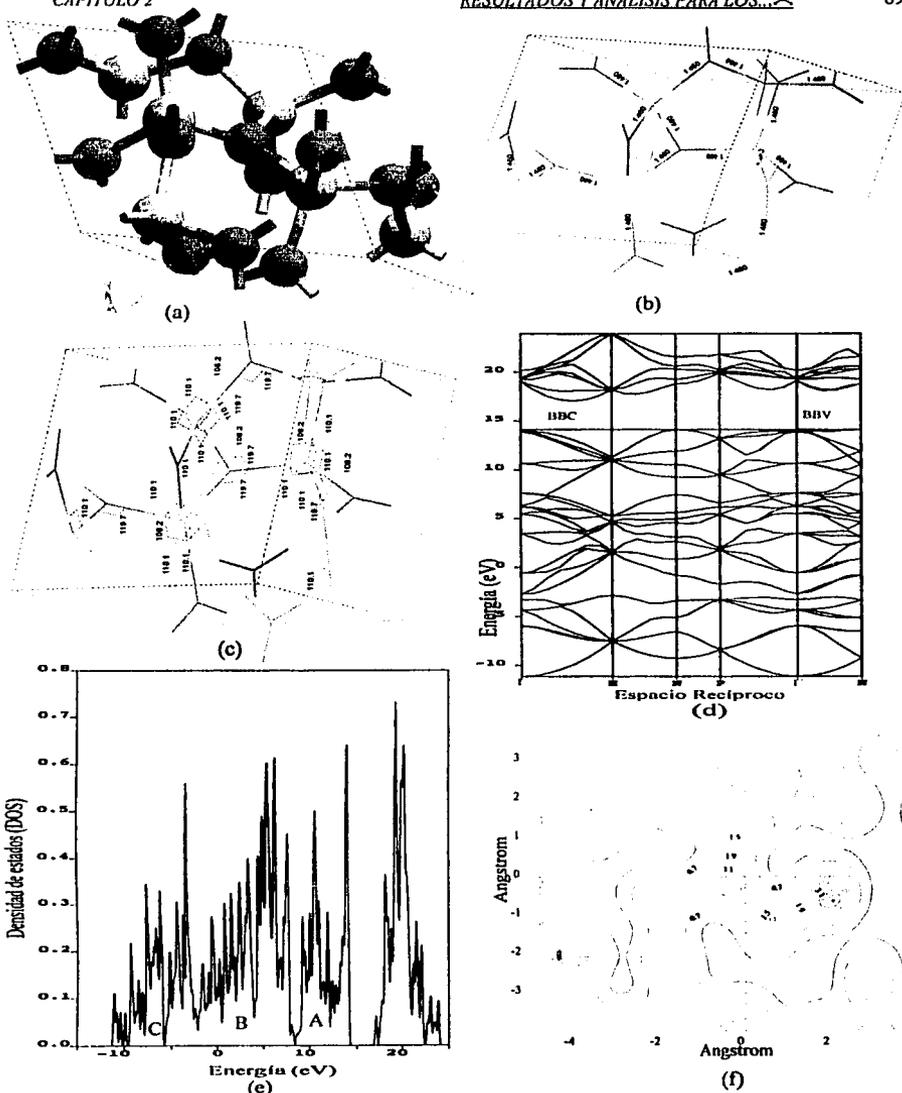


Fig. 2.3 Resultados obtenidos para el c-C₆N₆; (a)celda unidad; (b)longitudes de enlace;(c)ángulos de enlace; (d)estructura de bandas electrónicas; (e)densidad de estados; (f)densidad de carga.

TESIS. CON
FALLA DE ORIGEN

En la Tabla 2.6 se muestran los puntos de alta simetría utilizados en el cálculo de las bandas electrónicas de esta fase, mientras que en la Tabla 2.7 se presenta la amplitud de la brecha energética ΔE_{PAS} en cada uno de los puntos antes mencionados (Tabla 2.6). La mínima energía necesaria para tener una transición directa es de 4.69 eV, la cual tendría lugar en el punto N. Para tener una transición en Γ se requiere una energía de 5.09 eV (esta amplitud es 0.4 eV más grande que la que se tiene en N).

La curvatura de la banda de valencia en la dirección $N \rightarrow \Gamma$ es muy plana comparada con la curvatura de dicha banda en las direcciones $\Gamma \rightarrow H$, $N \rightarrow P$ y $N \rightarrow H$, es decir, los huecos que tiendan a moverse en estas tres últimas direcciones tendrán una masa efectiva más pequeña que aquellos que tiendan a moverse en la dirección $N \rightarrow \Gamma$, incluso, se puede observar que existe una curvatura ligeramente menor en la dirección $N \rightarrow P$ que en las direcciones $N \rightarrow H$ y $\Gamma \rightarrow H$, lo cual significa que los huecos que tiendan a moverse en estas dos últimas direcciones tendrán masa efectiva ligeramente menor que aquellos huecos que tiendan a moverse en la dirección $N \rightarrow P$.

Tabla 2.6 Direcciones en las que se calcularon las bandas electrónicas del c-C₃N₄.

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

Tabla 2.7 Amplitud de la brecha energética ΔE_{PAS} en cada uno de los puntos utilizados en el cálculo de estructura de bandas (ver tabla 4.6) del c-C₃N₄.

Puntos de alta simetría	ΔE_{PAS} (eV)
Γ	5.09
H	6.92
N	4.69
P	6.70

La banda de conducción en las vecindades del borde de dicha banda presenta mayor curvatura que la que se muestra en las vecindades del borde de la banda de valencia, por lo tanto, los electrones que se encuentren en el borde de la banda de conducción, o en las vecindades de este punto, tendrán una masa efectiva menor que cualquier hueco en el borde de la banda de valencia.

La Fig. 2.3(f) muestra 10 contornos de la densidad de carga para el plano definido por un nitrógeno y dos carbonos primeros vecinos. Comparando con la fase β y α , se tiene que la distribución de carga es más regular, pero el enlace es menos covalente.

El módulo de volumen predicho para esta fase es mayor que el correspondiente a las fases β y α , incluso, si no se toma en cuenta el hecho de que la aproximación *ALD* sobrestima el módulo de volumen, se podría decir que este material, de existir, poseería un **B** comparable al del diamante

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

(Tabla 2.2). El módulo de volumen predicho en este trabajo para esta fase es 8.4% y 5.3% más pequeño que el reportado en las referencias [14] y [39] respectivamente (Tabla 1.3).

2.2.4 Fase $p\text{-C}_3\text{N}_4$ (P-43m)

Nuevamente, el grupo espacial, el parámetro de red optimizado, el volumen y la densidad del $p\text{-C}_3\text{N}_4$ se muestran en la Tabla 2.2, mientras que la celda optimizada se muestra en la Fig. 2.4(a). Esta fase es menos densa que la fase cúbica, pero más densa que la α y la β . De acuerdo con el cálculo de energía total y energía de cohesión (Tabla 2.2), esta fase es la menos estable de las seis fases de C_3N_4 que se analizan en este trabajo (este resultado coincide con lo reportado en la referencia [14]).

De los cálculos de optimización de geometría se obtiene que en esta estructura sólo existe un tipo de nitrógeno (Figuras 2.4(b, c)), ya que todas las longitudes de enlace y los ángulos planos C-N-C son iguales (1.473 Å y 110.4° respectivamente (Fig. 2.4(c)). El ángulo de torsión es de 122.5°. Esto significa que el N está muy lejos de la configuración sp^2 y presenta, más bien, una hibridación sp^3 . Por otro lado, sólo existe un sitio de carbono con un ángulo de enlace N-C-N de 109.5° (Tabla 2.2) y un ángulo de torsión de 119.7°. Como en el caso de la fase α , esta estructura contiene anillos de 6 y 8 miembros.

En las Figuras 2.4(d, e) se muestran la estructura de bandas y la DOS de la fase $p\text{-C}_3\text{N}_4$. La banda de valencia, completamente llena y de 25.06 eV de amplitud, está compuesta de 16 bandas y también se puede describir como compuesta de tres regiones A, B y C de 4.38 eV, 10.78 eV y 8.28 eV de amplitud respectivamente. La frontera inferior de la región A coincide con la frontera superior de la región B, mientras que entre la frontera inferior de esta última región y la frontera superior de la región C existe una pequeña brecha de energías de 1.62 eV de amplitud. La DOS de esta fase presenta menor estructura que la que se observa en las tres fases analizadas hasta el momento.

De las cuatro estructuras analizadas hasta el momento, esta estructura es la única que presenta brecha energética directa, la cual es más pequeña (2.59 eV) que la brecha energética de cada una de las tres fases anteriores. El borde de la banda de valencia y conducción se encuentran en Γ , lo cual se puede ver claramente en la Fig. 2.4(d).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

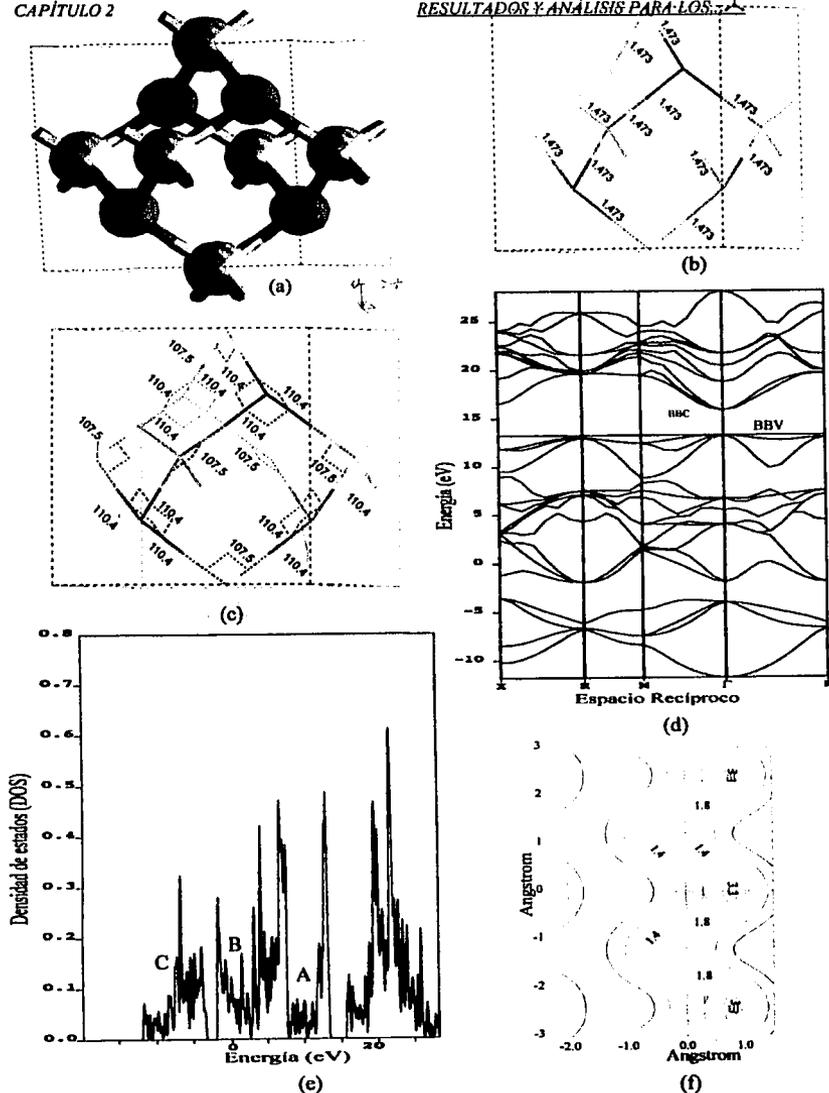


Fig. 2.4 Resultados obtenidos para el p-C₆N₄; (a) célula unidad; (b) longitudes de enlace; (c) ángulos de enlace; (d) estructura de bandas electrónicas; (e) densidad de estados; (f) densidad de carga.

En la Tabla 2.8 se muestran los puntos de alta simetría utilizados en el cálculo de las bandas electrónicas, mientras que en la Tabla 2.9 se presenta la amplitud de la brecha energética ΔE_{PAS} en cada uno de los puntos antes mencionados (Tabla 2.8).

En la banda de valencia se puede distinguir ligeramente una mayor curvatura en la dirección $\Gamma \rightarrow M$ que en la dirección $\Gamma \rightarrow R$, por lo tanto, los huecos que tiendan a moverse en esta última dirección tendrán una masa efectiva ligeramente mayor que aquellos huecos que tiendan a desplazarse en la dirección $\Gamma \rightarrow M$.

Tabla 2.8 Direcciones en las que se calcularon las bandas electrónicas del $p\text{-C}_3\text{N}_4$.

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

Tabla 2.9 Amplitud de la brecha energética ΔE_{PAS} en cada uno de los puntos utilizados en el cálculo de estructura de bandas (ver tabla 4.8) del $p\text{-C}_3\text{N}_4$.

Puntos de alta simetría	ΔE_{PAS} (eV)
X	4.64
R	6.59
M	7.03
Γ	2.59

Cualitativamente se obtiene que la curvatura en el borde de la banda de conducción es mucho más grande que la curvatura que se observa en el borde de la banda de valencia, por lo tanto, cualquier electrón que se encuentre en el borde de la banda de conducción o en las vecindades de dicho punto sufrirá mayor dispersión y tendrá una mayor movilidad que cualquier hueco que se localice en el borde de la banda de valencia, o en las vecindades de este punto.

Como se esperaba, los contornos de la densidad de carga (Fig. 2.4(f)) muestran una alta concentración de carga alrededor del nitrógeno, aunque ésta es menor que la que se observa en las otras tres estructuras antes analizadas. Por otro lado, el enlace N-C presenta carácter covalente, el cual es mayor al que se observa en la fase $c\text{-C}_3\text{N}_4$, pero menor que el que presentan las fases $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ y $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$.

De las cuatro fases analizadas hasta este momento, esta es la fase con menor módulo de volumen, sin embargo, esto no quiere decir que su módulo de volumen sea precisamente pequeño, de hecho, se podría decir que este material, de existir, sería capaz de resistir altos esfuerzos de compresión y de tensión considerando que, de acuerdo con los cálculos realizados en este trabajo, su módulo de volumen sería de 408.16 GPa.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.2.5 Fases $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R3m})$ y $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$

En este trabajo, como ya se había mencionado en el capítulo 1, sólo se analizaron dos de las tres fases gráficas reportadas en la literatura: fases $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R3m})$ y $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$, con grupo espacial R3m y P-6m2 respectivamente (la estructura optimizada de cada una de estas fases se muestra en la Figuras 2.5(a) y 2.6(a) respectivamente). Como en los casos anteriores, en la Tabla 2.2 se muestran los parámetros de red optimizados, el volumen y la densidad de cada una de estas estructuras. Como era de esperarse, dado que la estructura de ambas fases es tipo grafito, la densidad de ambos compuestos es comparable entre sí (la densidad del $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R3m})$ es sólo 0.071 gr/cm^3 más grande que la densidad del $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$), pero menor que la densidad de las cuatro fases antes analizada.

Según los cálculos de energía total y energía de cohesión (Tabla 2.2), estas fases tienen aproximadamente la misma estabilidad — la fase $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R3m})$ tiene una energía de cohesión sólo 0.001 eV/c.u. más grande que la $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$ —, pero ambas son más estables que las otras cuatro estructuras de C_3N_4 analizadas en este trabajo (Tabla 2.2). Cabe señalar que este resultado coincide con lo reportado en las referencias [14, 15], ya que en dichas referencias también se predice que estas fases son las más estables.

Como se observa en las Figuras 2.4.5(b, c) y 2.6(b, c), en la fase $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R3m})$ existen dos tipos de nitrógenos y uno de carbono, mientras que en la fase $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$ existen cuatro sitios de nitrógenos y dos de carbono.

En el caso de la fase $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R3m})$ uno de los sitios de nitrógeno tiene coordinación dos. El otro sitio tiene coordinación tres. Tres de los nitrógenos con coordinación dos junto con tres carbonos forman anillos de seis miembros (cabe señalar que todos los carbonos de la estructura se encuentran en los anillos de seis miembros), mientras que los nitrógenos con coordinación tres unen estos anillos. La distancia interplanar en esta fase es 3.07 \AA (Fig. 2.6(d)), 0.01 \AA más grande que en la fase $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R3m})$.

Otra diferencia entre ambas estructuras es el ángulo de torsión, ya que en la fase $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$ todos los ángulos son de 180.0° (es decir, esta estructura es completamente plana), mientras que en la fase $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R3m})$ el ángulo de torsión en los anillos es de 178.6° . Todos los carbonos tienen hibridación sp^2 .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

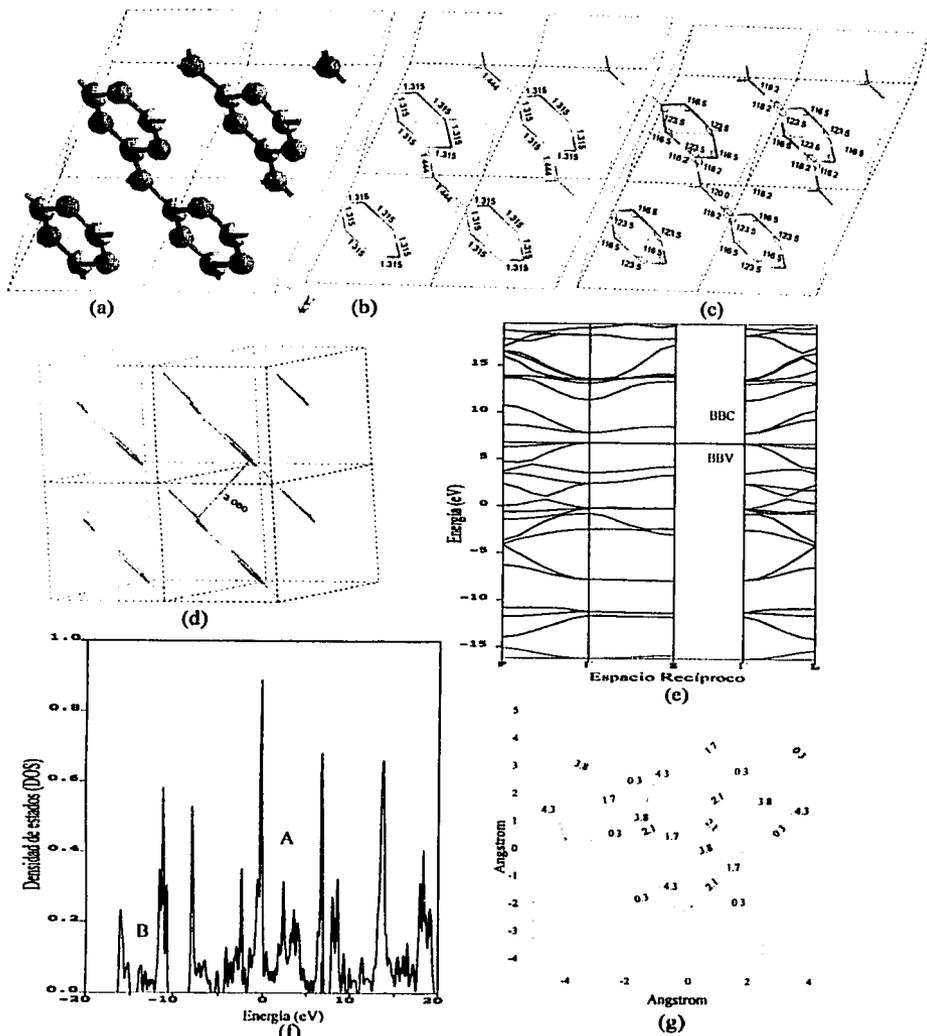


Fig. 2.5 Resultados obtenidos para el $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R}3\text{m})$: (a) celda unidad; (b) longitudes de enlace; (c) ángulos de enlace; (d) distancia interplanar; (e) estructura de bandas electrónicas; (f) densidad de estados; (f) densidad de carga.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En las Figuras 2.5(e, f) y 2.6(e, f) se muestra la estructura de las bandas electrónicas y la DOS de la fase $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R3m})$ y $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$ respectivamente. La amplitud de la banda de valencia del $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R3m})$ es sólo 0.02 eV (Tabla 2.2) más pequeña que la del $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$, si embargo, la banda de valencia de esta última fase presenta más estructura que la de la fase $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R3m})$, ya que, a diferencia de las demás estructuras, las bandas del $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R3m})$ presentan una topología aproximadamente plana, tal que su correspondiente densidad de estados presenta varias regiones en las que no se observan picos, o los picos que se observan son muy pequeños.

La banda de valencia del $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R3m})$ esta constituida por 16 bandas. La banda de valencia del $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$ esta compuesta de 32. Ambas bandas de valencia se pueden describir como compuestas por dos regiones A y B, separadas, en el caso del $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R3m})$, por una brecha de energías de 2.79 eV de amplitud, mientras que en el caso del $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$ esta brecha es de 2.25 eV.

La región A de la fase $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R3m})$ tiene una amplitud de 14.58 eV. La región B es de 5.56 eV. En el caso del $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$ la región A y B tienen una amplitud de 14.63 eV y 6.07 eV respectivamente.

Ambas estructuras tienen una brecha energética directa, con el borde de la banda de valencia y conducción en Γ (Figuras 2.5(e) y 2.6(e)).

En la Tabla 2.10 se muestran las direcciones a lo largo de las cuales se realizaron los cálculos

Tabla 2.10 Direcciones en las que se calcularon las bandas electrónicas del $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R3m})$.

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

Tabla 2.11 Amplitud de la brecha energética ΔE_{PAB} en cada uno de los puntos utilizados en el cálculo de estructura de bandas (ver tabla 4.10) del $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R3m})$.

Puntos de alta simetría	ΔE_{PAB} (eV)
F	2.38
Γ	1.08
Z	1.82
L	3.06

de la estructura de bandas de la fase $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R3m})$ (las direcciones utilizadas en el cálculo de la estructura de bandas del $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$ son las mismas que se utilizaron en las fases α y $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$).

En las Tablas 2.11 y 2.12 se muestra la brecha energética en cada uno de los puntos de alta simetría utilizados en cada una de las dos fases gráficas analizadas en esta sección. Como se puede ver en las Tablas 2.11 y 2.12, la brecha energética en la fase $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$ es más grande que en la fase $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R3m})$, sin embargo, ambas brechas energéticas son más pequeñas que las del resto de las estructuras analizadas en esta sección, lo cual era de esperarse debido a la diferencia en la hibridación de los carbonos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 2.12 Amplitud de la brecha energética ΔE_{PAS} en cada uno de los puntos utilizados en el cálculo de estructura de bandas del $g-C_3N_4(P-6m2)$.

Puntos de alta simetría	ΔE_{PAS} (eV)
Γ	1.24
A	1.41
H	2.86
K	2.91
M	2.35
L	2.66

La amplitud de la banda de valencia de estas dos fases (calculadas en este trabajo) difieren del valor teórico reportado para la amplitud de la banda de valencia del grafito por aproximadamente ~ 2.5 eV [299, 300, 301], sin embargo, a diferencia del grafito que posee propiedades semimetálicas, la brecha de energía que se obtiene para el $g-C_3N_4(R3m)$ y el $g-C_3N_4(P-6m2)$ (1.08 y 1.24 eV respectivamente), no proporcionan bases para suponer que este material posea dichas propiedades semimetálicas, que es lo que se predice en la ref. [16].

Un análisis cualitativo de la estructura de las bandas electrónicas del $g-C_3N_4(R3m)$ nos muestra que la banda de valencia en la dirección $\Gamma \rightarrow Z$ es totalmente plana, lo cual indica que aquellos huecos que se desplacen en esa dirección tendrá una masa efectiva muy grande, prácticamente no sufrirá dispersión y tendrá poca movilidad, en cambio, aquellos huecos que tiendan a moverse en la dirección $\Gamma \rightarrow F$ tendrán un poco más de dispersión y movilidad, ya que en esta dirección la banda de valencia presenta mayor curvatura. La banda presenta aproximadamente la misma curvatura en la dirección $\Gamma \rightarrow F$ que en la dirección $\Gamma \rightarrow L$.

Fijando la atención en el borde de la banda de conducción, se observa que en este punto la banda es aproximadamente simétrica y su curvatura es mayor que en el borde de la banda de valencia, lo cual indica que cualquier electrón en el borde de la banda de conducción, o en las vecindades de este punto, tendrá mayor dispersión y movilidad que cualquier hueco en el borde de la banda de valencia.

Analizando la estructura de las bandas electrónicas del $g-C_3N_4(P-6m2)$, se observa que en algunas direcciones las bandas son planas, pero en general presentan una estructura más compleja que aquellas de la fase $g-C_3N_4(R3m)$. En la dirección $\Gamma \rightarrow A$ la banda de valencia es totalmente plana, mientras que en la dirección $\Gamma \rightarrow K$ se observa una cierta curvatura, mayor que en la dirección $\Gamma \rightarrow M$.

Analizando la estructura del borde de la banda de conducción, se encuentra que la banda es aproximadamente simétrica en las vecindades de este punto y presenta una ligera curvatura, lo cual

significa, como en el caso del $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R3m})$, que cualquier electrón que se encuentre en el borde de la banda de conducción presentará mayor dispersión y movilidad que cualquier hueco que tienda a desplazarse en la dirección $\Gamma \rightarrow \text{A}$.

Los contornos de la densidad de carga de la estructura $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R3m})$ se muestra en la Fig. 2.5(g), mientras que en la Fig. 2.6(g) se muestra la densidad de carga del plano inferior del $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$ (Fig. 2.6(a,b)) — recuérdese que en el $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R3m})$ todos los sitios son iguales, mientras que en el $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$ existe una pequeña diferencia estructural entre la capa inferior y la capa central—. De estas figuras se observa que los nitrógenos con coordinación tres en ambas estructuras tienen hibridación sp^2 y presentan menor concentración de carga que los nitrógenos que están en los anillos, los cuales muestran una alta concentración de carga hacia la parte exterior de dichos anillos. Esta concentración de carga se debe a enlaces “suelos” debido a la baja coordinación de estos nitrógenos. Se advierte una distribución de carga ligeramente mayor en los sitios de nitrógeno de la capa inferior del $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$ que en los nitrógenos de la capa central (sólo se presentan los contornos de la densidad de carga de la capa inferior (Fig. 2.6(f)).

Hay una mayor transferencia de carga en los sitios de nitrógeno de la estructura $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R3m})$ que en los sitios de nitrógeno de la fase $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$ — recuérdese que en el $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$ todos los sitios de nitrógeno son totalmente plano, mientras que en el $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R3m})$ se observa un ligero carácter piramidal—.

Comparando la transferencia de carga de estas fases con la transferencia de carga de las otras cuatro fases analizadas hasta el momento, se obtiene que la distribución de carga en torno a los nitrógenos que se encuentran en los anillos es mayor que en cualquiera de los nitrógenos que componen las otras cuatro fases, mientras que la distribución de carga en torno a los nitrógenos con coordinación tres es comparable a los nitrógenos de estas últimas fases. En general, en ambas estructuras se observa que el enlace es más covalente que en las cuatro estructuras anteriores.

Como se puede ver claramente en la Tabla 2.2, el módulo de volumen predicho para cada una de estas dos estructuras es aproximadamente el 10% del módulo de volumen de las cuatro fases antes analizadas, es decir, estas fases grafiticas, de existir, sólo soportarían un esfuerzo de tensión o compresión 10 veces más pequeño que el que podrían soportar las fases α , β , c o $p\text{-C}_3\text{N}_4$. Cabe señalar que el módulo de volumen predicho para la fase $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R3m})$ y $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$ es 29.5% y 83.1% más pequeño que el reportado en la ref. [15].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.2.6 Observaciones generales acerca del C_3N_4

En química es bien sabido que el nitrógeno tiende a tener hibridación sp^3 en compuestos orgánicos. Un cálculo simple de mecánica molecular para la molécula NC_3H_9 muestra que la diferencia en energía entre la configuración piramidal y la configuración plana es del orden de 160.5 Kcal/mol. El mismo tipo de cálculo muestra que para una configuración plana la longitud N-C es de 1.42 Å, mientras que para la piramidal es de 1.47 Å. Tratando de establecer un patrón de comportamiento de la estabilidad con respecto a la configuración de los nitrógenos en cada una de las estructuras, se observa que la estructura en la que el 100% de los nitrógenos tienen configuración piramidal y longitud de enlace de 1.473 Å es la $p-C_3N_4$, la cual resulta ser, de acuerdo con los cálculos de energía total y de cohesión, la estructura menos estable de las seis; asimismo, se observa que la segunda fase menos estable es la $c-C_3N_4$, en la cual el ángulo de torsión (169.7°) de cada uno de los nitrógenos que la componen indican una firme tendencia a una configuración plana más que piramidal y su longitud de enlace es de 1.46 Å. La tercera fase menos estable es la $\beta-C_3N_4$, en la cual el 25% de los nitrógenos tienen configuración totalmente plana, mientras que el 75% tiende más a una configuración plana que a una piramidal, como en el caso del $c-C_3N_4$ (todos los nitrógenos de esta fase $\beta-C_3N_4$ tienen una configuración más plana que los nitrógenos de la estructura $c-C_3N_4$). Su longitud de enlace promedio es de 1.449 Å. La cuarta estructura menos estable es la $\alpha-C_3N_4$, en la cual el 50% de los nitrógenos están en una configuración ligeramente más plana que el 75% de los nitrógenos del $\beta-C_3N_4$, mientras que el otro 50% tiene un alto carácter piramidal. La longitud de enlace promedio es de 1.443 Å. Las fases más estables son las grafiticas, en las cuales los nitrógenos están en una configuración prácticamente plana. Así pues, todo parece indicar que la estabilidad de las fases del C_3N_4 depende en gran medida del tipo de configuración que tengan los nitrógenos y, de hecho, a diferencia de los compuestos orgánicos, de acuerdo con el análisis anterior se predice que para el C_3N_4 las estructuras más estables son aquellas en las cuales los nitrógenos tienden a una configuración plana, más que piramidal.

Es significativo que la estructura que mayor módulo de volumen presenta de las seis fases sea aquella ($c-C_3N_4$) en la cual el enlace C-N es más iónico, lo cual confirma que las propiedades del módulo de volumen no están determinadas sólo por los factores que tomó en cuenta Sung [8] (configuración sp^3 , enlace covalente y átomos pequeños). Es decir, si sólo se tomara en cuenta los parámetros mencionados por él para determinar la dureza de un material, se esperaría que de las cuatro fases α , β , c y $p-C_3N_4$, la fase $p-C_3N_4$ fuera la de más alto módulo de volumen. Sin embargo,

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

se observa lo contrario, aunque no se debe olvidar que no se tiene información acerca del módulo de corte de esta fase y de las estructuras α y $c\text{-C}_3\text{N}_4$.

En otros aspectos, era de esperarse una brecha energética pequeña en las fases $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R3m})$ y $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$, ya que la estructura de ambas fases es muy semejante a la del grafito, aunque la distancia interplanar de estas fases es de 3.06 y 3.07 Å respectivamente, mientras que en el grafito esta distancia es de 3.337 Å [299]. Obviamente existe más interacción entre las capas del $g\text{-C}_3\text{N}_4$ que entre las capas de grafito.

Nuevamente, y sólo para resaltar algunos aspectos generales de estas fases, adviértase que las fases que presentan brecha energética más amplia son la α y la $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ (en este orden) y que estas dos últimas fases, junto con la $c\text{-C}_3\text{N}_4$ presentan brecha energética indirecta, mientras que las fases p y $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R3m/P-6m2})$ presentan brecha energética directa. Asimismo, se observa que en las seis estructuras los átomos de carbono y nitrógeno tienen aproximadamente el mismo comportamiento, es decir, en las seis estructuras existe una transferencia de carga mayor o menor de los átomos de carbono a los átomos de nitrógeno y los enlaces son principalmente covalentes con cierto carácter iónico.

2.3 Resultados y análisis para Si_3N_4

Con respecto al Si_3N_4 , se realizaron cálculos de optimización de geometría para las seis estructuras estables consideradas en el caso del C_3N_4 , las cuales se construyeron sustituyendo en cada una de las estructuras del C_3N_4 los átomos de carbono por átomos de silicio. Los resultados de la optimización mostraron que la fase $g\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{R3m})$ no era estable (no es posible sintetizarla), ya que después de la relajación esta estructura converge a la estructura de la fase pseudocúbica.

Como en el caso del C_3N_4 , en todos los cálculos se mantuvo constante la simetría y se optimizaron los parámetros de la celda y la posición de los átomos, excepto aquellos cuya posición se encuentra restringida por la simetría. Los resultados de la optimización de geometría de cada una de las estructuras del Si_3N_4 se muestran en la Tabla 2.13. En esta tabla también se muestran los resultados de los cálculos de la estructura de bandas electrónicas, el módulo de volumen B y las constantes elásticas independientes de las fases α y $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. En general, los resultados obtenidos para las fases α y β son comparables a los reportados en la literatura, tanto teóricos como experimentales.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.3.1 Fase β - Si_3N_4 (P6₃/m)

Antes que todo debe quedar claro que los cálculos realizados para el β - Si_3N_4 y α - Si_3N_4 tienen como principal fin establecer que tan aceptables son nuestros cálculos, tanto para estas fases como para el resto de las fases hipotéticas del Si_3N_4 y C_3N_4 analizadas en este trabajo. Con esto en mente, el análisis de los resultados obtenidos para el β - Si_3N_4 y el α - Si_3N_4 se realiza en función de que tan cercanos son los valores obtenidos para las diferentes magnitudes calculadas en este trabajo con respecto a los valores teóricos y experimentales reportados en la literatura.

La estructura de la celda unidad de la fase β - Si_3N_4 se muestra en la Fig. 2.7(a), mientras que los parámetros de red, el volumen y la densidad correspondientes se muestran en la Tabla 2.13. Comparando estos valores con los valores reportados en la literatura (Tabla 1.10), se encuentra que los parámetros estructurales calculados en este trabajo están ligeramente abajo (0.02 Å) del intervalo de valores experimentales, pero dentro del intervalo de valores teóricos. En consecuencia, la densidad calculada en este trabajo se encuentra por arriba del intervalo experimental (0.075 gr/cm³), pero dentro del intervalo teórico. Los parámetros de red de esta fase son más grandes que los correspondientes a la fase β - C_3N_4 y su densidad más pequeña.

Es claro que la estabilidad de esta fase está fuera de toda discusión, en todo caso, el cálculo de la energía total y la energía de cohesión se utilizará para establecer, hasta cierto punto, la posible estabilidad de las fases hipotéticas que se presentan en este trabajo.

Es pertinente señalar que, a diferencia del β - C_3N_4 , el β - Si_3N_4 es el compuesto más estable de los cinco compuestos de Si_3N_4 aquí analizados, lo cual ya se esperaba. Comparando la E_c de esta fase con la correspondiente E_c de los compuestos binarios de C_3N_4 , se obtiene que la energía de cohesión de las fases g - C_3N_4 (R3m), g - C_3N_4 (P-6m2), α - C_3N_4 y β - C_3N_4 es 0.96 eV, 0.97 eV, 0.913 eV y 0.732 eV (3.16 kcal/mol, 3.19 kcal/mol, 3.00 kcal/mol y 2.41 kcal/mol respectivamente) más grande que la del β - Si_3N_4 .

Es claro que la estabilidad mecánica de esta fase también está fuera de discusión, empero, se debe mencionar que, de acuerdo con los valores obtenidos en este trabajo para las constantes elásticas, esta estructura cumple con el criterio de Born y la condición (1.11), con lo cual se establece que el β - Si_3N_4 es mecánicamente estable. Más que establecer este hecho, nos permite

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 2.13 Resultados obtenidos para el compuesto Si_3N_4 : grupo espacial GE, tipo de red TR, parámetros de red a y c , número de fórmulas por ceALD unidad Z, longitudes de enlace $d_{s,n}$, ángulos de enlace $\angle\text{Si-N-Si}$ y $\angle\text{N-Si-N}$, ángulos de torsión promedio $\angle\text{Si-N-Si-Si}$, tipo de anillos contenidos en la estructura TA, número de átomos por ceALD unidad NA, densidad ρ , volumen por fórmula unidad V/Z , energía total E_{tot} , Energía de cohesión E_c , brecha energética indirecta E_i , brecha energética en Γ E_i , tipo de brecha TB, borde de la banda de conducción BBC, borde de la banda de valencia BBV, amplitud de la banda de valencia ΔBV , módulo de volumen B y constantes elásticas C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} y C_{44} del α y β - Si_3N_4 .

