



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**"Estructura Electrónica y Topología Atómica
de α -C₁₆(N, P, As)₁".**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
F Í S I C A
P R E S E N T A :
MARICELA ARROYO GÓMEZ



Director de tesis: DR. ARIEL ALBERTO VALLADARES CLEMENTE



**FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR**

283729



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

MAT. MARGARITA ELVIRA CHÁVEZ CANO
Jefa de la División de Estudios Profesionales
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:
"Estructura Electrónica y Topología Atómica de $a-C_{16}(N, P, As)_1$ ".

realizado por ARROYO GOMEZ MARICELA

Con número de cuenta 3706087-8, pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio

Atentamente

Director de tesis
Propietario

DR. ARIEL ALBERTO VALLABARES CLEMENTE

Propietario

DR. CARLOS AMADOR BEDOLLA

Propietario

DR. MARÍA DE LOS ANGELES ORTIZ FLORES

Suplente

DR. HECTOR OCTAVIO MURRIETA SANCHEZ

Suplente

DR. ARMANDO ORTIZ REBOLLO

Consejo Departamental de Física

DR. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE CIENCIAS
Coordinadora de Licenciatura DEPARTAMENTO DE FÍSICA

A mis padres

Agradecimientos

Mi más profundo agradecimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme dado la oportunidad de tener una formación profesional a través de la Facultad de Ciencias, el Instituto de Investigaciones en Materiales y la Dirección General de Servicios de Cómputo Académico.

Doy las gracias al Dr. Ariel Valladares Clemente y a la Dra. Renela Valladares Mc Nelis por el profesionalismo, la paciencia y la dedicación con que dirigieron esta tesis.

A mis sinodales, los Drs. Carlos Amador Bedolla, María de los Angeles Ortiz Flores, Héctor Murrieta Sánchez y Armando Ortiz Rebollo por sus valiosos comentarios y sugerencias.

A mis papás y a mis hermanos por su incondicional apoyo, su paciente espera y su infinito cariño.

A Enrique Cruz, mi jefe y gran amigo por su comprensión y constante apoyo. También agradezco a Fer su buena disposición y su ayuda.

A mis queridos amigos: Julio, David, Cacho, Rina, José Luis, Daya y Rulito. Especialmente gracias a Lupita, Beto y Ranferi porque a pesar de la distancia están siempre conmigo.

Índice General

Introducción	3
1 Estructuras Cristalinas	7
1.1 Clasificación general de los cristales	8
1.2 Teoría de bandas	10
1.2.1 Modelo de electrones libres	13
1.2.2 Modelo del electrón casi libre	16
1.3 Clasificación de los sólidos	19
1.4 Semiconductores cristalinos en equilibrio	20
1.4.1 Semiconductores intrínsecos	22
1.4.2 Semiconductores extrínsecos	24
1.5 Estructura del carbono	26
1.5.1 Estructura topológica	26
1.5.2 Estructura electrónica	27
2 Estructuras Amorphas	31
2.1 Tipos de desorden	32
2.2 Estructuras amorfas	34
2.2.1 Modelos estructurales	34
2.2.2 Función de distribución radial	36
2.2.3 Electrones en materiales amorfos	39
2.3 Semiconductores amorfos	42
2.3.1 Densidad de Estados	42
2.3.2 Hidrogenación	44
3 Carbono Amorfo	45
3.1 Carbono amorfo tetraedral	47
3.1.1 Contaminación del <i>ta-C</i>	51

4	Teoría de Funcionales de la Densidad	53
4.1	Teoría de Funcionales de la Densidad	54
4.1.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	55
4.1.2	Ecuaciones de Kohn-Sham	58
4.1.3	Energía de correlación e intercambio	62
4.2	Instrumentación Computacional	64
4.2.1	Conjunto de bases atómicas numéricas	66
4.2.2	Integración numérica	66
4.2.3	Evaluación del potencial efectivo	67
4.2.4	Energía de correlación e intercambio	68
4.2.5	Optimización de la geometría	69
4.3	Procesos utilizados	70
5	Resultados y Discusión	75
5.1	Los cúmulos	76
5.1.1	Condiciones para el cálculo de energía y la optimización de geometría	77
5.2	Cálculos realizados	78
5.2.1	Cálculos para los cúmulos con impureza central	79
5.2.2	Cálculos para los cúmulos con impureza en el sitio de un primer vecino	85
5.2.3	Análisis de resultados	87
5.3	Densidad de Estados	91
6	Conclusiones	99
	Bibliografía	101

Introducción

Con el comienzo del estudio de las propiedades físicas del estado sólido, se da especial importancia al estudio de los cristales y al de los electrones presentes en los mismos. En años recientes, uno de los campos más activos en la investigación de materiales ha sido el estudio de sólidos que no son cristales, sólidos en los que el arreglo de los átomos carece de orden de largo alcance. Se ha logrado un gran avance en la física y la química de estos materiales que son conocidos como sólidos amorfos. En realidad estamos rodeados de materiales amorfos, que tienen imperfecciones y que son impuros.

El estudio de los sistemas amorfos se ha vuelto de mucho interés debido a las diversas aplicaciones tecnológicas que estos poseen; sin embargo, al perderse la simetría no pueden usarse para su análisis y descripción los métodos físicos convencionales utilizados en el estudio de los cristales, pues estos están basados en la periodicidad de la red. Por ello se ha estimulado el uso y desarrollo de programas computacionales que utilizan la teoría cuántica y diversas aproximaciones teóricas para hacer cálculos numéricos de simulación de sistemas no cristalinos. En los materiales amorfos aún cuando no hay orden de largo alcance, sigue habiendo un orden: el de corto alcance, que para ciertas propiedades es el más importante; esta característica valida el uso de cúmulos para la modelación computacional de sólidos macroscópicos.

Las formas amorfas del carbono han despertado gran interés científico gracias a las diferentes propiedades físicas y químicas de sus diversas fases: grafito, carbono amorfo, vidrios de carbono y carbono amorfo tetraedral. De acuerdo con sus características estructurales, algunas películas de carbono pueden poseer propiedades semiconductoras. Los experimentos indican que más del 80% de los átomos en las películas de carbono amorfo evaporado son híbridos sp^2 (átomos en coordinación tres, como en el grafito). En el carbono, las hibridaciones sp^2 tienen una energía de configuración más baja que las sp^3 , a temperatura y presión estandar, contrario a lo que sucede con Si y Ge.

En 1991 se presentó evidencia experimental que confirma la existencia de carbono amorfo tetraedral [1]. El carbono amorfo tetraedral es casi enteramente

de enlace sp^3 (átomos en coordinación cuatro), tiene una densidad de aproximadamente 3 g/cc, es un material duro, ópticamente transparente, químicamente inerte y es un semiconductor tipo n con diversas aplicaciones potenciales en dispositivos semiconductores [2], tiene propiedades intermedias entre el diamante (3.51 g/cc) y el grafito (2.26 g/cc).

El desorden topológico es intrínseco de los materiales amorfos. La caracterización topológica más simple que se puede hacer de una estructura después de su coordinación local está en función de sus anillos. En la estructura cristalina del carbono los anillos tienen seis átomos y todos tienen la misma configuración tipo silla, mientras que en el carbono amorfo tetraedral los anillos de seis miembros pueden tener configuración geométrica tanto de tipo bote como de tipo silla y aparecen además anillos con números impares de átomos, principalmente de cinco y siete miembros y se ha confirmado la existencia de anillos pequeños de tres y cuatro miembros [3, 4]. Sin embargo, se tiene que es difícil resolver experimentalmente la contribución específica de los diferentes anillos existentes en una muestra a las propiedades del bulto [5].

En el presente trabajo nos enfocamos al estudio de la estructura electrónica de cúmulos de carbono amorfo tetraedral hidrogenados, uno puro de 17 átomos de carbono, seis que constan de 16 átomos de carbono y un átomo central impureza del grupo V de la tabla periódica (N, P o As) y tres más que tienen al átomo impureza alojado en el sitio de un primer vecino.

Todos los cúmulos que se utilizan tienen 24 átomos de hidrógeno que saturan los enlaces exteriores y los carbonos y la impureza están dispuestos en anillos de cinco miembros. En el caso en que la impureza está alojada en el centro del cúmulo se mueven de su posición original los cuatro átomos que rodean al átomo contaminante para tratar de que los cúmulos pierdan la simetría tetraedral sin perder la topología de anillos y que representen mejor al material amorfo. Cuando la impureza está alojada en el sitio de un primer vecino no hay deformación inicial del cúmulo pues al remplazar un átomo primer vecino por el contaminante se pierde de entrada dicha simetría. Se realizan cálculos de optimización de geometría que incluyen energías totales, espectros de orbitales moleculares y densidades de estados. Se hace una comparación interna de los resultados y también se comparan con los de otras simulaciones.

En la teoría cuántica de muchos cuerpos están los llamados métodos de primeros principios (*ab initio*) que permiten hacer cálculos considerando todas las interacciones de todos los átomos presentes en el sólido. En este caso, para realizar los cálculos se usó la teoría de funcionales de la densidad, instrumentada en el programa *DMol* [6] que se encuentra incluido en *InsightII* [7] de *MSI*.

En el primer capítulo de este trabajo se hace una breve descripción de las estructuras cristalinas, lo que servirá de antecedente para el tema central ya que el entendimiento de las estructuras cristalinas ha sido de gran utilidad

para inferir resultados sobre procesos electrónicos de los materiales amorfos. Se habla de la teoría de bandas para luego introducirse en la clasificación de los cristales según su comportamiento electrónico. Se dedica una sección para tratar a los semiconductores cristalinos pues esto servirá para establecer el contexto del caso amorfo y por último se habla de la estructura cristalina del carbono.

El capítulo segundo está dedicado al desorden y las estructuras amorfas. En él se establecen los tipos de desorden que se pueden encontrar en un material y se habla de los modelos estructurales para tratar de clasificar el sistema objeto de estudio. Aquí se resaltarán las similitudes y diferencias entre materiales amorfos y cristalinos, buscando encontrar propiedades comunes a todos los sólidos no cristalinos. Se pondrá especial énfasis en el tema de los semiconductores amorfos.

En el capítulo tercero se presenta la evidencia teórica y experimental sobre el carbono amorfo, misma que servirá para establecer las características estructurales, electrónicas y topológicas de las diferentes fases del carbono amorfo.

En el capítulo cuarto se desarrolla la teoría de funcionales de la densidad, que es la base teórica del código *DMol* empleado en este trabajo. *DMol* permite hacer cálculos *ab initio* con buena precisión sobre diversos sistemas incluyendo cúmulos metálicos, compuestos orgánicos, etc.