	β - Si_3N_4	α - Si_3N_4	ϵ - Si_3N_4^*	p - Si_3N_4	g (P -6m2)- Si_3N_4
GE	P6/m	$P3_1c$	I-43d	P -43m	P -6m2
TR	Hexagonal	Trigonal	Fcc	Cúbica	Hexagonal
a (Å)	7.560	7.740	5.543	4.071	5.784
c (Å)	2.883	5.584	5.543	4.071	5.220
α (°)	90	90	109.47	90	90
γ (°)	120	120	109.47	90	120
Z	2	4	2	1	2
NA	14	28	14	7	14
$d_{s,n}$ (Å)	1.718, 1.724 1.725	1.710, 1.718, 1.720, 1.724 1.727, 1.729, 1.732, 1.738	1.732	1.739	1.636, 1.646 1.696, 1.759
$\angle\text{Si-N-Si}$ (°)	113.4, 120.0 123.2	113.2, 116.9, 117.2, 120.0 120.1, 122.9, 126.3	119.5	111.7	113.5, 119.8 120.0
$\angle\text{N-Si-N}$ (°)	108.1, 106.3, 110.3, 113.4	101.9, 104.3, 106.3, 108.7, 109.5, 110.2, 110.9, 111.2, 112.5, 112.8, 114.2	109.4	104.8 111.9	116.8, 119.9 120.2, 126.5
$\angle\text{Si-N-Si-Si}$ (°)	174.4, 180.0	145.6, 161.6, 173.5, 179.4	166.5	125.9	180.0
TA	Anillos de 6, 8 y 12 miembros.	Anillos de 6 y 8 miembros.	Anillos de 8 miembros.	Anillos de 6 y 8 miembros.	Anillos de 6 y 12 miembros
V/Z (Å ³)	71.34	71.76	65.54	67.47	75.63
ρ (gr/cm ³)	3.265	3.246	3.555	3.453	3.080

E_{tot} (eV/f.u.)	-1417.1985	-1417.1533	-1416.5935	-1415.4385	-1410.9718
E_c (eV/f.u.)	62.332	62.287	61.727	60.572	56.106
E_g (eV)	4.29	4.61	4.01	2.67	2.21
E_i (eV)	4.50	4.68	4.55	2.88	2.21
TB	Indirecta	Indirecta	Indirecta	Indirecta	Directa
BBV	$\Gamma \rightarrow A$	K	N	R	Γ
BBC	Γ	Γ	$\Gamma \rightarrow H$	Γ	Γ
ΔBV (eV)	18.33	18.18	18.38	18.27	17.79

B (GPa)	253.16	250	263.16	224.72	63.69
C_{11} (GPa)	461.74	464.46			
C_{12} (GPa)	154.81	99.70			
C_{13} (GPa)	109.76	126.20			
C_{33} (GPa)	551.44	459.63			
C_{44} (GPa)	302.35	342.26			

*Se proporcionan los parámetros de la ceALD primitiva, los parámetros de la ceALD unitaria fcc serían $a=b=c=6.400$ Å, $\alpha=\beta=\gamma=90.0^\circ$ y $Z=4$, los cálculos se hicieron sobre la ceALD primitiva.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

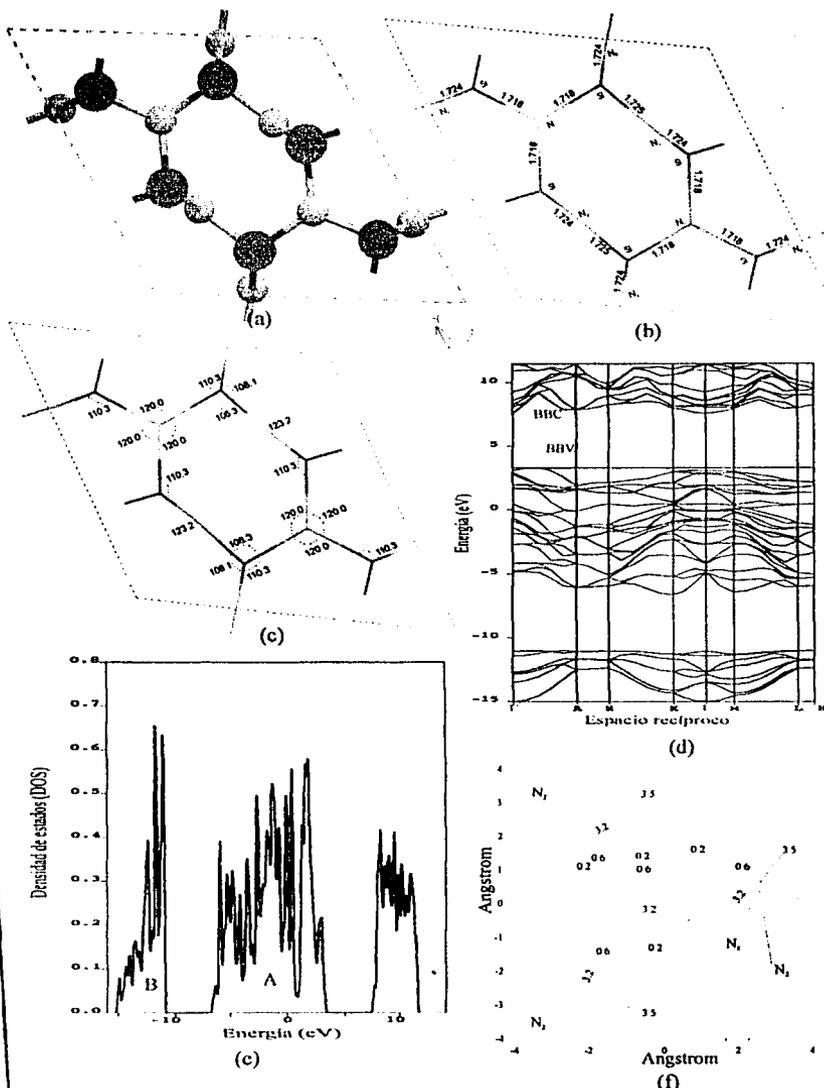


Fig. 2.7 Resultados obtenidos para el β - Si_3N_4 ; (a) celda unidad; (b) longitudes de enlace; (c) ángulos de enlace; (d) estructura de bandas electrónicas; (e) densidad de estados; (f) densidad de carga.

establecer un criterio más para determinar que tan aceptables son los cálculos reportados en este trabajo.

Los cálculos de optimización muestran que existen dos sitios de nitrógenos N_1 , N_2 y uno de silicio (Figuras 2.7(b, c)), lo cual, nuevamente, coincide con lo reportado en la literatura.

Comparando las longitudes y ángulos de enlace calculados en este trabajo (Tabla 2.13) con los reportados en la literatura (Tabla 1.10), se encuentra que todas las distancias de enlace están dentro del intervalo experimental y teórico, mientras que algunos ángulos planos se encuentran fuera de estos intervalos, pero cercanos a sus límites.

Comparando estructuralmente la fase β - Si_3N_4 con la fase β - C_3N_4 se encuentra que la diferencia más importante entre ellos son las longitudes de enlace, ya que la planaridad de los nitrógenos y los ángulos planos en ambas estructuras son comparables entre sí.

En la Fig. 2.7(d) se muestra la estructura de las bandas electrónicas (cuya topología es comparable con las reportadas en la literatura [202]), mientras que en la Fig. 2.7(e) se muestra la DOS calculada para esta fase. La banda de valencia, de 18.33 eV de amplitud (7.01 eV más estrecha que la banda de valencia del β - C_3N_4), está compuesta por 32 bandas y, a diferencia de la banda de valencia del β - C_3N_4 , se puede describir como compuesta por dos regiones A y B de 10.00 eV y 4.06 eV de amplitud respectivamente.

Otra diferencia muy marcada entre la banda de valencia del β - C_3N_4 y la banda de valencia del β - Si_3N_4 es que entre la región A y la región B de la banda de valencia del β - Si_3N_4 existe una brecha de energías de 4.27 eV, mientras que esta brecha en el β - C_3N_4 es de 0.34 eV, además, se observa más estructura en la banda de valencia de esta última fase que en la del β - Si_3N_4 , sin embargo, observando atentamente la forma de las bandas en ambas bandas de valencia se puede apreciar una gran semejanza en la topología de éstas (Figuras 2.1(d) y 2.7(d)). En este punto cabe señalar que la topología de las bandas del β - Si_3N_4 es comparable con la topología de las bandas reportadas en la literatura [202, 205, 209].

Se predice una brecha energética indirecta de 4.29 eV de amplitud, con el borde de la banda de valencia en la dirección $\Gamma \rightarrow A$ y el de conducción en Γ (Tabla 2.13). Nótese que el valor de la brecha energética indirecta reportado en este trabajo es 2.5% más pequeño que el valor del límite inferior del intervalo de valores experimentales, pero se encuentra dentro del intervalo de valores teóricos reportado en la literatura para esta magnitud (Tabla 1.10). La brecha energética de este material es 1.09 eV más amplia que la correspondiente al compuesto β - C_3N_4 .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la Tabla 2.14 se muestran las brechas energéticas en cada uno de los puntos de alta simetría (Tabla 2.3) empleados en el cálculo de las bandas electrónicas. La energía mínima requerida para tener una transición directa es de 4.50 eV y ésta tendría lugar en el punto Γ (Tabla 2.14). El valor teórico reportado en la literatura para esta última energía es de 5.24 eV, 0.74 eV más grande que la que se predice en este trabajo.

Tabla 2.14 Amplitud de la brecha energética ΔE_{FAS} en cada uno de los puntos utilizados en el cálculo de estructura de bandas del β -Si₃N₄.

Puntos de alta simetría	ΔE_{FAS} (eV)
Γ	4.50
A	6.01
H	6.12
K	5.01
M	4.90
L	5.82

Por otro lado, un análisis cualitativo de la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción nos dice que aquellos huecos que se encuentren en el borde de la banda de valencia y tiendan a moverse en la dirección $\Gamma \rightarrow A$ tendrán mayor dispersión y movilidad que aquellos que tiendan a moverse en la dirección contraria, ya que la banda de valencia presenta mayor curvatura en esta dirección que en la dirección contraria (Fig. 2.7(d)). En las direcciones $\Gamma \rightarrow K$ y $\Gamma \rightarrow M$ la banda de valencia presenta una geometría aproximadamente simétrica y de poca curvatura (muy semejante a la que se observa en el β -C₃N₄ en estas mismas direcciones), en otras palabras, los huecos que tiendan a desplazarse en estas direcciones presentarán un comportamiento semejante y tendrán una masa efectiva muy grande.

La banda de conducción en las vecindades del borde de esta banda (en el punto Γ y en las direcciones $\Gamma \rightarrow K$ y $\Gamma \rightarrow M$) también presenta una geometría aproximadamente simétrica y de poca curvatura, aunque ligeramente mayor que la que se observa en la banda de valencia en las direcciones $\Gamma \rightarrow K$ y $\Gamma \rightarrow M$, lo cual significa que los electrones en el borde de la banda de conducción tendrán poca movilidad, pero más que los huecos que tiendan a desplazarse en las direcciones antes mencionadas. Por otro lado, se observa que la banda de conducción presenta una gran curvatura en la dirección $\Gamma \rightarrow A$, es decir, los electrones que tiendan a moverse en esta dirección tendrán una masa efectiva relativamente pequeña y por lo tanto tendrán más movilidad y dispersión que aquellos que se muevan en las direcciones $\Gamma \rightarrow K$ y $\Gamma \rightarrow M$.

En la Fig. 2.7(f) se muestra la distribución de carga de los dos sitios de nitrógeno mencionados anteriormente y de los átomos de silicio enlazados al nitrógeno N₁. Como en el caso

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

del β - C_3N_4 , la mayor parte de la carga está concentrada en los átomos de nitrógeno y los enlaces son principalmente covalentes, con un cierto grado de carácter iónico, el cual es mayor en esta fase que en cualquiera de las fases del C_3N_4 , asimismo se observa más transferencia de carga del silicio al nitrógeno que del carbono al nitrógeno (esto, aunado al hecho de que la distancia entre nitrógenos segundos vecinos es más grande en esta estructura que en el β - C_3N_4 , implica que la interacción repulsiva entre nitrógenos segundos vecinos es más fuerte en esta última estructura que en el β - Si_3N_4). La distribución de carga del β - Si_3N_4 es más regular que en el β - C_3N_4 y, al igual que en el β - C_3N_4 , en este material existe una distribución de carga ligeramente mayor en los sitios de nitrógeno N_2 que en los sitios de nitrógeno N_1 .

Para analizar las propiedades elásticas y la estabilidad mecánica de esta fase se calculó el módulo de volumen B y las constantes elásticas independientes. Como se puede ver en la Tabla 2.13, el B calculado en este trabajo está ~ 3 GPa (1.17%) por abajo del intervalo experimental (ver tabla 1.10), pero dentro del intervalo teórico. Cabe señalar que utilizando la ecuación (1.12) se obtiene que el módulo de volumen del β - Si_3N_4 es menor (246.72 GPa) que el que se predice utilizando la ecuación de Murnaghan.

Por otro lado, analizando los valores predichos para las constantes elásticas independientes se puede ver que la constante C_{11} reportada en este trabajo se encuentra dentro del intervalo teórico, pero 34.62% por arriba del valor experimental (tablas 1.10 y 2.13); la constante C_{12} está 3.83% por arriba del valor experimental, pero abajo del intervalo teórico en un 14.94%, es decir, el valor reportado en este trabajo es mejor que el reportado hasta ahora en la literatura; por otro lado, las constantes C_{13} y C_{33} están 8.53% y 8.10% abajo del valor experimental, pero con respecto al intervalo teórico, la constante C_{33} está dentro de este intervalo, mientras que la C_{13} está 67.75% por abajo de él. Por último, el valor calculado para la constante C_{44} se encuentra 162.91% y 143.83% arriba del valor teórico y experimental reportado en la literatura respectivamente. De cualquier manera, nótese que el cálculo de dos de las constantes (C_{12} y C_{13}) reportadas en este trabajo es mejor que el que se encuentra en la literatura, mientras que las otras dos constantes (C_{11} y C_{33}) se encuentran dentro del intervalo teórico.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.3.2 Fase α - Si_3N_4 (P3,c)

Los parámetros de red optimizados, el volumen y la densidad calculada para esta fase se muestra en la Tabla 2.13, mientras que la correspondiente celda unidad se muestra en la Fig. 2.8(a). Los valores obtenidos para los parámetros de red se encuentran dentro del intervalo teórico y del intervalo experimental (Tabla 1.11), sin embargo, no sucede lo mismo con el volumen, ya que el valor reportado en este trabajo está 0.6 cm^3 abajo del límite inferior del intervalo de valores experimentales.

Comparando la densidad calculada en este trabajo con los valores teóricos y experimentales que se encuentran en la literatura, se encuentra que la densidad calculada en este trabajo está dentro del intervalo teórico, pero 1.9% arriba del límite superior del intervalo de valores experimentales. Por otro lado, esta fase es menos densa que su análoga α - C_3N_4 (ver tabla 2.2), pero 0.6% menos densa que la β - Si_3N_4 (en el caso de las fases α y β - C_3N_4 se tiene que la fase α es 0.3% más densa que la fase β).

Comparando la energía total y la energía de cohesión de esta fase (Tabla 2.13) con aquellas del β - Si_3N_4 , se tiene que esta última fase es ligeramente más estable que la primera (la diferencia entre las energías de cohesión de estas dos fases es de 0.15 Kcal/mol), lo cual coincide con lo que se obtiene experimentalmente (y por lo tanto, es un punto de apoyo más para los resultados obtenidos en este trabajo). La fase α - C_3N_4 tiene una energía de cohesión 1.5% más grande que la fase α - Si_3N_4 .

De acuerdo con el cálculo de constantes elásticas, esta fase cumple el criterio de Born y la condición (1.11), es decir, es mecánicamente estable. El hecho de decir que es mecánicamente estable no significa que bajo ciertas condiciones no lo sea, ya que se debe recordar que a una cierta temperatura y presión hay una transformación de fase $\alpha \rightarrow \beta$.

Como la fase α - C_3N_4 , esta fase tiene cuatro sitios de nitrógeno N_1 , N_2 , N_3 y N_4 y dos sitios de silicio Si_1 y Si_2 (Figuras 2.8(b, c)). Comparando los resultados reportados en este trabajo con aquellos reportados en la literatura, se obtiene que todas las longitudes y los ángulos de enlace están dentro del intervalo teórico y experimental (Tabla 1.11).

En esta fase α - Si_3N_4 el 50% de los nitrógenos tienden a una configuración plana, el 37.5% se encuentra en una configuración intermedia y el otro 12.5 % en una configuración piramidal. Naturalmente, si se comparan las longitudes de enlace de esta fase con aquellas de la fase α - C_3N_4 , se obtiene que las longitudes de enlace de esta última fase son más pequeñas, sin embargo, es posible,

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

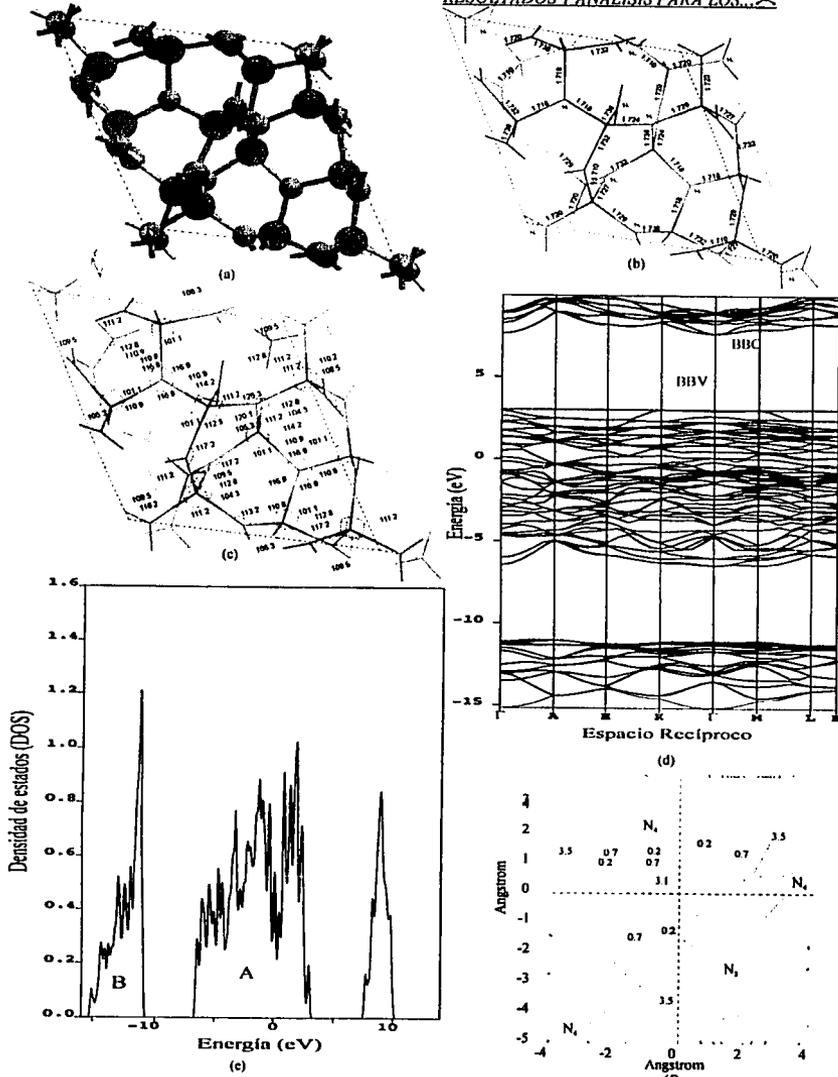


Fig. 2.8 Resultados obtenidos para el α -Si₃N₄; (a) célula unidad; (b) longitudes de enlace; (c) ángulos de enlace; (d) estructura de bandas electrónicas; (e) densidad de estados; (f) densidad de carga.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

como en el caso del β - Si_3N_4 , comparar el comportamiento general de cada sitio de nitrógeno, de tal forma que si se comparan los sitios de nitrógeno N_1 y N_2 de las dos fases se encuentra que ambos sitios, en ambas estructuras, tienen tres carbonos primeros vecinos a la misma distancia, pero los sitios N_1 del α - C_3N_4 tiene un mayor carácter piramidal y un ángulo plano más cerrado que los sitios N_1 del α - Si_3N_4 , mientras que los sitios N_2 de ambas fases tienen un ángulo plano de 120.0° y un ángulo de torsión muy cercano (179.8° en el α - C_3N_4 y 179.4° en el α - Si_2N_4); tal vez la diferencia estructural más pronunciada entre las fases α - C_3N_4 y α - Si_3N_4 se observa al analizar el sitio de nitrógeno N_3 , ya que en la fase α - C_3N_4 este sitio tiene dos carbonos a la misma distancia y un tercer carbono a una distancia diferente, mientras que en la fase α - Si_2N_4 este sitio tiene tres silicios primeros vecinos a diferentes distancias, asimismo, el sitio N_3 del α - C_3N_4 tiene tres ángulos planos diferentes, mientras que el N_3 correspondiente al α - Si_3N_4 sólo tiene dos ángulos planos y una mayor tendencia a una configuración plana. En el sitio de nitrógeno N_4 se observa que en ambas fases estos sitios tienen tres carbonos primeros vecinos a diferentes distancias, tres ángulos planos diferentes, aunque dos de ellos son más abiertos en la fase α - Si_3N_4 que en la α - C_3N_4 y, por último, se tiene que este sitio tiene una configuración más plana en el α - C_3N_4 que en el α - Si_3N_4 .

La estructura de bandas y la DOS se muestran en las Figuras 2.8(d, e) respectivamente. La banda de valencia, de 18.18 eV de amplitud, está constituida, a diferencia de la banda de valencia del α - C_3N_4 , por dos regiones A y B de 9.60 eV y 4.00 eV de amplitud respectivamente. La región A se encuentra separada de la región B por una brecha de energías de 4.58 eV de amplitud (esta brecha de energías en el α - C_3N_4 es de 0.50 eV de amplitud). En la banda de valencia del α - Si_3N_4 se observa menos estructura que en la banda de valencia del α - C_3N_4 , además, los picos de la DOS del α - Si_3N_4 son más altos que en la DOS del α - C_3N_4 .

Comparando la estructura de las bandas del α - Si_3N_4 y α - C_3N_4 se observa una gran semejanza entre la forma o topología de las bandas de ambos compuestos. Cabe señalar que, como en el caso del β - Si_3N_4 , la topología de la banda de valencia calculada en este trabajo para esta fase es comparable a la reportada en la literatura [202].

Se predice una brecha energética indirecta de 4.61 eV de amplitud, con el borde de la banda de valencia en K y el de conducción en la dirección Γ . El valor de la brecha energética indirecta reportado en este trabajo está dentro del intervalo de valores experimentales y es comparable,

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

además, con el valor teórico reportado en la literatura para esta magnitud (Tabla 1.11). Como en el caso del β - Si_3N_4 , la brecha energética de este material es más amplia que la correspondiente al compuesto α - C_3N_4 .

En la Tabla 2.15 se presentan las brechas energéticas en cada uno de los puntos de alta simetría (Tabla 2.3) utilizados en el cálculo de la estructura de bandas. Se predice que la energía mínima requerida para tener una transición directa en Γ es de 4.68 eV (lo cual es comparable con el valor teórico reportado en la ref. [202]) y ésta tendría lugar en el punto Γ . Recuérdese que en el caso

Tabla 2.15 Amplitud de la brecha energética ΔE_{PAB} en cada uno de los puntos utilizados en el cálculo de estructura de bandas del α - Si_3N_4 .

Puntos de alta simetría	ΔE_{PAB} (eV)
Γ	4.68
A	6.45
H	5.80
K	5.33
M	4.92
L	5.84

del α - C_3N_4 la transición directa que requiere menos energía no se da en el punto Γ , sino en el M.

La banda de valencia en la parte superior presenta exactamente las mismas características que la banda de valencia del α - C_3N_4 , esto quiere decir que aquellos huecos que tiendan a desplazarse en la dirección $\text{K} \rightarrow \text{H}$ tendrán una masa efectiva mucho más pequeña que aquellos que tiendan a moverse en la dirección $\text{K} \rightarrow \Gamma$ o en la dirección $\text{M} \rightarrow \Gamma$, pero aproximadamente la misma que aquellos que tiendan a desplazarse en la dirección $\text{M} \rightarrow \text{L}$. Los huecos que tiendan a desplazarse en la dirección $\Gamma \rightarrow \text{A}$ tendrán una masa efectiva ligeramente mayor que aquellos que tiendan a desplazarse en la dirección $\text{K} \rightarrow \text{H}$.

A partir del borde de la banda de conducción la curvatura de la banda es ligeramente más pronunciada en la dirección $\Gamma \rightarrow \text{K}$ que en la dirección $\Gamma \rightarrow \text{M}$. Advértase que los huecos que tiendan a moverse en la dirección $\text{K} \rightarrow \text{H}$, $\text{M} \rightarrow \text{L}$ y $\Gamma \rightarrow \text{A}$ tendrían una masa efectiva mucho más pequeña que los electrones que se encuentren en el borde de la banda de conducción o en las vicinidades de dicho punto.

En la Fig. 2.8(f) se muestra la distribución de carga alrededor de dos (N_2 y N_4) de los cuatro sitios de nitrógeno presentes en la estructura. Al igual que en el α - C_3N_4 , en esta fase existe ligeramente menos transferencia de carga en el sitio N_2 que en el sitio N_4 , mientras que la distribución de carga en torno al nitrógeno N_1 es comparable a la distribución de carga que se observa en torno al sitio N_3 . En realidad, sólo existe una pequeña diferencia en la distribución de

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

carga alrededor de los cuatro sitios de nitrógeno, la cual ya se esperaba. Comparando la distribución de carga del β - Si_3N_4 con la del α - Si_3N_4 se obtiene que en los sitios de nitrógeno del β - Si_3N_4 existe menor transferencia de carga que en los sitios de nitrógeno del α - Si_3N_4 . En general, los enlaces son principalmente covalentes, con un grado de ionicidad ligeramente mayor que en las estructuras de C_3N_4 y β - Si_3N_4 .

De acuerdo con el cálculo del módulo de volumen, esta fase soporta la misma cantidad de esfuerzos de tensión y compresión que la fase β - Si_3N_4 (Tabla 2.13). Cabe señalar que el valor predicho en este trabajo se encuentra dentro del intervalo teórico y experimental (Tabla 1.11). Por último, analizando los valores de las constantes elásticas independientes, se observa que la constante C_{11} está arriba del límite superior del intervalo de valores teóricos reportados en la literatura para esta fase en $\sim 6.27\%$, mientras que la constante C_{12} , C_{13} y C_{33} está por abajo del límite inferior de este intervalo en aproximadamente un 36.5% , 17% y 2.83% respectivamente (Tabla 1.11). Como en el caso del β - Si_3N_4 , la constante C_{44} predicha en este trabajo para el α - Si_3N_4 es $\sim 159.36\%$ más grande que el valor teórico reportado en la literatura. Cabe señalar que durante la investigación bibliográfica no se encontró información experimental acerca de las constantes elásticas independientes de esta fase (Tabla 1.11).

2.3.3 Fase c- Si_3N_4 (I-43d)

Como en los casos anteriores, en la Tabla 2.13 se muestra el grupo espacial, el parámetro de red de la celda optimizada, el volumen y la densidad del c- Si_3N_4 , mientras que la correspondiente celda optimizada se muestra en la Fig. 2.9(a). Como en el caso del c- C_3N_4 , el c- Si_3N_4 es la estructura más densa de las cinco fases de Si_3N_4 que se analizan en este trabajo, asimismo, de acuerdo con el cálculo de energía total y energía de cohesión, esta fase es la tercer fase más estable después del β y α - Si_3N_4 . La diferencia entre la energía de cohesión de esta fase y aquella del β - Si_3N_4 es de 0.605 eV (~ 1.99 Kcal/mol). La fase c- C_3N_4 tiene una energía de cohesión ligeramente mayor que el c- Si_3N_4 .

Todos los sitios de nitrógeno (Figuras 2.9(b, c)) tienen tres carbonos a la misma distancia (1.732 Å), un ángulo plano Si-N-Si de 119.5° (Fig. 2.9(c)) y un ángulo de torsión Si-N-Si-Si de 166.5° , lo cual indica que en este compuesto los nitrógenos tienen una configuración más piramidal que en las fases β y α - Si_3N_4 , incluso, si se compara el ángulo de torsión de esta estructura con el de

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

la fase $c\text{-C}_3\text{N}_4$, se encuentra que en el $c\text{-Si}_3\text{N}_4$ dicho ángulo es ligeramente más pequeño que en el $c\text{-C}_3\text{N}_4$, lo cual indica que en esta última estructura el nitrógeno tiende a una configuración más plana que en la fase $c\text{-Si}_3\text{N}_4$. Por otro lado, sólo existe un sitio de silicio, con un ángulo plano N-Si-N de 109.4° , es decir, este sitio es totalmente tetrahedral; por último, esta estructura sólo contiene anillos de 8 miembros.

La estructura de bandas y la DOS de esta fase se muestran en las Figuras 2.9(d, e). La banda de valencia, de 18.38 eV de amplitud, está constituida por dos regiones A y B de 9.78 eV y 4.47 eV de amplitud respectivamente. La región A se encuentra separada de la región B por una brecha de energías de 4.13 eV de amplitud (recuérdese que en el $c\text{-C}_3\text{N}_4$ la frontera inferior de la región B coincide con la frontera superior de la región C). En la banda de valencia existe menos estructura, pero picos más altos que en la banda de valencia de la fase $c\text{-C}_3\text{N}_4$.

La topología de las bandas de esta fase es muy semejante a la topología de las bandas del $c\text{-C}_3\text{N}_4$, de tal forma que esta fase presenta brecha energética indirecta de 4.01 eV de amplitud, con el borde de la banda de valencia en N y el de conducción en la dirección $\Gamma \rightarrow \text{H}$.

En la Tabla 2.16 se muestran las brechas energéticas en cada uno de los puntos de alta simetría (Tabla 2.6) empleados en el cálculo de las bandas electrónicas. Se predice que se requiere una energía mínima de 4.55 eV para tener una transición directa, la cual tendría lugar en el punto Γ .

Tabla 2.16 Amplitud de la brecha energética ΔE_{PAB} en cada uno de los puntos utilizados en el cálculo de estructura de bandas (ver tabla 4.6) del $c\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Puntos de alta simetría	ΔE_{PAB} (eV)
Γ	4.55
H	6.61
N	4.91
P	6.25

Cualitativamente se observa que en la dirección $\text{N} \rightarrow \Gamma$ la banda de valencia presenta muy poca curvatura, mientras que en las direcciones $\text{N} \rightarrow \text{P}$ y $\text{N} \rightarrow \text{H}$ la curvatura es muy pronunciada, más en la dirección $\text{N} \rightarrow \text{H}$ que en la dirección $\text{N} \rightarrow \text{P}$. Por otro lado, la banda presenta una curvatura muy pronunciada en la dirección $\Gamma \rightarrow \text{H}$, pero menor que aquella que presenta en las dos últimas direcciones antes mencionadas.

La banda de conducción en las vecindades del borde de la banda también presenta una gran curvatura, la cual es más pronunciada, a partir del borde de la banda, en la dirección $\Gamma \rightarrow \text{H}$ que en la dirección $\text{H} \rightarrow \Gamma$, por lo tanto, aquellos electrones que tiendan a moverse en la dirección $\Gamma \rightarrow \text{H}$ tendrán una masa efectiva más pequeña y sufrirán más dispersión que aquellos electrones que

tendian a desplazarse en la dirección contraria. En el caso del $c\text{-C}_3\text{N}_4$ sucede lo contrario, además que en esta última fase en las vecindades del borde de la banda de conducción se observa una geometría más simétrica que en la fase $c\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Siguiendo con el análisis de las propiedades electrónicas, en la Fig. 2.9(f) se muestran 10 contornos de la densidad de carga alrededor de un nitrógeno y dos silicios. Como en todos los casos anteriores, se observa una fuerte transferencia de carga del átomo de silicio al átomo de nitrógeno. Existe un menor grado de covalencia en esta fase que en el resto de las estructuras analizadas hasta el momento (recuérdese que los sitios de nitrógeno en esta fase tienen una configuración intermedia). Asimismo, existe una mayor transferencia de carga del silicio al nitrógeno en esta fase que en el $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ y el $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Por último, se predice que el $c\text{-Si}_3\text{N}_4$ podría poseer un módulo de volumen mayor que el de las fases β y $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Tabla 2.13).

2.3.4 Fase $p\text{-Si}_3\text{N}_4$ (P-43m)

La celda unidad optimizada del $p\text{-Si}_3\text{N}_4$ se muestra en la Fig. 2.10(a). En la Tabla 2.13 se puede ver que la densidad de esta fase es mayor que aquella de las fases $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ y $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, pero menor que la del $c\text{-Si}_3\text{N}_4$, que es la cuarta fase más estable (ver valores de la energía total y energía de cohesión) de las cinco estructuras de Si_3N_4 aquí analizadas, pero que la diferencia entre su E_c y la E_c del $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ es de 5.8 Kcal/mol. La energía de cohesión de esta fase ha disminuido en aproximadamente un 1.9% con respecto a aquella de la fase $c\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Como en el caso del $c\text{-Si}_3\text{N}_4$ y $p\text{-C}_3\text{N}_4$, en esta fase se tiene un sólo sitio de nitrógeno (Figuras 2.10(b, c)) con un ángulo de torsión de 125.9° , es decir, en esta fase los nitrógenos tienen una configuración prácticamente piramidal. Igualmente, se observa que sólo existe un sitio de silicio, con un ángulo plano N-Si-N promedio de 108.4° .

En las Figuras 2.10(d, e) se muestra la estructura de bandas y la DOS correspondiente a esta fase respectivamente. La banda de valencia (de 18.27 eV de amplitud) está compuesta de 16 bandas distribuidas en tres regiones A, B y C de 2.55 eV, 6.67 eV y 4.29 eV de amplitud respectivamente. La frontera inferior de la región A coincide con la frontera superior de la región B, mientras que la frontera inferior de esta última región se encuentra separada de la frontera superior de la región C

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

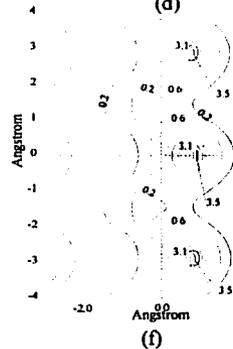
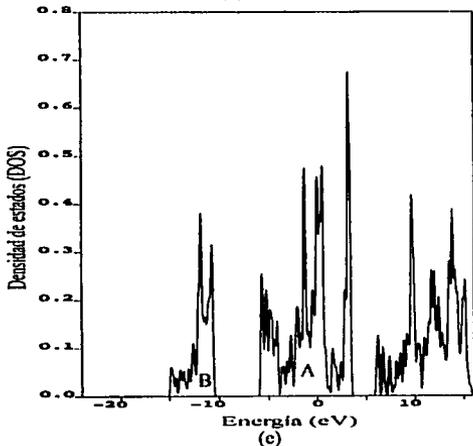
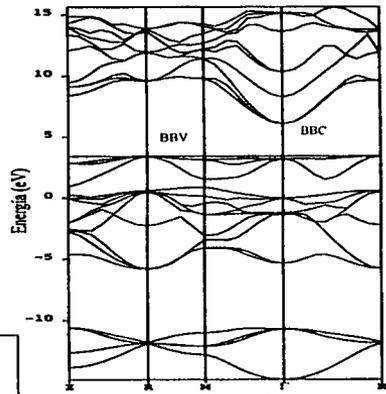
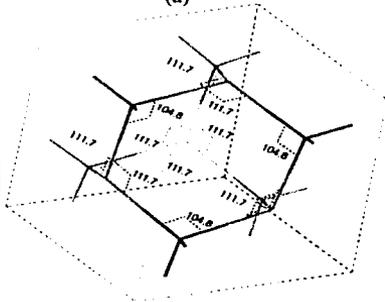
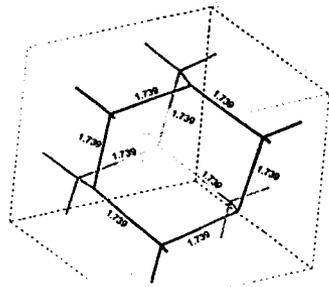
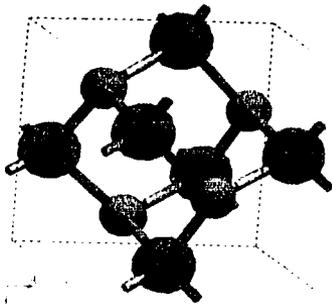


Fig. 2.10 Resultados obtenidos para el p-Si₃N₄; (a) celda unidad; (b) longitudes de enlace; (c) ángulos de enlace; (d) estructura de bandas electrónicas; (e) densidad de estados; (f) densidad de carga.

por una brecha de energías de 4.76 eV de amplitud (esta brecha es 3.14 eV más grande que la brecha de energías que se observa en la banda de valencia del p-C₃N₄).

Como en el caso del β -C₃N₄ y el β -Si₃N₄, aunque se observa una cierta semejanza en la topología de las bandas con respecto a la topología de las bandas de la fase p-C₃N₄, se advierte que las bandas de esta fase presentan ligeramente menor curvatura y un menor entrecruzamiento que las bandas del p-C₃N₄. Otra diferencia muy notable entre el p-C₃N₄ y el p-Si₃N₄ es el tipo de brecha que se predice para cada fase, ya que para la primera se predice una brecha energética directa, mientras que para la segunda se predice una brecha indirecta de 2.67 eV de amplitud, con el borde de la banda de valencia en R y el de conducción en Γ .

Tabla 2.17 Amplitud de la brecha energética $\Delta E_{P_{max}}$ en cada uno de los puntos utilizados en el cálculo de estructura de bandas (ver tabla 4.8) del p-Si₃N₄.

Puntos de alta simetría	$\Delta E_{P_{max}}$ (eV)
X	5.56
R	6.19
M	6.66
Γ	2.88

En la Tabla 2.17 se muestran las brechas energéticas en cada uno de los puntos de alta simetría (Tabla 2.8) considerados en el cálculo. De la Tabla 2.17 es claro que la mínima energía requerida para tener una transición directa es de 2.88 eV, 0.21 eV más que la energía requerida para una transición indirecta. La transición directa tendría lugar en el punto Γ .

Se puede apreciar otra diferencia más entre la banda de valencia de esta fase y la fase p-C₃N₄, ya que la parte superior de la banda de valencia del p-Si₃N₄ tiende a ser plana, de hecho, la mayor curvatura se observa en las vecindades del borde de la banda de valencia, pero ésta es muy poca, de tal forma que se podría decir que, sin importar la dirección en la que tiendan a moverse los huecos en la banda de valencia, su masa efectiva es muy grande y por lo tanto, sufrirán poca dispersión y tendrán poca movilidad (ésta será ligeramente mayor en aquellos huecos que se muevan en la dirección R→X, ya que en esta dirección es en la que se observa una mayor curvatura).

Las vecindades del borde de la banda de conducción presenta una gran curvatura, por lo tanto, los electrones que se encuentren en el borde de la banda de conducción, o en las vecindades de dicho punto, tendrán una masa efectiva muy pequeña comparada con la masa efectiva de los huecos y por lo tanto, sufrirán mayor dispersión y tendrán mayor movilidad que estos últimos.

En la Fig. 2.10(f) se muestran 10 contornos de la densidad de carga y, como se esperaba, se observa una alta concentración de carga alrededor de los nitrógenos, pero ligeramente menor que en

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

la fase c-Si₃N₄. El enlace, como en las fases antes mencionadas, presenta carácter covalente, con un cierto grado de ionicidad, el cual es menor que en las otras tres fases de Si₃N₄ analizadas hasta el momento. La distribución de la carga es ligeramente más regular en esta fase que en el c-Si₃N₄.

Por último, se predice que, de las cuatro fases de Si₃N₄ analizadas hasta el momento, esta es la fase con el módulo de volumen más pequeño (224.72 GPa).

2.3.5 Fase g-Si₃N₄(P-6m2)



En la Tabla 2.13 se muestra el grupo espacial, el parámetro de red de la celda optimizada, el volumen y la densidad del g-Si₃N₄(P-6m2), mientras que la correspondiente celda unidad optimizada se muestra en la Fig. 2.11(a). Esta estructura es la menos densa de las cinco fases de Si₃N₄ analizadas aquí (Tabla 2.13). A diferencia del g-C₃N₄(P-6m2), de acuerdo con los cálculos de E_{tot} y E_c se predice que esta fase es la menos estable de las cinco, de hecho, comparando su E_c con la E_c del β-Si₃N₄ (Tabla 2.13) se obtiene que entre ambas energías de cohesión existe una diferencia de 6.226 eV, lo cual corresponde a 20.52 Kcal/mol, es decir, el costo energético para la síntesis de este material crece en un 900% con respecto al c-Si₃N₄ y un 350% respecto al p-Si₃N₄.

En esta fase se tienen cuatro sitios de nitrógeno N₁, N₂, N₃ y N₄ (Figuras 2.11(b, c)) y dos de silicio Si₁ y Si₂ como en el caso del g-C₃N₄(P-6m2). La distancia interplanar es de 2.61 Å (Fig. 2.11(d)), 0.46 Å más pequeña que aquella del g-C₃N₄(P-6m2), lo cual significa que existe más interacción entre las capas de esta fase g-Si₃N₄(P-6m2) que entre las capas de la fase g-C₃N₄(P-6m2). Como el g-C₃N₄(P-6m2), esta estructura es completamente plana, es decir, todos sus ángulos de torsión son de 180.0°.

En las Figuras 2.11(e, f) se muestra la estructura de bandas y la DOS de esta fase respectivamente. La banda de valencia, de 17.79 eV de amplitud, está compuesta de 32 bandas y puede describirse como constituida por dos regiones A y B de 9.49 eV y 4.20 eV de amplitud respectivamente, separadas por una brecha de energías de 4.10 eV de amplitud.

Comparando la topología de las bandas de esta fase con las de la fase g-C₃N₄(P-6m2), se obtiene que en esta última fase en varias direcciones existen muchos estados degenerados (en algunas direcciones dos o más bandas se pliegan en una sola), mientras que en la fase g-Si₃N₄(P-6m2) se tiene esta característica en las bandas, pero no en todas las direcciones que se observan en el g-C₃N₄(P-6m2). Se predice que de las cinco estructuras de Si₃N₄ ésta es la única que presentaría

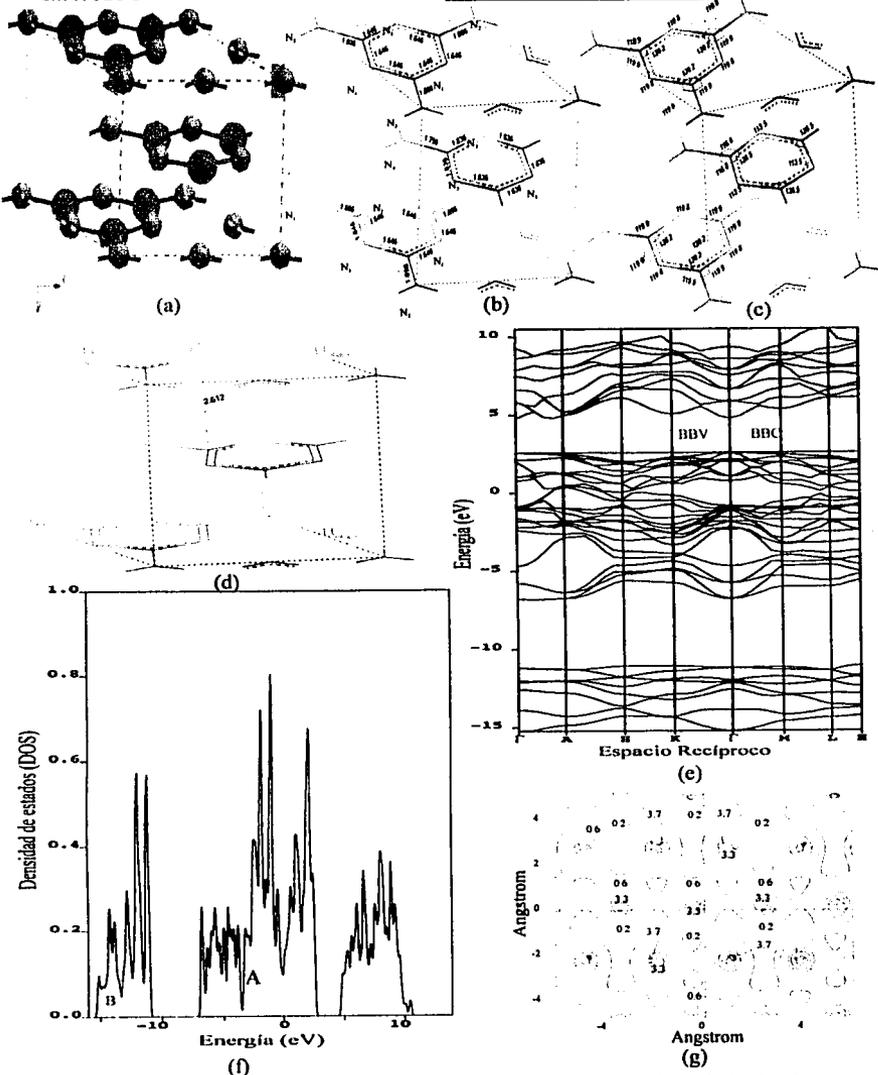


Fig. 4.11 Resultados obtenidos para el g-Si₃N₄(P-6m₂): (a)celda unidad; (b)longitudes de enlace; (c)ángulos de enlace; (d)distancia interplanar; (e)estructura de bandas electrónicas; (f)densidad de estados;(g)densidad de carga de la capa inferior.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

brecha energética directa de 2.21 eV (0.97 eV más grande que la brecha energética del $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$), con el borde de la banda de valencia y conducción en Γ .

En la Tabla 2.18 se muestra la brecha energética en cada uno de los puntos de alta simetría (Tabla 2.3) considerados en el cálculo de bandas electrónicas.

En la parte superior de la banda de valencia, en la dirección $\Gamma \rightarrow \text{A}$ y $\Gamma \rightarrow \text{M}$ existe aproximadamente la misma curvatura, la cual es menor que en la dirección $\Gamma \rightarrow \text{K}$.

Tabla 2.18 Amplitud de la brecha energética ΔE_{FAS} en cada uno de los puntos utilizados en el cálculo de estructura de bandas del $g\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$.

Puntos de alta simetría	ΔE_{FAS} (eV)
Γ	2.21
A	2.23
H	4.10
K	2.77
M	2.91
L	3.79

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En las vecindades del borde de la banda de conducción la geometría es aproximadamente simétrica y de mayor curvatura que la que se observa en la banda de valencia, por lo tanto, cualquier electrón que se encuentre en las vecindades del borde de la banda de conducción tendrá una masa efectiva más pequeña, más dispersión y movilidad que cualquier hueco en las vecindades del borde de la banda de valencia.

En la Fig. 2.11(g) se muestran 10 contornos de la densidad de carga de esta fase. Como en el caso de las dos grafiticas de C_3N_4 , los nitrógenos con coordinación tres tienen hibridación sp^2 y menor transferencia de carga que los nitrógenos que están en los anillos, los cuales presentan una alta concentración de carga hacia la parte exterior de dichos anillos. Asimismo, como en todas las estructuras, se observa que la carga está fuertemente distribuida alrededor de los nitrógenos, es decir, existe una transferencia de carga de los átomos de silicio a los átomos de nitrógeno, la cual es mayor que en el $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$. Como en el caso de esta última fase, existe mayor transferencia de carga en los sitios de nitrógeno de la capa inferior que en los sitios de nitrógeno de la capa central. Por otro lado, la distribución de carga en torno a los nitrógenos que se encuentran en los anillos de la capa inferior es mayor a la distribución de carga en torno a los nitrógenos de las otras cuatro fases de Si_3N_4 analizadas hasta el momento. El grado de ionicidad en los enlaces de esta fase es mayor que en el resto de las estructuras.

Por último, del cálculo del módulo de volumen ($B=63.69$ GPa) se tiene que esta estructura, como las grafiticas de C_3N_4 , de existir soportaría esfuerzos mucho más pequeños que las demás

fases de Si_3N_4 . Cabe señalar que el módulo de volumen predicho para esta fase es aproximadamente 49.4% y 77% más grande que el que se predice para el $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$ y el $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R3m})$ respectivamente.

2.3.6 Observaciones generales acerca del Si_3N_4

En el caso del C_3N_4 se estableció que las estructuras con mayor energía de cohesión eran aquellas en las cuales los nitrógenos tienden a una configuración plana, sin embargo, en el caso del Si_3N_4 se observa que la estructura en la cual los nitrógenos tienen una configuración totalmente plana es la estructura menos estable. Se cree que esta estructura tiene una energía de cohesión tan baja debido a la hibridación sp^2 que presenta el silicio que, como es bien sabido, no es una de sus configuraciones más estables.

Tomando en cuenta lo antes descrito, en este caso sólo se analizará la estabilidad de las otras cuatro estructuras (α , β , c y $p\text{-Si}_3\text{N}_4$) en función de la configuración de los nitrógenos presentes en cada una de ellas. Nuevamente, sin tomar en cuenta la fase $g\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$, la estructura menos estable es la $p\text{-Si}_3\text{N}_4$, en la cual todos los nitrógenos que la componen tienen una configuración piramidal. La segunda estructura menos estable es la $c\text{-Si}_3\text{N}_4$, en la cual todos los nitrógenos tienden a una configuración intermedia. La tercera estructura menos estable, a diferencia del $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$, es el $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, en el cual el 50% de los nitrógenos tienen una configuración más plana que los nitrógenos de la estructura $c\text{-Si}_3\text{N}_4$. Por último, la estructura más estable es la $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ que, a diferencia del $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, tiene todos los nitrógenos que la componen en una configuración más plana que el 87.5% de los nitrógenos que componen al $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, lo cual podría explicar el hecho de que esta última fase sea menos estable que la fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Una vez más, del análisis anterior se puede decir que en este tipo de materiales las estructuras más estables son aquellas en las cuales nitrógeno tiende a una configuración plana más que piramidal.

Se predice que la estructura que mayor módulo de volumen tendría ($c\text{-Si}_3\text{N}_4$) sería aquella en la cual el enlace N-Si es más iónico y la configuración de los nitrógenos con un cierto carácter piramidal más pronunciado que en las fases α y $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Como era de esperarse, de las 5 fases de Si_3N_4 aquí analizadas la menos densa es la grafitica, mientras que la más densa es la $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Por otra parte, a diferencia del $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, el $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ es más denso que el $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Todas las fases de Si_3N_4 , excepto la grafitica, presentan brecha energética indirecta. Por supuesto, la fase que presenta menor amplitud en la banda de valencia es el $g\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$. Algo que es importante hacer notar es que, en general, los huecos en el borde de la banda de valencia y los electrones en el borde de la banda de conducción tienen un comportamiento muy semejante en cada fase isoestructural del C_3N_4 y el Si_3N_4 .

Se observa que el comportamiento de los nitrógenos en un ambiente de silicio es muy semejante al que tiene dentro de un ambiente de carbono, ya que en cada una de las estructuras de Si_3N_4 se observa una transferencia de carga de los átomos de silicio a los átomos de nitrógeno; el enlace es principalmente covalente, con un cierto grado de carácter iónico, el cual es mayor en los compuestos de Si_3N_4 que en los de C_3N_4 .

2.4 Resultados y análisis para Ge_3N_4



Como en el caso del Si_3N_4 , para el Ge_3N_4 se realizaron cálculos de optimización de geometría para las seis estructuras estables consideradas en el caso del C_3N_4 , las cuales se construyeron de la misma manera que las del Si_3N_4 , pero sustituyendo los átomos de carbono por átomos de germanio. Nuevamente, los resultados de la optimización mostraron que la fase $g\text{-Ge}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$ no es estable, ya que después de la relajación esta estructura converge a la estructura de la fase pseudocúbica.

Los parámetros que se utilizaron para ejecutar *CASTEP* en el caso de este compuesto se muestran en la Tabla 2.1. En todos los cálculos se mantuvo constante la simetría y se optimizaron los parámetros de red y la posición de los átomos, excepto aquellos cuya posición se encuentra restringida por la simetría. Los resultados de la optimización de geometría de cada una de las estructuras del Ge_3N_4 se muestran en la Tabla 2.19. Recuérdese que para reducir el tiempo de computo y agilizar estos cálculos no se utilizaron los mismos pseudopotenciales que en los compuestos analizados anteriormente, no obstante, como en el caso del α y $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, se realizaron cálculos para las fases α y $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$ y los resultados se compararon con los valores experimentales reportados en la literatura para que sirvieran de punto de apoyo y comparación para las otras 3 fases

Tabla 2.19 Resultados obtenidos para el compuesto Ge_3N_4 : grupo espacial GE, tipo de red TR, parámetros de red a y c , número de fórmulas por c.e.ALD unidad Z, longitudes de enlace $d_{\text{Ge-N}}$, ángulos de enlace $\angle\text{Ge-N-Ge}$ y $\angle\text{N-Ge-N}$, ángulos de torsión promedio $\angle\text{Ge-N-Ge-Ge}$, tipo de anillos contenidos en la estructura TA, número de átomos por c.e.ALD unidad NA, densidad ρ , volumen por fórmula unidad V/Z, energía total E_{tot} , energía de cohesión E_c , brecha energética indirecta E_i , brecha energética en Γ E_{Γ} , tipo de brecha TB, borde de la banda de conducción BDC, borde de la banda de valencia BBV, amplitud de la banda de valencia ΔBV y módulo de volumen B.

	$\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$	$\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$	$c\text{-Ge}_3\text{N}_4^*$	$p\text{-Ge}_3\text{N}_4$	$g(\text{P-6m2})\text{-Ge}_3\text{N}_4$
GE	P6 ₃ /m	P3 ₁ /c	I-43d	P-43m	P-6m2
TR	Hexagonal	Trigonal	Fcc	Cúbica	Hexagonal
a (Å)	7.899	8.060	5.783	4.251	6.026
c (Å)	3.014	5.830	5.783	4.251	5.310
α (°)	90	90	109.47	90	90
γ (°)	120	120	109.47	90	120
Z	2	4	2	1	2
NA	14	28	14	7	14
$d_{\text{Ge-N}}$ (Å)	1.797, 1.810 1.802	1.790, 1.799, 1.801, 1.803 1.806, 1.808, 1.812, 1.814	1.810	1.826	1.746, 1.753 1.845
$\angle\text{Ge-N-Ge}$ (°)	113.5, 120.0 123.1	113.7, 116.5, 118.1, 120.0 120.1, 122.2, 125.7	119.3	110.8	108.3 114.9 120.0
$\angle\text{N-Ge-N}$ (°)	104.5, 108.4, 110.7, 113.5	100.9, 103.7, 105.9, 108.3, 109.7, 110.7 110.9, 111.9, 113.1, 113.5, 113.7	108.6 111.2	106.8 110.8	114.1, 117.5 125.1, 131.7
$\angle\text{Ge-N-Ge-Ge}$ (°)	173.5, 180.0	143.5, 161.3, 172.1, 179.0	162.9	118.4 120.8	180.0
TA	Anillos de 6, 8 y 12 miembros.	Anillos de 6 y 8 miembros.	Anillos de 8 miembros.	Anillos de 6 y 8 miembros.	Anillos de 6 y 12 miembros
V/Z(Å ³)	81.436	81.996	74.430	76.816	83.481
ρ (gr/cm ³)	5.583	5.545	6.109	5.919	5.446

E_{tot} (eV/f.u.)	-1415.4284	-1415.3836	-1415.0385	-1413.9813	-1409.8523
E_c (eV/f.u.)	55.007	54.962	54.617	53.560	49.431
E_i (eV)	3.10	3.18	2.87	2.50	1.06
E_{Γ} (eV)	3.11	3.24	2.89	2.61	1.06
TB	Indirecta	Indirecta	Indirecta	Indirecta	Directa
BBV	$\Gamma \rightarrow A$	K	N	R	Γ
BBC	Γ	Γ	Γ	Γ	Γ
ΔBV (eV)	18.10	18.05	18.25	18.15	17.75

B (GPa)	219.78	219.76	232.56	147.06	61.73
---------	--------	--------	--------	--------	-------

El $g\text{-Ge}_3\text{N}_4(\text{R3m})$ no resultó estable, ya que después de la relajación esta estructura converge a la estructura de la fase pseudocúbica.

de Ge_3N_4 analizadas aquí. En la Tabla 2.19 también se muestran los resultados de los cálculos de la estructura de bandas electrónicas y el módulo de volumen.

En general, los resultados obtenidos para las fases α y β son comparables a los reportados en la literatura.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Cabe señalar, una vez más, que los cálculos correspondientes al Ge_3N_4 ya han sido publicados [297].

2.4.1 Fase $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$ ($\text{P6}_3/\text{m}$)

En la Tabla 2.19 se muestran los parámetros de red, el volumen y la densidad del $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$, mientras que en la Figura 2.12(a) se muestra la celda unidad optimizada a presión cero. Comparando los resultados obtenidos para estas magnitudes con los valores experimentales reportados en la literatura, se puede ver que el parámetro a es 1.6% más pequeño que el límite inferior del intervalo de valores experimentales, mientras que el parámetro c lo es en aproximadamente un 2%. Ahora bien, dado que los parámetros de red son más pequeños, se tiene que el volumen predicho en este trabajo es 5.3% más pequeño que el valor experimental reportado en la literatura, mientras que la densidad es mayor en un 5.7% (Tabla 1.12). Recuérdese que para esta fase sólo se ha reportado un cálculo teórico sobre estructura electrónica. Comparando la densidad de esta fase con aquella del $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ y $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, se obtiene que esta fase ($\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$) es la más densa, mientras que la $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ es la menos densa de las tres, lo cual podría indicar que en esta última estructura las fuerzas de interacción no son tan intensas como en las otras dos.

La energía de cohesión predicha es 7.325 eV (24.143 kcal/mol) más pequeña que la calculada para el $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, es decir, esta última fase es más estable que la $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$.

Según los cálculos de optimización de geometría, básicamente se tienen las mismas características estructurales que en los compuestos $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ y $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, es decir, en esta estructura también existen dos sitios de nitrógeno N_1 y N_2 y uno de germanio (Figuras 2.12(b, c)). Existe una gran semejanza entre los ángulos planos del $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$ y la fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Tablas 2.19 y 2.13), aunque en esta última fase la configuración de los nitrógenos es ligeramente más plana que en la fase $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$.

En las Figuras 2.12(d, e) se muestra la estructura de las bandas electrónicas y la DOS de esta fase. La banda de valencia totalmente llena y de 18.10 eV de amplitud, esta compuesta de 32 bandas, las cuales se encuentran distribuidas, como en el caso del $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, en dos regiones A y B de 10.31 eV y 4.14 eV de amplitud respectivamente. La región A se encuentra separada de la región B por una brecha de energías de 3.65 eV.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

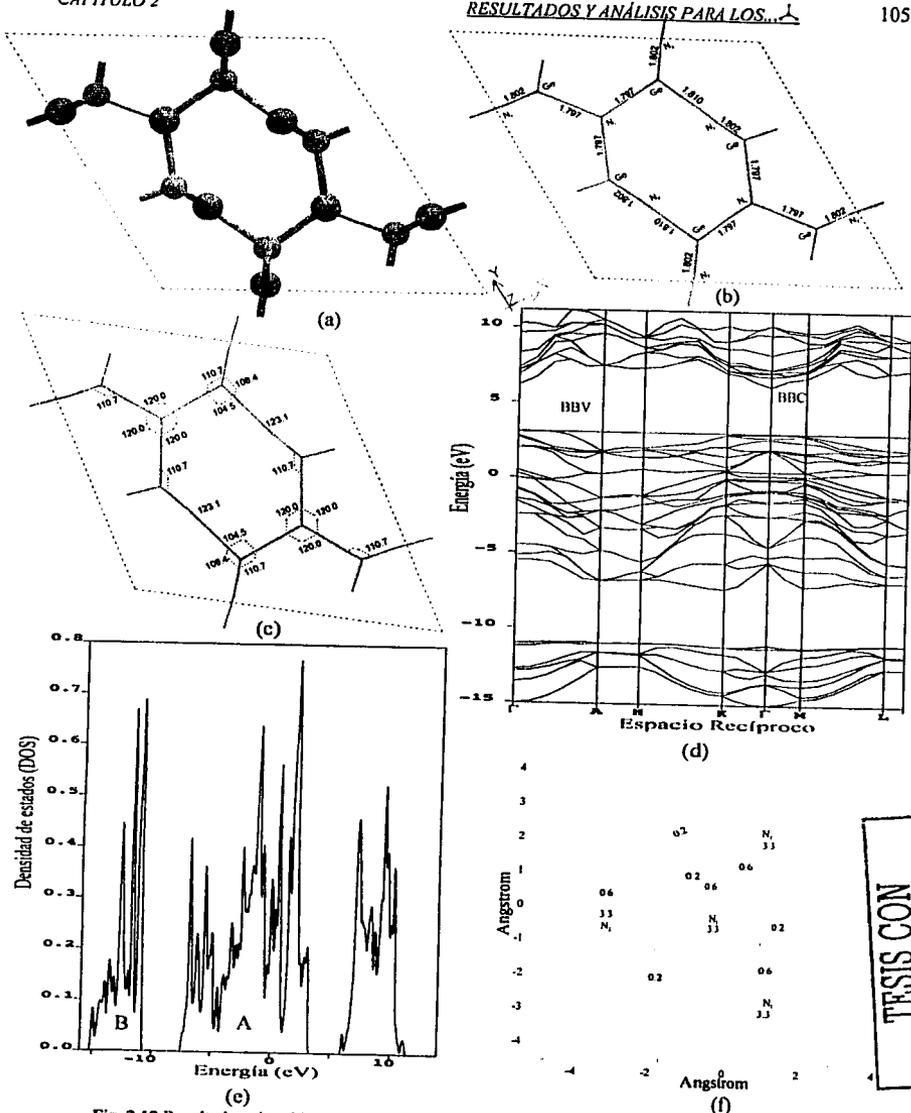


Fig. 2.12 Resultados obtenidos para el $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$; (a)celda unidad; (b)longitudes de enlace; (c)ángulos de enlace; (d)estructura de bandas electrónicas; (e)densidad de estados; (f)densidad de carga.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

La región B de esta fase presenta aproximadamente la misma estructura que la región B de la fase β - Si_3N_4 , excepto que los picos son ligeramente más pequeños en esta última estructura que en la fase β - Ge_3N_4 . También se observa mucha semejanza en la región A de ambas estructuras, aunque no tanta como en la región B. Los picos del β - Ge_3N_4 en la región A en general son ligeramente más altos que en la región A correspondiente a la fase β - Si_3N_4 .

La brecha energética es indirecta y de 3.10 eV, con el borde de la banda de valencia en la dirección $\Gamma \rightarrow \text{A}$ y la de conducción en el punto Γ . El valor predicho para la brecha de energías en este trabajo es 1.4 eV más pequeña que el valor experimental reportado en la literatura (Tabla 1.12) y 0.93 eV más pequeño que el valor teórico reportado en la ref. [133]. Se debe mencionar que los resultados de esta referencia con respecto a los bordes de las bandas coincide con los resultados predichos en este trabajo.

Además de la brecha energética indirecta se calculó la brecha energética directa en Γ —y en todos los puntos de alta simetría utilizados en el cálculo de bandas electrónicas de esta fase (Tabla 2.20)— y se encontró que su amplitud es muy próxima a la indirecta, ya que tiene 3.11 eV de amplitud, sólo un 0.01 eV de diferencia con respecto a la brecha indirecta, lo cual también fue observado por Y. Duan et al [133].

Tabla 2.20 Amplitud de la brecha energética ΔE_{FAS} en cada uno de los puntos utilizados en el cálculo de estructura de bandas del β - Ge_3N_4 .

Puntos de alta simetría	ΔE_{FAS} (eV)
Γ	3.11
A	5.69
H	5.32
K	4.10
M	3.81
L	5.06

Analizando la parte superior de la banda de valencia se observa que la topología de las bandas en esta región es más semejante a la topología de las bandas del β - C_3N_4 que a las del β - Si_3N_4 , sin embargo, la topología del resto de la región A y la región B es más semejante a la del β - Si_3N_4 que a la del β - C_3N_4 . Entonces, es claro que la banda presenta una geometría aproximadamente simétrica y de poca curvatura (prácticamente es plana) en las direcciones $\Gamma \rightarrow \text{K}$ y $\Gamma \rightarrow \text{M}$, de tal forma que aquellos huecos que tiendan a desplazarse en estas direcciones tendrán una masa efectiva muy grande, en cambio, aquellos huecos que tiendan a moverse en la dirección $\Gamma \rightarrow \text{A}$ presentarán una masa efectiva mucho más pequeña que aquellos que tiendan a moverse en las dos direcciones

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

antes mencionadas, ya que la curvatura en esta dirección ($\Gamma \rightarrow A$) es mucho más grande que en las otras dos direcciones.

Cualquier electrón en el borde de la banda de conducción tendrá una masa efectiva mucho más pequeña que cualquiera de los huecos, ya que en la vecindades de este punto la banda de conducción presenta una curvatura muy alta.

Siguiendo con el análisis de las propiedades electrónicas, en la Figura 2.12(f) se muestran 10 contornos de la densidad de carga de los sitios de nitrógeno N_1 y N_2 y de los germanios enlazados al nitrógeno N_1 . Como en los casos anteriores, las diferencias topológicas entre los dos sitios de nitrógeno presentes en la estructura se ven reflejadas en la distribución de carga, de tal manera que el N_2 presenta ligeramente mayor transferencia de carga que el N_1 (es el mismo comportamiento que se observa en el $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ y $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$). Comparando la densidad de carga del $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$ con aquella del $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, se encuentra que en esta última fase la distribución de la carga es menos regular que en la primera y que hay más transferencia de carga del germanio al nitrógeno que del silicio al nitrógeno. En general se puede decir que en esta estructura los enlaces N-Ge presentan principalmente carácter covalente con cierto grado de carácter iónico, el cual es mayor en esta fase que en el $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ y $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$.

Se predice que el módulo de volumen **B** es de 219.78 GPa, 33.38 GPa (13.18%) más pequeño que el **B** del $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, lo cual ya se esperaba.

2.4.2 Fase $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$ (P3₁c)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los parámetros de red, el volumen y la densidad del $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$ se muestran en la Tabla 2.19, mientras que la estructura optimizada a presión cero se muestra en la Fig. 2.13(a). Como en el caso del $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$, los parámetros de red a y c predichos en este trabajo se encuentran por abajo (1.73% y 1.87% respectivamente) del valor experimental reportado en la literatura (Tablas 1.12 y 2.19), mientras que la densidad reportada en este trabajo es 0.295 gr/cm³ (5.62%) más grande que el valor experimental.

Como para las fases $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ y $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$, no existe duda de la estabilidad de esta fase, sin embargo, vale la pena comparar su energía de cohesión con la energía de cohesión del $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$. Como se puede ver en la Tabla 2.19, la energía de cohesión del $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$ esta fase es 0.045 eV más pequeña que aquella del $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$, lo cual corresponde aproximadamente a 0.148 Kcal/mol.

En el aspecto estructural, se advierte que esta fase presenta prácticamente las mismas características que la fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, es decir, en esta estructura existen cuatro sitios de nitrógeno diferentes N_1 , N_2 , N_3 y N_4 y dos sitios de germanio Ge_1 y Ge_2 (Figuras 2.13(b, c)) — en la sección 2.2.2 se hizo la estadística de cuantos sitios de nitrógeno N_1 , N_2 , N_3 y N_4 hay en la estructura $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$, la cual es análoga a la estructura que se analiza en este momento—. De acuerdo con los ángulos de torsión (Tabla 2.19), en el $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$ la configuración de los sitios de nitrógeno N_1 y N_4 ($\text{Ge-N}_2\text{-Ge-Ge}=143.5^\circ$ y $\text{Ge-N}_4\text{-Ge-Ge}=172.1^\circ$) es ligeramente menos plana que la de los sitios N_1 y N_4 del $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Los sitios N_2 y N_3 tienen prácticamente el mismo carácter piramidal en ambas estructuras.

En cuanto a las propiedades electrónicas, en las Figuras 2.13(d, e) se muestra la estructura de las bandas electrónicas y la DOS de esta fase respectivamente. La banda de valencia, completamente llena y de 18.05 eV, está compuesta de 64 bandas, las cuales se encuentran distribuidas en dos regiones A y B de 10.10 eV y 4.30 eV de amplitud respectivamente. La región A se encuentra separada de la región B por una brecha de energías de 3.65 eV de amplitud. Se puede decir que ambas regiones A y B presentan una estructura semejante a aquella de las regiones A y B del $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Fig. 2.8(e)), incluso en la altura de los picos.

Se predice una brecha energética indirecta de 3.18 eV de amplitud (0.08 eV más grande que la brecha del $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$), con el borde de la banda de valencia en K y el de conducción en Γ . Como se esperaba, el desorden en la estructura da lugar a bandas más planas que en la fase β .

En la Tabla 2.21 se muestran las brechas energéticas en cada uno de los puntos de alta simetría utilizados en el cálculo de estructura de bandas electrónicas. Se predice que la energía mínima necesaria para tener una transición directa es de 3.24 eV, la cual tendría lugar en el punto Γ .

Cualitativamente se encuentra que el comportamiento de los huecos en esta fase es exactamente el mismo que en las fases $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ y $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Tabla 2.21 Amplitud de la brecha energética ΔE_{FAS} en cada uno de los puntos utilizados en el cálculo de estructura de bandas del $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$.

Puntos de alta simetría	ΔE_{FAS} (eV)
Γ	3.24
A	5.59
H	5.28
K	4.46
M	4.15
L	5.26

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

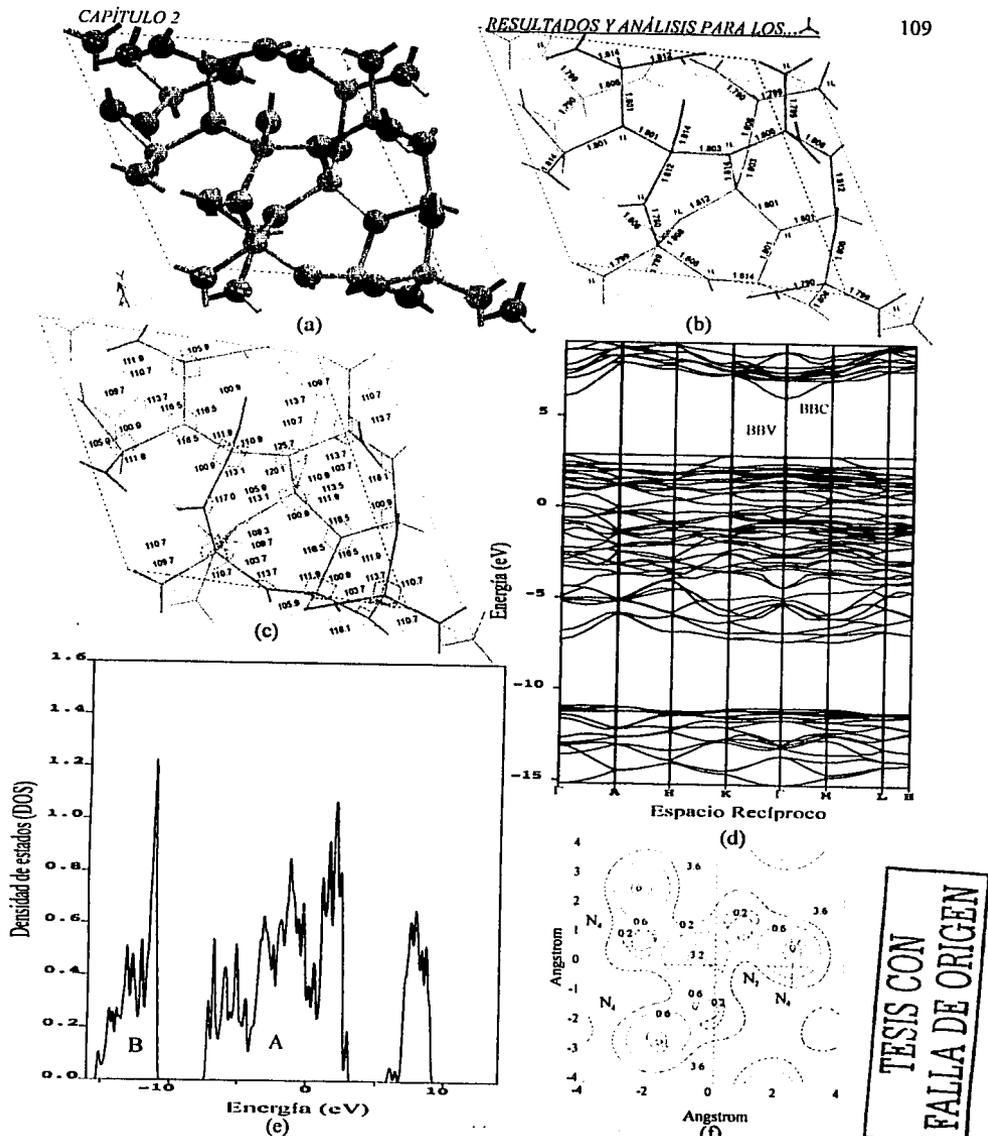


Fig. 2.13 Resultados obtenidos para el $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$: (a) celda unidad; (b) longitudes de enlace; (c) ángulos de enlace; (d) estructura de bandas electrónicas; (e) densidad de estados; (f) densidad de carga.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En donde se observa una diferencia muy marcada es en las vecindades de los bordes de las bandas de conducción, ya que en este compuesto, a diferencia del α - C_3N_4 y α - Si_3N_4 , las vecindades del borde de la banda de conducción presenta geometría aproximadamente simétrica y con una curvatura relativamente grande comparada con la curvatura de las bandas en la parte superior de la banda de valencia, lo cual significa que cualquier electrón que se encuentre en las vecindades del borde de la banda (de conducción) tendrá una masa efectiva relativamente pequeña comparada con la masa efectiva de los huecos en la banda de valencia.

En la Fig. 2.13(f) se muestran 10 contornos de la densidad de carga de dos (N_2 y N_4) de los cuatro nitrógenos diferentes presentes en la estructura. De los cuatro sitios de nitrógeno presentes en esta estructura, el sitio N_2 es el que menor transferencia de carga presenta. El nitrógeno que mayor transferencia presenta es el N_1 . Nótese que hay más transferencia de carga en el α - Ge_3N_4 que en los sitios de nitrógeno del β - Ge_3N_4 . Comparando la densidad de carga de esta fase α - Ge_3N_4 con la del α - C_3N_4 y α - Si_3N_4 , se tiene que existe más transferencia de carga del germanio al nitrógeno que del silicio o el carbono al nitrógeno, asimismo, se observa que el enlace es covalente, con un cierto grado de ionicidad, el cual es mayor en esta estructura que en el β - Ge_3N_4 .

Se predice que este material presenta la misma resistencia a los esfuerzos de tensión y compresión que el β - Ge_3N_4 : $B=219.78$ GPa.

2.4.3 Fase c- Ge_3N_4 (I-43d)

Los parámetros estructurales, el volumen y la densidad del c- Ge_3N_4 se muestran en la Tabla 2.19. De acuerdo con los cálculos de optimización de geometría, se predice que esta fase es la más densa ($\rho=6.109$ gr/cm³) de las cinco fases de Ge_3N_4 aquí analizadas, incluso, se predice que esta fase sería la más densa de todas las que se han analizado hasta el momento, más aún que la c- C_3N_4 , lo cual hace pensar que el c- Ge_3N_4 sería un buen conductor térmico. La estructura optimizada a presión cero se muestra en la Fig. 2.14(a).

La energía de cohesión de esta fase es menor que la del α y β - Ge_3N_4 ~ 0.34 eV, lo cual corresponde a 1.285 Kcal/mol.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

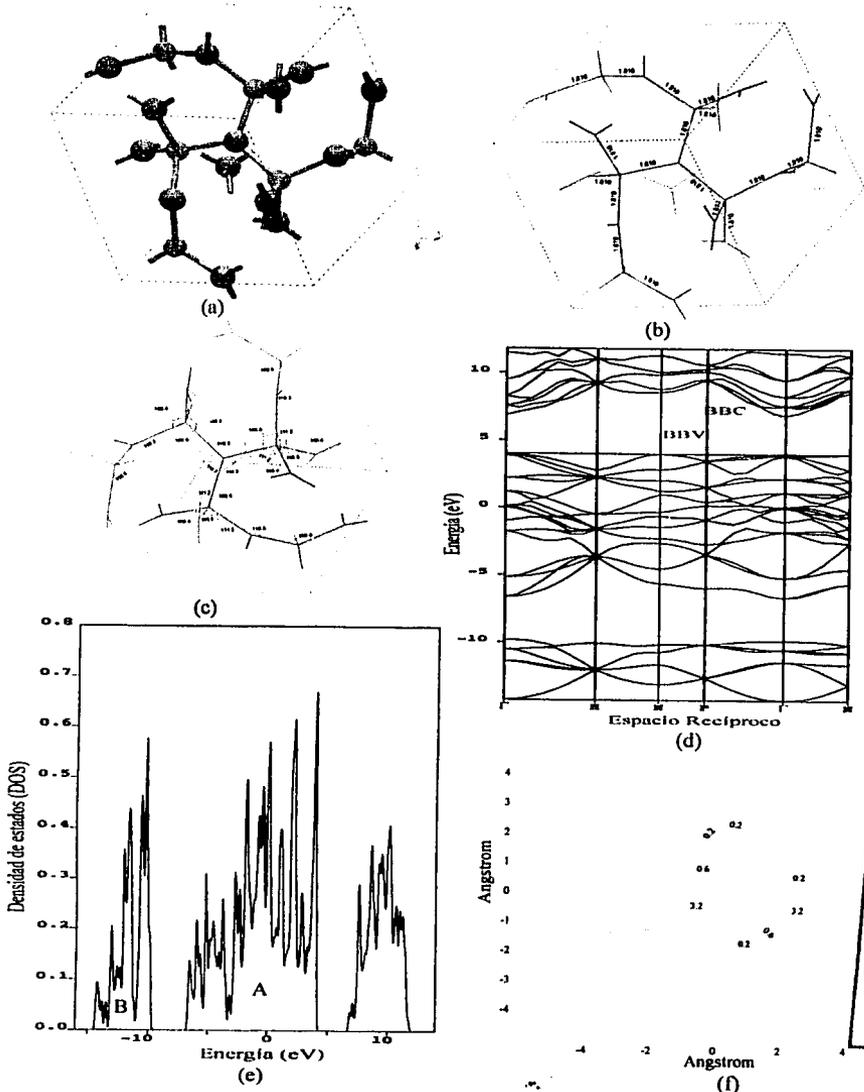


Fig. 2.14 Resultados obtenidos para el c-C₆N₄; (a) celda unidad; (b) longitudes de enlace; (c) ángulos de enlace; (d) estructura de bandas electrónicas; (e) densidad de estados; (f) densidad de carga.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

El $c\text{-Ge}_3\text{N}_4$ tiene, como en el caso de las estructuras $c\text{-C}_3\text{N}_4$ y $c\text{-Si}_3\text{N}_4$, sólo un sitio de nitrógeno y uno de germanio (Figuras 2.14(b, c)). El ángulo de torsión es de 162.9° , es decir, en esta estructura el nitrógeno presenta una configuración más piramidal que en las fases $c\text{-C}_3\text{N}_4$ y $c\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Analizando la estructura de las bandas y la DOS de esta fases (Figuras 2.14(d, e) respectivamente), se obtiene que la banda de valencia, de 18.25 eV de amplitud, está compuesta de 32 bandas completamente llenas, las cuales se distribuyen en dos regiones A y B que se encuentran separadas por una brecha energética de 3.03 eV de amplitud (esta brecha es más amplia en el $c\text{-Si}_3\text{N}_4$). La región A tienen una amplitud 10.74 eV, mientras que la amplitud de la región B es de 4.48 eV. Comparando la estructura de la DOS de esta fase con aquella del $c\text{-Si}_3\text{N}_4$, se tiene que los picos de la DOS de esta última fase son ligeramente más altos que los pico de la DOS del $c\text{-Ge}_3\text{N}_4$ y que hay una mayor cantidad de estados en la parte superior de la región A de esta última fase que en el $c\text{-Si}_3\text{N}_4$.

La brecha energética es indirecta, de 2.87 eV (1.14 eV más pequeña que el $c\text{-Si}_3\text{N}_4$) y con el borde de la banda de valencia en N y el de conducción en Γ . La mínima energía requerida para una transición directa es de 2.89 eV, la cual tendría lugar en el punto Γ . En este caso la diferencia entre la brecha energética directa e indirecta también es pequeña (0.02 eV).

Tabla 2.22 Amplitud de la brecha energética ΔE_{FAS} en cada uno de los puntos utilizados en el cálculo de estructura de bandas del $c\text{-Ge}_3\text{N}_4$.