En el capítulo quinto se describe el trabajo realizado y se muestran los resultados obtenidos con los cálculos de optimización de geometría. Se realizan comparaciones entre los resultados para los cúmulos con sustitución de impureza central y las sustituciones en primeros vecinos, así como entre los diferentes cálculos con sustituciones centrales. También se realiza una comparación con resultados previos [8] encontrados en cúmulos con anillos de seis miembros.

Por último, se presentan en el capítulo sexto las conclusiones a las que se llegó a partir de los resultados obtenidos y el análisis realizado en el capítulo quinto.

Capítulo 1

Estructuras Cristalinas

La apariencia de regularidad de la forma externa de los cristales encontrados en la naturaleza y la observación de su crecimiento en los laboratorios, llevó a la conclusión de que los cristales están formados por una repetición de bloques elementales idénticos [9]. Un cristal es un arreglo ordenado infinito tridimensional de átomos, esto significa que hay una periodicidad estricta y por lo tanto invarianza en la traslación de la red del cristal.

En los sólidos, los átomos o moléculas no existen como entidades aisladas; antes bien, sus propiedades son modificadas por los átomos vecinos. La uniformidad en los materiales cristalinos facilita la tarea de entender y calcular sus propiedades físicas pues para comprender su estructura es necesario estudiar la unidad básica o celda unitaria de la red.

Un cristal ideal queda definido por tres vectores de traslación \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} tales que la disposición atómica parece la misma cuando se contempla desde un punto \mathbf{r} como desde un punto \mathbf{r}' tal que

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c} \quad (1.1)$$

donde n_1 , n_2 y n_3 , son números enteros arbitrarios. El conjunto de puntos \mathbf{r}' dados por la ecuación 1.1 para todos los valores posibles de n_1 , n_2 y n_3 define una red. Se dice que \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} son vectores primitivos si, para cualquier pareja de puntos \mathbf{r} y \mathbf{r}' desde los cuales la disposición de los átomos aparece idéntica, se satisface 1.1 con una elección adecuada de los enteros n_1 , n_2 y n_3 . El paralelepípedo definido por \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} primitivos recibe el nombre de celda primitiva, la cual llenará todo el espacio cuando se le someta a operaciones de traslación apropiadas y es la celda unitaria de menor volumen que sirve como bloque para construir la estructura (figura 1.1, [9])¹.

¹La referencia inmediata indicará que la figura fue tomada de esa fuente.

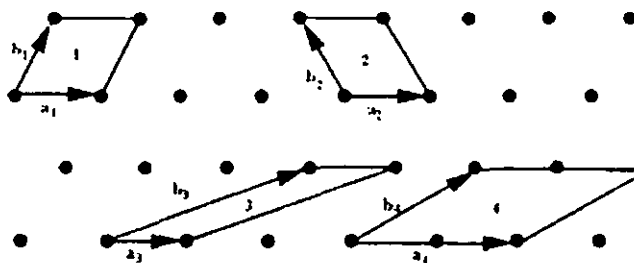


Figura 1.1 Puntos de una red espacial en dos dimensiones. Todos los pares de vectores a y b son vectores de traslación de la red, pero sólo a_4 y b_4 no son vectores primitivos porque no puede formarse la traslación de la red mediante combinaciones enteras de estos. Los paralelogramos 1, 2 y 3 tienen la misma área y cualquiera de ellos puede tomarse como celda primitiva.

1.1 Clasificación general de los cristales

Los cristales se pueden clasificar de muchas formas, según sus redes cristalinicas, sus propiedades eléctricas, sus propiedades mecánicas o sus características químicas. Los principales tipos de cristales, atendiendo al carácter de las fuerzas interatómicas que hacen que los átomos del cristal se mantengan unidos, son: iónicos, covalentes, metálicos y moleculares [10].

Los cristales iónicos son un arreglo regular de iones positivos y negativos resultantes de la transferencia de un electrón de valencia (o más) de una clase de átomo a otro. Este es el caso, por ejemplo, del NaCl. La fuente de energía cohesiva que mantiene unido al cristal es la interacción electrostática de estos iones. Casi siempre los cristales iónicos tienen energías de enlace relativamente altas, para el NaCl es de casi 8 eV por átomo, son malos conductores eléctricos debido a que carecen de electrones libres y en general son transparentes a la luz visible. Algunos cristales iónicos absorben radiación electromagnética en la región infrarroja del espectro.

Los iones tienen simetría esférica y de este modo sus enlaces no tienen direcciones preferenciales por lo que se ordenan en el cristal como si fueran esferas apiladas de forma compacta. Su estructura es de capas completas con todos los electrones apareados ².

Los cristales covalentes son aquellos en los que varios átomos comparten los

²Se entiende por electrones apareados, los que se encuentran dispuestos en los orbitales atómicos por pares con espines antiparalelos.

electrones de valencia en lugar de transferirlos de unos a otros, por lo que no se tiene una carga neta asociada con ningún átomo del cristal. Frecuentemente los elementos de las columnas III, IV y V de la tabla periódica forman combinaciones covalentes, un ejemplo típico es el diamante, en el que cada átomo de carbono comparte sus cuatro electrones de valencia con sus cuatro vecinos más cercanos formando enlaces covalentes de pares de electrones con espines antiparalelos. Los cristales covalentes son materiales duros y de energías de enlace bastante elevadas, en algunos casos mayores que para los cristales iónicos, conducen mal la electricidad porque no hay electrones disponibles para transportar la carga. En un sólido covalente los átomos están ligados entre sí por enlaces direccionales localizados y tienen una estructura electrónica muy rígida. Muchos de los sólidos covalentes son transparentes, el diamante especialmente, debido a que la diferencia entre su primer estado electrónico excitado y el fundamental es mayor que las energías fotónicas en el espectro visible (1.8-3.1 eV), es decir, no hay absorción de fotones en esa región.

Los metales son elementos que tienen energías de ionización relativamente pequeñas y cuyos átomos tienen algunos electrones débilmente ligados en sus capas incompletas más energéticas por lo que se requiere de muy poca energía para liberarlos, quedando la estructura como una red regular compuesta de iones positivos inmersos en un "gas" electrónico formado por los electrones liberados. Estos electrones se mueven más o menos libremente por la red cristalina y a ello se les atribuye su excelente conductividad térmica y eléctrica. Los metales son opacos ya que los electrones pueden absorber fotones en la región visible y ser excitados hasta uno de los muchos estados cuánticos cercanos disponibles. Las fuerzas que mantienen unida la red del metal son de simetría esférica, por lo tanto los metales se pueden ver también como apilamientos compactos de esferas rígidas, como en los cristales iónicos.

Los cristales moleculares son aquellos en los que el enlace se origina exclusivamente de fuerzas dipolares instantáneas existentes entre los átomos o moléculas del cristal. Estos sólidos están compuestos de átomos o moléculas no polarizadas. En estos sólidos todos los electrones están apareados de tal modo que no se pueden formar enlaces covalentes entre dos átomos o dos moléculas diferentes. A pesar de que en promedio estos átomos o moléculas no tienen un momento dipolar eléctrico permanente, por lo general tendrán un momento dipolar instantáneo y fluctuante que se origina en las posiciones instantáneas de los electrones dentro de sus órbitas. Este momento dipolar instantáneo es la fuente de un campo dipolar eléctrico que, a su vez, puede inducir un momento dipolar en otro átomo o molécula. La interacción entre el momento dipolar original y el inducido es de atracción y puede servir para unir un cristal en ausencia de algún otro tipo de enlace. Las fuerzas de enlace que se originan en interacciones dipolares de esta naturaleza se conocen como fuerzas de van

der Waals. Los cristales moleculares se caracterizan por energías de enlace reducidas; son conductores eléctricos deficientes.

1.2 Teoría de bandas

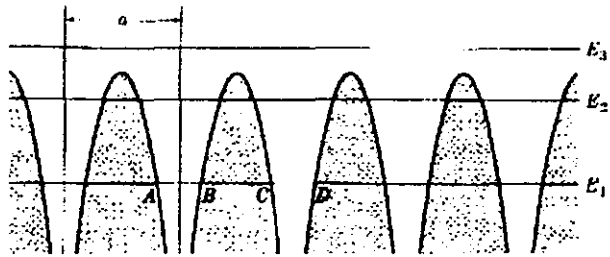
Para tratar de entender el movimiento de los electrones en un sólido se usará un modelo muy simplificado. Cuando un electrón pasa cerca de un ion, está bajo la influencia de la energía potencial coulombiana proporcional a $1/r$, donde r es la distancia del electrón al ion. Para un número muy grande de iones dispuestos regularmente en una fila, semejando una red cristalina unidimensional, la energía potencial es como se ve en la figura 1.2a, [11]. Si se desprecian los efectos de los extremos, la energía potencial presenta la misma periodicidad que la red cristalina. La energía potencial de un electrón moviéndose a través de una red cristalina presenta una periodicidad tridimensional que se repite de una celda a otra. Para determinar los posibles estados estacionarios del movimiento de los electrones en un potencial periódico debemos recurrir a la ecuación de Schrödinger, aunque la periodicidad permite extraer información útil sin necesidad de resolverla. Considérese una red cristalina lineal compuesta por N átomos separados entre sí por una distancia a (figura 1.2a). Un electrón con energía E_1 (de los más internos, que están muy ligados a su átomo) no puede moverse libremente por la red, sino que está confinado principalmente en las regiones AB , CD , etc., permitidas clásicamente. Cuánticamente el electrón podría ir de AB a CD , por efecto túnel, a través de la barrera de potencial interpuesta entre las dos regiones permitidas, pero la barrera es ancha y por lo tanto es poco probable que el electrón la traspase. Esta es la razón por la que se dice que los electrones más internos en un cristal están esencialmente *localizados*, se puede considerar que sus energías y funciones de onda son las mismas que las de los átomos aislados. Un electrón con la energía E_2 no está ligado tan fuertemente a un átomo específico por lo que *tuneleando* a través de la barrera de potencial podría moverse por la red. Finalmente un electrón con la energía E_3 no está ligado a ningún átomo en particular y tiene mayor libertad de movimiento por toda la red. Estos electrones *casi libres*³ (que están prácticamente *deslocalizados*) no solo son responsables de la mayoría de las propiedades colectivas (como la conductividad eléctrica), sino que también contribuyen a la energía de enlace por su interacción con los iones positivos de la red.

Pero, ¿cómo determinar los posibles niveles de energía?. Al considerar un átomo libre, por ejemplo, un átomo de hidrógeno, su electrón se mueve en un

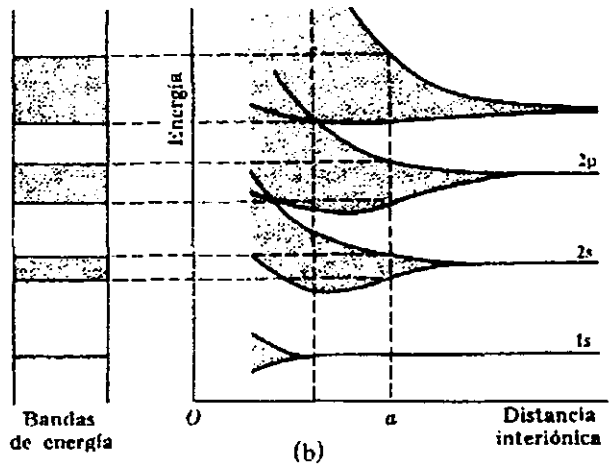
³En la subsección 1.2.2 se hace un tratamiento más profundo sobre el modelo de electrones casi libres, a partir del cual se exhibe más claramente la formación de bandas en los cristales.

pozo de potencial y al resolver la ecuación de Schrödinger se obtiene una serie de niveles de energía discretos. Si dos átomos de H se acercan para formar una molécula el potencial "visto" por cada uno de los electrones es un pozo de potencial doble y el espectro de energía es un conjunto de dobletes discretos. La razón de porque los niveles se desdoblán en dos subniveles en la molécula diatómica es la siguiente: cuando los dos átomos están alejados, la influencia de un átomo sobre el electrón del otro átomo es prácticamente nula y las funciones de onda de cada átomo por lo tanto permanecen inalteradas pero conforme los átomos se acercan e interactúan, sus funciones de onda se ven afectadas, se traslapan y se combinan linealmente para formar otra función de onda u orbital molecular. La función de onda de la molécula tiene dos posibilidades correspondiendo cada una de ellas a una energía diferente, $\psi_{\pm} = \psi_1 \pm \psi_2$; ψ_+ tiene un valor apreciable entre los protones y ψ_- es nula en esa región. Por lo tanto, a medida que los átomos se acercan, la energía de la molécula se desdobra en dos subniveles cuya separación aumenta según la distancia interiónica disminuye; si se añade un tercer átomo se forman tres diferentes subniveles de energía por cada nivel energético, mediante la combinación lineal de los orbitales atómicos de los tres átomos. Análogamente, en moléculas de más átomos cada nivel de energía atómica se desdobra en un número de niveles igual al número de átomos; así, a medida que N átomos se acercan para formar una molécula, la energía del sistema se desdobra en N subniveles. En una red N es del orden de 10^{23} (pensando en una muestra de un mol) por lo que cada nivel de energía atómico da lugar a una sucesión de niveles discretos pero tan próximos en sus valores energéticos que se puede decir que forman una banda continua de energía. Cada nivel puede aceptar, según el principio de exclusión de Pauli, dos electrones con espines opuestos, por lo que una banda de energía correspondiente a un estado atómico dado puede acomodar un máximo de $2N$ electrones [12].

En una red cristalina hay muchas bandas de energía y, si no hay traslape de bandas e hibridaciones, de lo cual se hablará más adelante, cada una corresponde a uno de los niveles de energía permitidas de los átomos que forman el cristal, de modo que un electrón en la red solo puede tener aquellas energías que caen dentro de estas bandas. Entre estas bandas existen intervalos que representan energías que no pueden poseer los electrones; estos intervalos reciben el nombre de bandas prohibidas. La figura 1.2b muestra las bandas de energía que corresponden a varios niveles de energía para una distancia interiónica a . En las curvas de energía situadas a la derecha se puede ver como a mayor nivel de energía atómica, mayor es la distancia interiónica a la cual las bandas comienzan a formarse. Además, a medida que la distancia interiónica disminuye las bandas comienzan a traslaparse pues se perturban fuertemente las funciones de onda de los electrones al aproximarse a los iones,



(a)



(b)

Figura 1.2 El esquema superior, (a), muestra niveles de energía en una red cristalina lineal. Abajo, en (b), aparecen las bandas de energía según la distancia interatómica.

lo que causa el ensanchamiento de las bandas, esto es de gran importancia para explicar diversas propiedades en los sólidos. Debe hacerse notar el hecho de que la anchura de una banda depende no solo del grado de interacción entre los orbitales atómicos de la banda sino también de la cantidad de átomos en el cristal. El incrementar el número de átomos cuando ya se tiene una cantidad muy grande ($\sim 10^{23}$) conduce a aumentar la cantidad de niveles energéticos dentro de la banda.

Las bandas asociadas con las capas completas internas de los átomos tienen, a $T = 0K$, las cuotas exactas de electrones que les permite el principio exclusión de Pauli. En estas bandas los electrones están localizados pero la banda correspondiente a la capa atómica más energética, ocupada por los electrones de valencia, es muy interesante en lo que se refiere a las propiedades de conducción. La banda más energética que está completamente llena se llama *banda de valencia* y la primera banda vacía o parcialmente ocupada que energéticamente queda justamente por encima de ésta se llama *banda de conducción*. La *banda de energía prohibida* se define entonces, más formalmente, como la región entre el punto más bajo de la banda de conducción (fondo) y el más alto (tope) de la banda de valencia.

Lo anterior describe cualitativamente el comportamiento de los electrones en el cristal, pero para obtener un entendimiento más profundo sobre el movimiento de los electrones en la banda de conducción es necesario considerar la forma precisa del potencial $U(\mathbf{r})$ en el que se mueven los electrones y para ello se debe, en principio, resolver la ecuación de Schrödinger:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + U(\mathbf{r})\psi = E\psi \quad (1.2)$$

en la que, como se sabe, E es la energía total, $U(\mathbf{r})$ es la energía potencial y el primer término representa a la energía cinética.

1.2.1 Modelo de electrones libres

La ecuación 1.2 es difícil de resolver propiamente por lo que se han desarrollado diversos métodos de aproximación. En primera aproximación se puede asumir que los electrones se mueven libremente por el material e independientemente unos de otros, en un potencial sin periodicidad que por tanto puede ser ignorado. Entonces se calculan los posibles estados ψ y energías E como en el caso de un electrón en una caja, donde la caja tiene las dimensiones del cristal. La solución a la ecuación 1.2 será de la forma

$$\psi = \psi_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.3)$$

\mathbf{k} es el vector de onda que está en dirección normal al frente de onda, como en cualquier movimiento ondulatorio [13]. Así

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} &= -k_x^2 \psi_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} &= -k_y^2 \psi_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} &= -k_z^2 \psi_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\end{aligned}\quad (1.4)$$

y, por lo tanto

$$\nabla^2 \psi = -\mathbf{k}^2 \psi_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = -\mathbf{k}^2 \psi \quad (1.5)$$

por lo que la ecuación 1.2 quedará como

$$\frac{-\hbar^2}{2m} (-\mathbf{k}^2 \psi) = E \psi. \quad (1.6)$$

La longitud de onda del electrón es $\lambda = h/p$ donde p es la magnitud del momento lineal del electrón y se define la longitud de onda reducida $\bar{\lambda} = \lambda/2\pi = \hbar/p$, de manera que $p = \hbar/\bar{\lambda}$ y como $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda = 1/\bar{\lambda}$, entonces la relación entre el vector de onda y el momento lineal del electrón será $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, así

$$E = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}, \quad (1.7)$$

esta es una ecuación para la energía en función del vector de onda en la que hay un continuo de energías permitidas. Sin embargo, los electrones están confinados a moverse dentro de una caja, por lo que las condiciones a la frontera determinarán los valores permitidos de \mathbf{k} . Suponiendo una caja cúbica de lado L y considerando que $\int |\psi(\mathbf{r})|^2 dV = 1$, la condición periódica

$$\psi(x + L, y + L, z + L) = \psi(x, y, z) \quad (1.8)$$

conduce a que $e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1$, esto implica que

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L}, \quad n_x, n_y, n_z \text{ enteros} \quad (1.9)$$

$$\Rightarrow E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (1.10)$$

Los niveles de energía quedan definidos con tres números cuánticos n_x , n_y y n_z . Cuando se agrega el número cuántico de espín m_s , se tienen los cuatro números cuánticos que corresponden a n , l , m_l y m_s para un electrón en un átomo. Por el principio de exclusión de Pauli, los números cuánticos tienen que cambiar cuando se agrega un electrón a la caja. Como $m_s = \pm 1/2$ puede haber dos electrones para cada n_x , n_y o n_z . La mayor energía que pueden tener los electrones (a temperatura cero) depende del número de electrones en la caja y del tamaño de ésta, por lo que es conveniente expresar la energía del último estado ocupado en términos del número de electrones y del tamaño de la caja, es decir, de la densidad electrónica. Para ello se construye una red en el espacio k . Una superficie esférica en este espacio centrada en el origen es una superficie a k constante y por lo tanto de energía constante.

Si se tienen N_e electrones en un volumen V , la densidad electrónica será $\eta = N_e/V$. Estos electrones pueden ocupar los estados en el espacio k hasta algún k máximo que se designa por k_F el cual determina el estado base del electrón más energético. La energía de este estado se llama *Energía de Fermi*, E_F . Todos los niveles por debajo y hasta la E_F están llenos y los siguientes están vacíos [13]. Una región del espacio k de volumen Ω puede contener $\Omega/(2\pi/L)^3 = \Omega V/8\pi^3$ valores permitidos de k de manera que por unidad de volumen se tienen $V/8\pi^3$ valores. El radio de la esfera de Fermi es k_F y su volumen es $4\pi k_F^3/3$, por lo tanto el número de valores permitidos de k dentro de la esfera es

$$\left(\frac{4\pi k_F^3}{3}\right) \left(\frac{V}{8\pi^3}\right) = \frac{k_F^3}{6\pi^2} V, \quad (1.11)$$

por lo que, considerando el espín

$$\eta = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (1.12)$$

y, en consecuencia, la energía de Fermi se puede escribir como

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \eta)^{2/3}. \quad (1.13)$$

Se define ahora una función densidad de estados $g(E)$, tal que

$$\int_0^{E_F} g(E) dE = \eta \quad (1.14)$$

de 1.13 se tiene que

$$\int g(E) dE = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{3/2} \quad (1.15)$$

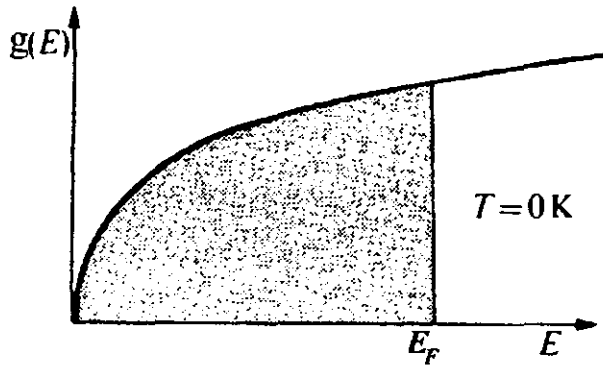


Figura 1.3 Densidad de estados $g(E)$ en el modelo de electrones libres. A 0K todos los estados están ocupados hasta E_F .

$$\Rightarrow g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}, \quad (1.16)$$

$g(E)$ representa el número de estados por unidad de volumen. La figura 1.3 muestra la densidad de estados de energía de los electrones libres de un cristal. A temperatura 0K las electrones ocupan todos los estados de energía disponibles hasta llegar a un máximo, E_F .