Puntos de alta simetría	ΔE_{FAS} (eV)
Γ	2.89
H	6.47
N	4.60
P	6.01

En la Tabla 2.22 se muestra la brecha energética en cada punto de alta simetría considerado en el cálculo de la estructura de bandas.

Como en el caso del $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$ con respecto al $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, el comportamiento de los huecos en esta fase es exactamente el mismo que en la fase $c\text{-Si}_3\text{N}_4$. Donde se observa una diferencia muy marcada es en las vecindades de los bordes de las bandas de conducción, ya que en este compuesto (a diferencia del $c\text{-Si}_3\text{N}_4$) las vecindades del borde de la banda de conducción presentan geometría aproximadamente simétrica y con una curvatura relativamente grande comparada con la curvatura de las bandas en la parte superior de la banda de valencia, lo cual significa que cualquier electrón que se encuentre en las vecindades del borde de la banda de conducción tendrá una masa efectiva relativamente pequeña comparada con la masa efectiva de los huecos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La Fig. 2.14(f) muestra 10 contornos de la densidad de carga para el plano definido por un nitrógeno y dos átomos de germanio primeros vecinos. La densidad de carga alrededor del nitrógeno es más pequeña que para las fases $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$ y $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$, de tal forma que el carácter iónico del enlace en la fase $c\text{-Ge}_3\text{N}_4$ ha disminuido con respecto al de las dos fases mencionadas anteriormente. El enlace Ge-N en esta fase es ligeramente más iónico que el enlace Si-N de la fase $c\text{-Si}_3\text{N}_4$.

El B predicho para esta estructura es de 232.55 GPa, 12.77 GPa más que para las dos estructuras anteriores ($\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$ y $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$).

2.4.4 Fase $p\text{-Ge}_3\text{N}_4$ (P-43m)

En la Tabla 2.19 se muestra el parámetro de red, el volumen y la densidad, mientras que la estructura optimizada se muestra en la Fig. 2.15(a). Como en la serie de compuestos C_3N_4 y Si_3N_4 , el $p\text{-Ge}_3\text{N}_4$ es la segunda fase más densa ($\rho=5.919 \text{ gr/cm}^3$) de la serie de compuestos de Ge_3N_4 y, por lo tanto, también es un buen candidato para ser utilizado como conductor térmico. El problema con el $p\text{-Ge}_3\text{N}_4$ es que, de acuerdo con los cálculos de energía total y energía de cohesión, esta fase es aún menos estable que la fase $c\text{-Ge}_3\text{N}_4$ (Tabla 2.19), ya que si se compara su energía de cohesión con aquella del $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$, se observa que dicha energía es 1.447 eV (4.769 Kcal/mol) más pequeña que la energía de este último compuesto.

Como en el caso del $c\text{-Ge}_3\text{N}_4$, en esta estructura sólo se observa un sitio de nitrógeno y uno de germanio (Figuras 2.15(b, c)). El ángulo de torsión Ge-N-Ge-Ge es de 123.3°. Dado el ángulo de torsión de los nitrógenos, es obvio que estos tienen prácticamente una configuración piramidal, como en las estructuras $p\text{-C}_3\text{N}_4$ y $p\text{-Si}_3\text{N}_4$.

En las Figuras 2.15(d, e) se muestra la estructura de las bandas y la DOS de esta fase respectivamente. La banda de valencia, de 18.15 eV de amplitud, está compuesta de 16 bandas, distribuidas en dos regiones A y B, las cuales se encuentran separadas por una brecha de energías de 4.26 eV de amplitud. La región A tiene una amplitud de 9.63 eV, mientras que la amplitud de la región B es de 4.26 eV. La estructura de la DOS del $p\text{-Ge}_3\text{N}_4$ es prácticamente la misma que la DOS del $p\text{-Si}_3\text{N}_4$, salvo por la altura de algunos picos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

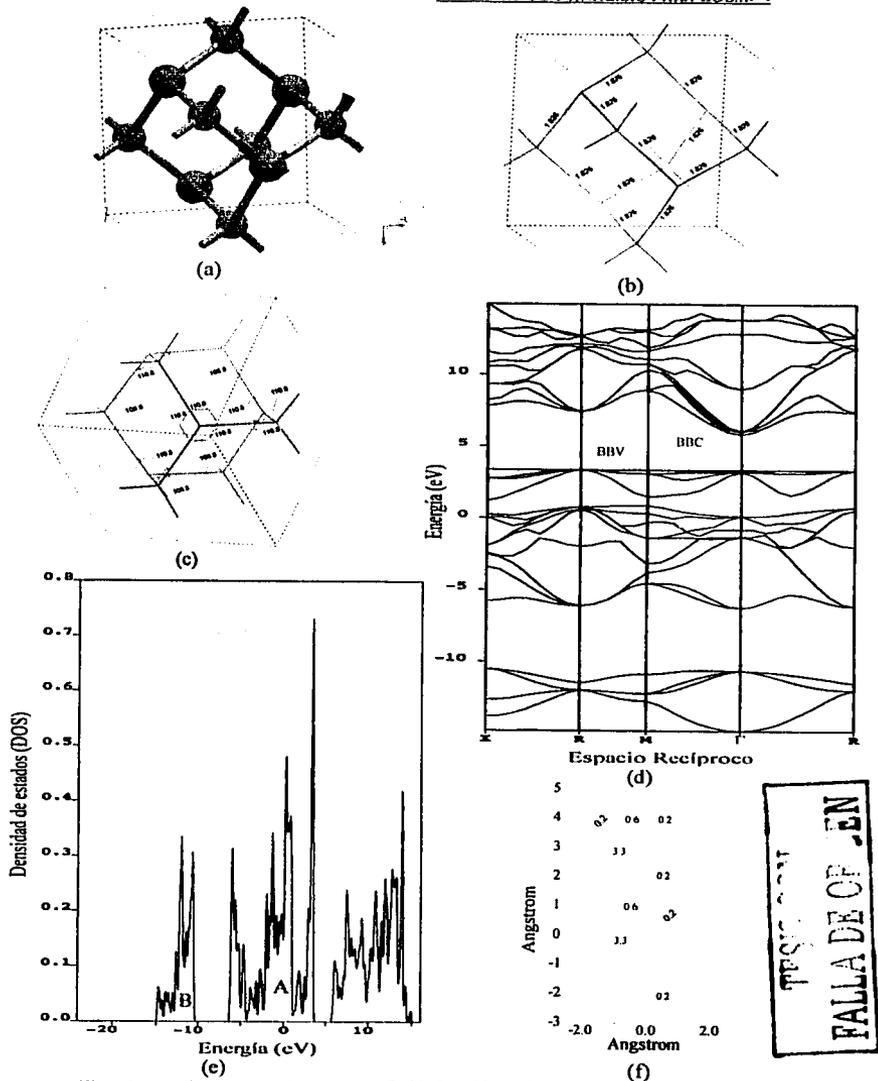


Fig. 2.15 Resultados obtenidos para el p-Ge₃N₄; (a) celda unidad; (b) longitudes de enlace; (c) ángulos de enlace; (d) estructura de bandas electrónicas; (e) densidad de estados; (f) densidad de carga.

TESIS
 FALLA DE CP EN

La brecha energética fase es indirecta, de 2.50 eV de amplitud, con el borde de la banda de valencia en R y el de conducción en Γ . Para tener una transición directa la mínima energía requerida es de 2.61 eV y ésta tendría lugar en el punto Γ . En la Tabla 2.23 se muestra la brecha energética en cada uno de los puntos de alta simetría considerados en el cálculo de las bandas electrónicas.

Tabla 2.23 Amplitud de la brecha energética ΔE_{FAS} en cada uno de los puntos utilizados en el cálculo de estructura de bandas (ver tabla 4.8) del p-Ge₃N₄.

Puntos de alta simetría	ΔE_{FAS} (eV)
X	5.06
R	4.08
M	5.84
Γ	2.61

La estructura de la parte superior de la banda de valencia y el borde de la banda de conducción de esta fase es exactamente igual a aquellas de la fase p-Si₃N₄, por lo tanto, la masa efectiva de huecos y electrones en estas fases será aproximadamente la misma, sufrirán aproximadamente la misma dispersión y tendrán la misma movilidad.

En la Fig. 2.15(f) se presentan 10 contornos de densidad de carga para esta estructura. A diferencia de las fases p-C₃N₄, Si₃N₄, en esta fase existe más transferencia de carga del germanio al nitrógeno que en las otras tres fases de Ge₃N₄ analizadas hasta el momento. El enlace en esta fase presenta un carácter más iónico que en las fases antes mencionadas.

El **B** predicho para esta estructura es de 147.06 GPa, ~33% más pequeño que el **B** del α -Ge₃N₄, β -Ge₃N₄ y γ -Ge₃N₄.

2.4.5 Fase g-Ge₃N₄ (P-6m3)

Como en los casos anteriores, los parámetros de red, el volumen y la densidad de esta fase se muestran en la Tabla 2.19. En la Fig. 2.16(a) se muestra la estructura optimizada. Como se esperaba, esta es la estructura menos densa ($\rho=5.446 \text{ g/cm}^3$) de la serie de los nitruros de germanio, pero es más densa que todas las estructuras de C₃N₄ y Si₃N₄ analizadas en este trabajo. Como en el caso del g-Si₃N₄(P-6m2), y a diferencia del g-C₃N₄(P-6m2), la energía de cohesión (Tabla 2.19) indica que esta fase es la menos estable de las cinco fases de Ge₃N₄ analizadas aquí.

Esta estructura presenta las mismas características estructurales que la g-C₃N₄(P-6m2) y g-Si₃N₄(P-6m2), es decir, tiene cuatro sitios de nitrógeno N₁, N₂, N₃ y N₄ y dos de germanio Ge₁ y Ge₂.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

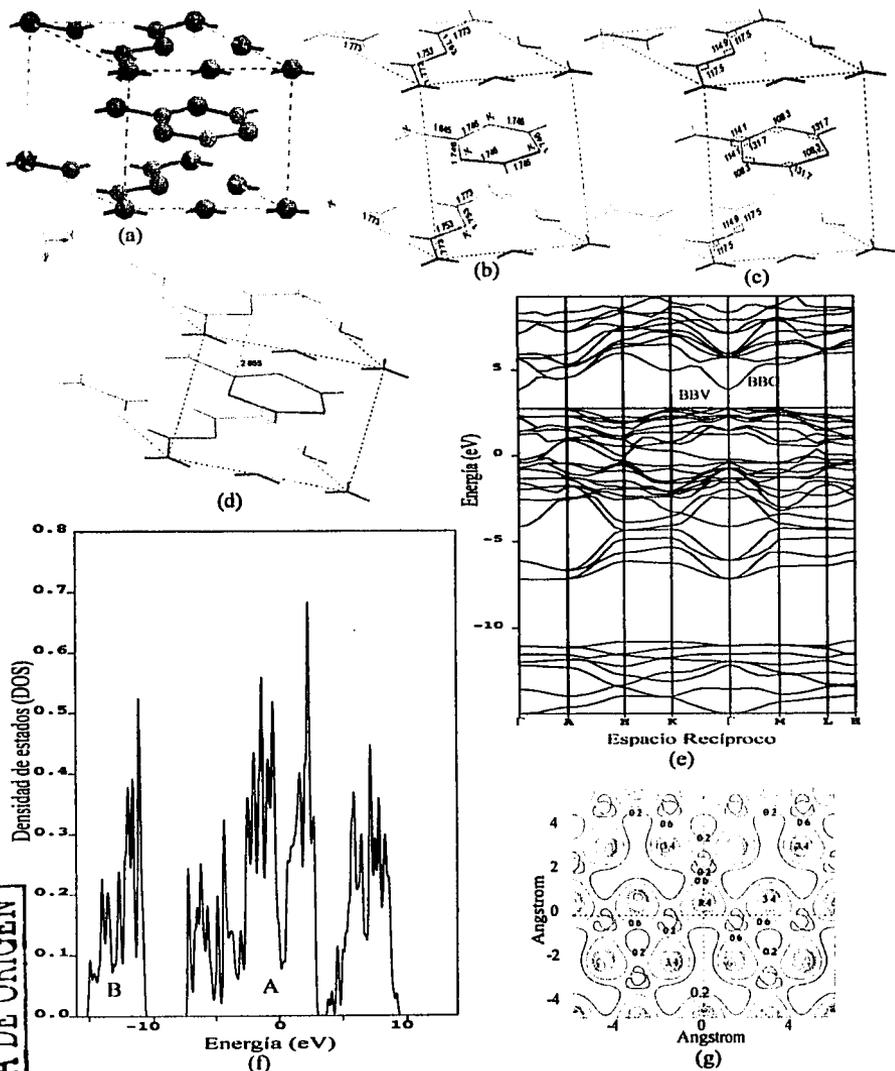


Fig. 2.16 Resultados obtenidos para el $g\text{-Ge}_3\text{N}_4(\text{P-}6m2)$; (a) celda unidad; (b) longitudes de enlace; (c) ángulos de enlace; (d) distancia interplanar; (e) estructura de bandas electrónicas; (f) densidad de estados; (g) densidad de carga de la capa inferior.

(Fig. 2.16(b, c)). La distancia interplanar es de 2.66 Å (Fig. 4.16(d)), 0.05 Å más grande que aquella del $g\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$ y 0.41 Å más pequeña que aquella del $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$, lo cual significa que existe más interacción entre las capas del $g\text{-Ge}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$ que entre las capas del $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$ y que la interacción entre las capas del $g\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$ es comparable a la interacción que existe entre las capas de esta fase. Como el $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$ y $g\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$, esta estructura es completamente plana, es decir, todos sus ángulos de torsión son de 180.0° .

En las Figuras 2.16(e, f) se muestra la estructura de bandas y la DOS de esta fase. La banda de valencia, de 17.75 eV de amplitud (0.04 eV más pequeña que la amplitud de la banda de valencia del $g\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$), está compuesta de 32 bandas y puede describirse como constituida por dos regiones A y B. La región A, de 10.00 eV de amplitud, está separada de la región B por una brecha de energías de 3.56 eV de amplitud. La región B tiene una amplitud de 4.19 eV. Comparando la topología de las bandas del $g\text{-Ge}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$ con la de las fase $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$ y $g\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$, se encuentra que la degeneración en los estados ha disminuido. Se predice que de las cinco estructuras de Ge_3N_4 aquí analizadas, ésta es la única que presentaría brecha energética directa de 1.06 eV, con el borde de la banda de valencia y conducción en Γ . Adviértase que la brecha energética para esta fase es 0.18 eV y 1.15 eV más pequeña que la brecha energética del $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$ y $g\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$ respectivamente. Se debe recordar que en los cálculos del $g\text{-Ge}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$ se utilizaron pseudopotenciales diferentes a los que se usaron en las otras fases grafíticas. En la Tabla 2.24 se muestra la brecha energética en cada uno de los puntos de alta simetría considerados en el cálculo de las bandas electrónicas.

Analizando la parte superior de la banda de valencia se observa que en la dirección $\Gamma \rightarrow \text{A}$ y $\Gamma \rightarrow \text{M}$ existe aproximadamente la misma curvatura, la cual es menor que en la dirección $\Gamma \rightarrow \text{K}$.

Tabla 2.24 Amplitud de la brecha energética ΔE_{FAS} en cada uno de los puntos utilizados en el cálculo de estructura de bandas del $g\text{-Ge}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$.

Puntos de alta simetría	ΔE_{FAS} (eV)
Γ	1.06
A	1.80
H	3.72
K	2.25
M	2.59
L	3.56

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Cualitativamente se tiene que las vecindades del borde de la banda de conducción presentan geometría aproximadamente simétrica y de mayor curvatura que la que se observa en la banda de valencia, por lo tanto, cualquier electrón que se encuentre en el borde o las vecindades de este punto

tendrá una masa efectiva más pequeña, más dispersión y movilidad que cualquier hueco en la banda de valencia.

Como en el caso del $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$ y $g\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$, las características estructurales de este compuesto se manifiestan en la densidad de carga (Fig. 2.16(g)), puesto que hay mayor transferencia de carga del germanio al nitrógeno en la capa superior e inferior con respecto a la central (Fig. 2.16(g)). Nuevamente, los nitrógenos con coordinación tres presentan menor transferencia de carga que los nitrógenos que están en los anillos, los cuales presentan una alta concentración de carga hacia la parte exterior de dichos anillos.

Los nitrógenos de la capa inferior presentan ligeramente menor transferencia que los correspondientes sitios de nitrógeno del $g\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$, mientras que sucede lo contrario en torno a los sitios de nitrógeno de las capas centrales.

Comparando la transferencia de carga en esta fase con respecto a la que se observa en las otras cuatro fases de Ge_3N_4 , se obtiene que hay mayor transferencia de carga en los sitios de nitrógeno de la capa inferior que en los sitios de nitrógeno de las cuatro fases antes mencionadas. Por último, el grado de covalencia del enlace Ge-N en esta fase es menor que en el resto de las estructuras de Ge_3N_4 aquí analizadas.

Finalmente, del cálculo del módulo de volumen ($B=61.73$ GPa) se tiene que esta estructura, como las gráficas de C_3N_4 y Si_3N_4 , de existir soportaría esfuerzos mucho más pequeños que las demás fases de Ge_3N_4 . Cabe señalar que el módulo de volumen predicho para esta fase es aproximadamente 3.08% más pequeño que el que se predice para el $g\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$ y 44.77% más grande que el que se predice para el $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$.

2.4.6 Observaciones generales acerca del Ge_3N_4

La estructura menos estable es la gráfica y, como en el $g\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$, se cree que su baja energía se debe a la hibridación sp^2 que tiene el germanio en esta fase.

Sin tomar en cuenta la fase $g\text{-Ge}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$, la estructura menos estable es la $p\text{-Ge}_3\text{N}_4$, en la cual todos los nitrógenos que la componen tienen una configuración piramidal. La segunda estructura menos estable es la $c\text{-Ge}_3\text{N}_4$, en la cual todos los nitrógenos tienden a una configuración intermedia. La tercera estructura menos estable, al igual que el $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, es el $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$, en el cual el 50% de los nitrógenos tienen una configuración más plana que los nitrógenos de la estructura $c\text{-}$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Ge_3N_4 . Por último, la estructura más estable es la $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$ que, al igual que el $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, tiene todos los nitrógenos que la componen en una configuración más plana que el 87.5% de los nitrógenos que componen al $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$, lo cual podría explicar el hecho de que esta última fase sea menos estable que la fase $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$.

Una vez más, del análisis anterior se puede decir que para el Ge_3N_4 las estructuras más estables son aquellas en las cuales el nitrógeno tiende a una configuración plana más que piramidal.

Se predice que la estructura con mayor módulo de volumen (el $c\text{-Ge}_3\text{N}_4$) sería aquella en la cual se tiene mayor covalencia en el enlace.

Resumiendo brevemente algunos resultados, se encuentra que la fase más densa es la $c\text{-Ge}_3\text{N}_4$ y que la menos densa es la $g\text{-Ge}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$. Se predice que todas las fases, excepto la grafitica, presentaría brecha energética indirecta. La estructura en la cual la amplitud de la banda de valencia es más pequeña es la $g\text{-Ge}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$, mientras que la más amplia se observa en el $c\text{-Ge}_3\text{N}_4$, aunque la diferencia entre ambas bandas es sólo de 0.5 eV.

2.5 Comparación de resultados de los compuestos binarios

En general, se encuentra que el Ge_3N_4 presenta un comportamiento más semejante al Si_3N_4 que al C_3N_4 , es decir, en el Ge_3N_4 y Si_3N_4 se encuentra que la fase menos estable es la grafitica $g\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{Ge}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$ y que la $g\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{Ge}_3\text{N}_4(\text{R3m})$ no es estable, mientras que en el caso del C_3N_4 ambas fases son las más estables de las seis fases analizadas (Fig. 2.17). La fase más estable del Ge_3N_4 y Si_3N_4 es la fase β , mientras que en el caso del C_3N_4 la más estable es la α . Se encuentra que la estructura $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ es más densa que la $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, mientras que en el caso del Ge_3N_4 y Si_3N_4 sucede lo contrario.

Se predice que la fase $p\text{-C}_3\text{N}_4$ tendría brecha energética directa, mientras que en el caso de las fase $p\text{-Si}_3\text{N}_4$ y $p\text{-Ge}_3\text{N}_4$ se predice una brecha energética indirecta. Comparando el carácter iónico de los enlaces, se observa que el grado de covalencia en los enlaces de los compuestos Si_3N_4 y Ge_3N_4 es muy semejante, a diferencia del enlace en los compuestos de C_3N_4 , en los cuales se tiene claramente un carácter iónico mucho más pequeño que en los otros dos compuestos mencionados anteriormente. La amplitud de la banda de valencia de los compuestos de Si_3N_4 es comparable a la amplitud que presentan los compuestos de Ge_3N_4 , mientras que la amplitud que se observa en los

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

compuestos de C_3N_4 es $\sim 5-7$ eV más grande. Se predice que el carbono introduce estados en el borde y en el fondo de la banda de valencia.

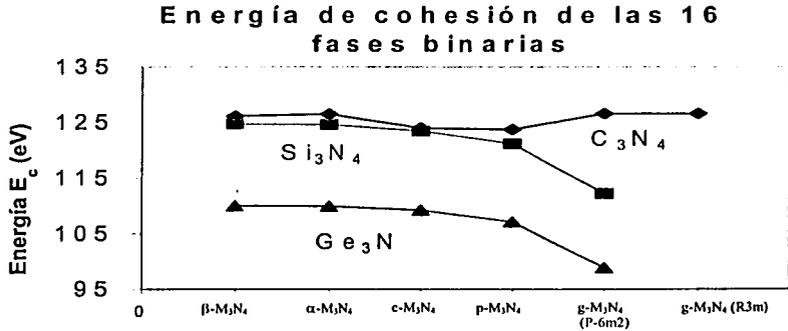


Figura 2.17 Energía de cohesión de las 16 fases binarias. En la figura, M=C, Si y Ge.

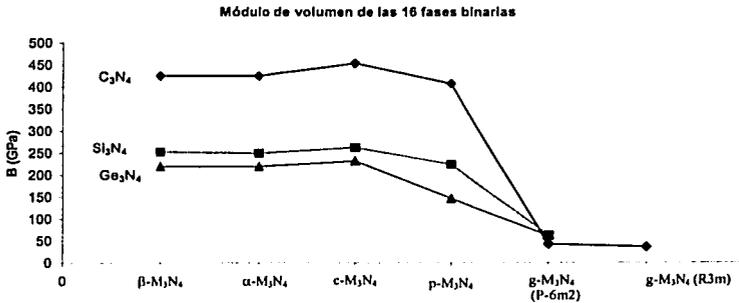


Figura 2.18 Módulo de volumen de las 16 fases binarias. En la figura M=C, Si y Ge.

La fase con mayor módulo de volumen de cada serie de compuestos C_3N_4 , Si_3N_4 y Ge_3N_4 es la cúbica (Fig. 2.18).

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

El comportamiento de los huecos en el borde de la banda de valencia y los electrones en el borde de la banda de conducción tienen un comportamiento muy semejante en cada fase isoestructural del C_3N_4 , Si_3N_4 y Ge_3N_4 .

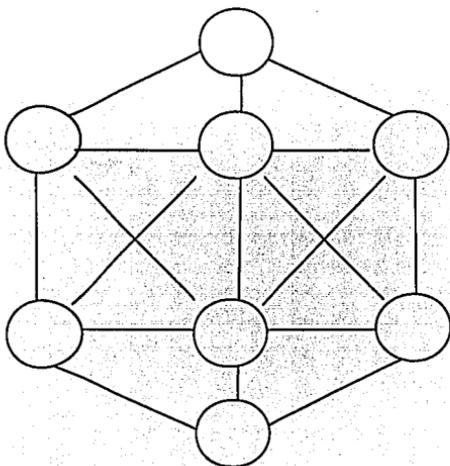
Se considera que el método de cálculo empleado en este trabajo sobreestima la energía de cohesión en aproximadamente un 48%, aunque sí predice adecuadamente la estabilidad relativa de cada una de las fases. El resto de los resultados obtenidos en este trabajo son comparables a los resultados teóricos y experimentales reportados en la literatura.

En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos para los cinco sistemas ternarios reportados en este trabajo.

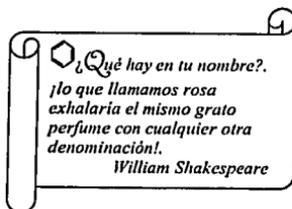
*El descontento es el primer paso en el
progreso de un hombre o una nación.
Oscar Wilde*

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Acomoda los números 1, 2, ..., 8 en los círculos con la siguiente restricción: dos números consecutivos no deben estar unidos por una línea del esquema.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Capítulo 3

Resultados y análisis para $\beta\text{-C}_{6-n}\text{Si}_n\text{N}_8$, $n=1, 2, 3, 4, 5$

De acuerdo con sus resultados de difracción de rayos X, en la ref. [101] los autores sugieren que al intentar sintetizar las estructuras α y $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ incorporando una pequeña cantidad de impurezas de silicio (~5.5%) los átomos de silicio sustituirán a los átomos de carbono formando un compuesto ternario $(\text{C}, \text{Si})_3\text{N}_4$. Tomando en cuenta lo anterior, en este capítulo se analizarán cinco compuestos ternarios construidos a partir de la fase $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, con el propósito de analizar cómo varía la estabilidad y las propiedades estructurales y electrónicas de este compuesto al incorporar átomos de silicio como impurezas sustitucionales hasta obtener el sistema $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.1 Detalles computacionales para $\beta\text{-C}_{6-n}\text{Si}_n\text{N}_8$, $n=1,\dots,5$

Como en el caso de los compuestos binarios, en los cálculos realizados para los compuestos ternarios $\beta\text{-C}_{6-n}\text{Si}_n\text{N}_8$ se utilizó el código *CASTEP*, con una energía de corte óptima de 850.0 eV y los pseudopotenciales de Lee et al. [290]. Los parámetros utilizados para ejecutar *CASTEP* se muestran en la Tabla 3.1. Los parámetros M-P utilizados en los cálculos de optimización de geometría de los compuestos ternarios son los mismos que se utilizaron en el cálculo de optimización de geometría de los compuestos binarios.

Tabla 3.1 Parámetros utilizados en la ejecución de *CASTEP*, parámetros de malla de Monkhorst-Pack (M-P), número de puntos k , energía de corte E_{cut} , malla de integración FTG y cambio en la energía total con respecto al logaritmo natural de la energía de corte $dE_{tot}/d(\ln E_{cut})$.

	Parámetros M-P	Puntos k	Malla de Integración FTG	E_{cut} (eV)	$dE_{tot}/d(\ln E_{cut})$
$\beta\text{-C}_2\text{SiN}_4$	[444]	32	48X48X18	850.0	-0.165
$\beta\text{-C}_3\text{Si}_2\text{N}_4$	[444]	32	48X50X18	850.0	-0.166
$\beta\text{-C}_4\text{Si}_3\text{N}_4$	[444]	32	50X50X18	850.0	-0.166
$\beta\text{-C}_5\text{Si}_4\text{N}_4$	[444]	32	54X54X20	850.0	-0.170
$\beta\text{-CSi}_5\text{N}_4$	[444]	32	54X54X20	850.0	-0.166

Algunos grupos de investigación argumentan que en la mayoría de los cálculos teóricos reportados en la literatura acerca de los compuestos C_3N_4 las estructuras no se relajaron por completo, ya que al especificar una simetría se restringe a los nitrógenos de antemano, a tomar una configuración determinada. Esto provoca que el material así constituido presente características que tal vez no presentaría si se dejara relajar por completo, sin imponer una simetría dada. Por otro lado, como ya se había dicho, los autores de la ref. [101] afirman que al incorporar una pequeña cantidad de impurezas de silicio (~5.5%) en una película de CN, no se forma ningún compuesto binario de silicio y nitrógeno (Si_3N_4) o silicio carbono (SiC), ya que en su patrón de rayos X no aparece ningún pico relacionado con estos compuesto. Más bien, ellos sugieren que, puesto que los picos de su patrón de difracción de rayos X son comparables a los picos de difracción de rayos X calculados para el α y $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, y puesto que la razón atómica de su película $\frac{[N]}{([C] + [Si])} = 1.35$, lo que se obtiene es un compuesto ternario representado por la fórmula $(\text{C}, \text{Si})_3\text{N}_4$, el cual se forma al sustituir átomos de silicio por átomos de carbono en las fases α y $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$. Así pues, tomando en cuenta los argumentos antes descritos, las estructuras ternarias que se analizan en este capítulo se construyeron de la siguiente manera: 1) se tomó la estructura optimizada del $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$; 2) a partir de la estructura

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

cristalina se construyó, en cada caso, una supercelda, con lo cual se trató de eliminar la simetría presente en la estructura y todas las restricciones derivadas de ella (además, al utilizar una supercelda se introducen efectos de bulto y se eliminan efectos de frontera que pueden estar presentes en un cúmulo); 3) finalmente, se sustituyó 1, 2, 3, 4 y 5 átomos de carbono por 1, 2, 3, 4 y 5 átomos de silicio respectivamente, formándose así los compuestos β - C_5SiN_8 , β - $C_4Si_2N_8$, β - $C_3Si_3N_8$, β - $C_2Si_4N_8$ y β - CSi_5N_8 (Figuras 5.1(a), 5.2(a), 5.3(a), 5.4(a) y 5.5(a)).

3.2 Resultados y análisis para β - $C_{6-n}Si_nN_8$, $n=1, 2, \dots, 5$

Una vez que se construyó cada uno de los compuestos β - $C_{6-n}Si_nN_8$, $n=1, 2, \dots, 5$, se realizaron cálculos de optimización de geometría dejando todos los parámetros libres. Los resultados de la optimización se muestran en la Tabla 3.2 (parámetros de red de cada estructura, longitud de enlace, ángulos de enlace, densidad, energía total, energía de cohesión, etc.). En la Tabla 3.2 también se muestran los resultados de los cálculos de la estructura de bandas electrónicas y el módulo de volumen predicho para la estructura β - C_5SiN_8 .

3.2.1 Fase β - C_5SiN_8

La supercelda optimizada del β - C_5SiN_8 se muestra en la Fig. 3.1(a), mientras que los parámetros estructurales, el volumen y la densidad correspondiente se muestran en la Tabla 3.2. El contenido de silicio es de 7.14% (Fig. 3.1(a)). Esto significa que se está analizando una estructura con 1.62% de silicio más que el que reportan los autores de la ref. [101]. Al introducir un silicio en el β - C_3N_4 el volumen de la celda unidad aumenta en un 10.33%, sin embargo, el volumen de la celda unidad del β - Si_3N_4 es 34.35% más grande que el del β - C_3SiN_8 , por lo tanto, esta última estructura es 0.282 gr/cm³ más densa que el β - Si_3N_4 , pero 0.054 gr/cm³ menos densa el β - C_3N_4 (Tablas 2.13 y 2.2).

Al dejar libres los ángulos α , β y γ que forman los parámetros de red entre sí en la optimización de geometría, los ángulos α y β siguen siendo de 90.0° y el ángulo γ disminuye aproximadamente 0.6° con respecto al ángulo γ de las estructuras β - C_3N_4 y β - Si_3N_4 .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.2 Resultados obtenidos para el compuesto $\beta\text{-C}_x\text{Si}_y\text{N}_z$: grupo espacial GE, tipo de red TR, parámetros de red a , b y c , tipo de anillos contenidos en la estructura TA, % de silicio %Si, densidad ρ , volumen V , energía total E_{tot} , Energía de cohesión E_c , brecha energética indirecta E_i , brecha energética en Γ E_r , tipo de brecha TB, borde de la banda de conducción BBC, borde de la banda de valencia BBV, amplitud de la banda de valencia ΔBV y módulo de volumen B del $\beta\text{-C}_x\text{Si}_y\text{N}_z$.

	$\beta\text{-C}_2\text{SiN}_4$	$\beta\text{-C}_3\text{Si}_2\text{N}_4$	$\beta\text{-C}_3\text{Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-C}_2\text{Si}_4\text{N}_4$	$\beta\text{-C}_5\text{Si}_4\text{N}_4$
GE	Sin grupo espacial	Sin grupo espacial	Sin grupo espacial	Sin grupo espacial	Sin grupo espacial
TR	Supercelda	Supercelda	Supercelda	Supercelda	Supercelda
$a(\text{Å})$	6.674	6.791	7.009	7.219	7.394
$b(\text{Å})$	6.511	6.902	7.008	7.167	7.355
$c(\text{Å})$	2.474	2.556	2.639	2.745	2.821
$\alpha(^{\circ})$	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
$\beta(^{\circ})$	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
$\gamma(^{\circ})$	119.4	121.0	120.0	120.0	120.0
%Si	7.14	14.29	21.43	28.57	35.71
TA	Anillos de 6, 8 y 12 miembros	Anillos de 6, 8 y 12 miembros	Anillos de 6, 8 y 12 miembros	Anillos de 6, 8 y 12 miembros	Anillos de 6, 8 y 12 miembros
$V/Z(\text{Å}^3)$	93.67	102.75	112.23	122.94	133.04
$\rho(\text{gr/cm}^3)$	3.547	3.494	3.437	3.354	3.300

$E_{\text{tot}}(\text{eV/f.u.})$	-3049.8668	-3005.3177	-2961.9431	-2918.6305	-2876.1753
$E_c(\text{eV/f.u.})$	123.491	122.271	122.225	122.241	123.111
$E_i(\text{eV})$	2.92	2.55	2.48	2.12	2.07
$E_r(\text{eV})$	3.13	2.80	2.62	2.42	2.38
TB	Indirecta	Indirecta	Indirecta	Indirecta	Indirecta
BBV	Γ	$Z \rightarrow \Gamma$	$Z \rightarrow \Gamma$	$Z \rightarrow \Gamma$	$Z \rightarrow \Gamma$
BBC	$Z \rightarrow \Gamma$	(0.0, 0.5, 0.5)	Γ	Γ	Γ
$\Delta BV(\text{eV})$	24.02	22.87	21.99	20.94	19.80

$B(\text{GPa})$	408.16				
-----------------	--------	--	--	--	--

Comparando la E_c de las tres estructuras arriba mencionadas, se encuentra que la E_c de esta fase es menor que la energía de cohesión del $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ y $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ por 2.236 eV/c.u. y 1.17 eV/c.u., lo cual corresponde aproximadamente a 4.34 Kcal/mol y 1.93 Kcal/mol respectivamente, es decir, de acuerdo con este resultado, esta estructura es menos estable que los compuestos $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ y $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Cabe señalar que esto era de esperarse, ya que al introducir el silicio como impureza sustitucional, en realidad se está aumentando la entropía del sistema (lo cual se puede ver en el análisis estructural que se realiza a continuación) y por lo tanto la E_c .

Estructuralmente se encuentra que no sólo existen dos sitios de nitrógeno, sino que todos los sitios, tanto de nitrógeno como de carbono, son diferentes (Figuras 3.1(b, c)). Los nitrógenos N_2 y

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

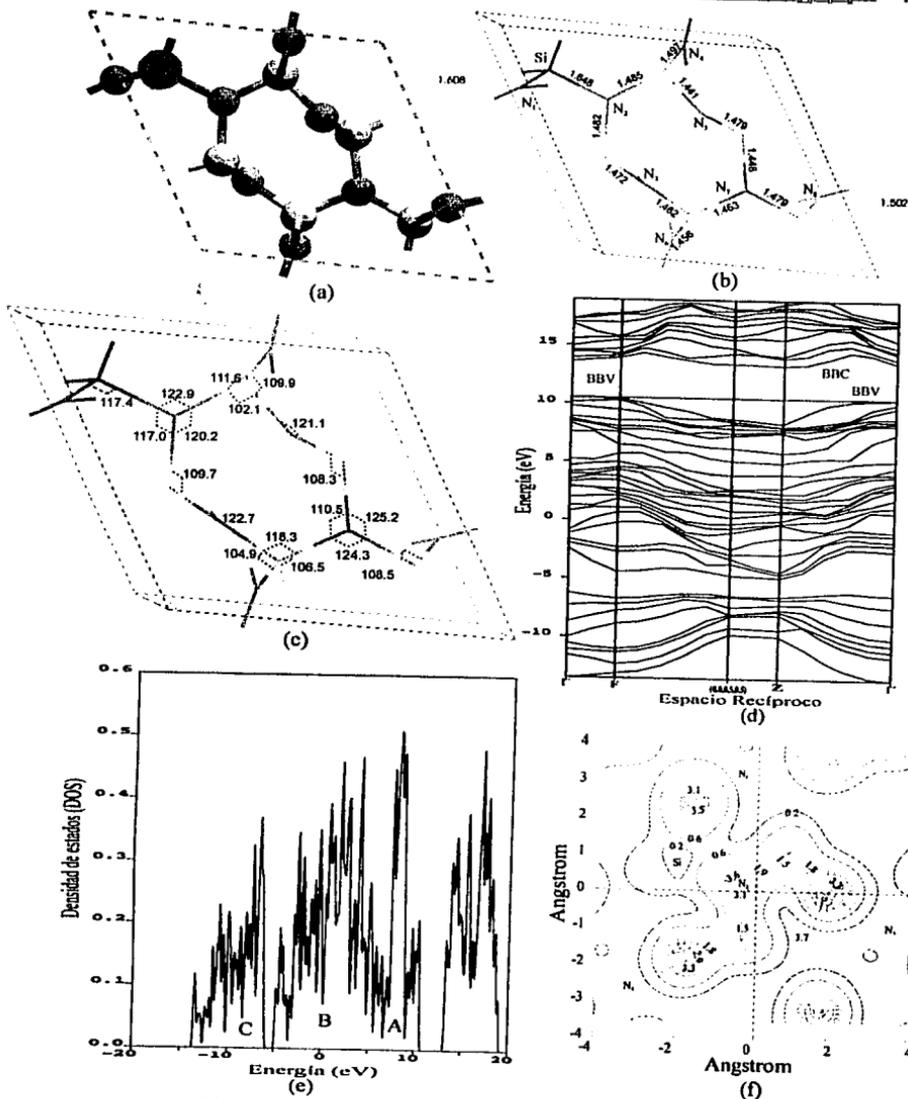


Fig. 3.1 Resultados obtenidos para el $\beta\text{-C}_{2n}\text{Si}_n\text{N}_3$; (a) supercelda; (b) longitudes de enlace; (c) ángulos de enlace; (d) estructura de bandas electrónicas; (e) densidad de estados; (f) densidad de carga.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

N_7 tienen un ángulo de torsión de 180.0° (igual que en las fases $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, y $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$), es decir, tienen una configuración totalmente plana, mientras que los nitrógenos $\text{N}_1, \text{N}_5, \text{N}_6$ y N_8 tienden a una configuración plana, pero en ella se aprecia un cierto carácter piramidal, por otro lado, el nitrógeno N_3 tiene, más bien, una configuración intermedia.

Analizando los ángulos planos se encuentra que el ángulo más amplio es el ángulo C-N-Si, mientras que el más pequeño es el ángulo Si-N-Si. En general, la longitud C-N ha aumentado ligeramente con respecto a la longitud de enlace que se observa en el $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ a excepción del enlace $\text{N}_1\text{-C}_4$, el cual disminuyó en aproximadamente un 4.42%. El enlace N-Si ha disminuido en promedio en un 4.88% con respecto a la longitud que se tiene en la fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$; en esta estructura $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$ también existe una mayor distribución de ángulos planos con respecto a la estructura $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, lo cual indica, por supuesto, la anisotropía de esta estructura. Ahora bien, analizando el ángulo plano N-Si-N, se encuentra que éste también ha disminuido un 1.41% en promedio, mientras que el ángulo plano N-C-N ha aumentado aproximadamente un 0.3% en promedio. Cabe señalar que al comparar la distancia a nitrógenos segundos vecinos de la fase $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ con aquella de la fase $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$, se obtiene que en esta última estructura dicha distancia ha aumentado con respecto a la primera fase.