Con el modelo descrito se pueden explicar, al menos cualitativamente, muchas de las propiedades de los sólidos, sin embargo, no permite explicar por qué algunos materiales son conductores y otros aislantes.

1.2.2 Modelo del electrón casi libre

Para mejorar el modelo de electrones libres se considerará que los electrones se mueven en un potencial periódico, como el que se mostró en la figura 1.2a, se tendrá por lo tanto que en la ecuación 1.2, $U(\mathbf{r})$ es una función periódica que presenta la misma periodicidad que la red cristalina, es decir, $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}')$. En el modelo del electrón libre, las funciones de onda electrónicas son ondas planas (ecuación 1.3). Cuando las ondas planas interactúan con una estructura periódica, la estructura actúa como una rejilla de difracción y pueden ocurrir interferencias constructivas cuando se satisface la condición de Bragg

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (1.17)$$

donde d es la distancia entre los planos, n es un entero y θ es el ángulo que la dirección de propagación forma con los planos de la red [14]. En el espacio recíproco la ecuación 1.17 se transforma en

$$(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 = k^2; \quad (1.18)$$

\mathbf{G} es un vector en el espacio recíproco; para una red cúbica simple éste es $\mathbf{G} = (2\pi/a)(m_1\hat{i} + m_2\hat{j} + m_3\hat{k})$, con m_1 , m_2 y m_3 enteros y $\mathbf{k} = k_x\hat{i} + k_y\hat{j} + k_z\hat{k}$, al sustituir estos vectores en la ecuación 1.18 se obtiene

$$k_x = \frac{\pi}{a}m_1, \quad k_y = \frac{\pi}{a}m_2, \quad k_z = \frac{\pi}{a}m_3 \quad (1.19)$$

de manera que la primera reflexión ocurre en la región del espacio k en la que k_x , k_y y k_z están en $\pm\frac{\pi}{a}$. Esta región entre $\pm\frac{\pi}{a}$ se conoce como la primera *zona de Brillouin*, la segunda zona de Brillouin será la región en la que las k 's estén entre $\pm\frac{2\pi}{a}$ restando la región correspondiente a la primera zona de Brillouin y así sucesivamente, como se muestra en la figura 1.4 [11] para el caso de una red lineal. Las funciones de onda en la zona de Brillouin no son ondas viajeras como en los electrones libres, la reflexión de Bragg les da el carácter de ondas estacionarias porque en las fronteras de la zona de Brillouin el electrón será reflejado. Introducir la estructura periódica produce algunos vectores \mathbf{k} para los cuales el electrón no puede propagarse en el cristal.

Una onda estacionaria se puede representar como una combinación de dos ondas viajando en direcciones opuestas, esto es, como combinación de $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ y $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, con ellas se pueden construir dos diferentes ondas estacionarias:

$$\psi_A = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 2\cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$$

$$\psi_B = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 2i\sin(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}). \quad (1.20)$$

Estas ondas describen al electrón en las fronteras de las zonas de Brillouin. En la figura 1.5, [13] se pueden ver las gráficas de $\psi^*\psi = |\psi|^2$ para las dos funciones de 1.20, en un caso unidimensional en $k = \frac{\pi}{a}$. $|\psi|^2$ representa la densidad de carga, esto es, la probabilidad de encontrar al electrón en un punto. Para $\psi_A^2 = \cos^2 \frac{\pi x}{a}$ la máxima densidad de carga se encuentra justo sobre los iones, donde la energía potencial es mínima, mientras que para $\psi_B^2 = \sin^2 \frac{\pi x}{a}$ los electrones se concentran entre los iones, donde la energía potencial es máxima. La diferencia entre estos dos potenciales representa la banda de energía prohibida [13].

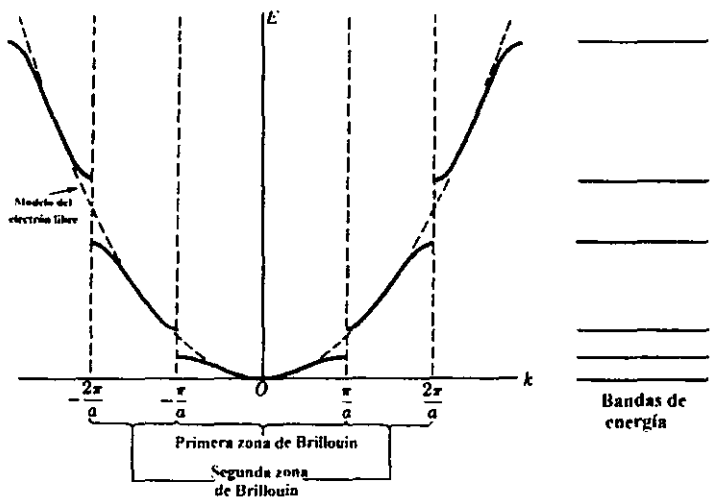


Figura 1.4 Zonas de Brillouin en una red lineal

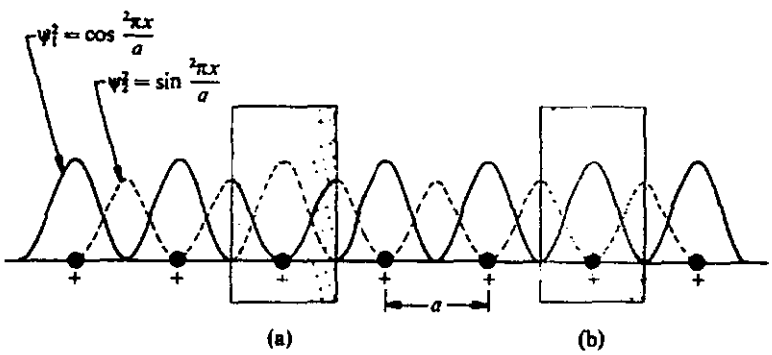


Figura 1.5 Comparación de las dos soluciones de onda estacionaria $\cos^2 k \cdot r$ y $\sin^2 k \cdot r$ para $k \rightarrow \pi/a$. $|\psi^2|$ representa la densidad de carga negativa

1.3 Clasificación de los sólidos

La teoría de bandas derivada del modelo del electrón casi libre permite dar una explicación de la marcada diferencia entre el comportamiento eléctrico de los sólidos. La conductividad eléctrica que presenta un cristal, se debe al movimiento de los electrones en las bandas de energía que están sólo parcialmente llenas. Esta observación constituye la diferencia entre los aislantes, los conductores y los semiconductores [10].

En un *aislante*, el número de electrones dentro del cristal es suficiente para llenar completamente cierto número de bandas de energía (figura 1.6b, [15]). Sobre estas bandas de energía existe una serie de bandas totalmente vacías. Entre la banda de valencia y la de conducción se encuentra una región de energía prohibida muy grande (de varios eV), de manera que es prácticamente imposible excitar térmicamente un número importante de electrones para que atraviesen esta región yendo desde la parte superior de la banda de valencia al fondo de la banda de conducción. Entonces, todas las bandas están llenas o vacías y no puede fluir una corriente de electrones pues si todos los estados en la banda de valencia están ocupados, los electrones no pueden cambiar su estado dentro de dicha banda sin violar el principio de exclusión de Pauli y la única posibilidad para transferir electrones a la banda de conducción es suministrar energía de algunos electronvolts (teóricamente, a temperaturas suficientemente altas o en un campo eléctrico muy intenso algunos electrones podrían ser excitados a la banda de conducción y generar una corriente eléctrica), consecuentemente, estos materiales son malos conductores eléctricos.

Dada la estructura de un aislante, si la región de energía prohibida entre la banda de valencia y la de conducción es pequeña (~ 1 eV), como se puede observar en la figura 1.6c, se tiene una probabilidad estadística apreciable de que los electrones puedan excitarse térmicamente y adquieran la suficiente energía para atravesar la brecha prohibida y pasar de la banda de valencia a la banda de conducción. Un material de esta naturaleza se conoce como *semiconductor*. A temperaturas cercanas a 0K, la probabilidad de que el electrón pase de la banda de valencia a la de conducción es prácticamente nula y, bajo esta condición, estos materiales se comportan como aislantes; a medida que se eleva la temperatura los electrones van incrementando su energía térmica hasta tener la suficiente para alcanzar la banda de conducción, dejando así estados electrónicos vacíos en la banda de valencia. Estos estados vacíos se conocen como *huecos* y al igual que los electrones contribuyen al mecanismo de conducción, como se verá más adelante, en la sección 1.4.

Si el número de electrones de un cristal no basta para llenar por completo la banda más energética, quedando esta parcialmente llena, como se muestra en la figura 1.6a, muchos de ellos pueden comportarse como electrones libres y es muy fácil excitarlos a niveles de energía desocupados dentro de esa misma

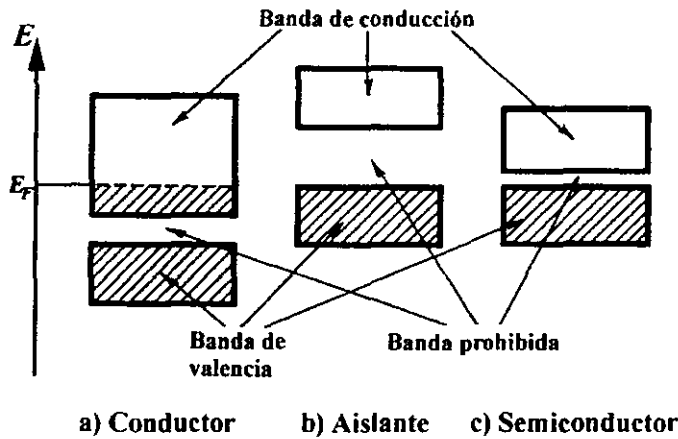


Figura 1.6 Ocupación de las bandas de energía a 0K en a) conductor, b) aislante y c) semiconductor.

banda, sirviendo así como portadores de carga. A un cristal de esta naturaleza se le llama *conductor*.