En las Figuras 3.1(d, e) se muestra la estructura de las bandas electrónicas y la DOS de esta fase respectivamente. La amplitud de la banda de valencia, de 24.02 eV de amplitud, está compuesta de 32 bandas y se puede describir como compuesta de tres regiones A, B y C de 4.17 eV, 11.37 eV y 7.66 eV respectivamente. La frontera inferior de la región A se traslapa ligeramente con la frontera superior de la región B, mientras que entre la región C y la región B hay una brecha de energías de 0.92 eV.

Comparando la estructura de la densidad de estados de esta fase con aquella del $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ (Fig. 2.1(e)), se obtiene que existen un par de picos al fondo de la banda de valencia y en el extremo inferior de la región B de esta última fase que no aparecen en el fondo de la banda de valencia del $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$, asimismo, en el extremo superior de la región C y en el centro de la región B de la DOS del $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ aparecen un par de picos más intensos que en el $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$. Esto significa que el silicio que se substituyó introduce estados en estas regiones. Obviamente, de esta comparación entre la banda de valencia de la DOS del $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ y la DOS del $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ no es posible deducir en qué regiones introduce estados el átomo de silicio, es decir, no se puede afirmar con certeza cuales picos corresponden al silicio que se ha introducido.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Por otro lado, aparecen algunos estados en el fondo de la banda de conducción, de tal forma que la brecha energética en el $\beta\text{-C}_5\text{Si}_3\text{N}_8$ esta fase ha disminuido 0.28 eV con respecto a aquella de la fase $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$. Así pues, para esta fase $\beta\text{-C}_5\text{Si}_3\text{N}_8$ se predice una brecha energética indirecta de 2.92 eV de amplitud, con el borde de la banda de valencia en Γ y el de conducción en la dirección $\text{Z} \rightarrow \Gamma$.

Tabla 3.3 Direcciones en las que se calcularon las bandas electrónicas del $\beta\text{-C}_5\text{Si}_3\text{N}_8$.

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

Tabla 3.4 Amplitud de la brecha energética ΔE_{PAS} en cada uno de los puntos utilizados en el cálculo de estructura de bandas (ver tabla 3.3).

Puntos utilizados en el cálculo de la estructura de bandas	ΔE_{PAS} (eV)
Γ	3.13
F	3.52
(0.000, 0.500, 0.500)	3.73
Z	4.97

En la Tabla 3.3 se muestran las direcciones a lo largo de las cuales se realizaron los cálculos de la estructura de bandas, mientras que la Tabla 3.4 se muestra la amplitud de la brecha energética en estos puntos. La mínima energía necesaria para tener una transición directa es de 3.13 eV y ésta tendría lugar en el punto Γ . Naturalmente, puesto que no se tiene simetría, tampoco se tienen estados degenerados.

Cualitativamente se puede ver que la banda de valencia en la dirección $\Gamma \rightarrow \text{F}$ es prácticamente plana, lo cual significa que los huecos que tiendan a moverse en esta dirección tendrán una masa efectiva muy grande y muy poca dispersión. Esto no sucedería con los huecos que tiendan a moverse en la dirección $\Gamma \rightarrow \text{Z}$, puesto que la curvatura de la banda de valencia en esta última dirección es mucho más pronunciada que en la dirección $\Gamma \rightarrow \text{F}$.

El comportamiento de los electrones en las vecindades del borde de la banda de conducción podría decirse que es semejante al de los huecos en la banda de valencia, ya que en las vecindades del borde de la banda de conducción en la dirección $\text{Z} \rightarrow (0, 0.5, 0.5)$, la banda es prácticamente plana, mientras que en la dirección $\text{Z} \rightarrow \Gamma$ la curvatura es ligeramente más pronunciada.

En la Fig. 3.1(f) se muestran 10 contornos de la densidad de carga en torno a los sitios de nitrógeno N_1 , N_2 , N_3 y N_4 y el silicio y los carbonos enlazados al nitrógeno N_2 . En esta figura se muestra muy claramente que existe más transferencia de carga del silicio al nitrógeno que del carbono al nitrógeno y que el enlace C-N es más covalente que el enlace Si-N. Por otro lado, analizando la densidad de carga en torno a cada uno de los nitrógenos que componen esta estructura, es claro que la distribución de carga en cada sitio es ligeramente diferente. Por supuesto, el sitio que mayor transferencia de carga presenta es el N_2 , el cual tiene configuración plana y está enlazado con

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

un silicio, mientras que el nitrógeno que menor transferencia de carga presenta es el N_7 que, como se recordará, también tiene una configuración plana, pero está enlazado con tres carbonos.

Por último, se predice que esta fase tendría el mismo módulo de volumen (408.16 GPa) que el $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$.

3.2.2 Fase $\beta\text{-C}_4\text{Si}_2\text{N}_8$

La supercelda optimizada del $\beta\text{-C}_4\text{Si}_2\text{N}_8$ se muestra en la Fig. 3.2(a), mientras que los parámetros, el volumen y la densidad correspondiente se muestran en la Tabla 3.2. Esta estructura contiene dos átomos de silicio, lo cual corresponde al 14.29% del contenido total de la supercelda. El volumen ha aumentado 9.69% con respecto al volumen de la estructura $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$, y 21.02% con respecto al del $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, sin embargo, es 27.99% más pequeño que aquel del $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, en consecuencia, la densidad de esta fase ha disminuido con respecto a aquella del $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$ y $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, pero es más grande que la del $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Los ángulos α y β vuelven a ser de 90.0° , pero el ángulo γ ha aumentado aproximadamente 1.0° y 1.6° con respecto al valor que toma en la fase $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ y $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$ respectivamente.

La E_c del $\beta\text{-C}_4\text{Si}_2\text{N}_8$ ha disminuido 1.22 eV/c.u. (1.65 Kcal/mol) con respecto a la E_c del $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$ (Tabla 5.2), es decir, de acuerdo con estos resultados esta fase es menos estable que las estructuras $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$, $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ y $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (la E_c de esta estructura es 3.15 Kcal/mol y 5.56 Kcal/mol más pequeña que la del $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ y $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ respectivamente).

Estructuralmente se encuentra, como en el $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$, que todos los sitios de nitrógeno, carbono y silicio son diferentes (Figuras 3.2(b, c)). El ángulo de torsión en los sitios N_2 y N_7 es de 180.0° , lo cual significa que estos sitios en esta estructura también tienen una configuración totalmente plana, por otro lado, los sitios de nitrógeno N_1 , N_3 , N_4 y N_5 tienden a una configuración plana, pero en ellos ya se puede apreciar un cierto carácter piramidal (sus ángulos de torsión son 176.3° , 170.4° , 172.3° y 169.6° respectivamente); finalmente, los sitios de nitrógeno N_6 y N_8 de esta estructura tienen una configuración intermedia ($\text{C-N}_6\text{-C-C}=160.0^\circ$ y $\text{Si-N}_8\text{-C-C}=154.6^\circ$). Nótese que los sitios N_3 , N_4 y N_8 de esta fase $\beta\text{-C}_4\text{Si}_2\text{N}_8$ presenta una configuración con un mayor carácter piramidal que los correspondientes sitios del $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$, sin embargo, con los sitios N_1 , N_5 y N_6 sucede lo contrario, de hecho, haciendo una comparación burda se podría decir que en general existe ligeramente un mayor

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

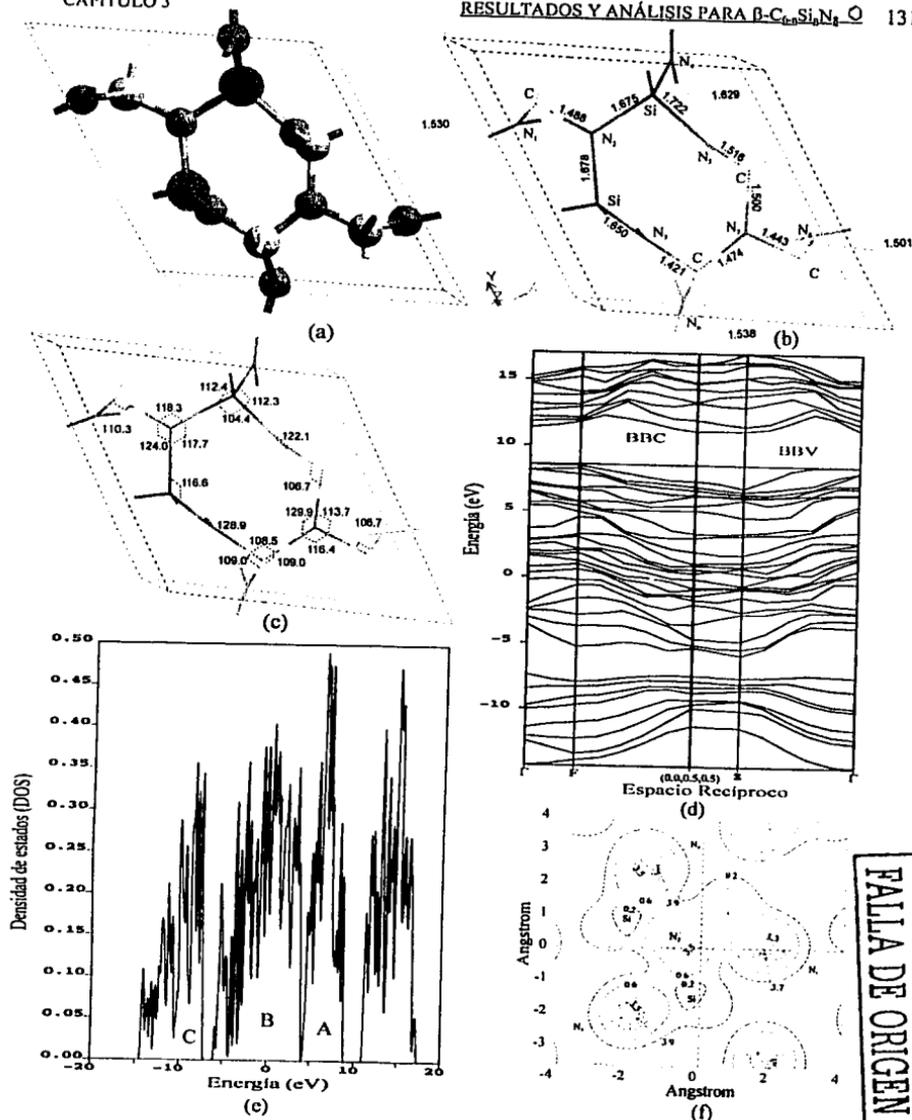


Fig. 3.2 Resultados obtenidos para el $\beta\text{-C}_{10}\text{Si}_4\text{N}_8$; (a) supercelda; (b) longitudes de enlace; (c) ángulos de enlace; (d) estructura de bandas electrónicas; (e) densidad de estados; (f) densidad de carga.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

grado de planaridad en los sitios de nitrógeno de esta fase que en los sitios de nitrógeno de la fase $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$.

Se puede apreciar que la longitud de enlace C-N ha aumentado ligeramente con respecto al que se observa en el $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$ (también con respecto al que se observa en el $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$) a excepción de aquellos enlaces en los que participa un nitrógeno que se encuentra enlazado con uno o dos silicio, en cuyo caso se observa que la longitud C-N ha disminuido. Comparando los ángulos planos, se obtiene que la dispersión de éstos en ambas estructuras es muy semejante, aunque la distribución es más regular en la estructura $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$ que en esta estructura. Por otro lado, al comparar el ángulo plano N-C-N de ambas estructuras, se encuentra que el ángulo plano promedio ha aumentado ligeramente con respecto al ángulo promedio que se predice para el $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$. Existe el mismo comportamiento en el caso del ángulo plano N-Si-N, aunque en este caso hay una mayor dispersión del ángulo en esta estructura que en el $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$.

En las Figuras 3.2(d, e) se muestra la estructura de bandas y la DOS de esta fase respectivamente. La banda de valencia, de 22.87 eV de amplitud (1.15 eV y 2.47 eV más pequeña que aquella del $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$ y $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ respectivamente, pero 4.54 eV más grande que aquella del $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$), está compuesta de 32 bandas y se puede describir como compuesta por tres regiones A, B y C de de 4.97 eV, 10.00 eV y 7.34 eV respectivamente. La frontera superior de la región B coincide con la frontera inferior de la región A (recuérdese que en la estructura $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$ se observa más bien un traslape), mientras que la región C está separada de la región B por una brecha de energías de 0.94 eV.

La amplitud de las regiones A, B y C de esta estructura ha disminuido con respecto a la amplitud que se observa en las regiones A, B y C del $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$, mientras que la brecha energética entre B y C ha aumentado (0.02 eV). En general, la altura de los picos de la región A de esta estructura y la altura de los picos que se encuentran al centro de la región B ha disminuido ligeramente con respecto a la altura de estos picos en la DOS del $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$. La región C (incluida la altura de los picos) se mantiene prácticamente sin cambio, excepto que es ligeramente más amplia que aquella del $\beta\text{-C}_4\text{Si}_2\text{N}_8$.

La altura de los picos que se encuentran en la frontera inferior de la región A y la frontera superior de la región B ha aumentado ligeramente con respecto a la altura de los picos que se observan en la frontera inferior de la región A y la frontera superior de la región B del $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$. Esto significa que el silicio introduce estados en ambas fronteras.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Siguiendo con el análisis de la DOS, la altura del primer pico en la parte superior de la banda de valencia ha aumentado ligeramente con respecto a la altura de este mismo pico en la DOS del $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$, es decir, los átomos de silicio que se introdujeron meten algunos estados en el borde de la banda de valencia, lo cual coincide con lo que ya había reportado Robertson [214, 216].

En la parte inferior de la banda de conducción han aparecido algunos estados que no existen en esta región de la DOS del $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$, lo cual significa, nuevamente, que la inclusión de otro silicio como impureza sustitucional ha introducido nuevos estados en esta región, dando como resultado que la brecha energética prohibida en esta estructura ha disminuido 0.13 eV respecto a la brecha energética indirecta del $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$.

Se predice una brecha energética indirecta de 2.55 eV (Tabla 3.2 y Fig. 3.2(d)), con el borde de la banda de valencia en la dirección $Z \rightarrow \Gamma$ y el de conducción en el punto (0, 0.5, 0.5).

Las direcciones a lo largo de las cuales se realizaron los cálculos de la estructura de bandas son las mismas que se utilizaron en la fase anterior (Tabla 3.3). En la Tabla 3.5 se muestran los valores energéticos del extremo superior de la banda de valencia y del extremo inferior de la banda de conducción en cada uno de los puntos considerados en el cálculo de las bandas electrónicas, así como también, la amplitud de la brecha energética en estos puntos. Como se puede observar en la Tabla 3.5, la mínima energía necesaria para tener una transición directa es de 2.80 eV, la cual tendría lugar en el punto Γ .

Tabla 3.5 Amplitud de la brecha energética ΔE_{PAS} en cada uno de los puntos utilizados en el cálculo de estructura de bandas (ver tabla 3.3) del $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$.

Puntos utilizados en el cálculo de la estructura de bandas	ΔE_{PAS} (eV)
Γ	2.80
F	3.31
(0.000, 0.500, 0.500)	3.77
Z	4.33

Cualitativamente se tiene que el comportamiento de los huecos en la banda de valencia en la dirección $\Gamma \rightarrow F$ y el de los electrones en la dirección $Z \rightarrow \Gamma$ en este compuesto es el mismo que se observa en estas mismas direcciones en el $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$, mientras que los huecos que tiendan a moverse en la dirección $\Gamma \rightarrow Z$ de esta última fase sufrirán una dispersión ligeramente mayor que aquellos que se muevan en esta misma dirección pero en la fase $\beta\text{-C}_4\text{Si}_2\text{N}_8$.

Como en la fase anterior, en la Fig. 3.2(f) se muestran 10 contornos de la distribución de carga alrededor de los sitios de nitrógeno N_1 , N_2 , N_3 y N_4 . En general, analizando la distribución de carga en torno a los ocho sitios de nitrógeno diferentes presentes en la estructura, se observa que los

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

sitios que mayor distribución de carga presentan a su alrededor son los nitrógenos N_2 , N_3 y N_4 , los cuales tienen configuración plana y están enlazados a dos silicios cada uno. De los otros cinco sitios de nitrógeno el que menor transferencia de carga presenta es el N_1 , enlazado a tres carbonos y con un ángulo de torsión promedio de 176.3° .

3.2.3 Fase $\beta\text{-C}_3\text{Si}_3\text{N}_8$

La supercelda optimizada del $\beta\text{-C}_3\text{Si}_3\text{N}_8$ se muestra en la Fig. 2.3(a), mientras que los parámetros estructurales, el volumen y la densidad se muestran en la Tabla 2.2. Esta estructura contiene tres átomos de silicio (Fig. 2.3(a)), lo cual corresponde al 21.43% del contenido total de la supercelda. Como en los casos anteriores, al introducir un silicio más en la estructura $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ el volumen de la estructura sigue aumentando (32.19%), mientras que la densidad sigue disminuyendo (Tabla 3.2). El volumen de la fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ es aproximadamente un 21.34% más grande que el del $\text{C}_3\text{Si}_3\text{N}_8$.

Se encuentra que la densidad del $\beta\text{-C}_3\text{Si}_3\text{N}_8$ ha disminuido en un 1.66%, 3.10% y 4.55% comparada con la densidad del $\beta\text{-C}_4\text{Si}_2\text{N}_8$, $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$ y $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ respectivamente.

En esta fase incluso el ángulo γ vuelve a tomar el valor que tiene en la fase $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, Si_3N_4 (Tabla 3.2).

Se encuentra que la energía de cohesión, ha disminuido con respecto a la E_c de los compuestos $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$ y $\beta\text{-C}_4\text{Si}_2\text{N}_8$, es decir, de acuerdo con los cálculos de energía de cohesión, el $\beta\text{-C}_3\text{Si}_3\text{N}_8$ es menos estable que el $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$ y $\beta\text{-C}_4\text{Si}_2\text{N}_8$.

A diferencia de las fases $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$ y $\beta\text{-C}_4\text{Si}_2\text{N}_8$, estructuralmente se encuentra que esta fase tiene cuatro sitios de nitrógeno N_1 , N_2 , N_5 y N_7 diferentes, un solo sitio de silicio y un sólo sitio de carbono (Figuras 3.3(b, c)). Es necesario señalar que después de la optimización de geometría se observó que los sitios N_1 , N_3 y N_4 son estructuralmente equivalentes en el sentido de que estos tres sitios de nitrógeno tienen un átomo de carbono primer vecino a 1.426 \AA y dos átomos de silicio a 1.670 \AA , dos ángulos planos $\text{C-N}_1\text{-Si}$ de 127.7° y un tercer ángulo plano $\text{Si-N}_1\text{-Si}$ de 104.4° ; el ángulo de torsión promedio $\text{Si-N}_1\text{-C-Si}$ es de 174.2° . Como los sitios de nitrógeno N_3 y N_4 son estructuralmente equivalentes al N_1 , se tiene que en este mismo sentido los sitios N_6 y N_8 son

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

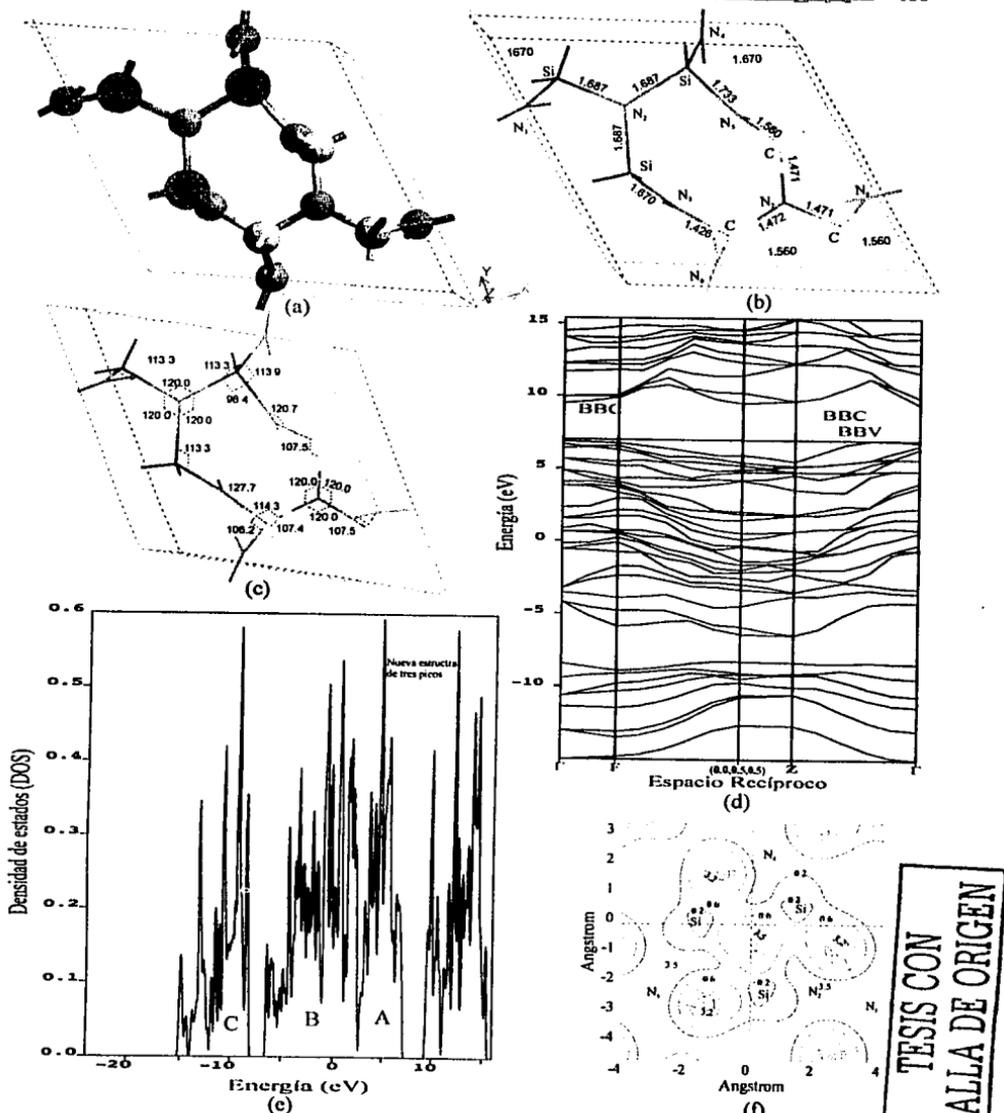


Fig. 3.3 Resultados obtenidos para el $\beta\text{-C}_{10}\text{Si}_6\text{N}_8$; (a) supercelda; (b) longitudes de enlace; (c) ángulos de enlace; (d) estructura de bandas electrónicas; (e) densidad de estados; (f) densidad de carga.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

equivalentes al sitio N_5 . En esta estructura es claro que se recupera simetría. Los sitios de nitrógeno N_2 y N_7 , como en el resto de las estructuras, presentan una configuración totalmente plana, mientras que en los nitrógenos N_1 , N_3 y N_4 se observa cierto carácter piramidal. Finalmente, los nitrógenos N_5 , N_6 y N_8 presentan, más bien, una configuración intermedia (el ángulo de torsión en estos sitios es de 159.8°).

En general, los sitios de nitrógeno presentan una mayor planaridad que los correspondientes a los sitios de nitrógeno de las dos fases anteriores. La dispersión de ángulos planos N-Si-N y N-C-N ha disminuido, sin embargo, el ángulo N-Si-N promedio es comparable al ángulo N-Si-N promedio que se observa en las dos estructuras ternarias antes mencionadas; el ángulo C-N-C promedio es ligeramente mayor al que se observa en el $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$, pero comparable al que se observa en el $\beta\text{-C}_4\text{Si}_2\text{N}_8$.

En las Figuras 3.3(d, e) se muestra la estructura de las bandas electrónicas y la DOS respectivamente. La banda de valencia, de 21.99 eV de amplitud, se puede describir como compuesta por tres regiones A, B y C de 4.52 eV, 9.06 eV y 7.03 eV de amplitud respectivamente. La región A muestra un ligero traslape con la región B, mientras que la región C está separada de la región B por una brecha de energías de 1.41 eV.

Al introducir un tercer silicio en la estructura $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ la amplitud de cada una de las regiones A, B y C a disminuido, mientras que la brecha energética entre la región B y C ha aumentado con respecto a la que se observa en el $\beta\text{-C}_4\text{Si}_2\text{N}_8$ (recuérdese que este mismo comportamiento se observó en el $\beta\text{-C}_4\text{Si}_2\text{N}_8$ con respecto al $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$).

Se observa un cambio muy notable en los picos de las tres regiones que constituyen la banda de valencia y en la parte inferior de la banda de conducción. Primero, a lo largo de toda la región A la altura de los picos ha aumentado y en la parte superior de esta región (borde de la banda de valencia) han aparecido nuevos estados. Comparando la DOS de esta última fase con la DOS del $\beta\text{-C}_4\text{Si}_2\text{N}_8$, se encuentra que la altura de los picos en la parte superior y central de la región B ha aumentado, mientras que han desaparecido algunos de estos estados en la parte inferior de dicha región. Analizando la estructura de los picos que se encuentran en la región C, se obtiene que en la parte superior y central de esta región la altura de los picos también ha aumentado. Así pues, de acuerdo con el análisis anterior se puede ver que el silicio mete estados en el borde y a lo largo de toda la banda de valencia.

En la DOS de esta fase también se puede apreciar que la estructura del fondo de la banda de conducción ha cambiado, ya que ahora aparece una estructura de tres picos que no se observa en el

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

fondo de la banda de conducción de las otras dos fases ternarias analizadas hasta el momento, además de que la altura del pico del centro ha aumentado considerablemente. Nuevamente, esto confirma que el silicio también mete estados en el borde de la banda de conducción, lo cual, una vez más, nos conduce a que la brecha energética en esta fase ha disminuido, de hecho, se predice que la brecha energética indirecta de esta fase es de 2.48 eV, 0.07 eV y 0.44 eV más pequeña que la brecha energética del $\beta\text{-C}_4\text{Si}_2\text{N}_8$ y $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$ respectivamente, con el borde de la banda de valencia en la dirección $Z \rightarrow \Gamma$ y el de conducción en Γ (Fig. 3.3(d)). El borde de la banda de valencia en esta fase se ha desplazado hacia la izquierda con respecto al borde de valencia de las otras dos fases, mientras que el de conducción se ha desplazado hacia la derecha.

La estructura de las bandas es relativamente la misma, excepto que se ha suavizado ligeramente, es decir, son ligeramente más planas con respecto a aquellas de la estructura $\beta\text{-C}_4\text{Si}_2\text{N}_8$, sin embargo, ahora sí existen algunos estados degenerados en la dirección $Z \rightarrow \Gamma$ (Fig. 3.3(d)), lo cual confirma que se ha recuperado simetría.

Cualitativamente se encuentra que la curvatura de la banda de valencia en la dirección $\Gamma \rightarrow Z$ es la misma que la que se observa en la fase $\beta\text{-C}_4\text{Si}_2\text{N}_8$, mientras que en la dirección $Z \rightarrow \Gamma$ (a partir del borde de la banda) apenas se puede apreciar el cambio.

La curvatura de la banda en las vecindades del borde de la banda de conducción en la dirección $\Gamma \rightarrow Z$ es muy pronunciada, mientras que en la dirección $F \rightarrow \Gamma$ es mucho menor.

En la Tabla 3.6 se muestran los valores energéticos del extremo superior de la banda de valencia y el extremo inferior de la banda de conducción en cada uno de los puntos considerados en el cálculo de las bandas electrónicas, así como también, la amplitud de la brecha energética en estos puntos.

Tabla 3.6 Amplitud de la brecha energética ΔE_{FAS} en cada uno de los puntos utilizados en el cálculo de estructura de bandas (ver tabla 3.3) del $\beta\text{-C}_x\text{Si}_3\text{N}_4$.

Puntos utilizados en el cálculo de la estructura de bandas	ΔE_{FAS} (eV)
Γ	2.62
F	3.14
(0.000, 0.500, 0.500)	3.58
Z	4.16

Como se puede observar en esta tabla, la mínima energía requerida para tener una transición directa es de 2.62 eV, la cual tendría lugar en el punto Γ .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la Fig. 3.3(f) se muestran 10 contornos de la densidad de carga de los sitios de nitrógenos N₁, N₂, N₃ y N₄. Recuérdese que estructuralmente los sitios de nitrógeno N₁, N₃ y N₄ son equivalentes y como tal, la distribución de carga en los tres sitios es semejante. De los ocho sitios de nitrógeno el que mayor transferencia de carga presenta es el N₂. Por otro lado, en los sitios de nitrógeno N₁, N₃ y N₄ hay más transferencia de carga que en los nitrógenos N₅, N₆ y N₈. El sitio que menor transferencia de carga presenta es el N₇. Cabe señalar que en este último sitio aún se puede apreciar claramente el carácter covalente del enlace, sin embargo, en general se puede observar cómo ha aumentado el carácter iónico en el enlace C-N cuando en él participa un nitrógeno enlazado con uno o dos silicios.

3.2.4 Fase β -C₂Si₄N₈

La supercelda optimizada de la fase β -C₂Si₄N₈ se muestra en la Fig. 3.4(a), mientras que los parámetros, el volumen y la densidad correspondiente se muestran en la Tabla 3.2. Como se puede ver en la Fig. 3.4(a), esta estructura contiene un 28.57% de silicio. El volumen ha aumentado 9.54% y 44.81% comparado con el volumen de la estructura β -C₃Si₃N₈ y β -C₃N₄ respectivamente, sin embargo, es 13.84% más pequeño que aquel del β -Si₃N₄. La densidad sigue disminuyendo (Tabla 3.2). El ángulo α y β es igual a 90.0° y el ángulo γ es de 120.0°, como en el β -C₃N₄ y β -Si₃N₄.

La E_c de esta fase es mayor que la del β -C₃Si₃N₈, pero 0.03 eV y 1.25 eV más pequeña que aquella del β -C₄Si₂N₈ y β -C₅SiN₈ respectivamente, es decir, la estructura menos estable de las cuatro fases ternarias presentadas hasta el momento es la β -C₃Si₃N₈.

Como en la estructura β -C₅SiN₈ y β -C₄Si₂N₈, estructuralmente se encuentra que todos los sitios de nitrógeno, silicio y carbono son diferentes (Fig 3.4(b, c)).

Los sitios de nitrógeno N₂ y N₇ tienen una configuración totalmente plana, mientras que el resto de los sitios de nitrógeno presentan un cierto carácter piramidal, el cual es más pronunciado en los sitios N₅, N₆ y N₈ que en los sitios N₁, N₃ y N₄. Con todo, en esta estructura se observa una mayor tendencia a una configuración plana en los sitios de nitrógeno que en el resto de las estructuras.

Analizando el ángulo promedio Si-N-Si se encuentra que éste ha aumentado 1.2° y 0.7° comparado con el que se tiene en el β -C₃Si₃N₈ y β -C₄Si₂N₈ respectivamente. Asimismo, el ángulo

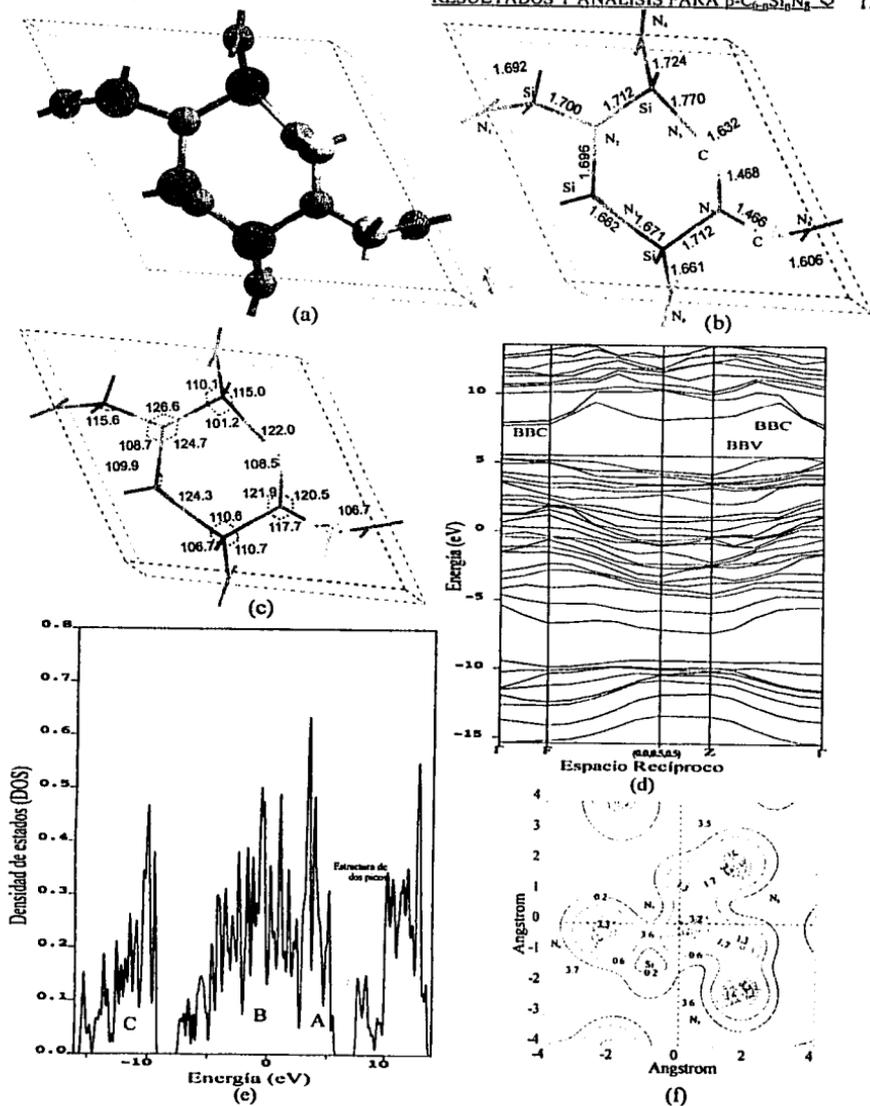


Fig. 3.4 Resultados obtenidos para el $\beta\text{-C}_2\text{Si}_2\text{N}_4$; (a) supercelda; (b) longitudes de enlace; (c) ángulos de enlace; (d) estructura de bandas electrónicas; (e) densidad de estados; (f) densidad de carga.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

promedio N-C-N en esta estructura es comparable al que se tiene en el $\beta\text{-C}_3\text{Si}_3\text{N}_8$, pero dicho ángulo resulta ser mayor que aquel del $\beta\text{-C}_2\text{SiN}_8$ y $\beta\text{-C}_4\text{Si}_2\text{N}_8$. En esta estructura se observa una menor dispersión en el ángulo plano N-C-N que en la fase $\beta\text{-C}_4\text{Si}_2\text{N}_8$, pero esta dispersión es mayor que en las otras dos fases ternarias presentadas hasta el momento.

Analizando las longitudes de enlace N-Si y N-C se encuentra que estas siguen aumentando. Por supuesto, la distancia promedio entre nitrógenos segundos vecinos también ha aumentado con respecto a la que se tiene en las otras tres estructuras ternarias y el $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, sin embargo, esta distancia sigue siendo menor que la del $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

En las Figuras 3.4(d, e) se muestra la estructura de bandas electrónicas y la DOS de esta fase respectivamente. La banda de valencia, de 20.94 eV de amplitud, está compuesta de 32 bandas y se puede describir como compuesta por tres regiones A, B y C de 2.96 eV, 10.24 eV y 6.43 eV de amplitud respectivamente. La frontera inferior de la región A muestra un ligero traslape con la frontera superior de la región B. La región B se encuentra separada de la región C por una brecha de energías de 1.43 eV de amplitud.

La amplitud de la región A y C de la DOS de esta fase (Fig 3.4(e)) ha disminuido con respecto a aquella de las otras tres fases ternarias, sin embargo, la amplitud de la región B ha aumentado con respecto a la del $\beta\text{-C}_3\text{Si}_3\text{N}_8$, pero sigue siendo menor a la del $\beta\text{-C}_2\text{SiN}_8$.

Se tiene menos estructura en cada una de las regiones A, B y C del $\beta\text{-C}_2\text{Si}_4\text{N}_8$ que en las correspondientes regiones de las otras tres estructuras ternarias. La altura de los picos de la región A ha aumentado con respecto a la altura de los picos que se encuentran en la región A de la DOS del $\beta\text{-C}_3\text{Si}_3\text{N}_8$. Nuevamente aparecen nuevos estados en el borde de la banda de valencia. Analizando la región B de esta fase $\beta\text{-C}_2\text{Si}_4\text{N}_8$, se puede decir que la estructura de los picos en la parte superior y el fondo de dicha región ha cambiado, además de que la altura de los picos en la parte superior ha disminuido. La estructura de la región C es semejante a la que se observa en la región C de la estructura $\beta\text{-C}_4\text{Si}_2\text{N}_8$, sin embargo, la altura de los picos es ligeramente mayor, mientras que son de menor altura que aquellos de la región C del $\beta\text{-C}_3\text{Si}_3\text{N}_8$.

Finalmente, la estructura de los picos en el fondo de la banda de conducción también ha cambiado drásticamente con respecto a la que se observa en la DOS de las otras tres fases ternarias (esto será discutido en la siguiente sección).

Se predice una brecha energética indirecta de 2.12 eV de amplitud (0.36 eV más pequeña que aquella del $\beta\text{-C}_3\text{Si}_3\text{N}_8$), con el borde de la banda de valencia en la dirección $\text{Z} \rightarrow \Gamma$ y el de conducción en Γ . Las direcciones que se utilizaron para el cálculo de la estructura de bandas se

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

muestra en la Tabla 3.3, mientras que en la Tabla 3.7 se muestra la amplitud de la brecha energética en los puntos considerados en el cálculo. La mínima energía necesaria para tener una transición directa es de 2.42 eV y ésta tendría lugar en el punto Γ .

Tabla 3.7 Amplitud de la brecha energética ΔE_{FAS} en cada uno de los puntos utilizados en el cálculo de estructura de bandas (ver tabla 5.3) del $\beta\text{-C}_2\text{Si}_4\text{N}_8$.

Puntos utilizados en el cálculo de la estructura de bandas	ΔE_{FAS} (eV)
Γ	2.42
F	2.63
(0.000, 0.500, 0.500)	3.71
Z	4.16

El borde de la banda de valencia se ha desplazado ligeramente en la dirección $\Gamma \rightarrow \text{Z}$ con respecto al borde de la banda de valencia del $\beta\text{-C}_3\text{Si}_3\text{N}_8$, el cual, como se ha de recordar, también se ha desplazado con respecto al borde valencia de las otras dos estructuras ternarias.