1.4 Semiconductores cristalinos en equilibrio

En los semiconductores covalentes, los electrones de la banda de valencia forman los enlaces covalentes de parejas de electrones tetraédricamente dispuestos entre los átomos. La promoción térmica de un electrón de la banda de valencia a la de conducción corresponde físicamente a la supresión de un electrón de la pareja del enlace covalente. El electrón que sube a la banda de conducción deja un hueco (figura 1.7a). Tanto el electrón promovido como el hueco son migratorios; así como el electrón que alcanzó la banda de conducción puede viajar dentro del cristal con la energía adquirida térmicamente, el hueco puede desplazarse porque un electrón de un enlace covalente adyacente puede moverse con facilidad hacia el hueco, completando la pareja de enlace pero transfiriendo la ubicación del hueco al sitio de donde provino este electrón. La conducción en una banda casi vacía se efectúa a través de los electrones, mientras que en una banda casi llena se realiza a través de los huecos.

Los electrones libres y los huecos se moverán en respuesta a un campo eléctrico y pueden dar origen a una corriente macroscópica que fluya por el

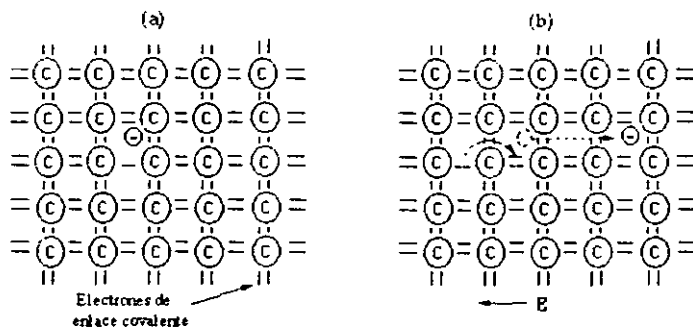


Figura 1.7 (a) Un electrón liberado y un hueco producidos por la ionización térmica de un electrón que originalmente se encontraba en un enlace covalente. (b) Movimiento del electrón liberado (a la derecha) y el hueco (a la izquierda) cuando se aplica un campo eléctrico como se indica.

cristal. En la figura 1.7b ([10]) se ilustra esta situación. En este caso todos los electrones del cristal, tanto en la banda de conducción como en la banda de valencia están sometidos a la fuerza $-eE$ (carga del electrón por intensidad de campo eléctrico). Los electrones más libres se mueven hacia la derecha produciendo un flujo de corriente hacia la izquierda, dirección convencional debido a su carga negativa. Además un electrón de un enlace covalente adyacente a un hueco se puede desplazar a la derecha hacia el sitio vacío del electrón asociado con él y el hueco se desplaza hacia la izquierda al sitio de donde provino este electrón; este proceso se repite y el resultado neto es una transferencia neta de un electrón hacia la derecha que va acompañada del movimiento del hueco hacia la izquierda, es decir, en la dirección en la que cualquier partícula de carga positiva se movería bajo la influencia del campo eléctrico aplicado.

La estructura de bandas en semiconductores covalentes como el carbono⁴, silicio y germanio es muy similar y aquí se describe para el caso del carbono: cuando N átomos aislados se unen en un cristal de carbono, los niveles atómicos $2s$ y $2p$ se amplían a bandas de energía (sección 1.2) con $2N$ y $6N$ estados respectivamente. La estructura electrónica del carbono es $1s^2 2s^2 2p^2$ y su brecha de energía prohibida, ΔE , tiene una anchura aproximada de 5.5 eV a la distancia de equilibrio a . ΔE será una función de la temperatura y también de

⁴En realidad el carbono cristalino es un aislante, aunque la diferencia entre un aislante y un semiconductor es sólo de grado pues, teóricamente, existe una temperatura para cada aislante en la que éste presenta propiedades semiconductoras. Para los fines que a este trabajo interesan se adoptará la clasificación de Mc Kelvey del diamante como un semiconductor covalente.

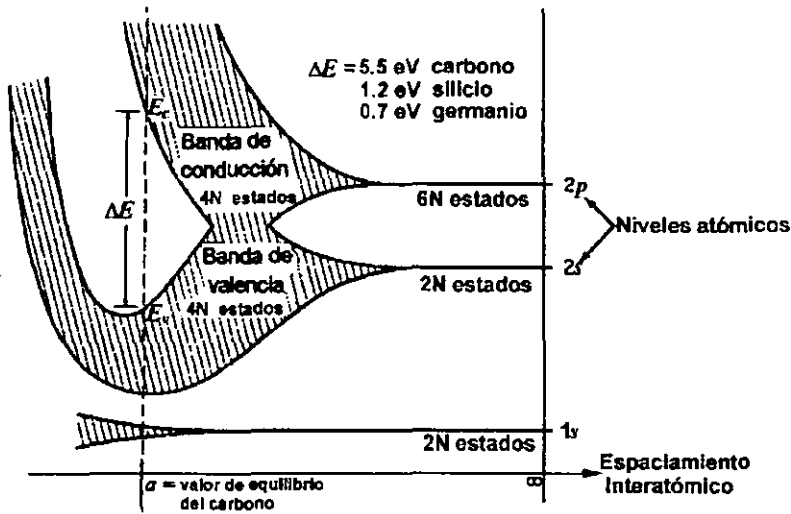


Figura 1.8 Bandas que se originan en los estados atómicos $1s$, $2s$ y $2p$ del carbono como función de la distancia interatómica.

la presión, haciéndose mayor conforme se reduce el espaciado interatómico (figura 1.8, [10]).

Al disminuir cada vez más la distancia interatómica el continuo de lo que originalmente eran los estados $2s$ y $2p$ se hace cada vez más ancho y finalmente las bandas se traslapan de forma que en las bandas de valencia del semiconductor, las funciones de onda del electrón son una mezcla de funciones de onda atómicas s y p . Al llegar a la distancia a de separación el continuo de los niveles $2s$ y $2p$ se divide nuevamente en dos bandas, cada una de las cuales contiene ahora $4N$ estados.

1.4.1 Semiconductores intrínsecos

Un semiconductor *intrínseco* será aquel en el que la conducción por huecos y electrones se deba únicamente a excitaciones térmicas. En estos semiconductores las concentraciones de electrones y huecos deben ser las mismas, ya que la promoción térmica de un electrón a la banda de conducción origina un sólo hueco, por ello se habla de la creación de pares [16].

La población de huecos y electrones en un semiconductor intrínseco se describe estadísticamente de acuerdo con la función de distribución de Fermi-Dirac y las funciones de densidad de estados para las bandas de valencia y

conducción.

La función de distribución de Fermi-Dirac, $f(\varepsilon)$, da la probabilidad de que el estado de energía ε esté ocupado por una partícula y es

$$f(\varepsilon) = \left\{ e^{[(\varepsilon - \mu)/K_B T]} + 1 \right\}^{-1} \quad (1.21)$$

donde μ es el potencial químico. Suponiendo que $\varepsilon - \mu \gg K_B T$, la función de distribución de Fermi-Dirac para electrones, denotados por n , se reduce a

$$f_n(\varepsilon) = e^{-(\varepsilon - \mu)/K_B T}; \quad (1.22)$$

esta es, en forma aproximada, la probabilidad de que un estado de energía ε esté ocupado por un electrón. La probabilidad de encontrar un hueco, p , a una energía ε en la banda de valencia bajo la misma suposición será,

$$f_p(\varepsilon) = 1 - f_n(\varepsilon) = e^{(\varepsilon - \mu)/K_B T} = e^{-(|\varepsilon| + \mu)/K_B T}; \quad (1.23)$$

se debe hacer notar que aquí se toma el cero de energía en el tope de la banda de valencia.

Ahora, los semiconductores, como su nombre lo indica, no son buenos conductores y las concentraciones de electrones y huecos es pequeña; la banda de conducción está casi vacía y la banda de valencia permanece casi llena al promover térmicamente la migración de electrones a la banda de conducción, de manera que se puede asumir una dependencia parabólica de las densidades de estados de las bandas de valencia y de conducción con la energía (como en el caso de electrones libres) [17]. La energía de un electrón en la banda de conducción estará dada por

$$\varepsilon_c = E_g + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_e} \quad (1.24)$$

donde E_g es la diferencia en energía que hay entre el tope de la banda de valencia y el fondo de la banda de conducción y m_e es la masa efectiva del electrón. Las densidades de estados por unidad de volumen de los electrones y de los huecos se pueden escribir, según la ecuación 1.16 como

$$g_n(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\varepsilon - E_g)^{1/2} \quad (1.25)$$

$$g_p(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} |\varepsilon|^{1/2} \quad (1.26)$$

m_h es la masa efectiva del hueco. La concentración electrónica en la banda de conducción será:

$$n = \int_{E_g}^{\infty} g_n(\varepsilon) f_n(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{E_g}^{\infty} (\varepsilon - E_g)^{1/2} e^{-(\varepsilon - \mu)/K_B T} d\varepsilon \quad (1.27)$$

cuya integración da

$$n = 2 \left(\frac{m_e K_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{(\mu - E_g)/K_B T} \quad (1.28)$$

similarmenete se obtiene la concentración de huecos en la banda de valencia

$$p = \int_{-\infty}^0 g_p(\varepsilon) f_p(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^0 |\varepsilon|^{1/2} e^{-(|\varepsilon| + \mu)/K_B T} d\varepsilon \quad (1.29)$$

$$p = 2 \left(\frac{m_h K_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\mu/K_B T} \quad (1.30)$$

Como la creación de electrones y huecos es por pares en los semiconductores intrínsecos, se pueden igualar las ecuaciones 1.28 y 1.30,

$$m_e^{3/2} e^{(\mu - E_g)/K_B T} = m_h^{3/2} e^{-\mu/K_B T}, \quad (1.31)$$

de donde se obtiene

$$\mu = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} K_B T \ln \frac{m_h}{m_e} \quad (1.32)$$

de aquí se observa que a $T=0$ o si $m_e \approx m_h$, $\mu \approx \frac{1}{2} E_g$.

1.4.2 Semiconductores extrínsecos

En general, para aplicaciones tecnológicas, hay profundo interés en semiconductores que no son intrínsecos, en los cuales la concentración de electrones o huecos esté controlada por la adición deliberada de impurezas.

En un semiconductor *extrínseco* la conducción se debe principalmente a la introducción de impurezas a la red. Estas impurezas ocupan sitios de la red que normalmente estarían ocupados por los átomos propios del semiconductor; el aumento en la conductividad es proporcional a la concentración de impurezas y a la temperatura.

La presencia de pequeñas cantidades cuidadosamente controladas de ciertas impurezas puede afectar significativamente las propiedades electrónicas de los semiconductores, esto ha sido crucial para el desarrollo de dispositivos semiconductores. Al introducir impurezas a un material originalmente intrínseco,

aparecen estados energéticos permitidos dentro de la brecha energética prohibida muy cercanos a la banda de conducción o de valencia, dependiendo del tipo de impurezas que sean, por ejemplo, si durante la preparación de un cristal de germanio (semiconductor tetravalente) se agregan algunos átomos de arsénico (impureza pentavalente o del grupo V), como el As tiene cinco electrones de valencia, mientras que el Ge tiene sólo cuatro, cuando un átomo de As ocupa el lugar que le correspondería a uno de Ge, queda prácticamente libre un electrón de valencia que es transferido fácilmente por excitación térmica a la banda de conducción; un efecto importante sobre la conductividad de estos materiales debido a sustituciones se logra con densidades tan bajas como una impureza por cada 10^6 a 10^8 átomos [16]. A este tipo de impurezas que contribuyen con electrones a la banda de conducción, se les llama *donantes* y se tendrá un semiconductor *tipo n* (con exceso de electrones en la banda de conducción). La cantidad de energía necesaria para liberar un electrón de un átomo donante y llevarlo a la banda de conducción se conoce como la energía de ionización donante, E_d . A temperatura ambiente E_d es de alrededor de 0.025 eV. Este tipo de proceso se puede indicar mediante la siguiente expresión:



donde D^0 es la impureza donante neutra, e es un electrón y D^+ es el donante ionizado cargado positivamente.

Pueden también introducirse impurezas que producen una deficiencia de electrones (presencia de huecos) en la banda de valencia; a estas impurezas se les llama *aceptantes* y al semiconductor resultante, de *tipo p*. Un ejemplo de esta situación se tiene cuando se agrega galio al germanio, debido a que el Ga posee sólo tres electrones de valencia (impureza trivalente o del grupo III) y crea un hueco en su ligadura con el cristal. Para este caso se puede escribir:



A^0 es el aceptante neutro, A^- es el aceptante cargado negativamente, h es un hueco y E_a es la energía de ionización aceptante [18].

Si ambos tipos de impurezas están presentes en concentraciones similares habrá tendencia a que una cancele el efecto de la otra. Esto se llama *compensación* (figura 1.9, [14]). Los niveles energéticos que están asociados con impurezas donantes o aceptantes, que para el caso de los semiconductores tetravalentes, son penta o trivalentes, se llaman estados *no profundos*.

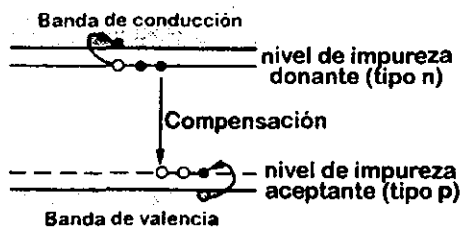


Figura 1.9 Los niveles donantes y aceptantes en un semiconductor están dentro de la banda prohibida, muy cerca de la banda de conducción y de la banda de valencia, respectivamente. Si ambos tipos de impurezas están presentes se puede reducir el número efectivo de ambos, entonces se dice que hay compensación.

1.5 Estructura del carbono

Uno de los principales esfuerzos en la investigación contemporánea de semiconductores está en la búsqueda de nuevos materiales con mejores propiedades térmicas, electrónicas, ópticas, etc. Se ha dedicado un trabajo particularmente notable al diamante porque se piensa que tiene posibilidades únicas como dispositivo electrónico (por ejemplo, la amplificación de radio frecuencia estándar es 8200 veces mayor para el diamante que para Si) y podría crear grandes avances en el área de la microelectrónica pero hay que eliminar dos obstáculos: (1) la carencia de una impureza donante no profunda para contaminarlo y (2) la dificultad que presenta para establecer buenos contactos óhmicos [19].

1.5.1 Estructura topológica

La estructura cristalina del diamante se deriva de dos estructuras f.c.c. (face-centred cubic) interpenetradas, las cuales están desplazadas una respecto a la otra, a lo largo de la diagonal del cubo por un cuarto de su longitud (figura 1.10, [14]). Aunque de esta forma se describe correctamente la posición de los átomos resulta difícil tratar de visualizar el sitio de un átomo respecto a los otros. Un modelo que se usa comúnmente es el que considera a cada átomo como el centro de un tetraedro, con sus cuatro primeros vecinos, dispuestos en las cuatro esquinas del tetraedro. De la figura 1.10a se puede ver que el átomo central del tetraedro está en la esquina de una de las estructuras f.c.c. y los otros cuatro átomos que forman las esquinas del tetraedro pertenecen a la otra estructura f.c.c. En la estructura de diamante dos átomos de carbono están

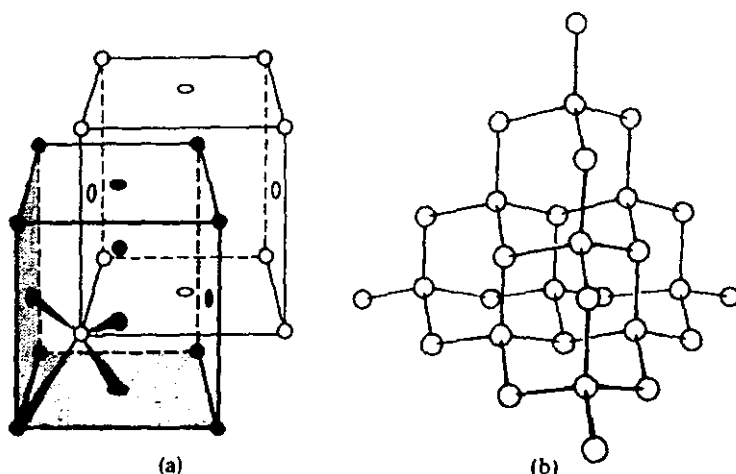


Figura 1.10 Red de diamante mostrando en (a) como se forma de dos estructuras f.c.c y en (b) el arreglo tetraédral de los átomos.

separados por una distancia de 1.54 \AA , en equilibrio. El grafito en cambio consiste en capas de átomos de carbono dispuestos en forma hexagonal. La longitud de los enlaces entre los átomos de cada capa es de 1.42 \AA y la separación entre las capas es de 3.35 \AA .

1.5.2 Estructura electrónica

El arreglo tetraédral en el cristal del diamante (figura 1.10b), en el cual cada átomo tiene cuatro vecinos igualmente espaciados, es una consecuencia del tipo de enlace electrónico direccional que se da en esta estructura. Uno de los estados excitados del carbono consiste en un electrón $2s$ y tres electrones $2p$ no apareados (figura 1.11b), con sus orbitales dispuestos como en la figura 1.12a, [11]. Los electrones $2p$ están concentrados según los ejes X, Y y Z, ocupando estados p_x , p_y y p_z , pero el electrón $2s$ (por su falta de direccionalidad) no produce una unión de la misma intensidad que los $2p$, haciendo difícil explicar moléculas como el metano en las que sus cuatro enlaces tienen la misma intensidad.

Para poder entender la forma geométrica tetraédral que presentan los enlaces de carbono en la estructura del diamante es conveniente introducir el concepto de *hibridación* de funciones de onda; un estado híbrido de s y p es un estado intermedio construido como una superposición de las dos funciones de onda. En un átomo aislado, un electrón de un orbital $2s$ tiene menos energía

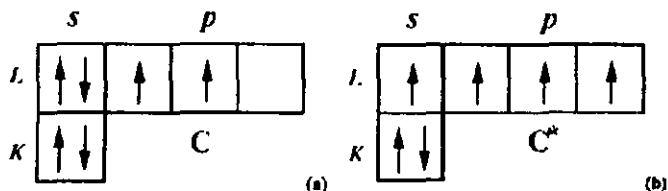


Figura 1.11 Configuración electrónica (a) fundamental y (b) excitada del carbono.

(está más fuertemente unido al núcleo) que un electrón del orbital $2p$ y no se presenta tendencia a formar orbitales atómicos híbridos. Cuando un átomo en una molécula aporta orbitales superpuestos s y p a los orbitales moleculares, los enlaces resultantes deben ser más fuertes que los que pueden producir los orbitales s y p por sí solos, aún cuando las partes p de los híbridos tengan energías más altas en el átomo aislado. Así, se producen orbitales híbridos cuando la energía de enlace que ocasionan es mayor que la que producirían los orbitales puros, lo que ocurre en la práctica cuando los niveles s y p están muy próximos. La función de onda $2s$ y las tres $2p$ del carbono no tienen exactamente la misma energía, pero la diferencia es muy pequeña; según cálculos teóricos es de alrededor de 0.2 eV [20]. Haciendo combinaciones lineales apropiadas de las cuatro funciones de onda, s , p_x , p_y y p_z , se pueden obtener nuevas funciones de onda híbridas:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) \\ \psi_2 &= \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z) \\ \psi_3 &= \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z) \\ \psi_4 &= \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z);\end{aligned}\tag{1.35}$$

estas corresponden todas a la misma energía y tienen máximos pronunciados en las direcciones que apuntan hacia los vértices de un tetraedro (figura 1.12b). Las direcciones según las cuales las nuevas funciones de onda tienen sus máximos forman ángulos de 109.27° . Este tipo de hibridación se designa sp^3 porque participa una función de onda s y tres p .

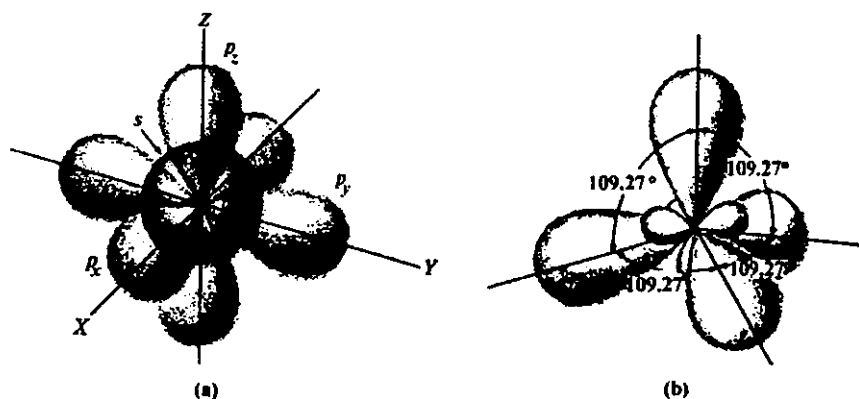


Figura 1.12 (a) Funciones de onda s , p_x , p_y y p_z . (b) Funciones de onda resultantes de la hibridación sp^3 .

Un orbital híbrido sp^3 está muy concentrado en una dirección única, lo que explica su facultad de producir un enlace fuerte, lo suficiente como para compensar la necesidad de promover un electrón $2s$ a un estado $2p$. De la orientación de los cuatro electrones ligantes de cada átomo de carbono por medio de las funciones híbridas sp^3 resulta la estructura cristalina antes mostrada.