Cualitativamente se obtiene que la estructura del borde la banda de valencia es semejante a la que se observa en el $\beta\text{-C}_3\text{Si}_3\text{N}_8$, excepto que en la dirección $\Gamma \rightarrow \text{F}$ tanto la banda de conducción como la de valencia son ligeramente más planas, mientras que en la dirección $\Gamma \rightarrow \text{Z}$ la curvatura correspondiente en la banda de conducción y la banda de valencia (a partir del borde de la banda) son la misma en ambas estructuras.

En la Fig. 3.4(f) se muestran 10 contornos de la densidad de carga alrededor de los sitios N_5 , N_6 , N_7 y N_8 . Esta configuración es muy semejante a la que se observa en torno al N_2 del $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$, empero, hay más transferencia de carga en este sitio N_2 que en el sitio N_7 de esta fase $\beta\text{-C}_2\text{Si}_4\text{N}_8$. El enlace C-N que se establece entre este sitio N_7 y los carbonos primeros vecinos es ligeramente más covalente que el que se establece entre el nitrógeno N_2 y los carbonos primeros vecino del $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$. El sitio que más transferencia de carga presenta en la estructura $\beta\text{-C}_2\text{Si}_4\text{N}_8$ es el N_2 .

3.2.5 Fase $\beta\text{-CSi}_5\text{N}_8$

La supercelda optimizada del $\beta\text{-CSi}_5\text{N}_8$ se muestra en la Fig. 3.5(a), mientras que los parámetros, el volumen y la densidad correspondiente se muestran en la Tabla 3.2. El contenido de silicio es de 34.71%. El volumen ha aumentado en aproximadamente 8.22% con respecto al volumen

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

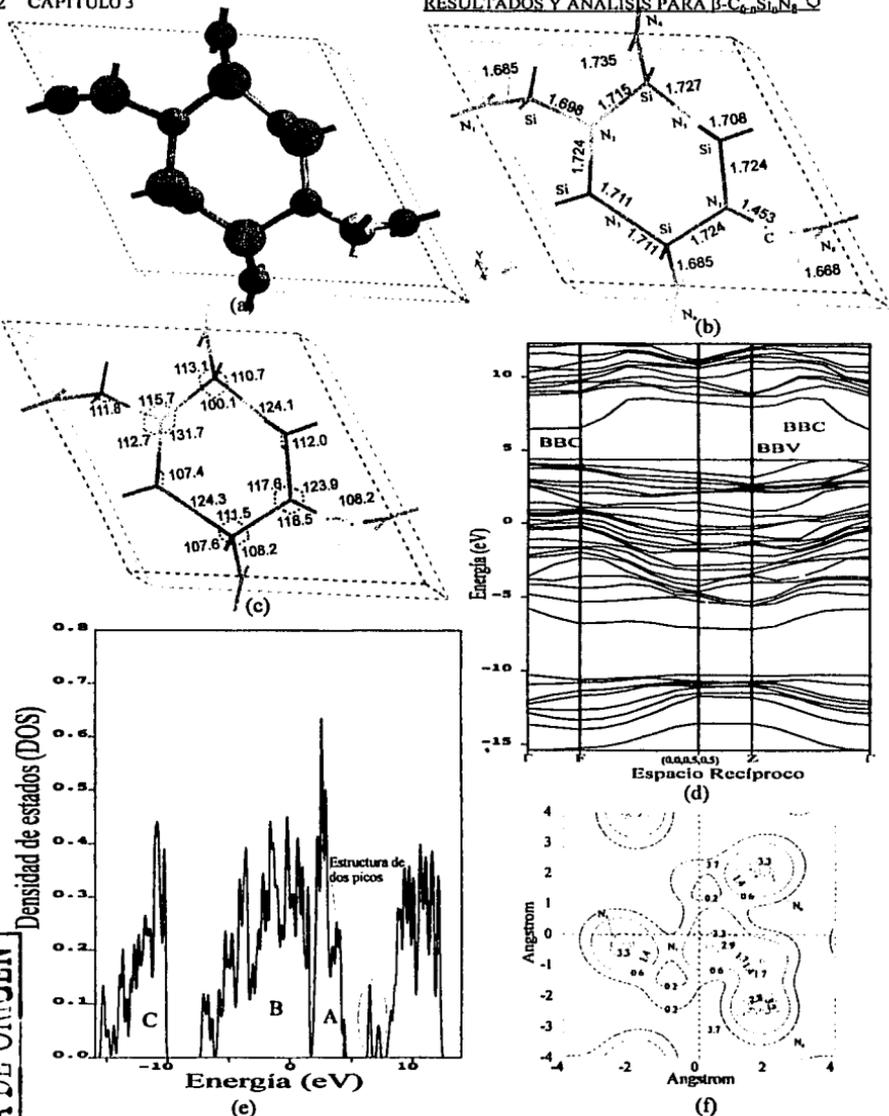


Fig. 3.5 Resultados obtenidos para el $\beta\text{-C}_2\text{Si}_6\text{N}_8\text{O}$; (a) supercelda; (b) longitudes de enlace; (c) ángulos de enlace; (d) estructura de bandas electrónicas; (e) densidad de estados; (f) densidad de carga.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

del β -C₂Si₄N₈, pero éste sigue siendo menor que aquel del β -Si₃N₄ en aproximadamente 6.76%. La densidad de esta fase es 0.054 gr/cm³ más pequeña que aquella del β -C₂Si₄N₈ y 0.035 gr/cm³ más grande que la del β -Si₃N₄. Como en los dos casos anteriores, los ángulos α y β son de 90.0° y el γ de 120.0°.

La E_c de esta fase es mayor que aquella del β -C₄Si₂N₈, β -C₃Si₃N₈ y β -C₂Si₄N₈, pero 0.38 eV más pequeña que aquella del β -C₅Si₈N₈.

Estructuralmente todos los sitios de nitrógeno, silicio y carbono son diferentes (Figuras 3.5(b, c)). Los sitios de nitrógeno N₂ y N₇ son totalmente planos, mientras que el resto de los sitios de nitrógeno presentan un cierto carácter piramidal, menor que el que se advierte en el resto de las estructuras ternarias. El ángulo plano N-Si-N promedio de esta fase ha aumentado y es comparable al ángulo de hibridación sp³, mientras que el ángulo plano N-C-N promedio ha disminuido, pero sigue siendo mayor al ángulo de hibridación sp³ (el ángulo N-C-N en esta fase es de 110.2°). Como en los casos anteriores, la longitud Si-N ha aumentado en promedio, pero sigue siendo menor que la que se tiene en el β -Si₃N₄, mientras que la longitud N-C es comparable a la que se observa en el β -C₃N₄.

En las Figuras 3.5(d, e) se muestra la estructura de bandas electrónicas y la DOS de esta fase respectivamente. La banda de valencia, de 19.80 eV de amplitud, está compuesta de 32 bandas distribuidas en tres regiones A, B y C de 2.86 eV, 8.80 eV y 5.48 eV de amplitud respectivamente. La frontera inferior de la región A coincide con la frontera superior de la región B. La región B se encuentra separada de la región C por una brecha de energías de 2.62 eV.

En esta fase se ha perdido más estructura con respecto a la que se observa en la DOS de la fase β -C₂Si₄N₈, aunque la altura de los picos es prácticamente la misma en ambas estructuras. La amplitud de cada una de las regiones A, B y C ha disminuido con respecto a aquella de las regiones A, B y C del β -C₂Si₄N₈. La brecha energética entre las regiones B y C ha aumentado 1.19 eV. El cambio más notable en la DOS de esta fase se observa en el fondo de la banda de conducción, ya que en esta región aparecen dos picos pequeños, bien definidos y separados uno del otro, los cuales bien podrían describirse como dos pequeños estados dentro de la brecha energética (Fig. 3.5(e)).

Comparando la DOS de esta fase con la DOS del β -Si₃N₄, se obtiene que la estructura de la banda de conducción de ambas fases es muy semejante, excepto por los dos pequeños picos mencionados anteriormente, los cuales no aparecen en el β -Si₃N₄. Esto se puede explicar si se recuerda que la diferencia básica entre esta última estructura y el β -CSi₅N₈ es la presencia de un

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

carbono que aparece como impureza sustitucional, esto significa que el carbono en esta última estructura se comporta como dopante y ha metido dos nuevos estados dentro de la brecha energética del $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (si se calcula la brecha del $\beta\text{-CSi}_3\text{N}_8$ eliminando los dos estados antes mencionados se encuentra que ésta es de 4.14 eV, comparable a la del $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Tabla 2.13)) y la ha reducido considerablemente, ya que, como se puede ver en la Tabla 3.2 y en la estructura de bandas (Fig. 3.5(d)), la brecha energética de esta fase es de 2.07 eV de amplitud, lo cual significa que esta brecha es la más pequeña comparada con la brecha energética de cada una de las estructuras ternarias, además de que es 2.43 eV y 1.43 eV más pequeña que aquella del $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ y $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ respectivamente.

Ahora bien, dada la información anterior y recapitulando y analizando la DOS del $\beta\text{-C}_2\text{Si}_4\text{N}_8$ (Fig. 3.4(e)), la estructura que se observa al fondo de la banda de conducción de esta última fase se puede describir como una pequeña banda al fondo de la banda de conducción formada por la unión de los dos picos (que ya no se pueden describir como estados dentro de la brecha energética) que se observan separados en la DOS del $\beta\text{-CSi}_3\text{N}_8$. Por otro lado, tomando en cuenta lo descrito arriba, se puede afirmar que la estructura de tres picos que se observa al fondo de la banda de conducción del $\beta\text{-C}_3\text{Si}_3\text{N}_8$ (Fig. 3.3(e)) no sólo se debe a estados introducidos por el silicio, sino también a estados que corresponden al carbono.

Tabla 3.8 Amplitud de la brecha energética ΔE_{FAS} en cada uno de los puntos utilizados en el cálculo de estructura de bandas (ver tabla 5.3) del $\beta\text{-CSi}_3\text{N}_8$.

Puntos utilizados en el cálculo de la estructura de bandas	ΔE_{FAS} (eV)
Γ	2.38
F	2.54
(0.000, 0.500, 0.500)	4.82
Z	4.80

Regresando al análisis de la DOS y la estructura de bandas del $\beta\text{-CSi}_3\text{N}_8$ (Figuras 3.5(d, e)), se tiene que el borde de la banda de valencia se encuentra en la dirección $\text{Z} \rightarrow \Gamma$ y el de conducción en Γ . En la Tabla 3.8 se muestra la amplitud de la brecha energética en cada uno de los puntos utilizados en el cálculo de la estructura de bandas. La mínima energía necesaria para tener una transición directa se de 2.38 eV y ésta tendría lugar en el punto Γ .

Las bandas de energía en la banda de valencia nuevamente reflejan la falta de simetría en la estructura, pues se muestran ligeramente más planas que aquellas que se observan en el $\beta\text{-C}_2\text{Si}_4\text{N}_8$, aunque la estructura es básicamente la misma, incluso en el borde de la banda.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Donde se observa una diferencia significativa es en el fondo de la banda de conducción, ya que la estructura de la última banda en la banda de conducción del $\beta\text{-CSi}_5\text{N}_8$ es básicamente la misma que la estructura de la penúltima banda en la banda de conducción del $\beta\text{-C}_2\text{Si}_4\text{N}_8$.

En la Fig. 3.5(f) se muestran 10 contornos de la densidad de carga alrededor de los sitios N_5 , N_6 , N_7 y N_8 . El sitio que más transferencia de carga presenta es el N_2 , mientras que el N_8 es el que menor carga tiene a su alrededor. Recuérdese que este último sitio es el único que está enlazado a dos carbonos, además que tiene un ángulo de torsión promedio de 170.0° .

3.2.6 Observaciones generales acerca del $\beta\text{-C}_{6-n}\text{Si}_n\text{N}_8$, $n=1, 2, \dots, 5$

Analizando la planaridad de los nitrógenos de las estructuras ternarias en función de la cantidad de átomos de silicios incorporados al $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, se advierte una clara tendencia a la planaridad conforme aumenta la cantidad de silicios contenidos en la estructura, es decir, el carácter piramidal en la configuración de los nitrógenos disminuye conforme aumenta el número de silicios incorporados.

En la Fig. 3.6 se muestra la variación de algunas de las magnitudes aquí analizadas en función de la cantidad de silicios incorporados a la estructura $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$. Así pues, en la Fig. 3.6(a) se muestra la variación de la E_{tot} con respecto al número de silicios, mientras que en la Fig. 3.6(b) se presenta la variación de la E_c respecto a la misma variable que en la gráfica anterior. En estas figuras se observa claramente que la energía total disminuye linealmente conforme aumenta el número de silicios desde cero ($\beta\text{-C}_3\text{N}_4$) a seis silicios ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$), en cambio, la Fig. 3.6(b) muestra que la variación de E_c con respecto a la cantidad de silicios es prácticamente cuadrática, con la E_c del $\beta\text{-C}_3\text{Si}_3\text{N}_8$ en el punto más bajo de la curva (es decir, esta fase es la menos estable de las seis). En la Fig. 3.6(c) se observa que la variación del volumen y la densidad con respecto al número de silicios también es lineal, sólo que el volumen se incrementa continuamente conforme aumenta la cantidad de silicios de 0 a 6 y la densidad (Fig. 3.6(d)) disminuye. Al analizar la variación de E_g con respecto al número de silicios (Fig. 3.6(e)) se encuentra que E_g disminuye aproximadamente en forma lineal cuando se incrementa la cantidad de silicios de 0 a 5, pero al pasar de 5 a 6 silicios la curva muestra que la brecha se amplía bruscamente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Recordando la discusión acerca de la estructura de picos que aparece al fondo de la banda de conducción del $\beta\text{-CSi}_3\text{N}_8$, $\beta\text{-C}_2\text{Si}_4\text{N}_8$ y $\beta\text{-C}_3\text{Si}_3\text{N}_8$. En la Fig. 3.6(e) también se muestra cómo varía la

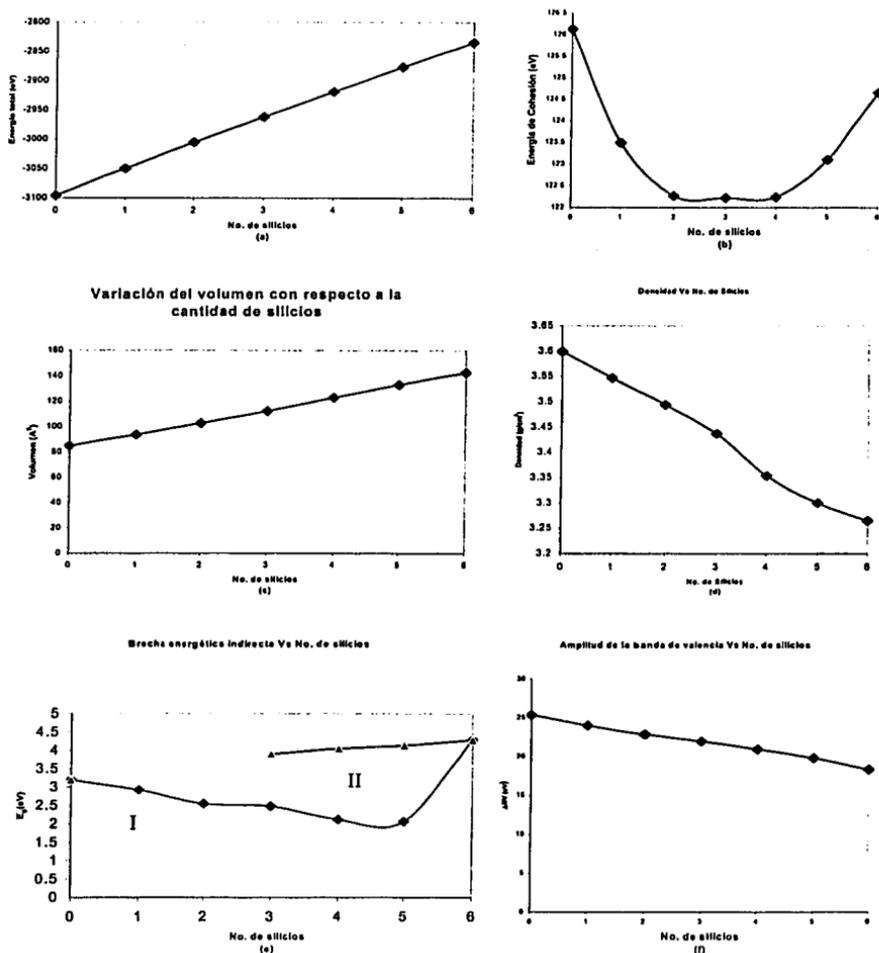


Figura 3.6 Variación de algunas magnitudes en función de la cantidad de silicios. (a)Variación de E_{c1} ; (b)variación de la E_g ; (c)variación del volumen; (d)variación de la densidad; (e)variación de E_g ; la curva I muestra la variación de E_g considerando que se tienen estados extendidos. La curva II muestra la variación de E_g considerando que existen estados localizados; (f)variación de la ΔBV .

brecha energética de estos compuestos. La curva I muestra la variación de E_g considerando que se tienen estados extendidos, mientras que la curva II muestra la variación de E_g considerando que se tienen estados localizados. Como se puede ver, si se considera que se tienen estados localizados la brecha crece linealmente conforme se aumenta la cantidad de silicios (de 3 a 6 silicios), lo cual significa que el silicio amplía la brecha energética.

En el caso de las estructuras β -C₅SiN₈ y β -C₄Si₂N₈ la estructura de la banda de conducción es continua y no es posible determinar claramente los estados que aparecen o desaparecen en el fondo de dicha banda.

*Úselo, gástelo; aprovéchelo o descártelo.
Anónimo*

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1987



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

 *Intenté lo último y nunca
acepte la duda; nada es tan
duro, y la búsqueda lo
encontrará.*

Robert Herrick

Conclusiones

De estos resultados teóricos presentados en los capítulos 2 y 3 y su correspondiente análisis se obtuvieron una serie de resultados, algunos de los cuales tendrían que ser comprobados cuando se sinteticen aquellas fases que no han sido sintetizadas en la actualidad.

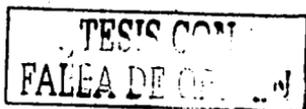
Compuestos binarios:

1. De los resultados de la energía de cohesión se concluye que a excepción de las fases $g\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{R}3\text{m})$ y $g\text{-Ge}_3\text{N}_4(\text{R}3\text{m})$, las cuales resultaron ser inestables, todas las estructuras binarias pueden ser sintetizadas, aunque algunas de ellas requieren condiciones muy extremas. De las estructuras de C_3N_4 analizadas en este trabajo las fases más estables son las gráficas $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R}3\text{m})$ y $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$; la menos estable es la $p\text{-C}_3\text{N}_4$. De las estructuras de Si_3N_4 las más estables son la $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ y la $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, mientras que la fase $g\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$ es la menos estable. Por último, de las estructuras de Ge_3N_4 las más estables son la $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$ y la $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$. La fase $g\text{-Ge}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$ es la menos estable.
2. La energía de cohesión del $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{R}3\text{m})$, $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{P-6m}2)$, $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ y $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ es mayor que la del $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ y por lo tanto son más estables que este último compuesto. El resto de las

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

150 CONCLUSIONES

3. estructuras (incluidas las ternarias) tienen una energía de cohesión menor que la del β - Si_3N_4 y por lo tanto son menos estables.
4. De acuerdo con el análisis estructural de las fases del C_3N_4 , se concluye que las estructuras binarias más estables son aquella en las que las unidades NC_3 tienden a una configuración plana, mientras que las menos estables son aquellas en las que las unidades NC_3 tienen una configuración piramidal. Esto resulta importante porque esto podría significar que estos compuestos no se han podido sintetizar en grandes cantidades debido a la fuerte interacción repulsiva presente entre átomos primeros y segundos vecinos durante el proceso de síntesis.
5. La baja estabilidad de las fases g - $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$ y g - $\text{Ge}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$ se debe a la configuración sp^2 que los átomos de silicio y germanio tienen en estas estructuras.
6. De los cálculos de constantes elásticas se concluye que las fases β - C_3N_4 , β - Si_3N_4 y α - Si_3N_4 son mecánicamente estables de acuerdo con el criterio de Born y la condición (1.7).
7. De los cálculos de densidad se concluye que de todas las estructuras binarias las mejores conductoras del calor son las fases de Ge_3N_4 , ya que estas fases son las más densas. De cada sistema binario C_3N_4 , Si_3N_4 y Ge_3N_4 la fase más densa es la cúbica.
8. Del análisis de la estructura de bandas electrónicas se concluye que a excepción de las cuatro fases grafiticas y la pseudocúbica de C_3N_4 , las cuales presentan brecha energética directa, el resto de las fases binarias presentan una amplia brecha energética indirecta, lo que las hace aptas para ser ampliamente utilizadas como barreras aislantes en tecnología de circuitos integrados. Esto también es importante en aplicaciones ópticas, ya que la brecha indirecta es menos eficiente en absorción de luz que la directa.
9. En las estructuras β , p y g - $\text{C}_3\text{N}_4(\text{R3m})$, β , p y g - $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$ y en las cinco estructuras de Ge_3N_4 cualquier electrón en el borde de la banda de conducción tendrá menor masa efectiva y sufrirá más dispersión que cualquier hueco en el borde de la banda de valencia. Esto significa que en estos compuestos los electrones son los principales portadores de carga. En las estructuras α , c y g - $\text{C}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$ y α , c - Si_3N_4 no se observó un comportamiento general.
10. La amplitud de la banda de valencia de las fases α , β , c , p y g - $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$ es comparable a la amplitud de la banda de valencia de las fases α , β , c , p y g - $\text{Ge}_3\text{N}_4(\text{P-6m2})$ respectivamente.
11. Del análisis de la densidad de estados se concluye que en todas las estructuras de C_3N_4 , excepto las grafiticas, la banda de valencia se puede describir como compuesta por tres



- regiones A, B y C. En todas las estructuras de Si_3N_4 y Ge_3N_4 sin excepción, la banda de valencia se puede describir como compuesta por dos regiones A y B.
12. Del análisis de densidad de carga se concluye que en todas las estructuras binarias correspondientes los enlaces C-N, Si-N y Ge-N son de naturaleza covalentes con cierta tendencia a la ionicidad, la cual es mayor en los compuestos de Si_3N_4 y Ge_3N_4 . El grado de ionicidad de los enlaces Si-N es comparable al que presentan los enlaces Ge-N.
 13. No se observó un comportamiento general de la transferencia de carga con respecto al ángulo de torsión, sin embargo, en todas las estructuras se observa una fuerte transferencia de carga de los átomos de carbono, silicio y germanio a los átomos de nitrógeno, de lo cual se concluye que el nitrógeno se comporta de manera semejante dentro de un ambiente de carbono que dentro de un ambiente de silicio o de germanio.
 14. En cada una de las estructuras binarias, excepto en las grafiticas, todos los sitios de nitrógeno tienen las mismas propiedades de enlace.
 15. En las fases grafiticas se tienen dos sitios de nitrógeno con diferentes propiedades de enlace; en uno de estos dos sitios se distinguen claramente orbitales altamente localizados.
 16. Hay enlaces de Van der Waals entre las capas que constituyen a las estructuras grafiticas.
 17. De acuerdo con el cálculo de módulo de volumen se concluye que del sistema binario C_3N_4 la fase que mayor esfuerzo de tensión o compresión soporta es la cúbica; asimismo, de los compuestos Si_3N_4 y Ge_3N_4 la fase más resistente a este tipo de esfuerzos también es la cúbica (c- Si_3N_4 y c- Ge_3N_4 respectivamente). Comparando el módulo de volumen de las 16 fases binarias se concluye que las más resistente a los esfuerzos de tensión y compresión son las fases α , β y c- C_3N_4 . En general, las estructuras que menos esfuerzos de este tipo soportan son las grafiticas.
 18. Comparando las constantes elásticas del β - C_3N_4 y las constantes elásticas de las fases α - Si_3N_4 y β - Si_3N_4 , se puede concluir que el β - C_3N_4 es aproximadamente dos veces más resistente a los esfuerzos de corte que las fases α - Si_3N_4 y β - Si_3N_4 . De acuerdo con los cálculos de módulo de volumen y módulos de corte, estas dos últimas fases tienen aproximadamente la misma dureza. Puesto que las fases α - Si_3N_4 y β - Si_3N_4 son utilizadas como cubiertas protectoras gracias a su dureza, se puede concluir que el β - C_3N_4 es doblemente apto para este fin.
 19. En general, los resultados obtenidos para el α , β - Si_3N_4 y α , β - Ge_3N_4 son comparables con los valores teóricos y experimentales que se reportan en la literatura, lo mismo que aquellos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

resultados que se obtienen para el β - C_3N_4 (y el resto de las estructuras de C_3N_4), los cuales ya han sido reportados en la literatura.

Compuestos ternarios:

20. Como en el caso de los compuestos binarios, de acuerdo con el cálculo de la energía de cohesión, las cinco estructuras ternarias aquí analizadas son estables y pueden ser. De las estructuras ternarias la menos estable es la β - $C_3Si_3N_8$, aunque su energía de cohesión es cercana a la de las estructuras β - $C_4Si_2N_8$ y β - $C_2Si_4N_8$. Todas las estructuras ternarias son menos estables que las fases binarias β - C_3N_4 y β - Si_3N_4 .
21. La variación de la energía total del β - $C_{6-n}Si_nN_8$, $n=1,2,\dots,5$ con respecto a la incorporación de silicios es lineal, mientras que la energía de cohesión varía en forma cuadrática.
22. Del análisis estructural se concluye que conforme aumenta el porcentaje de silicio los nitrógenos tienden a una configuración cada vez más plana.
23. El incremento del volumen y el de la densidad de las estructuras ternarias con respecto al porcentaje de silicio es lineal, siendo menos densa aquella estructura con mayor cantidad de silicios. De lo anterior se concluye que la conductividad térmica de los compuestos ternarios disminuye conforme aumenta la cantidad de silicios.
24. Del análisis de la estructura electrónica de las bandas, se concluye que todas las estructuras ternarias presentan amplia brecha energética indirecta. La brecha energética disminuye conforme aumenta el porcentaje de silicio y disminuye el porcentaje de carbonos. Esto se debe a que tanto el silicio como el carbono en estas estructuras ternarias se comportan como dopantes.
25. El silicio introduce estados ocupados y no ocupados en el borde de las bandas (valencia y conducción). El carbono introduce estados dentro de la brecha (estados localizados), lo cual se hace más evidente en la estructura β - $C_4Si_2N_8$ y β - CSi_5N_8 respectivamente.
26. En la estructura β - $C_3Si_3N_8$ se recupera simetría, lo cual se hace evidente en la estructura de bandas en la que aparecen estados degenerados.
27. La banda de valencia de las estructuras ternarias se puede describir, al igual que aquella del β - C_3N_4 , como compuesta por tres regiones A, B y C. Conforme aumenta el porcentaje de silicio se observa que estos átomos introducen estados a lo largo de toda la banda de valencia.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

28. La amplitud de la banda de valencia disminuye linealmente conforme aumenta el porcentaje de silicio. De esto se concluye que la fuerza de los enlaces en estas estructuras disminuye conforme aumenta el porcentaje de silicio.
29. El comportamiento de los átomos de nitrógeno, silicio y carbono en las estructuras ternarias es el mismo que en las binarias, es decir, se observa claramente que hay más transferencia de carga del silicio al nitrógeno que del carbono al nitrógeno y que el enlace C-N es más covalente que el enlace N-Si.
30. Se predice que el módulo de volumen del $\beta\text{-C}_5\text{SiN}_8$ es de 408.16 GPa, de lo cual se concluye que esta fase soportaría esfuerzos de compresión y de tensión comparables a los que soportaría el $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ y por lo tanto puede ser igual de útil como cubierta protectora.
31. Todos estos resultados justifican el uso de métodos teóricos para estudiar, analizar y tratar de entender los materiales reales.

La rueda ha dado un giro completo.

William Shakespeare

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Acertijos

Un caracol, que ya "estaba arto" de vivir en un pozo de 30 m de profundidad, decidió una mañana que subiría a la parte superior del pozo para conocer el mundo exterior. Durante todo el día logró subir hasta una altura de tres metros, pero al oscurecer se quedó dormido y se resbaló 2 metros durante toda la noche; al día siguiente volvió a subir 3 m pero también se quedó dormido y se resbaló 2 metros durante la noche. Si esto le sucede diariamente, ¿cuántos días necesitará para salir del pozo?

Hint: El caracol no tarda 30 días en salir del pozo.

Tres amigos entran a un restaurante en la playa y piden tres pescados a la parrilla, tienen mucha hambre, por lo que piden al cocinero que los prepare lo más rápido posible.

El cocinero les dice que su parrilla es pequeña, por lo que sólo puede freír dos pescados al mismo tiempo, el tiempo de cocción en la parrilla es de 7 minutos por cada lado, en consecuencia el cocinero dice que tardará 28 minutos, 14 minutos para los primeros dos y 14 para el tercero. Los amigos estaban a punto de resignarse a esperar, cuando uno de ellos dijo:

—¡Esperen un minuto, los pescados pueden estar listos en 21 minutos!.

Cuando explicó su idea todos estuvieron de acuerdo en que era un gran método para ahorrar tiempo. ¿Cómo se prepararon los pescados?.

Dos amigos tienen una jarra de 8 litros llena de aceite, la quieren dividir en partes iguales, pero únicamente tienen una jarra de 5 litros y otra de tres litros, ninguna jarra tiene marcas de medición. ¿Cómo se puede repartir el aceite en la menor cantidad de movimientos?.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

*La misma caritativa y vieja
mentira repetida conforme los
años pasan, siempre con el
mismo éxito — "¡Realmente no
has cambiado nada!"*
Margaret Fishback

Apéndice A

Deducción de constantes elásticas

En este apéndice se presenta un breve análisis de la relación que existe entre los esfuerzos constantes aplicados sobre un material y las deformaciones sufridas debido a dicho esfuerzo. Del análisis de esta relación se deduce que existen 36 constantes de rigidez elástica, las cuales se pueden reducir si se toma en cuenta la simetría del cristal. En la última sección se deducen las tres constantes de rigidez elástica independientes de un cristal cúbico.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A.1 Análisis de las deformaciones elásticas

Cabe señalar que en este estudio sólo trataremos deformaciones infinitesimales, además de que no distinguiremos entre deformaciones isotérmicas (temperatura constante) y deformaciones adiabáticas (entropía constante), ya que las pequeñas diferencias entre éstas no son a menudo de importancia a temperatura ambiente ni por debajo de ellas [282].

Imaginemos que tres vectores ortogonales x , y , z de longitud unidad están inmersos y fijos en un sólido sin deformar. Después de que una pequeña deformación uniforme haya tenido lugar en el sólido, los ejes estarán distorsionados en orientación y longitud. Los nuevos ejes x' , y' , z' se pueden escribir en función de los antiguos de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}x' &= (1 + \varepsilon_{xx})x + \varepsilon_{xy}y + \varepsilon_{xz}z, \\y' &= \varepsilon_{yx}x + (1 + \varepsilon_{yy})y + \varepsilon_{yz}z, \\z' &= \varepsilon_{zx}x + \varepsilon_{zy}y + (1 + \varepsilon_{zz})z.\end{aligned}\tag{A.1}$$

Los coeficientes $\varepsilon_{\alpha\beta}$ definen la deformación, no tienen unidades y toman valores $\ll 1$ si la deformación es pequeña. Obviamente, los nuevos ejes no necesariamente tienen longitud unidad.

Ahora, si se tiene un átomo originalmente en $\mathbf{r} = xx + yy + zz$, con el origen en cualquier átomo. Entonces, si la deformación es uniforme, después de la deformación el punto estará en la posición $\mathbf{r}' = xx' + yy' + zz'$. El desplazamiento de la deformación se define por

$$\mathbf{R} \equiv \mathbf{r}' - \mathbf{r} = x(x' - x) + y(y' - y) + z(z' - z),\tag{A.2}$$

o, de (A.1),

$$\mathbf{R}(\mathbf{r}) \equiv (x\varepsilon_{xx} + y\varepsilon_{yx} + z\varepsilon_{zx})x + (x\varepsilon_{xy} + y\varepsilon_{yy} + z\varepsilon_{zy})y + (x\varepsilon_{xz} + y\varepsilon_{yz} + z\varepsilon_{zz})z.\tag{A.3}$$

Esto puede escribirse en forma más general introduciendo las funciones u , v , w tal que el desplazamiento puede escribirse como

$$\mathbf{R}(\mathbf{r}) \equiv u(\mathbf{r})\mathbf{x} + v(\mathbf{r})\mathbf{y} + w(\mathbf{r})\mathbf{z}.\tag{A.4}$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Si la deformación es no uniforme, debemos referir u , v , w a las deformaciones locales. Comparando (A.3) y (A.4) y obteniendo las derivadas parciales se tiene:

$$x\varepsilon_{xx} = x \frac{\partial u}{\partial x}; \quad y\varepsilon_{yy} = y \frac{\partial u}{\partial y}; \quad \text{etc.} \quad (\text{A.5})$$

Ahora bien, en lugar de trabajar con los $\varepsilon_{\alpha\beta}$ se suele definir las componentes de la deformación e_{xx}, e_{yy}, e_{zz} mediante las siguientes relaciones

$$e_{xx} \equiv \varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}; \quad e_{yy} \equiv \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y}; \quad e_{zz} \equiv \varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z}, \quad (\text{A.6})$$

en las cuales se hace uso de los resultados de la ecuación (A.5). Las otras componentes de la deformación e_{xy}, e_{yz}, e_{zx} se definen en términos de las variaciones de los ángulos entre los ejes: utilizando (A.1) se puede definir

$$\begin{aligned} e_{xy} &\equiv \mathbf{x}' \cdot \mathbf{y}' \equiv \varepsilon_{yx} + \varepsilon_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}; \\ e_{yz} &\equiv \mathbf{y}' \cdot \mathbf{z}' \equiv \varepsilon_{zy} + \varepsilon_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}; \\ e_{zx} &\equiv \mathbf{z}' \cdot \mathbf{x}' \equiv \varepsilon_{zx} + \varepsilon_{xz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Podemos reemplazar los signos \equiv por signos $=$ si despreciamos los términos de orden ε^2 . Los seis coeficientes $e_{\alpha\beta}$ ($= e_{\beta\alpha}$) definen totalmente las deformaciones. Nótese que, tal y como se han definido las deformaciones, son adimensionales [282].

A.2 Componentes de la tensión

Suponga que se tiene un sólido bajo la acción de una fuerza externa, lo cual produciría, entre las partes internas del cuerpo, fuerzas internas que supondremos distribuidas continua y

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

uniformemente a lo largo y ancho de todo el sólido. La magnitud de tales fuerzas está usualmente definidas por su intensidad, la cual a su vez está determinada por la cantidad de fuerza por unidad de área de la superficie sobre la cual actúa. A esta intensidad se le llama esfuerzo [302]. Ahora, sin pérdida de generalidad, suponga que se tiene un elemento de masa infinitesimal en forma cúbica en un cierto punto del sólido, con lados paralelos a los ejes coordenados. Las fuerzas aplicadas en cada lado del cubo se pueden escribir en términos de componentes paralelos a los ejes coordenados, tal que podemos decir que existen nueve componentes del esfuerzo (Fig. A.1): tres esfuerzos normales $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ y seis esfuerzos de corte $\tau_{xy}, \tau_{yx}, \tau_{xz}, \tau_{zx}, \tau_{yz}, \tau_{zy}$.

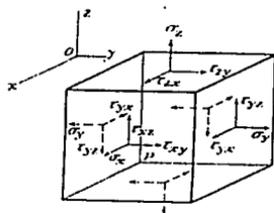


Figura A.1 Componentes del esfuerzo aplicado sobre un cubo de masa infinitesimal dentro de un sólido cualquiera.

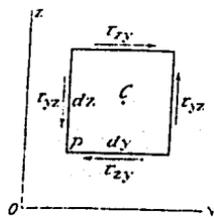


Figura A.2 Dimensiones de un cubo de masa infinitesimal dentro de un sólido cualquiera.

Si se denotan las dimensiones del pequeño elemento como dx, dy, dz , las ecuaciones de equilibrio de este elemento, tomando momentos de fuerza alrededor de C (Fig. A.2) son:

$$\begin{aligned}\tau_{xy} dx dx dz &= \tau_{yx} dx dy dz, \\ \tau_{xy} dx dy dz &= \tau_{yx} dx dy dz, \\ \tau_{xz} dx dy dz &= \tau_{zx} dx dy dz,\end{aligned}\tag{A.8}$$

entonces,

$$\tau_{xy} = \tau_{yx}, \quad \tau_{xz} = \tau_{zx}, \quad \tau_{yz} = \tau_{zy},\tag{A.9}$$

es decir, el número de componentes independientes de la tensión se reducen de nueve a seis: $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_{yz}, \tau_{zx}, \tau_{xy}$. Las componentes del esfuerzo tienen las dimensiones de una fuerza por unidad de superficie [Pa].

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

A.3 Constantes elásticas

La ley de Hooke afirma que para deformaciones suficientemente pequeñas (elásticas) la deformación es directamente proporcional al esfuerzo aplicado, de modo que las componentes de la deformación son funciones lineales de las componentes del esfuerzo

$$\begin{aligned}
 e_{xx} &= S_{11}\sigma_x + S_{12}\sigma_y + S_{13}\sigma_z + S_{14}\tau_{yz} + S_{15}\tau_{zx} + S_{16}\tau_{xy}; \\
 e_{yy} &= S_{21}\sigma_x + S_{22}\sigma_y + S_{23}\sigma_z + S_{24}\tau_{yz} + S_{25}\tau_{zx} + S_{26}\tau_{xy}; \\
 e_{zz} &= S_{31}\sigma_x + S_{32}\sigma_y + S_{33}\sigma_z + S_{34}\tau_{yz} + S_{35}\tau_{zx} + S_{36}\tau_{xy}; \\
 e_{yz} &= S_{41}\sigma_x + S_{42}\sigma_y + S_{43}\sigma_z + S_{44}\tau_{yz} + S_{45}\tau_{zx} + S_{46}\tau_{xy}; \\
 e_{zx} &= S_{51}\sigma_x + S_{52}\sigma_y + S_{53}\sigma_z + S_{54}\tau_{yz} + S_{55}\tau_{zx} + S_{56}\tau_{xy}; \\
 e_{xy} &= S_{61}\sigma_x + S_{62}\sigma_y + S_{63}\sigma_z + S_{64}\tau_{yz} + S_{65}\tau_{zx} + S_{66}\tau_{xy}.
 \end{aligned}
 \tag{A.10}$$

Recíprocamente, las componentes de la tensión son funciones lineales de las componentes de la deformación

$$\begin{aligned}
 \sigma_x &= C_{11}e_{xx} + C_{12}e_{yy} + C_{13}e_{zz} + C_{14}e_{yz} + C_{15}e_{zx} + C_{16}e_{xy}; \\
 \sigma_y &= C_{21}e_{xx} + C_{22}e_{yy} + C_{23}e_{zz} + C_{24}e_{yz} + C_{25}e_{zx} + C_{26}e_{xy}; \\
 \sigma_z &= C_{31}e_{xx} + C_{32}e_{yy} + C_{33}e_{zz} + C_{34}e_{yz} + C_{35}e_{zx} + C_{36}e_{xy}; \\
 \tau_{yz} &= C_{41}e_{xx} + C_{42}e_{yy} + C_{43}e_{zz} + C_{44}e_{yz} + C_{45}e_{zx} + C_{46}e_{xy}; \\
 \tau_{zx} &= C_{51}e_{xx} + C_{52}e_{yy} + C_{53}e_{zz} + C_{54}e_{yz} + C_{55}e_{zx} + C_{56}e_{xy}; \\
 \tau_{xy} &= C_{61}e_{xx} + C_{62}e_{yy} + C_{63}e_{zz} + C_{64}e_{yz} + C_{65}e_{zx} + C_{66}e_{xy}.
 \end{aligned}
 \tag{A.11}$$

El total de constantes, en cualquiera de los dos casos, es treinta y seis. Las magnitudes S_{11}, S_{12}, \dots se llaman constantes de deformación elástica o constantes elásticas; las magnitudes C_{11}, C_{12}, \dots se llaman constantes de rigidez elástica o módulos de elasticidad. Las S tienen dimensiones de [área]/[fuerza] o [volumen]/[energía]. Las C tienen dimensiones de [fuerza]/[área] o [energía]/[volumen] [282].

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

A.4 Densidad de energía elástica

A continuación se trata de reducir el número de constantes de rigidez elástica, para lo cual se recurre a la aproximación de la ley de Hooke. En la aproximación de la ley de Hooke la densidad de energía elástica es una función cuadrática de las deformaciones, tal que se puede escribir

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^6 \sum_{\mu=1}^6 \tilde{C}_{\lambda\mu} e_{\lambda} e_{\mu}, \quad (\text{A.12})$$

donde los índices $1 \equiv xx; 2 \equiv yy; 3 \equiv zz; 4 \equiv yz; 5 \equiv zx; 6 \equiv xy,$ (A.13)

Los cuales corresponden a la notación de Voigt [282]. Las \tilde{C} se dan a conocer más adelante.

Otro resultado bien conocido es que las componentes de la tensión se encuentran a partir de la derivada de U con respecto a la componente de la deformación asociada. Entonces, considérese el esfuerzo σ_{xx} aplicado a la cara de un cubo unidad, manteniéndose en reposo la cara opuesta:

$$\sigma_{xx} = \frac{\partial U}{\partial e_{xx}} = \frac{\partial U}{\partial e_1} = \tilde{C}_{11} e_1 + \frac{1}{2} \sum_{\beta=2}^6 (\tilde{C}_{1\beta} + \tilde{C}_{\beta 1}) e_{\beta}. \quad (\text{A.14})$$

Haciendo lo mismo para las otras cinco componentes del esfuerzo y comparando estos resultados con los de la ecuación (A.11), se observa que en las relaciones tensión-deformación tan sólo aparece la combinación $\frac{1}{2}(\tilde{C}_{\alpha\beta} + \tilde{C}_{\beta\alpha})$, por lo tanto, se concluye que las constantes de rigidez elástica son simétricas:

$$C_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\tilde{C}_{\alpha\beta} + \tilde{C}_{\beta\alpha}) = C_{\beta\alpha}. \quad (\text{A.15})$$

De esta forma, las treinta y seis constantes de rigidez elástica se reducen a veintiuna, que a su vez se pueden reducir aún más si se toma en cuenta la simetría del cristal [282].



A.5 Constantes de rigidez elástica de cristales cúbicos

Retomemos la ecuación (A.12). Si se desarrolla la sumatoria de esta ecuación y se aplica el resultado de la ecuación (A.15), U se puede escribir de la siguiente manera:

$$U = \frac{1}{2} C_{11} e_{xx}^2 + C_{12} e_{yy} e_{xx} + C_{13} e_{xx} e_{zz} + C_{14} e_{xx} e_{yz} + C_{15} e_{xx} e_{zx} + C_{16} e_{xx} e_{xy} + \frac{1}{2} C_{22} e_{yy}^2 + C_{23} e_{yy} e_{zz} + C_{24} e_{yy} e_{yz} + C_{25} e_{yy} e_{zx} + C_{26} e_{yy} e_{xy} + \frac{1}{2} C_{33} e_{zz}^2 + \dots \quad (\text{A.16})$$

Por otro lado, es bien sabido que la simetría mínima requerida para una estructura cúbica es la existencia de cuatro ejes de rotación ternarios, los cuales están en la familia de direcciones $\{111\}$. El efecto de una rotación de $2\pi/3$ alrededor de estos cuatro ejes es intercambiar los ejes x, y, z de acuerdo con los esquemas

$$\begin{aligned} x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x; & \quad x \rightarrow z \rightarrow -y \rightarrow x; \\ -x \rightarrow z \rightarrow -y \rightarrow -x; & \quad -x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow -x, \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

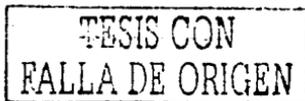
según el eje elegido. Nótese que si uno o más índices de las deformaciones son impares, puede encontrarse una rotación del conjunto (A.16) que cambiará el signo del término. Por ejemplo $e_{xy} = -e_{x(-y)}$, es decir, para que la densidad de energía elástica de un cristal cúbico sea invariable ante una operación de simetría (rotación), no debe contener términos en los cuales las deformaciones tengan índices impares. Esto es, no deben aparecer términos como

$$e_{xx} e_{yz}, e_{xx} e_{zx}, e_{xx} e_{xy}; e_{yy} e_{yz}, \dots; e_{zz} e_{yz}, \dots; e_{yz} e_{zx}, e_{yz} e_{xy}, e_{zx} e_{xy}, \quad (\text{A.18})$$

con lo cual, se tiene que

$$C_{14} = C_{15} = C_{16} = C_{24} = C_{25} = C_{26} = C_{34} = C_{35} = C_{36} = C_{45} = C_{36} = 0. \quad (\text{A.19})$$

Por lo tanto, la densidad de energía elástica para un cristal cúbico sólo contiene 9 términos



$$U = \frac{1}{2}C_{11}e_{xx}^2 + C_{12}e_{yy}e_{xx} + C_{13}e_{xx}e_{zz} + \frac{1}{2}C_{22}e_{yy}^2 + C_{23}e_{yy}e_{zz} + \frac{1}{2}C_{33}e_{zz}^2 + \frac{1}{2}C_{44}e_{yz}^2 + \frac{1}{2}C_{55}e_{zx}^2 + \frac{1}{2}C_{66}e_{xy}^2. \quad (\text{A.20})$$

Ahora bien, aplicando el primero de estos esquemas al conjunto de deformaciones encontramos que

$$\begin{aligned} e_{xx}^2 &\rightarrow e_{yy}^2; & e_{yy}^2 &\rightarrow e_{zz}^2; & e_{zz}^2 &\rightarrow e_{xx}^2; \\ e_{yy}e_{xx} &\rightarrow e_{zz}e_{yy}; & e_{xx}e_{zz} &\rightarrow e_{yy}e_{xx}; & e_{yy}e_{zz} &\rightarrow e_{xx}e_{yy}; \\ e_{yz}^2 &\rightarrow e_{zx}^2; & e_{zx}^2 &\rightarrow e_{xy}^2; & e_{xy}^2 &\rightarrow e_{yz}^2. \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

Esto significa que para que U sea invariable bajo una rotación de este tipo

$$\begin{aligned} C_{11} &= C_{22} = C_{33}; \\ C_{12} &= C_{13} = C_{23}; \\ C_{44} &= C_{55} = C_{66}, \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

es decir, tomando en cuenta la simetría cúbica del cristal se llega a que sólo existen tres constantes de rigidez elástica independientes: C_{11}, C_{12}, C_{44} , las cuales especifican completamente el módulo elástico de un cristal cúbico. El módulo de volumen B y los dos módulos de corte G_1 y G_2 de estos cristales están definidos por [278, 279, 283]:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}), \quad (\text{A.23})$$

$$G_{1c} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}), \quad (\text{A.24})$$

$$G_{2c} = C_{44}. \quad (\text{A.25})$$

Ahora bien, dadas las constantes elásticas de un material, también se puede analizar la estabilidad mecánica de dicho material, en especial, para que un material con simetría cúbica sea mecánicamente estable requiere que se cumpla el criterio de Born, el cual estipula que la matriz de constantes elásticas debe ser definitiva mayor que cero y la condición (A.26) [15, 283].

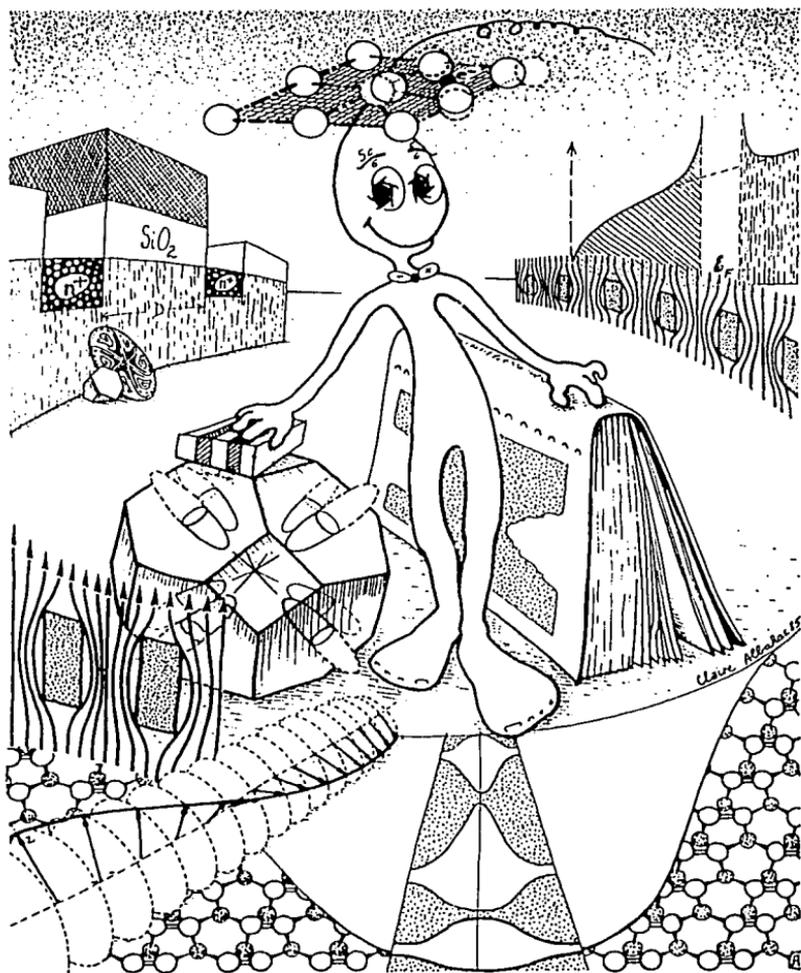
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0 \quad (\text{A.26})$$

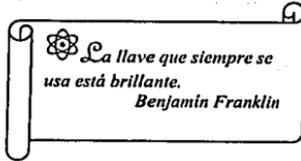
Nótese que las relaciones anteriores para los módulos de corte, módulo de volumen y estabilidad mecánica se cumplen específicamente para cristales cúbicos, para cristales con simetría hexagonal estas relaciones cambian ya que, como se ha de recordar, las constantes elásticas independientes dependen fuertemente de la simetría del cristal.

*Pensamientos elevados deben
tener un lenguaje elevado.
Aristophanes*

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



 *La llave que siempre se
usa está brillante.*
Benjamin Franklin

Apéndice B

Teoría de funcionales de la densidad (TFD)

En la sección 2.1 se estableció la dificultad que representa resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema de muchas partículas, razón por la cual se deben hacer una serie de aproximaciones que disminuyen el grado de dificultad del problema. Las primeras aproximaciones que se hicieron para tal efecto son la aproximación de campo medio y campo autoconsistente. Dentro de las aproximaciones de campo medio y campo autoconsistente, se han creado diversas teorías para tratar el problema de muchos cuerpos, las cuales se diferencian entre sí por las diferentes aproximaciones que se hacen a la ecuación de Schrödinger. Una de las teorías más recientes para tratar sistemas de muchas partículas es la *Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD)*, la cual es parte del fundamento teórico en el que se basa este trabajo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

B.1 Aproximación de campo medio—campo autoconsistente

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

A través de la aproximación de campo medio se logró reducir el problema de muchos cuerpos a un sistema de una sola partícula y a través de la aproximación de campo autoconsistente se logra obtener aproximadamente el potencial periódico efectivo dentro del cual se mueven los electrones. Efectivamente, el grado de dificultad del problema disminuye, pero no se vuelve trivial. Así, dentro de las aproximaciones de campo medio y campo autoconsistente, se han creado diversas teorías para tratar el problema de muchos cuerpos, las cuales se diferencian entre sí, por las diferentes aproximaciones que se hacen a la ecuación de Schrödinger. Una de las teorías más

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

recientes para tratar sistemas de muchas partículas es la *Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD)*, la cual es parte del fundamento teórico en el que se basa el trabajo que aquí se presenta.

B.2 Teoría de funcionales de la densidad

Los pioneros de la *TFD* fueron Thomas-Fermi en los años veinte. Sin embargo, hasta antes de 1964 sólo se le consideraba como un modelo y es justo hasta este año que adquiere el status de teoría.

B.2.1 Modelo de Thomas-Fermi

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

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

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

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

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

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

demasiado simple. Todo esto cambió cuando en 1964 Hohenberg y Kohn demostraron que el modelo de T-F, para los estados base, podía considerarse como una aproximación a una teoría exacta: la *Teoría de Funcionales de Densidad*. Ellos probaron que la energía total de un gas de electrones (aún en presencia de un potencial externo) es un funcional único y exacto de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. El valor mínimo del funcional de energía total es la energía del estado base del sistema, y la densidad que produce este valor mínimo es la densidad que se obtiene al considerar un proceso similar al que se describió en la sección anterior en las aproximaciones de campo medio y campo autoconsistente, excepto que en lugar de considerar la función de onda de un *solo electrón*, se considera la *densidad electrónica total* del sistema, que se calcula como la suma de la densidad de cada uno de los electrones, la cual se obtiene por autoconsistencia a partir de la función de onda ψ_1 de una sola partícula, es decir, Hohenberg y Kohn establecen el principio variacional de la energía considerando a la energía total como un funcional de la densidad electrónica.

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

B.2.2 Formulismo matemático de la TFD (Hohenberg-Kohn-Sham)²

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

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

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (\text{B.1})$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

² El desarrollo matemático que aquí se presenta se hizo con base en las referencias [303, 304 y 305]. En esta sección y en sus correspondientes subsecciones se utilizara el sistema de unidades atómicas.

donde \hat{T} es el operador de energía cinética del sistema de partículas y \hat{V} es el operador de energía potencial de dicho sistema. Ahora bien, en un sistema de electrones que se encuentra bajo la influencia de un potencial externo, se debe tomar en cuenta que el movimiento de cada una de las partículas afecta el movimiento del resto de las partículas que componen el sistema y que, por otra parte, dado que los electrones son partículas cargadas e indistinguibles de espín $\frac{1}{2}$, la simple presencia de una de las partículas afecta la configuración y distribución del resto y viceversa. Así, la energía cinética total del sistema se podría descomponer en dos términos³ [305]: uno donde se hiciera la suposición de que el movimiento de cada una de las partículas no afecta el movimiento del resto, y otro donde se tomara en cuenta la correlación entre los electrones debido a su movimiento (correlación dinámica). En cambio, la energía potencial total del sistema se podría dividir en tres términos, dos de los cuales son muy bien conocidos: uno correspondiente a la energía potencial de los electrones en presencia de un potencial externo $v(\mathbf{r})$, otro más correspondiente a la energía potencial de repulsión coulombiana entre los electrones, y por último, un término de energía potencial donde se tome en cuenta los efectos de intercambio y correlación estática entre dichos electrones. Nótese que tanto en la energía cinética como en la potencial se observan efectos de correlación entre los electrones, los cuales no son fáciles de cuantificar, dando lugar a los diferentes métodos de aproximación existentes hoy en día dentro de las aproximaciones de campo medio y campo autoconsistente. La aproximación más burda al considerar una colección arbitraria de electrones, es aquella en la que se considera a dichos electrones encerrados en una caja de volumen grande, moviéndose bajo la influencia de un potencial externo $v(\mathbf{r})$ y la repulsión coulombiana mutua, tal que la energía del sistema se puede escribir como

$$\varepsilon = T + V_{ne} + V_{ee}, \quad (\text{B.2})$$

donde

$$\begin{aligned} T &\equiv \frac{1}{2} \int \nabla \Psi^*(\mathbf{r}) \nabla \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \\ V_{ne} &\equiv \int v(\mathbf{r}) \Psi^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \\ V_{ee} &\equiv \frac{1}{2} \int \frac{\Psi^*(\mathbf{r}) \Psi^*(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

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

donde Ψ es la función de onda total del sistema, T es la energía cinética; V_{ee} es la energía potencial de los electrones en presencia de un potencial externo $v(\mathbf{r})$ y V_{ee} es la repulsión coulombiana entre los electrones. Como se puede apreciar, en la expresión (B.2) no se están tomando en cuenta todos los efectos de "intercambio" y "correlación" entre los electrones del sistema, es decir, la expresión (B.2) es sólo una aproximación de la energía real total del sistema. Nótese que todas las cantidades involucradas en (B.2) son funcionales de la función de onda Ψ , que no es un observable. Lo ideal en esta situación sería obtener la energía real total del sistema, sobre todo si se puede obtener en función de algo que sea posible medir en un laboratorio como es el caso de $\rho(\mathbf{r})$, que tiene la ventaja de que su esquema de cálculo es mucho más simple que el correspondiente a la función de onda total del sistema. Estas son las características, en principio, de la TFD.

B.2.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn — n , $v(\mathbf{r})$, Funcionales de $\rho(\mathbf{r})$

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

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

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

Segundo Teorema: para una densidad $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ de prueba, tal que $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ y $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n$
 $\epsilon_0 \leq \epsilon_0[\tilde{\rho}]$, donde $\epsilon_0[\rho]$ es el funcional de energía y ϵ_0 la energía del estado base.

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

Considere la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ del estado base no degenerado de algún sistema de n electrones. Por definición, la densidad electrónica de un estado dado es el número de electrones por

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

unidad de volumen que se encuentran en ese estado, de tal manera que la densidad electrónica en algún punto r_i en términos de Ψ está dada por

$$\rho(r_i) = n \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)|^2 ds_1 dx_2 \dots dx_n, \quad (B.4)$$

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

$$\int \rho(r) dr = n, \quad (B.5)$$

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

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

$$\begin{aligned} \epsilon_0 < \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle < \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle = \\ &= \epsilon_0' + \int \rho(r) [v(r) - v'(r)] dr, \end{aligned} \quad (B.6)$$

donde ϵ_0 y ϵ_0' son las energías del estado base para \hat{H} y \hat{H}' respectivamente. De manera análoga, tomando Ψ como una función de prueba para \hat{H}'

$$\begin{aligned} \epsilon_0' < \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle < \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle = \\ &= \epsilon_0 - \int \rho(r) [v(r) - v'(r)] dr, \end{aligned} \quad (B.7)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

sumando (B.6) y (B.7) se obtiene $\epsilon_o + \epsilon'_o < \epsilon'_o + \epsilon_o$, una contradicción, entonces, no pueden existir dos υ diferentes que den una misma densidad de estados para el estado base. Por lo tanto, $\upsilon(\mathbf{r})$ es un funcional único de $\rho(\mathbf{r})$, y dado que $\upsilon(\mathbf{r})$ fija completamente el Hamiltoniano del sistema, entonces $\rho(\mathbf{r})$ determina todas las propiedades del estado base.

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

$$\epsilon_o[\rho] = V_{ne}[\rho] + F[\rho], \quad (\text{B.8})$$

con

$$V_{ne}[\rho] = \int \upsilon(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (\text{B.9})$$

y

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (\text{B.10})$$

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

$$F[\rho] = J[\rho] + G[\rho], \quad (\text{B.11})$$

donde

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (\text{B.12})$$

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

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

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

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\tilde{\rho}] = \epsilon_v[\tilde{\rho}] \geq \epsilon_v[\rho] \quad (B.13)$$

que es a lo que se quería llegar.

B.2.2.2 Formulismo de Kohn-Sham

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

$$\begin{aligned} \epsilon_v[\rho] &= \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho] \\ &= \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[\rho] \end{aligned} \quad (B.14)$$

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

$$G[\rho] \equiv T_s[\rho] + \epsilon_{xc}[\rho], \quad (B.15)$$

donde $T_s[\rho]$ es la energía cinética de un sistema de electrones con densidad $\rho(\mathbf{r})$ que no interactúan entre sí y $\epsilon_{xc}[\rho]$ es, por definición, el término no clásico que registra *todas* las interacciones de intercambio y correlación entre los electrones del sistema de densidad $\rho(\mathbf{r})$, tanto las dinámicas como las estáticas, razón por la cual recibe el nombre de *energía de intercambio y correlación*. Para

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

una $\rho(\mathbf{r})$ arbitraria, no es posible dar una expresión exacta para $\epsilon_{xc}[\rho]$, sin embargo, si $\rho(\mathbf{r})$ varía lentamente se puede demostrar que

$$\epsilon_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \xi_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (\text{B.16})$$

donde $\xi_{xc}(\rho)$ es la energía de intercambio y correlación por electrón de un gas de electrones de densidad uniforme $\rho(\mathbf{r})$. La única aproximación hasta ahora consiste en suponer que (B.16) constituye una representación adecuada de los efectos de intercambio y correlación en el sistema bajo consideración. Entonces, la energía total se puede escribir como

$$\epsilon_v[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T_s[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})\xi_{xc}(\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r}, \quad (\text{B.17})$$

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

$$\int \delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0 \quad (\text{B.18})$$

y

$$\delta\{\epsilon_v[\rho] - \mu[\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N]\} = 0, \quad (\text{B.19})$$

donde μ es un multiplicador de Lagrange, entonces

$$\int v(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \iint \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int \frac{\delta\{\rho(\mathbf{r})\xi_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\}}{\delta\rho(\mathbf{r})} \delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \mu \int \delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0. \quad (\text{B.20})$$

Aplicando la condición (B.18)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$\int v(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \iint \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' + \int \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \frac{\delta \{\rho(\mathbf{r}) \xi_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0. \quad (\text{B.21})$$

Entonces,

$$\int \delta \rho(\mathbf{r}) \left\{ v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta \{\rho(\mathbf{r}) \xi_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right\} d\mathbf{r} = 0, \quad (\text{B.22})$$

$$\int \delta \rho(\mathbf{r}) \left\{ \varphi(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \mu_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \right\} d\mathbf{r} = 0, \quad (\text{B.23})$$

donde

$$\varphi(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (\text{B.24})$$

y

$$\mu_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \frac{\delta \{\rho(\mathbf{r}) \xi_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\}}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (\text{B.25})$$

$\varphi(\mathbf{r})$ se puede interpretar como el potencial electrostático en \mathbf{r} debido a los núcleos y a la distribución estática de los electrones, mientras que $\mu_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ puede interpretarse como la contribución de intercambio y correlación al potencial químico de un gas uniforme de electrones de densidad $\rho(\mathbf{r})$. Nótese que si la energía de intercambio y correlación se conoce exactamente, derivando el funcional con respecto a la densidad electrónica, se produciría un potencial de intercambio y correlación que incluiría los efectos de intercambio y correlación exactamente. Ahora, (B.18) y (B.19) son las ecuaciones que se obtienen para un sistema de electrones que no interactúan entre sí y que se mueven en un potencial efectivo $v_{\text{efec}}(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}) + \mu_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$, entonces, para una $\varphi(\mathbf{r})$ y una $\mu_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ dadas, se puede obtener la $\rho(\mathbf{r})$ que satisface estas ecuaciones simplemente resolviendo las n ecuaciones de partículas independientes.

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{efec}}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{B.26})$$

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + [\varphi(\mathbf{r}) + \mu_{xc}(\rho(\mathbf{r}))] \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{B.27})$$

TFD
FALLA DE ORIGEN

con

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{B.28})$$

donde n es el número de estados ocupados. Las ecuaciones (B.24)-(B.28) deben resolverse por autoconsistencia. En la Fig. B.1 se muestra el proceso autoconsistente de Kohn y Sham

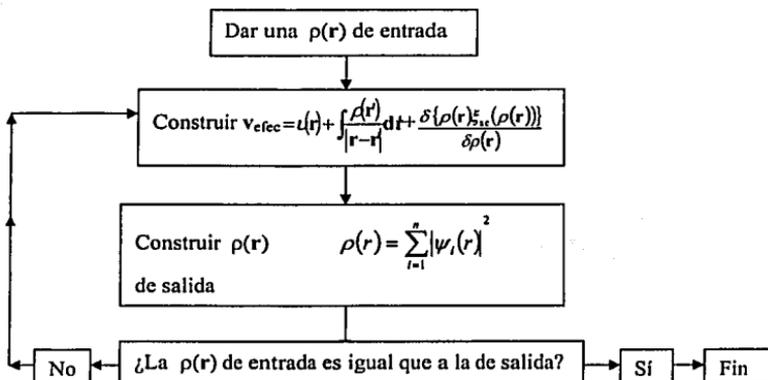


Figura B.1 Proceso autoconsistente de Kohn y Sham.

La ecuación (B.27) recibe el nombre de ecuación de Kohn-Sham y ϵ_i es el eigenvalor de Kohn-Sham. Entonces, la energía total del gas inhomogéneo de electrones interactuando entre sí está dada por

$$\epsilon_v[\rho] = \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int \rho(r) [\epsilon_{sc}(\rho(r)) - \mu_{sc}(\rho(r))] dr \quad (\text{B.29})$$

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

Hasta el momento, las únicas aproximaciones que se han hecho es suponer –dentro de las aproximaciones de campo medio y campo autoconsistente– que se tiene una $\rho(r)$ alta o que varía lentamente, o lo que es lo mismo, suponer que la ecuación (B.16) es una representación adecuada

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

para los efectos de intercambio y correlación en los sistemas en consideración. De hecho, Kohn-Sham distinguen tres regiones en átomos y moléculas, en dos de las cuales la ec. (B.16) es una representación adecuada para los efectos de intercambio y correlación: la región cercana a los núcleos atómicos, donde la densidad electrónica es alta y por lo tanto se espera que la TFD en esta región dé buenos resultados; la región intermedia, donde la densidad de carga varía lentamente y por lo tanto también se espera que en esta región la TFD proporcione resultados satisfactorios; y por último, la "superficie" de los átomos y la región de traslape en las moléculas, en esta región la TFD no tiene validez y por lo tanto se espera que esta región sea fuente de error. Kohn-Sham tampoco esperan resultados satisfactorios en la descripción de enlaces químicos. Entonces, en general, se espera que cuando $\rho(\mathbf{r})$ tenga las características antes mencionadas $-\rho(\mathbf{r})$ alta y variando lentamente-, la ecuación (B.29) sea, en principio, la expresión exacta de la energía de un gas de electrones inhomogéneo no degenerado.

Nótese que hasta ahora el término de intercambio y correlación sigue sin conocerse y que, además, se tienen dos variables básicas en lugar de una: la función de onda y la densidad electrónica. Ante esta situación, la pregunta que surge es: ¿cuál es, entonces, la ventaja de utilizar el método de Kohn-Sham en lugar de los métodos ya conocidos?. Efectivamente, el término de intercambio y correlación no se conoce explícitamente, sin embargo, es un hecho muy importante el que se introduzca esta contribución dentro del Hamiltoniano correspondiente al sistema, aún cuando se desconozca explícitamente, ya que ninguno de los métodos anteriores toma en cuenta, dentro del Hamiltoniano, las interacciones de intercambio y correlación en su totalidad, de manera que se tiene que considerar la correlación en forma perturbativa, lo cual recae en un aumento del costo computacional. Por otro lado, el método de Kohn-Sham permite expresar la función de onda electrónica como un determinante de Slater compuesto únicamente por N orbitales, a diferencia de otros métodos que tienen que expresar las funciones de onda utilizando un gran número de determinantes compuestos por orbitales parcialmente llenos, lo cual nuevamente incrementa el costo computacional.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

B.2.2.3 Aproximación de densidad local (ALD)⁴

Se ha de recordar que en la TFD se desconoce el funcional de intercambio y correlación, por tal motivo, se han desarrollado diferentes métodos de aproximación para describir la energía de intercambio y correlación como función de la densidad electrónica. Los métodos para describir la energía de intercambio y correlación de un sistema electrónico son *Aproximación de Densidad Local (ALD)*, *Aproximación de Gradiente Corregido ALD (GGA)*, *Aproximación de Densidad de Espin local (LSDA)* y *corrección por gradiente LSDA*. La aproximación que se usó en este trabajo es *ALD*, así que no se hará más referencia al resto de las aproximaciones.

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

$$\xi_{xc}(\mathbf{r}) = \xi_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})], \quad (\text{B.30})$$

$$\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \xi_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{B.31})$$

y

$$\frac{\delta \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta \{\rho(\mathbf{r})\xi_{xc}(\mathbf{r})\}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \mu_{xc}^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})). \quad (\text{B.32})$$

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

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + [\varphi(\mathbf{r}) + \mu_{xc}^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r}))] \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (\text{B.33})$$

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

⁴ La información a cerca de *ALD* se obtuvo de las referencias [303 y 288].

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho] = \epsilon_x[\rho] + \epsilon_c[\rho]. \quad (\text{B.34})$$

Kohn y Sham proponen para el término de intercambio

$$\mu_x^{LDA}(\rho(r)) = -\left(\frac{3}{\pi}\rho(r)\right)^{1/3} \quad (\text{B.35})$$

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

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + [\varphi(r) + \mu_x^{LDA}(\rho(r)) + \mu_c(\rho(r))]\right\}\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r) \quad (\text{B.36})$$

La solución autoconsistente de (B.36) define lo que en la literatura se ha dado por llamar el método *ALD*.

B.3 Pseudopotenciales⁵

Nótese que *TFD* trata un gas electrónico inhomogéneo dentro de un potencial externo sin poner restricciones a dicho potencial, el cual puede ser el potencial generado por los núcleos alrededor del cual se mueven los electrones, o incluso, un campo eléctrico o magnético. En el caso en el que se tenga que considerar el potencial generado por el núcleo atómico, alrededor del cual se mueven los electrones, se debe recordar que en las regiones cercanas al núcleo el potencial iónico es extremadamente fuerte, además de que las funciones de onda de los electrones más externos oscilan rápidamente, y aunque el teorema de Bloch establece que las funciones de onda electrónica se pueden expandir usando un conjunto de ondas planas; una expansión de este tipo es poco conveniente, ya que se necesitaría un número muy grande de ondas planas para expandir los orbitales de los electrones que se encuentran en las regiones cercanas al núcleo y para seguir las rápidas oscilaciones de las funciones de onda de los electrones más externos en tales regiones. El procedimiento más sencillo para tratar una situación como la anterior, es considerar que los

La información que se presenta en la sección B.3 se obtuvo de la referencia [288].



electrones de valencia son los que participan en el enlace químico, mientras que las funciones de onda del resto de los electrones —llamados electrones de coraza— permanecen principalmente inertes e intactos conforme los átomos se enlazan para formar el sólido, de tal manera que se puede aproximar el potencial del núcleo y de los electrones de coraza a través de un *pseudopotencial*.

Un pseudopotencial es un *potencial efectivo* monoelectrónico que actúa sólo sobre los electrones de valencia del átomo mientras modela la influencia de los electrones de coraza. En la aproximación de pseudopotenciales el potencial efectivo se construye de manera que dentro de la región de la coraza el fuerte potencial iónico se sustituye por un potencial más débil, pero fuera de la región de la coraza el potencial efectivo es exactamente igual al potencial real que sienten los electrones de valencia debido al núcleo y los electrones de coraza (Fig. B.2).

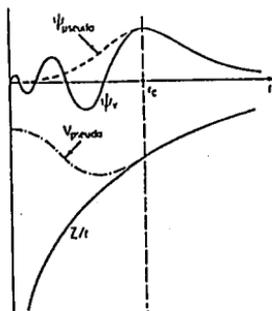


Figura B.2 Representación esquemática de un potencial iónico real Z/r , de una función de onda de valencia real ψ_v , el correspondiente pseudopotencial V_{pseudo} y la correspondiente pseudofunción de onda ψ_{pseudo} . El punto r_c marca el final de la región de coraza.

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

$$V_{NL} = \sum |lm\rangle V_l \langle lm|, \quad (\text{B.37})$$

donde $|lm\rangle$ son los armónicos esféricos y V_l es el pseudopotencial para el momento angular l . Existen dos tipos de aproximación de pseudopotenciales: pseudopotenciales locales y pseudopotenciales no locales. Los pseudopotenciales locales son aquellos que usan el mismo potencial para todos los componentes del momento angular de la función de onda, así que dicho

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

potencial sólo es función de la distancia del núcleo al punto en el cual se desea conocer el valor del potencial; los pseudopotenciales no locales, a diferencia de los locales, utilizan un potencial diferente para cada componente del momento angular de la función de onda. De acuerdo con la expresión anterior, la forma más general de un pseudopotencial no local es

$$V_{lon} = \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle V_l \langle Y_{lm}|, \quad (\text{B.38})$$

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

*¡Cuántas manzanas habrán caído sobre la
cabeza de Newton antes que comprendiera
lo que le estaban sugiriendo!
Robert Frost*



¡Oh!
Llama al
ayer,
pídele al
tiempo
que
vuelva.

Un hombre
no es sino lo
que sabe.

Los
espejos
deberían
pensárselo
dos veces
antes de
devolver
una
imagen.

El objeto de toda
discusión no debe ser el
triunfo, sino el progreso.

La
experien
cia es un
billete de
lotería
o
después
comprad

Acuérdate de
conservar en los
acontecimientos
graves la mente
serena.

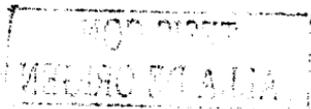
No tengas
amigos que no
sean tus iguales.

‘¿Quieres andar más
rápido?’ dijo una
merluza a un
caracol. ‘Hay una
tortuga detrás de
nosotros y me está
pisado la cola’.

Sed
realistas,
pedid lo
imposible.

Algo debe
haber
hecho mal
o no sería
tan famoso.

TESIS CON
FALLA DE ORDEN



Bibliografía

- [1] A. Y. Liu y M. L. Cohen, *Science* **245**, 841 (1989).
- [2] A. Y. Liu y M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **41** (15), 10727 (1990).
- [3] R. C. DeVries, *Mater. Res. Innovations* **1**, 161 (1997).
- [4] S. Matsumoto, E. -Q. Xie y F. Izumi, *Diamond and Related Materials* **8**, 1175 (1999).
- [5] S. Muhl y J. M. Méndez, *Diamond and Related Materials* **8**, 1809 (1999).
- [6] Q. Lv, C.-B. Cao, J.-T. Zhang, C. Li y H.-S. Zhu, *Chemical Physics Letters* **372**, 469 (2003).
- [7] M. Teter, *MRS Bulletin*, 22 (1998).
- [8] C. M. Sung y M. Sung, *Materials Chemistry and Physics* **43**, 1 (1996).
- [9] H. J. McSkimind y P. Andreatch, Jr., *J. Appl. Phys.* **43** (3), 985 (1972).
- [10] R. C. DeVries, in *Diamond and Diamond-like Films and Coatings*, edited by R. E. Clausing, L. L. Horton, J. C. Angus y P. Roidl, NATO ASI Series B, Vol 266 (Plenum Press, New York, 1991) p. 151.
- [11] R. C. DeVries, *Synthesis and Properties of Diamond and Cubic Boron Nitride*, Report No. 81CRD110 (General Electric, Schenectady, 1981).
- [12] A. P. Gerck, *J. Mater. Sci.* **12**, 735 (1977).
- [13] R. E. Clausing, L. L. Horton, J. C. Angus y P. Koidl, *Diamond and Diamond-like Films and Coating* 266, NATO ASI Series, edit. Plenum Press, pp. 7 (año)
- [14] D. M. Teter y R. J. Hemley, *Science* **271**, 53 (1996).
- [15] A. Y. Liu y R. M. Wentzcovitch, *Phys. Rev. B* **50** (14), 10362 (1994).
- [16] J. Ortega y O. F. Sankey, *Phys. Rev. B* **51** (4), 2624 (1995).
- [17] J. E. Lowther, *Phys. Rev. B* **59** (18), 11683 (1999).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

184 *BIBLIOGRAFÍA*

- [18] T. Sekine, H. Kanda, Y. Bando, M. Yokoyama y K. Hojou, *Journal of Materials Science Letters* **9**, 1376 (1990).
- [19] C. Niu, Y. Z. Lu y C. Lieber, *Science* **261**, 334 (1993).
- [20] M. Y. Chen, D. Li, V. P. Dravid, Y. W. Chung, M. S. Wong y D. Sproul, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11** (3), 521 (1993).
- [21] O. Matsumoto, T. Kodaki, H. Shikano, K. Takemura y S. Tanaka, *J. Electrochem. Soc.* **114**, L16 (1994).
- [22] Z. M. Ren, Y. C. Du, Z. F. Ying, Y. X. Qiu, X. X. Xiong, J. D. Wu y F. M. Li, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1361 (1994).
- [23] J. Narayan, J. Reddy, N. Biunno, S. M. Kanetkar, P. Tiwari y N. Parikh, *Mater. Sci. Eng. B* **26**, 49 (1994).
- [24] H. W. Song, F. Z. Cui, W. Z. Li, y H. D. Li, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 6125 (1994).
- [25] K. M. Yu, M. L. Cohen, E. E. Haller, W. L. Hansen, A. Y. Liu e I. C. Wu, *Phys. Rev. B* **49** (7), 5034 (1994).
- [26] Z. M. Ren, Y. C. Du, Y. Qiu, J. D. Wu, Z. F. Ying, X. X. Xiong y F. M. Li, *Phys. Rev. B* **51** (8), 5274 (1995).
- [27] S. Veprek, J. Weidmann y F. Glatz, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** (6), 2914 (1995).
- [28] X. W. Su, H. W. Song, F. Z. Cui, W. Z. Li y H. D. Li, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, L517 (1995).
- [29] T. Y. Yen y C. P. Chuo, *Appl. Phys. Lett.* **67** (19), 2801 (1995).
- [30] T. Y. Yen y C. P. Chuo, *Solid State Commun.* **95**, 281 (1995).
- [31] Z. B. Zhang, Y. A. Li, S. S. Xie y G. Z. Yang, *J. Mater. Sci. Lett* **14**, 1742 (1995).
- [32] J. P. Revière, D. Texier, J. Delafond, M. Jaouen, E. L. Mathé y J. Chaumont, *Mater. Lett.* **22**, 115 (1995).
- [33] J. Y. Feng, C. P. Long, Y. Zheng, F. W. Zhang y Y. D. Fan, *J. Crystal Growth* **147**, 333 (1995).
- [34] D. Li, X. Chu, S. C. Cheng, X. W. Lin, V. P. Dravid, Y. W. Chung, M. S. Wong y W. D. Sproul, *Appl. Phys. Lett.* **67** (2), 203 (1995).
- [35] K. J. Boyd, D. Marton, S. S. Todorov, A. H. Al-Bayati, J. Kulik, R. A. Zuhr y J. W. Rabalais, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** (4), 2110 (1995).
- [36] Z. M. Ren, Y. C. Du, Z. F. Ying, F. M. Li, J. Lin, Y. Z. Ren y X. F. Zong, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **117**, 249 (1996).
- [37] X. W. Su, H. W. Song, Q. Y. Zhang y F. Z. Cui, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **111**,

BIBLIOGRAFIA

59 (1996).