El carbono tiene diversas formas alótropas en contraste con otros materiales del grupo IV como el Si y Ge caracterizados por sus enlaces híbridos sp^3 , pues puede adoptar tres diferentes configuraciones de enlace: sp^3 , sp^2 y sp^1 . En la configuración sp^2 , tres de los cuatro electrones están asignados a los híbridos sp^2 orientados trigonalmente y el cuarto electrón corresponde al orbital ortogonal p_z . Esta configuración corresponde al grafito.

Capítulo 2

Estructuras Amorfas

Como se dijo en el capítulo anterior, los cristales ideales están caracterizados por un arreglo periódico infinito de átomos; se dice que presentan un orden de *largo alcance*. En los sólidos amorfos la posición de los átomos no exhibe regularidad, aunque esto no significa que estén unidos de manera completamente aleatoria, existe también un cierto orden pero éste es de *corto alcance*, en una vecindad inmediata (2 ó 3 capas de átomos) de un átomo particular considerado. Las fuerzas interatómicas y los enlaces entre los átomos son similares al caso cristalino por lo que se puede esperar que, *en promedio*, las separaciones atómicas y el número y arreglo de los vecinos más próximos de un átomo sean los mismos que en cualquier otro punto particular del bulto. Sin embargo, de los cambios en la orientación de los enlaces a través del material se sigue que no pueden ser predichas las posiciones precisas y las separaciones entre los átomos a grandes distancias por lo que no es posible definir una red para describir tal estructura.

Los sólidos amorfos y los vidrios son materiales muy abundantes y en apariencia estables, sin embargo, están en un estado metaestable. La experiencia ha mostrado que para cualquier material sólido existe por lo menos una fase cristalina que es más estable que el estado amorfo. Una vez formado el amorfo hay impedimentos inherentes a cada caso que no le permiten volverse un cristal en forma espontánea. Estos impedimentos pueden ser geométricos o estar relacionados con el tamaño de las moléculas.

Como se verá, el desorden¹ ha hecho imposible, hasta ahora, el tener una teoría para describir a todos los sólidos amorfos, correspondiendo a la teoría de los sólidos cristalinos. Las características que pudieran surgir de un cierto or-

¹ Es en el sentido de que los sólidos amorfos no satisfacen el orden de largo alcance o que carecen de periodicidad que aquí se les llamará indistintamente amorfos o *desordenados*.

den residual, podrían jugar un papel decisivo para determinar las propiedades de los sólidos amorfos, a tratar en este capítulo. Aquí se resaltarán las similitudes y diferencias entre materiales amorfos y cristalinos, buscando encontrar propiedades comunes a todos los sólidos. A continuación se da una clasificación de los tipos de desorden que se pueden encontrar en un sistema y posteriormente se verá si hay resultados de la teoría presentada en el capítulo anterior que puedan ser aplicados a los sólidos amorfos. Si es posible definir estados electrónicos en sólidos desordenados, el concepto de densidad de estados será aplicable. Se pondrá especial énfasis en el tema de los semiconductores amorfos.

2.1 Tipos de desorden

Un signo de ausencia de orden se muestra en la figura 2.1b. Dos o más tipos de átomos están aleatoriamente distribuidos en los sitios de la red. Este tipo de desorden es muy frecuente y se obtiene cuando algunos átomos de un cristal son reemplazados por otros, de manera que la red permanece intacta pero se rompe la simetría traslacional por la diferente identidad química de los átomos que ocupan los sitios de la misma. El desorden sustitucional o composicional puede producir cambios electrónicos, por ejemplo, cuando se contaminan semiconductores con elementos de valencia diferente y que producen exceso o carencia de electrones (sección 1.4.2). Esto es de gran importancia en la ciencia y la tecnología de los materiales [21].

En el modelo utilizado para los materiales *ferromagnéticos* (como el hierro, cobalto, níquel, gadolinio, etc.) a cada lugar del cristal regular se le asocia un momento magnético proporcional a un valor de espín. Si este momento varía al azar se dice que se tiene un material magnéticamente desordenado. En la figura 2.1c se muestra este tipo de desorden con cuatro posibles orientaciones de espín. Un desorden magnético en el que todos los espines estén orientados completamente al azar sólo se produce a altas temperaturas, a bajas temperaturas aparece el orden magnético en el material ya sea como un ferromagneto, un antiferromagneto o un ferrimagneto.

Existe además otro tipo de desorden, llamado desorden topológico (figura 2.1d) que es de carácter posicional. En el desorden topológico se carece por completo de una red periódica de referencia, la distribución de los átomos se considera 'aleatoria' (aunque existe un cierto orden local, alrededor de cada átomo). En adición a los anillos de cuatro átomos, la figura 2.1d muestra la aparición de anillos con cinco, seis o más átomos. En los átomos que mantienen su número de coordinación es la variación en los ángulos de enlace lo que provoca que se pierda la periodicidad. Cuando la coordinación no se mantiene quedan valencias individuales no saturadas llamadas *enlaces sueltos* [22].

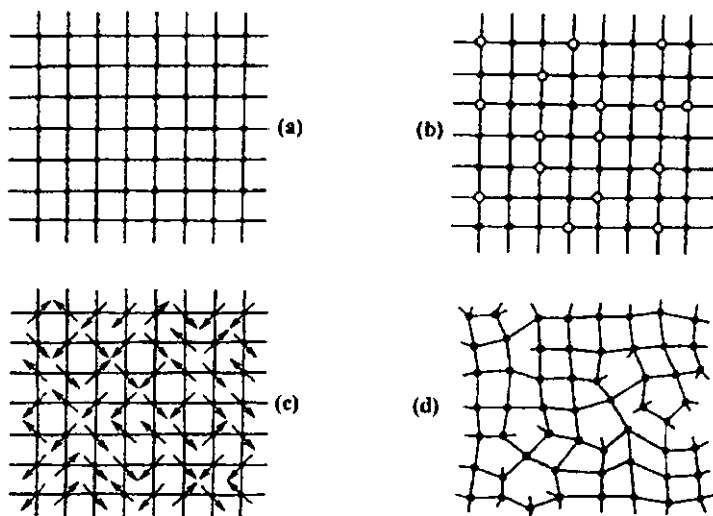


Figura 2.1 Algunos posibles tipos de desorden: (a) para comparación, red ordenada, (b) cristal mixto formado por la distribución aleatoria de dos tipos de átomos sobre los sitios de la red (c) desorden magnético o de espín y (d) desorden topológico con formación de enlaces sueltos.

2.2 Estructuras amorfas

2.2.1 Modelos estructurales

La idea de que los sólidos amorfos puedan tener un tipo definido de 'estructura' en principio parece extraña. Sin embargo, si se quieren desarrollar teorías detalladas de estos sólidos es muy útil tener modelos de los posibles arreglos atómicos, para ello se debe tomar en cuenta que el arreglo de los vecinos atómicos más próximos a un átomo puede ser similar al del material cristalino correspondiente. Se pueden dividir los modelos estructurales en dos grupos principales: (a) aquellos materiales en los cuales los enlaces entre los átomos no son direccionales, como los materiales iónicos y los metales; y (b) los materiales que tienen enlaces direccionales, como los enlaces covalentes del carbono, silicio y germanio.

Para enlaces no direccionales el modelo más simple es el empaquetamiento aleatorio compacto de esferas, DRP² (figura 2.2a, [14]). Este consiste de un ensamble de átomos considerados como esferas rígidas idénticas, construido de manera que cuando otra esfera se agrega, debe estar en contacto al menos con tres esferas vecinas para que no queden espacios vacíos suficientes para dar cabida a otra esfera. La caracterización del modelo implica cálculos de una función de correlación entre los átomos dependiente de la distancia (sección 2.2.2) y de la fracción de empaquetamiento (fracción del volumen total que está ocupado por las esferas) [22]. La fracción de empaquetamiento obtenida para los modelos físicos creados con este patrón es de 0.636 como máximo, aunque tiende a decrecer con el incremento del radio de los átomos. El modelo DRP puede describir aceptablemente la estructura de metales amorfos puros (Bi, Ga, etc.), pero presenta dificultades para reproducirla cuando estos contienen impurezas.

Para enlaces direccionales el modelo más simple es la llamada red aleatoria continua, CRN.³ Este modelo trata la estructura de materiales amorfos enlazados covalentemente como macromoléculas formadas por la agrupación de unidades poliédricas. Una unidad poliédrica está conformada por un átomo enlazado al número de átomos que satisfacen su coordinación; las orientaciones de los enlaces en la unidad se mantiene como en el caso cristalino, y las longitudes de enlace son constantes. En la CRN no hay enlaces sueltos pero se tienen pequeñas variaciones aleatorias de los ángulos de enlace entre una unidad poliédrica y su vecina y esto da lugar a la falta de orden. Como ejemplo se muestra la CRN de la figura 2.2b, compuesta de unidades tetraedrales. La CRN es una

²DRP son las siglas de Dense Random Packing.

³CRN son las siglas de Continuous Random Network.

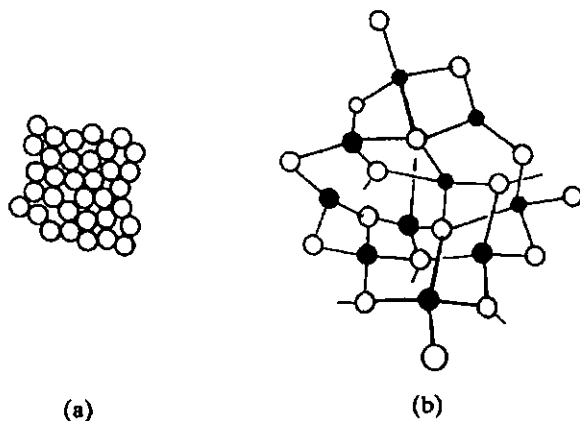


Figura 2.2 Modelos estructurales simples de materiales amorfos. (a) Empaquetamiento aleatorio compacto de esferas, para materiales que no tienen enlaces direccionales. (b) Red aleatoria continua para materiales enlazados direccionalmente.

estructura idealizada de un sólido amorfo covalente en el mismo sentido en que se habla de un cristal perfecto porque en ambos casos se excluyen los posibles defectos de enlace. Sin embargo, el término 'red aleatoria' no es totalmente cierto en el sentido estadístico pues tiene un considerable grado de orden local atribuido precisamente a la presencia de los enlaces direccionales.