- [38] X. W. Su, H. W. Song, F. Z. Cui, W. Z. Li y H. D. Li, *Surf. Coat. Technol.* **84**, 388 (1996).
- [39] J. Martin-Gil, F. J. Martin-Gil, M. Sarikaya, M. Qian, M. José Yacamán y A. Rubio, *J. Appl. Phys.* **18** (6), 2555 (1997).
- [40] J. Y. Feng, Y. Zheng y J. Q. Xie, *Mater. Lett.* **27**, 219 (1996).
- [41] Y. F. Zhang, Z. H. Zhou y H. L. Li, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 634 (1996).
- [42] A. Fernández, P. Prieto, C. Quirós, J. M. Sanz, J.-M. Martín y B. Vacher, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 764 (1996).
- [43] A. K. Sharma, P. Ayyub, M. S. Multani, K. P. Adhi, S. B. Ogale, M. Sunderaraman, D. D. Upadhyay y S. Banerjee, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3489 (1996).
- [44] J. Szmídt, A. Werbowy, K. Zdunek, A. Sokolowska, J. Konwerska-Hrabowska y S. Mítura, *Diamond Relat. Mater.* **5**, 564 (1996).
- [45] A. Badzian, y T. Badzian, *Diamond Relat. Mater.* **5**, 1051 (1996).
- [46] Y. S. Gu, L. Q. Pan, X. R. Chang y Z. Z. Tian, *J. Mater. Sci. Lett.* **15**, 1355 (1996).
- [47] L. C. Chen, C. Y. Yang, D. M. Bushari, K. H. Chen, M. C. Lin, J. C. Lin y T. J. Chuang, *Diamond Relat. Mater.* **5**, 514 (1996).
- [48] H. Grúger, D. Selbmann, E. Wolf, A. Leonhardt y B. Arnold, *Surf. Coat. Technol.* **86-87**, 409 (1996).
- [49] Y. Chen, L. Guo, F. Chen y E. G. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, L685 (1996).
- [50] Y. Chen, E. G. Wang, F. Chen y L. Guo, *Modern Physics Letters B* **10** (12), 567 (1996).
- [51] J. Q. Xie, Y. Feng y J. Y. Zheng, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **B 122**, 239 (1997).
- [52] Y. Chen, L. Guo y E. G. Wang, *Journal of Crystal Growth* **179**, 515 (1997).
- [53] P. Prieto, C. Quirós, E. Elizalde, A. Fernández, J.-M. Martín, J. M. Sanz, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **B 122**, 534 (1997).
- [54] H. Grúger, D. Selbmann, E. Wolf y A. Leonhardt, *Surf. Coat. Technol.* **97**, 109 (1997).
- [55] Y. Chen, L. P. Guo y E. G. Wang, *J. Mater. Sci. Lett.* **16**, 594 (1997).
- [56] E. G. Wang, Y. Chen y L. P. Guo, *Physica Scripta T* **69**, 108 (1997).
- [57] Y. Chen, L. P. Guo y E. G. Wang, *Phil. Mag. Lett.* **75**, 155 (1997).
- [58] L. P. Guo, Y. Chen, E. G. Wang, L. Li y Z. X. Zhao, *J. Crystal Growth* **178**, 639 (1997).
- [59] L. P. Guo, Y. Chen, E. G. Wang, L. Li y Z. X. Zhao, *Chem. Phys. Lett.* **268**, 26

(1997).

- [60] D. J. Johnson, Y. Chen, Y. He y R. H. Prince, *Diamond Relat. Mater.* 6, 1799 (1997).
- [61] K. Yamamoto, Y. Koga, K. Yase, S. Fujiwara y M. Kubota, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, L230 (1997).
- [62] D. W. Wu, D. J. Fu, H. X. Guo, Z. H. Zhang, X. Q. Meng y X. J. Fang, *Phys. Rev. B* 56, 4949 (1997).
- [63] D. W. Wu, W. Fan, H. X. Guo, M. B. He, X. Q. Meng y X. J. Fan, *Solid State Commun.* 103, 193 (1997).
- [64] H. K. Woo, Y. F. Zhang, S. T. Lee, C. S. Lee, Y. W. Lam y K. W. Wong, *Diamond Relat. Mater.* 6, 635 (1997).
- [65] S. A. Korenev, A. J. Perry, A. Elkind y A. Kalmukov, *Thin Solid Film* 308-309, 233 (1997).
- [66] S. Muhl, A. Gaona-Couto, J. M. Méndez, S. Rodil, G. González, A. Merkulov y R. Asomoza, *Thin Solid Films* 308-309, 228 (1997).
- [67] T. R. Lu, C. T. Kuo y T. M. Chen, *Thin Solid Films* 308-309, 126 (1997).
- [68] R. Alexandrescu, F. Huisken, G. Pugna, A. Crunteanu, S. Petcu, S. Cojocaru, R. Cireasa e I. Morjan, *Appl. Phys. A* 65, 207 (1997).
- [69] T. Werninghaus, D. R. T. E. G. Wang y Y. Chen, *Diamond Relat. Mater.* 7, 52 (1998).
- [70] S. L. Sung, T. G. Tai, K. P. Huang, J. H. Huang y H. C. Shih, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, L148 (1998).
- [71] Y. A. Li, S. Xu, H. S. Li y W. Y. Luo, *J. Mater. Sci. Lett.* 17, 31 (1998).
- [72] S. Xu, H. S. Li, Y. A. Li, S. Lee, C. H. A. Huan, *Chem. Phys. Lett.* 287, 731 (1998).
- [73] J. L. He y W. L. Chang, *Surf. Coat. Technol.* 99, 184 (1998).
- [74] C. Y. Hsu y F. C.-N. Hong, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, L675 (1998).
- [75] C. Y. Hsu y F. C.-N. Hong, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, L1058 (1998).
- [76] Y. S. Jin, Y. Matsuda y H. Fujiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, 4544 (1998).
- [77] Y. Tani, Y. Aoi y E. Kamijo, *Appl. Phys. Lett.* 73, 1652 (1998).
- [78] A. Crunteanu, R. Cireasa, R. Alexandrescu, I. Morjan, V. Nelea, I. N. Mihailescu, A. Amdrei y F. Vasiliu, *Surf. Coat. Technol.* 100-101, 173 (1998).
- [79] E. D'Anna, M. L. De Giorgi, G. Liggieri, A. Luches, M. Martino, A. Perrone y A. Zocco, *Phys. Stat. Sol. A* 166, 581 (1998).
- [80] D. W. He, F. X. Zhang, X. Y. Zhang, Z. C. Qin, M. Zhang, R. P. Liu, Y. F. Xu y W. K. Wang, *J. Mater. Res.* 13 (12), 3458 (1998).

- [81] Q. Fu, J.-T. Jiu, K. Cai, H. Wang, C.-B. Cao y H.-S. Zhu, *Phys. Rev. B* **59** (3), 1693 (1999).
- [82] S. F. Lim, A. T. S. Wee, J. Lin, D. H. C. Chua y K. L. Tan, *J. Mater. Res.* **14** (3), 1153 (1999).
- [83] H. Montigaud, B. Tanguy, G. Demazeau, I. Alves, M. Birot y J. Dunogues, *Diamond and Related Materials* **8**, 1707 (1999).
- [84] P.-N. Wang, Z. Guo, X.-T. Ying, J.-H. Chen, X.-M. Xu y F.-M. Li, *Phys. Rev. B* **59** (20), 13347 (1999).
- [85] C.-Y. Hsu y F. C.-N. Hong, *Diamond and Related Materials* **8**, 1315 (1999).
- [86] D. X. Shi, X. F. Zhang, L. Yuan, Y. S. Gu, Y. P. Zhang, Z. J. Duan, X. R. Chang, Z. Z. Tian y N. X. Chen, *Applied Surface Science* **148**, 50 (1999).
- [87] J.-J. Wu, T.-R. Lu, C.-T. Wu, T.-Y. Wang, L.-C. Chen, K.-H. Chen, C.-T. Kuo, T.-M. Chen, Y.-C. Yu, C.-W. Wang y E.-K. Lin, *Diamond and Related Materials* **8**, 605 (1999).
- [88] Y. S. Gu, Y. P. Zhang, Z. J. Duan, X. R. Chang, Z. Z. Tian, N. X. Chen, C. Dong, D. X. Shi, X. F. Zhang y L. Yuan, *Journal of Materials Science* **34**, 3117 (1999).
- [89] D. Marton, A. H. Al-Bayati, S. S. Todorov, K. J. Boyd y J. W. Rabalais, *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B* **90**, 277 (1994).
- [90] S. F. Lim, A. T. S. Wee, J. Lin, D. H. C. Chua y C. H. A. Huan, *Chemical Physics Letters* **306**, 53 (1999).
- [91] Z. Zhang, H. Guo, G. Zhong, F. Yu, Q. Xiong y X. Fan, *Thin Solid Films* **346**, 96 (1999).
- [92] L. P. Ma, Y. S. Gu, Z. J. Duan, L. Yuan y S. J. Pang, *Thin Solid Films* **349**, 10 (1999).
- [93] Y. Peng, T. Ishigaki y S. Horiuchi, *Appl. Phys. Lett.* **73** (25), 3671 (1998).
- [94] V. P. Dymont, E. M. Nekrashevich y I. M. Starchenko, *Solid State Communications* **111**, 443 (1999).
- [95] J. Jagielski, N. Moncoffre, P. Celichère y G. Marest, *Journal of Materials Science* **34**, 2949 (1999).
- [96] Y. Fahmy, T. D. Shen, D. A. Tucker, R. L. Spontak y C. C. Koch, *J. Mater. Res.* **14** (6), 2488 (1999).
- [97] C.-B. Cao, Q. Lv y H.-S. Zhu, *Diamond and Related Materials* **12**, 1070 (2003)
- [98] C. T. Kuo, L. C. Chen, K. H. Chen, T. M. Chen y T. R. Lu, *Diamond and Related Materials* **8**, 1724 (1999).

- [99] T. Komatsu, *J. Mater. Chem.* **11**, 799 (2001).
- [100] H. Montigaud, B. Tanguy, G. Demazeau, I. Alves y S. Courjault, *Journal of Materials Science* **35**, 2547 (2000).
- [101] X. C. Xiao, Y. W. Li, W. H. Jiang, L. X. Song y X. F. Hu, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61**, 915 (2000)
- [102] X. C. Xiao, W. H. Jiang, L. X. Song, J. F. Tian y X. F. Hu, *Diamond and Related Materials* **9**, 1782 (2000).
- [103] Y. P. Zhang y Y. S. Gu, *Materials Science and Engineering* **B85**, 38 (2001)
- [104] Y. J. Tian, D. L. Yu, J. L. He, F. R. Xiao, T. S. Wang, D. C. Li, L. Li, G. Zheng y O. Yanagisawa, *Journal of Crystal Growth* **225**, 67 (2001)
- [105] S. Kundoo, A. N. Banerjee, P. Saha y K. K. Chattopadhyay, *Materials Letters* **57**, 2193 (2003).
- [106] C. Collins, N. Thadhani y Zafar Iqbal, *Carbon* **39**, 1175 (2001)
- [107] V. P. Dymont y I. Smurov, *Materials Science and Engineering* **B82**, 39 (2001)
- [108] P.-N. Wang, N. Xu, Z.-F. Ying, X.-T. Ying, Z.-P. Liu y W.-D. Yang, *Thin Solid Films* **382**, 34 (2001)
- [109] D. Marton, K. J. Boyd, A. H. Al-Bayati, S. S. Todorov y J. W. Rabalais, *Phys. Rev.* **73** (1), 118 (1994).
- [110] M. G. Krishna, K. R. Gunasekhar y S. Mohan, *J. Mater. Res.* **10**, 1083 (1996).
- [111] V. G. Babaev, M. B. Guseva, V. V. Khvotov, V. M. Babina y A. M. Moryashov, *Proc. 3rd. Appl. Diamond Conf. NIST Special publication* **885**, NIST, Gaithersburg, MD, 885 (1995).
- [112] L. A. Bursil, J. L. Peng, V. N. Gurarie, A. V. Orlov y S. Praver, *J. Mater. Res.* **10**, 2277 (1995).
- [113] J. Martín-Gil, F. J. Martín-Gil, E. Morán, M. Miki-Yoshida, L. Martínez y M. José Yacamán, *Acta Metall. Mater.* **43**, 1243 (1995).
- [114] D. Li, X. W. Lin, S. C. Cheng, V. P. Dravid, Y. W. Chung, M. S. Wong y W. D. Sproul, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1211 (1996).
- [115] Y. W. Chung, *Surf. Rev. Lett.* **3**, 1597 (1996).
- [116] J. H. Nguyen y R. Jeanloz, *Mater. Sci. Eng. A* **209**, 23 (1996).
- [117] M. B. Guseva, V. G. Babaev, V. M. Babina, V. V. Khvostov, A. Z. Zhuk, A. A. Lash e I. A. Fedorinin, *Diamond and Related Materials* **6**, 640 (1997).
- [118] A. P. Caricato, G. Leggieri, A. Luches, A. Perrone, E. Gyorgy, I. N. Mihailescu, M.

BIBLIOGRAFÍA

- Popescu, G. Barucca, P. Mengucci, J. Zemek y M. Trchova, *Thin Solid Film* **307**, 54 (1997).
- [119] M. Kawaguchi, Y. Tokimatsu, K. Nozaki, Y. Kaburagi y Y. Hishiyama, *Chem. Lett.* **1997**, 1003 (1997).
- [120] M. L. De Giorgi, G. Leggieri, A. Luches, M. Martino, A. Perrone, A. Zocco, G. Barucca, G. Majni, E. Gyorgy, I. N. Mihailescu y M. Popescu, *Appl. Surf. Sci.* **127-128**, 481 (1998).
- [121] G. Barucca, G. Majni, P. Mengucci, G. Leggieri, A. Luches, M. Martino y A. Perrone, *J. Appl. Phys.* **86** (4), 2014 (1999).
- [122] Z.-C. Qin, R.-C. Yu, L.-W. Xu, X.-Y. Zhang y Y.-F. Xu, *Philosophical Magazine Letters* **78** (6), 453 (1998).
- [123] J. N. Plendl, S. S. Mitra y P. J. Gielisse, *Phys. Status Solidi* **12**, 367 (1965).
- [124] G. Beckmann, *Kristall. Technik* **6**, 109 (1971).
- [125] R. J. Goble y S. D. Scott, *Can. Min.* **23**, 273 (1985).
- [126] W. Yang, R. G. Parr y L. Uytterhoeven, *Phys. Chem. Min.* **15**, 191 (1987).
- [127] M. L. Cohen, *J. Hard Mater.* **2**, 13 (1991).
- [128] J. M. Leger, J. Haines, M. Schmidt, J. P. Petitot, A. S. Pereira y J. A. H. Dajornada, *Nature* **383**, 401 (1996).
- [129] M. L. Cohen, *Phys. Rev.* **B 32**, 7988 (1985).
- [130] P. K. Lam, M. L. Cohen y G. Maartinez, *Am. Phys. Soc.* **35**, 9190 (1987).
- [131] W. Kulisch, *Deposition of Diamond-Like Superhard Materials*, 1° ed., edit. Springer, pp. 1 (1999).
- [132] Y. Guo y W. A. Goddard III, *Chem. Phys. Lett.* **237**, 72 (1995).
- [133] Y. Duan, K. Zhang y X. Xie, *Phys. Stat. Sol.* **B 200**, 499 (1997).
- [134] A. Reyes-Serrato, D. H. Galván e I. L. Garzón, *Phys. Rev.* **B 52** (9), 6293 (1995).
- [135] J. L. Corkill y M. L. Cohen, *Phys. Rev.* **B 48** (23), 17622 (1993).
- [136] J. E. Lowther, *Phys. Rev.* **B 60** (17), 11943 (1999).
- [137] T. Walkow, *Materials Science and Engineering A* **292**, 112 (2000).
- [138] M. M. Julian, y G. V. Gibbs, *J. Phys. Chem.* **92**, 1444 (1988).
- [139] J. V. Badding y D. C. Nesting, *Chem. Mater.* **8**, 535 (1996).
- [140] J. A. Tossell, *J. Mag. Res.* **127**, 49 (1997).
- [141] D. G. Clerc, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **60**, 103 (1999).
- [142] A. Szymanski y J. M. Szymanski, *Hardness Estimation of Minerals, Rocks and*

- Ceramic Materials* (Elsivier, Amsterdam, 1989).
- [143] J. J. Gilman, *J. Appl. Phys.* **39**, 6086 (1968).
- [144] Z. Zhou, L. Xia y M. Sun, *Applied Surface Science* **210**, 293 (2003).
- [145] J. Zemek, M. Jelinek, V. Vorlicek, M. Trchivá y J. Lancok, *Diamond and Related Materials* **9**, 548 (2000).
- [146] A. Wei, D. Chen, Y. Zhou, P. Lin, Z. Yang y J. Fan, *Materials Chemistri and Physics* **70**, 245 (2001).
- [147] P. Hammer y W. Gissler, *Diamond and Related Materials* **5**, 1152 (1996).
- [148] Z. W. Deng y R. Souda, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* **B183**, 260 (2001).
- [149] T. Hughbanks y Y. Tian, *Solid State Communications* **96** (5), 321 (1995).
- [150] M. C. dos Santos y F. Alvarez, *Phys. Rev. B* **58** (20), 13918 (1998).
- [151] D. Y. Lee, Y. H. Kim, I. K. Kim y H. K. Baik, *Thin Solid Films* **355-356**, 239 (1999).
- [152] T. R. Lu, L. C. Chen, K. H. Chen, D. M. Bhusari, T. M. Chen y C. T. Kuo, *Thin Solid Films* **332**, 74 (1998).
- [153] M. Matesini y S. F. Matar, *Phys. Rev. B* **65**, (2002).
- [154] Y.-F. Lu, Z.-F. He y Z.-M. Ren, *Jnp. J. Appl. Phys.* **38**, L327 (1999).
- [155] Q. Fu, C.-B. Cao, H.-S. Zhu, *Journal of Materials Science Letter* **18**, 1485 (1999).
- [156] D. Marton, K. J. Boyd y J. W. Rabalais, *International Journal of Modern Physics B* **19** (27), 3527 (1995).
- [157] L. C. Chen, H. Y. Lin, C. S. Wong, K. H. Chen, S. T. Lin, Y. C. Yu, C. W. Wang, E. K. Lin y K. C. ling, *Diamond and Related, Materials* **8**, 618 (1999).
- [158] Y. M. Ng, C. W. Ong, X.-A. Zhao y C. L. Choy, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** (2), 584 (1999).
- [159] W. Zheng, H. Ji, W. Yu, H. Li, S. Jin, Y. Wang y J.-E. Sundgren, *Materials Chemistry and Physics* **60**, 163 (1999).
- [160] C. Haluschka, H.-J. Kleebe, R. Franke y R. Reidel, *Journal of the European Ceramic Society* **20**, 1355 (2000).
- [161] W. T. Zheng, W. X. Yu, H. B. Li, Y. M. Wang, P. J. Cao, Z. S. Jin, E. Broitman y J.-E. Sundgreen, *Diamond and Related Materials* **9**, 1790 (2000).
- [162] P. Petrov, D. B. Dimitrov, V. Krastev, Ch. Georgiev y C. Popov, *Diamond and Related Materials* **9**, 562 (2000).
- [163] Y. H. Cheng, B. K. Tay, S. P. Lau, X. Shi, H. C. Chua, X. L. Qiao, J. G. Chen, Y. P. Wu y C. S. Xie, *Diamond and Related Materials* **9**, 2010 (2000).

BIBLIOGRAFÍA

- [164] Y. H. Cheng, B. K. Tay, S. P. Lau, X. Shi, X. L. Qiao, Z. H. Sun, J. G. Chen, Y. P. Wu y C. S. Xie, *Diamond and Related Materials* **10**, 2137 (2001).
- [165] M. Terrones, P. Redlich, N. Grobert, S. Trasobares, W.-K. Hsu, H. Terrones, Y.-Q. Zhu, J. P. Hare, C. L. Reeves, A. K. Cheetham, M. Rühle, H. W. Kroto y D. R. M. Walton, *Adv. Mater.* **11** (8), 655 (1999).
- [166] V. Hajek, K. Rusnak, J. Vacek, L. Martinu y S. C. Gujrathi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** (3), 899 (1999).
- [167] P. Petrov, D. Dimitrov, G. Bechkov, V. Krastev, S. Nemska y Ch. Georgiev, *Vacuum* **52**, 501 (1999).
- [168] C. Popov, M. F. Plass, A. Bergmaier y W. Kulisch, *Appl. Phys. A* **69**, 241 (1999).
- [169] S. L. Sung, S. H. Tsai, X. W. Liu y H. C. Shih, *J. Mater. Res.* **15** (2), 502 (2000).
- [170] X. R. Zou, H. W. Lu, J. Q. Xie y J. Y. Feng, *Thin Solid Films* **345**, 208 (1999).
- [171] G. Beshkov, D. B. Dimitrov, St. Georgiev, D. Juan-Cheng, P. Petrov, N. Velchev y V. Krastev, *Diamond and Related Materials* **8**, 591 (1999).
- [172] H. Sjöström, S. Stafström, M. Boman y J.-E. Sundgren, *Physical Review Letters* **75** (7), 1336 (1995).
- [173] K. Suenaga, M. P. Johansson, N. Hellgren, E. Broitman, L. R. Wallenberg, C. Collicx, J.-E. Sundgren y L. Hultman, *Chemical Physics Letters* **300**, 695 (1999).
- [174] H.-D. Klotz, R. Mach, F. Oleszak, H.-E. Naneck, H. Goering y K.-W. Brzezinka, *Applied Surface Science* **179**, 1 (2001).
- [175] M.-R. Shen, Z.-Q. Gan, S.-B. Ge, Y. Xin y M.-R. Ji, *Thin Solid Films* **339**, 34 (1999).
- [176] W. Precht, M. Pancielejko y A. Czyzniewski, *Vacuum* **53**, 109 (1999).
- [177] E. Broitman, W. Macdonald, N. Hellgren, G. Radnóczy, Zs. Czigány, A. Wennerberg, M. Jacobsson y L. Hultman, *Diamond and Related Materials* **9**, 1984 (2000).
- [178] A. Gheorghiu, C. Sénémaud, H. Roulet, G. Dugour, T. Moreno, S. Bodeur, C. Reynaud, M. Cauchetier y M. Luce, *J. Appl. Phys.* **71** (9), 4118 (1992).
- [179] Z. He, G. Carter y J. S. Colligon, *Thin Solid Films* **283**, 90 (1996).
- [180] F. J. Gómez, P. Prieto, E. Elizalde y J. Piqueras, *Appl. Phys. Lett.* **69** (6), 773 (1996).
- [181] M. Driss-Khodja, A. Gheorghiu, G. Dufour, H. Rooulet C. Sénémaud y M. Cauchetier, *Phys. Rev. B* **53** (8), 4287 (1996).
- [182] D. M. Bushari, C. K. Chen, K. H. Chen, T. J. Chuang, L. C. Chen y M. C. Lin, *J. Mater. Res.* **12** (2), 322 (1997).
- [183] Y. K. Chang, H. H. Hsieh, W. F. Pong, M.-H. Tsai, K. H. Lee, T. E. Dann, F. Z.

- Chien, P. K. Tseng, K. L. Tsang, W. K. Su, L. C. Chen, S. L. Wei, K. H. Chen, D. M. Bushari y Y. F. Chen, *Phys. Rev. B* **58** (14), 9018 (1998).
- [184] L. Barbadillo, F. J. Gómez, M. J. Hernández y J. Piqueras, *Appl. Phys. A* **68**, 603 (1999).
- [185] Z. Gong, E. G. Wang, G. C. Xu, y Y. Chen, *Thin Solid Films* **348**, 114 (1999).
- [186] D. Y. Lin, C. F. Li, Y. S. Huang, Y. C. Jong, Y. F. Chen, L. C. Chen, C. K. Chen, K. H. Chen y D. M. Bhusari, *Phys. Rev. B* **56** (11), 6498 (1997).
- [187] G. Viera, J. L. Andújar, S. N. Sharma y E. Bertran, *Diamond and Related Materials* **7**, 407 (1998).
- [188] A. Bendeddouche, R. Berjoan, E. Bêche, T. Merle-Tejean, S. Schamm, V. Serin, G. Taillades, A. Pradel y R. Hillel, *J. Appl. Phys.* **81** (9), 6147 (1997).
- [189] R. Riedel, A. Greiner, G. Miehe, W. Dressler, H. Fuess, J. Bill y F. Aldinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36** (6), 603 (1997).
- [190] T. Thäringen, G. Lippold, V. Riede, M. Lorenz, K. J. Koivusaari, D. Lorenz, S. Mosch, P. Grau, R. Hesse, P. Streubel y R. Szargan, *Thin Solid Films* **348**, 103 (1999).
- [191] S. Muhl y A. Mahmood, *Diamond and Related Materials* **000**, 1 (2000).
- [192] C.-Z. Wang, E.-G. Wang, y Q. Dai, *J. Appl. Phys.* **83** (4), 1975 (1998).
- [193] P. Kroll, R. Riedel y R. Hoffmann, *Phys. Rev. B* **60** (5), 3126 (1999).
- [194] L. C. Chen, D. M. Bushari, C. Y. Yang, K. H. Chen, T. J. Chuang, M. C. Lin, C. K. Chen y Y. F. Huang, *Thin Solid Films* **303**, 66 (1997).
- [195] X. Peng, L. Song, J. Meng, Y. Zhang y X. Hu, *Applied Surface Science* **173**, 313 (2001).
- [196] S. Trassl, G. Motz, E. Rössler y G. Ziegler, *Journal of Non-Crystalline Solids* **293-295**, 261 (2001).
- [197] T. Thäringen y M. Lorenz, *Applied Surface Science* **179**, 156 (2001).
- [198] Y. K. Yap, S. Kida, Y. Wada, M. Yoshimura, Y. Mori y T. Sasaki, *Diamond and Related Materials* **9**, 1228 (2000).
- [199] JCPDS Card No. 40-1129, International Center for Diffraction Data (1997).
- [200] A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fie, P. Kroll y R. Boehler, *Nature* **400**, 340 (1999).
- [201] E. Knittle, *Mineral Physics and Crystallography: a Handbook of Physical Constants (Am. Geophys. Union, Washington DC)*, pp. 98-142 (1995).

BIBLIOGRAFÍA

- [202] Y.-N. Xu y W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* **51** (24), 17379 (1995).
- [203] Y. S. Zhou, M. Ohashi, N. Tomita, K. Ikeuchi, K. Takashima, *Materials Science and Engineering C5*, 125 (1997).
- [204] R. Koc y S. Kaza, *Journal of the European Ceramic Society* **18**, 1471 (1998).
- [205] S.-Y. Ren y W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* **23** (10), 5454 (1981).
- [206] J. A. Wendel y W. A. Goddard III, *J. Chem. Phys.* **97** (7), 5048 (1992).
- [207] W.-G. Ching, Y.-N. Xu, J. D. Gale y M. Ruhle, *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (12), 3189 (1998).
- [208] F. de B. Mota, J. F. Justo y A. Fazzio, *Phys. Rev. B* **58** (13), 8323 (1998).
- [209] Y.-N. Xu y W. Y. Ching, *Physica B* **150**, 32 (1988).
- [210] Y.-N. Xu y W. Y. Ching, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **105**, 181 (1988).
- [211] A. P. Mirgorodsky, M. I. Baraton y P. Quintard, *Phys. Rev. B* **48** (18), 13326 (1993).
- [212] G. L. Zhao y M. E. Bachlechner, *Phys. Rev. B* **58** (4), 1887 (1998).
- [213] R. J. Sokel, *J. Phys. Chem. Solids* **41**, 899 (1980).
- [214] J. Robertson, *Philosophical Magazine* **B 44** (2), 215 (1981).
- [215] J. Robertson, *Philosophical Magazine* **B 63** (1), 47 (1991).
- [216] J. Roberson, *J. Appl. Phys.* **54** (8), 4490 (1983).
- [217] S. Ogata, N. Hirotsaki, C. Koser y H. Kitagawa, *Phys. Rev B* **64**, 172102 (2001).
- [218] D. Hardie y K. H. Jack, *Nature* **180**, 332 (1957).
- [219] S. N. Ruddlesden y P. Popper, *Acta Acyst.* **11**, 465 (1958).
- [220] JCPDS Card No. 33-1160, International Center for Diffraction Data (1997).
- [221] R. Grün, *Acta Chyst.* **B 35**, 800 (1979).
- [222] I. C. Huseby, H. L. Lukas y G. Petzow, *Journal of The American Ceramic Society* **58** (9-10), 377 (19975).
- [223] J. Weiss, *Am. Res. Mater. Sci.* **11**, 381 (1981).
- [224] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2° ed. (Krieger, Malabar, 1986).
- [225] R. Marchant, Y. Laurent y J. Lang, *Acta Cryst.* **B 25**, 2157 (1969).
- [226] L. Cartz y J. D. Jorgensen, *J. Appl. Phys.* **52** (1), 236 (1981).
- [227] G. Himsolt, H. Knoch, H. Huebner y F. W. Kleinlein, *Journal of The American Ceramic Society* **62** (1-2), 29 (1979).
- [228] C. S enemaud, M. Driss-Khodja, A. Gheorghiu, S. Harel, G. Dufour y H. Roulet, *J. Appl. Phys.* **74** (8), 5042 (1993).
- [229] R. D. Carson y S. E. Schnatterly, *Phys. Rev. B* **33** (4), 2432 (1986).

194 *BIBLIOGRAFÍA*

- [230] R. J. Powell y M. Morant, *Appl. Phys.* **49**, 2499 (1978).
- [231] Z. A. Weinberg y R. A. Pollak, *Appl. Phys. Lett.* **27**, 254 (1986).
- [232] R. Karcher, L. Ley y R. L. Johnson, *Phys. Rev.* **B 30**, 1896 (1984).
- [233] A. Iqbal, W. B. Kackson, C. C. Tsai, J. W. Allen y C. W. Bates Jr., *J. Appl. Phys.* **61**, 2947 (1987).
- [234] H. R. Philipp, *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology* **120** (2), 295 (1973).
- [235] N. I. Fainer, Y. M. Rumyantsev, M. L. Kosinova, G. S. Yurjev, E. A. Maximovskii y F. A. Kuznetsov, *Applied Surface Science* **113-114**, 614 (1997).
- [236] Y. N. Volgin, G. P. Dubrovskii y Y. I. Ukhanov, *Sov. Phys. Solid State* **17** (6), 1089 (1975).
- [237] E. San-Fabián, E. Louis, L. Martín-Moreno y J. A. Vergés, *Phys. Rev.* **B 39** (3), 1844 (1989).
- [238] M. B. Kruger, J. H. Nguyen, Y. M. Li, W. A. Caldwell, M. H. Manghni y R. Jeanloz, *Phys. Rev.* **B 55** (6), 3456 (1997).
- [239] D. S. Thompson y P. L. Pratt, *Science of Ceramics*, Vol 3, edit. Academic Press, Londres y New York, pp. 33-51 (1967).
- [240] J. C. Hay, E. Y. Sun, G. M. Pharr, P. F. Bechery K. B. Alexander, *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (10), 2661 (1998).
- [241] K. Kato, Z. Inoue, K. Kijima, I. Kawada y H. Tanaka, *J. Am. Ceram. Soc.* **58**, 90 (1975).
- [242] H. F. Priest, F. C. Burns, G. L. Priest y C. Skaar, *Journal of The American Ceramic Society*, 395 (1973).
- [243] JCPDS Card No. 41-0360, International Center for Diffraction Data (1997).
- [244] M. Suzuki, Y. Maniette, Y. Nakata y T. Okutani, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (5), 1195 (1993).
- [245] D. J. DiMaria y P. C. Arnett, *Appl. Phys. Lett.* **27**, 34 (1975).
- [246] N. Wada, S. A. Solin, J. Wong y S. Prochazka, *Journal of Non-Crystalline Solids* **43**, 7 (1981).
- [247] W. R. Cannon, S. C. Danforth, J. S. Jaggerty y R. A. Marra, *Journal or The American Ceramic Society* **65** (7), 330 (1982).
- [248] R. S. Bradley, D. C. Munro y M. Whitfield, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 1803 (1996).
- [249] H. R. Philipp, *J. Electrochem. Soc.* **120** (2), 295 (1973).

- [250] Y. N. Volgin, G. P. Dubrovskii y Y. I. Ukhanov, *Sov. Phys. Solid. State.* **17** (6), 1089 (1975).
- [251] W. C. Leslic, K. G. Carroll y R. M. Fisher, *Journal of Metals*, 204 (1952).
- [252] C.-M. Wang, X. Pan, M. Rühle, F. L. Riley y M. Mitomo, *Journal of Materials Science* **31**, 5281 (1996).
- [253] R. Belkada, M. Kohyama, T. Shibayanagi y M. Naka, *Phys. Rev. B* **65**, 92104 (2002).
- [254] W. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 5160 (1930).
- [255] R. Schwartz y P. W. Shenk, *Chem. Ber.* **63**, 296 (1930).
- [256] R. Juza y H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **241**, 32 (1939).
- [257] G. Serghiou, G. Miché, O. Tschauner, A. Zerr y R. Boehler, *J. Chem. Phys.* **111** (10), 4659 (1999).
- [258] I. Chambouleyron y A. R. Zanatta, *J. Appl. Phys.* **84** (1), 1 (1998).
- [259] D. B. Alford y L. G. Meiners, *J. Electrochem. Soc.* **134**, 979 (1987).
- [260] F. Boshnerini, A. Filippini, S. Pascarelli, F. Evangelisti, S. Mobilio, F. C. Marquez e I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B* **39** (12), 8364 (1989).
- [261] H. Nagai y T. Niimi, *J. Electrochem. Soc.* **115** (6), 671 (1968).
- [262] A. B. Young, J. J. Rosemberg e I. Szendro, *J. Electrochem. Soc.* **134** (11), 2867 (1987).
- [263] Q. Hua, J. Rosemberg, J. Ye y E. S. Yang, *J. Appl. Phys.* **53** (12), 8969 (1982).
- [264] G. D. Bagratishvili, R. B. Dzhanelidze, N. I. Kurdiani y O. V. Saksaganskii, *Phys. State. Solid. A* **36**, 73 (1976).
- [265] I. Chambouleyron, *Appl. Phys. Lett.* **47** (2), 117 (1985).
- [266] G. A. Johnson y V. K. Kapoor, *J. Appl. Phys.* **69** (6), 3616 (1991).
- [267] Y. Igarashi, K. Kurumada y T. Niimi, *Japan. J. Appl. Phys.* **7**, 300 (1968).
- [268] T. Yashiro, *J. Electrochem. Soc.* **119** (6), 780 (1972).
- [269] V. A. Gritzenko, *Prog. Surf. Sci.* **28**, 387 (1975).
- [270] K. P. Pande y C. C. Shen, *Appl. Phys. A: Solids Surf.* **28**, 123 (1982).
- [271] J.-E. Sundgren y H. T. G. Hentzell, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** (5), 2259 (1986).
- [272] P. J. Burnett, y D. S. Rickerby, *Thin Solid Films* **148**, 41 (1987).
- [273] B. Jönsson y S. Hogmark, *Thin Solid Films* **114**, 257 (1984).
- [274] N. G. Chechenin, J. Bottiger y J. P. Krog, *Thin Solid Films* **304**, 70 (1997).
- [275] Z Hashin y S. Shtrikman, *J. Mech. Phys. Solids.* **10**, 335 (1962).
- [276] Z Hashin y S. Shtrikman, *J. Mech. Phys. Solids.* **10**, 343 (1962).

- [277] D. C. Wallace, *Solid State Phys.* **25**, 301 (1970).
- [278] D. G. Clerc, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **60**, 83 (1999).
- [279] D. G. Clerc y H. M. Ledbetter, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 1071 (1998).
- [280] W. D. Callister Jr., *Materials Science and Engineering, and introduction.*, 3^o edición pp. 128-133 (1994).
- [281] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **30**, USA, 244 (1944).
- [282] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6^o ed., edit. Wiley, New York, (1986).
- [283] D. C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, edit. Dover Publications, Inc., 14 (1998).
- [284] S. Bhagavantam y D. Suryanarayana, *Acta Cryst.* **2**, 21 (1949).
- [285] L. Fast, J. M. Wills, B. Johansson y O. Eriksson, *Phys. Rev.* **B-51** (24), 17431 (1995).
- [286] G. Steinle-Neumann, L. Stixrude y R. E. Cohen, *Phys. Rev.* **B-60** (2), 791 (1999).
- [287] *Cerius² User Guide*, Month 1997. San Diego: Molecular Simulation Inc., (1997).
- [288] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias y J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64** (4), 1045 (1992).
- [289] J. C. Crain, S. J. Clark, G. J. Acland, M. C. Payne, V. Milman, P. D. Hatton y B. J. Reid, *Phys. Rev.* **B 49** (8), 5329 (1994).
- [290] Archivos est_C_00.inf, est_Si_00.inf y est_N_00.inf localizados en *Cerius²*. En estos archivos describen brevemente los pseudopotenciales de M.-H. Lee, quien modifica los pseudopotenciales de Lin —J. S. Lin, A. Qteish, M. C. Payne y V. Heine, *Phys. Rev.* **B 47** (8), 4174 (1993)—.
- [291] L. Kleinman y D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48** (20), 1425 (1982).
- [292] G. P. Kerker, *J. Phys. C* **13**, L189 (1980).
- [293] V. Milman, B. Winkler, J. A. White, M. C. Payne, E. V. Akhmatkaya y R. H. Nobes, *International Journal of Quantum Chemistry* **77** (5), 895 (2000).
- [294] H. J. Monkhorst y J. D. Pack, *Phys. Rev.* **B 13** (12), 5188 (1976).
- [295] J. D. Pack y H. J. Monkhorst, *Phys. Rev.* **B 16** (4), 1748 (1977).
- [296] B. Molina y L. E. Sansores, *Modern Physics Letters B* **13** (6 & 7), 193 (1999).
- [297] B. Molina y L. E. Sansores, *International Journal of Quantum Chemistry* **80**, 249 (2000).
- [298] H. Yao y W. Y. Ching, *Phys. Rev.* **B 50**, 10362 (1994).
- [299] J. C. Charlier, X. Gonze y J. P. Michenaud. *Phys. Rev.* **B 43**, 4579 (1991).
- [300] N. A. W. Holzwarth, S. G. Louie y S. Rabii, *Phys. Rev.* **B 26** (10), 5382 (1982).

BIBLIOGRAFÍA

- [301] A. Zunger, *Phys. Rev. B* **17**, 626 (1978).
- [302] S. P. Timoshenko y J. N. Gaudier, *Theory of Elasticity*, 3^o ed., edit. MacGraw-Hill, Inc., 2 (1987).
- [303] R. G. Parr y W. Yang, *Density-Functional theory of atoms and molecules* (Oxford Univ. Press: Oxford, 1989).
- [304] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136** (3), 864 (1964).
- [305] W. Kohn y L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140** (4), 1133 (1965).