El ángulo de enlace especifica la orientación relativa de enlaces adyacentes provenientes de un mismo átomo. Las orientaciones relativas de las unidades poliédricas están caracterizadas por el ángulo *diedral*. El ángulo diedral tiene que ver con la disposición relativa de un par de enlaces que no son adyacentes pero que están relacionados por medio de un enlace común a ambos. Para el caso tetraédral, sobre el plano que bisecta perpendicularmente el enlace que une un par de átomos se proyectan los otros tres enlaces que están relacionados con cada uno de los dos átomos (figura 2.3). El ángulo diedral es entonces, el ángulo que separa la proyección de un enlace correspondiente a un átomo, de la proyección del enlace más cercano correspondiente al otro átomo. Si las dos proyecciones se alinean perfectamente una con la otra, como se muestra en la figura 2.3a, se tiene una configuración eclipsada y el ángulo diedral es cero; si las proyecciones están tan desfasadas como es posible la configuración es escalonada y el ángulo diedral tiene su valor máximo de 60° (figura 2.3b) [5].

Si las unidades que componen la estructura están arregladas de manera completamente aleatoria, la distribución de los ángulos diedrales deberá ser

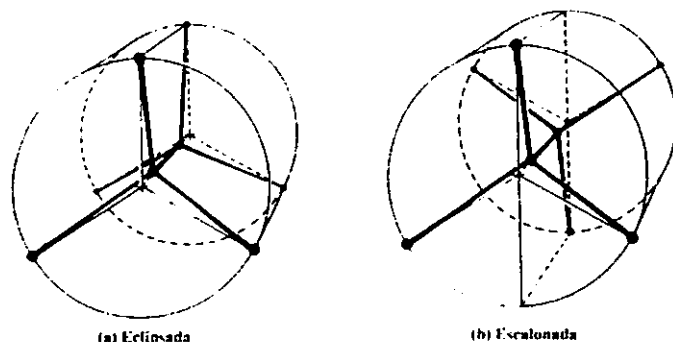


Figura 2.3 Configuraciones de enlace eclipsada y escalonada.

continua; es decir, el ángulo dihedral podrá tomar cualquier valor, a diferencia del caso cristalino en el que el espectro es discreto. De hecho, en el diamante cristalino sólo aparece la configuración escalonada correspondiendo a los seis ángulos diedrales presentes en la geometría de los anillos de seis átomos en configuración tipo silla. En la práctica se ha encontrado que en la mayoría de las CRN's existen ciertos valores más probables que otros, lo que da como resultado la formación de anillos con ciertos números específicos de miembros.

Existen algunos otros modelos estructurales que, en general, son variaciones de la CRN, como el modelo microcristalino; en este se considera que el sólido amorfo se compone de pequeños microcristales polimorfos. El problema con este modelo es que los datos que predice no concuerdan bien con el experimento pues los microcristales predicen oscilaciones muy grandes para R 's grandes en la función de distribución radial, de la que se hablará en seguida.

2.2.2 Función de distribución radial

En las estructuras desordenadas el orden de corto alcance, como ya se ha dicho, se restringe, en promedio, a 2 ó 3 capas de átomos vecinos que rodean un átomo considerado, por ello es de mucha ayuda introducir algunas funciones que se pueden usar para describir la estructura microscópica de los materiales no cristalinos, particularmente a distancias cortas [22]. La más comúnmente usada debido a que se puede obtener directamente de experimentos de difracción⁴ es

⁴Experimentos tales como difracción de rayos X, difracción de neutrones o difracción de electrones.

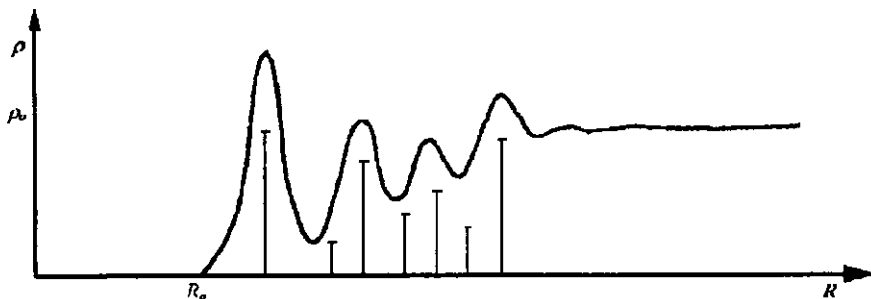


Figura 2.4 La variación de ρ en un sólido amorfo. Las líneas verticales indican la distribución atómica en un cristal.

la función de distribución radial, RDF⁵, que da la probabilidad de que, si se tiene un átomo en un cierto sitio, exista otro a una distancia entre R y $R + dR$ del anterior.

Se dibuja una cáscara esférica de radio R y grosor dR teniendo como centro al átomo considerado. Si $\rho(R)$ es la variación en la densidad de átomos en el sistema y $4\pi R^2 dR$, es el volumen de la cáscara esférica, el número de átomos en la cáscara estará dado por

$$N = \int_R^{R+dR} \rho(R) 4\pi R^2 dR = \int_R^{R+dR} J(R) dR \quad (2.1)$$

donde $J(R) = \rho(R) 4\pi R^2$ es la función de distribución radial o densidad lineal.

La función de densidad atómica $\rho(R)$ contra R en un material amorfo se muestra en la figura 2.4 [12]. La densidad nula para $R < R_0$ se pueden explicar basándose en las fuerzas interatómicas. Para valores pequeños de R , ρ tiende a cero por lo siguiente: cuando los átomos se aproximan muy cercanamente, surgen fuerzas repulsivas para que se alejen entre sí. Estas fuerzas repulsivas evitan que los átomos se junten más allá de una cierta distancia R_0 , de hecho se espera que el valor de R cuando $\rho = 0$, sea muy próximo o igual al diámetro de un átomo. Es importante observar que a mayores valores de R , ρ se aproxima a un valor constante ρ_0 , que es la densidad promedio del sistema. Este es un resultado esperado porque no existe el orden de largo alcance, de manera que conforme R crece la distribución de los átomos es aleatoria e independiente de la posición del átomo central, es decir, independiente de R . La densidad atómica para un cristal dará líneas verticales en los sitios en que se encuentren los vecinos subsecuentes del átomo elegido [22].

⁵RDF: Radial Distribution Function.

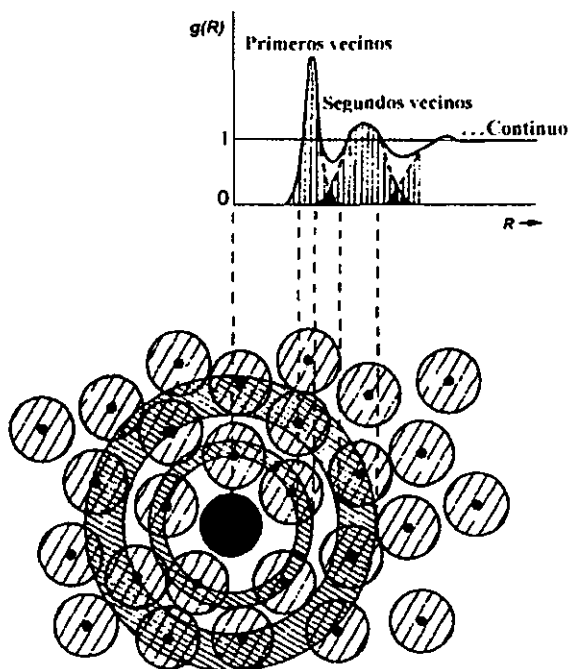


Figura 2.5 Ilustración esquemática del origen estructural de ciertas características en la función de densidad normalizada $g(R)$ para un sólido amorfo.

Si se grafica $J(R)$ en lugar de solo ρ , la curva mostrada en la figura 2.4 estará sobre la parábola de densidad promedio dada por $4\pi R^2 \rho_0$; para quitar esta dependencia parabólica muchas veces suele usarse una RDF *reducida*:

$$G(R) = \frac{J(R)}{R} - 4\pi R \rho_0 = 4\pi R [\rho(R) - \rho_0] \quad (2.2)$$

de donde se tiene que

$$\frac{G(R)}{4\pi R \rho_0} + 1 = \frac{\rho(R)}{\rho_0} = g(R) \quad (2.3)$$

Otras veces, como en la figura 2.5 [23] se grafica solo $g(R)$ que suele llamarse función de densidad normalizada, porque en el continuo, cuando R se hace muy grande, $g(R)$ tiende a uno, lo que corresponde a la ausencia de correlación entre átomos.

Como se puede ver, el primer pico se relaciona con los primeros vecinos del átomo particular considerado en el sólido amorfo, el segundo pico con los segundos vecinos y así sucesivamente. El área debajo del primer pico da el número de primeros vecinos, el área bajo el segundo pico es el número de segundos vecinos, etc. Sin embargo, conforme R crece, la respuesta a la difracción se va haciendo tan ancha que no se puede precisar el área comprendida bajo cada pico. El valor de R relacionado al máximo de cada pico es la distancia promedio a los vecinos correspondientes.

La influencia de factores tales como los ángulos de enlace, la distribución de los ángulos diedrales y la distribución del tamaño de los anillos en la forma y posición de los picos de la RDF se puede investigar con el modelo estructural CRN o bien mediante el uso de cúmulos de algunas decenas de átomos que median de forma eficaz los recursos computacionales empleados en la simulación y la precisión de los cálculos; esto es muy importante dado que los factores antes mencionados no se obtienen directamente de los datos experimentales.

2.2.3 Electrones en materiales amorfos

En el capítulo anterior se describieron ya las propiedades de los electrones en una red periódica, ahora se tratará de ver cómo se afecta el modelo de bandas de los materiales cristalinos en los materiales amorfos dado que estos presentan un potencial aleatorio.

En un potencial periódico la función de onda tiene un momento bien definido y presenta estados extendidos a través del cristal. Las bandas de energía se describen mediante relaciones de dispersión (E vs k), las cuales determinan la masa efectiva, las excitaciones electrónicas, etc. Un ligero desorden en el potencial periódico resulta en una pequeña perturbación de la función de onda. El efecto del desorden en un material amorfo es muy fuerte y causa tal dispersión en la función de onda que esta pierde coherencia de fase a distancias de uno o dos átomos vecinos, lo que eventualmente da lugar a estados *localizados* en los cuales la función de onda está confinada en un pequeño volumen del material. En la figura 2.6 se ilustra la función de onda de los estados electrónicos extendidos en materiales cristalinos y amorfos y de los estados localizados en amorfos. Se muestra el rápido cambio de fase inducido por el desorden [24].

En principio se podría pensar que lo referente al concepto de bandas de la contraparte cristalina debe descartarse por completo, pero hay dos observaciones comunes que sugieren que las principales características del modelo se pueden preservar en el caso amorfo: i) El vidrio ordinario de ventanas, el cual es un material desordenado, es transparente a la luz visible y por consiguiente debe tener una banda prohibida de varios eV, de lo contrario los fotones se absorberían y el vidrio sería opaco. ii) El mercurio líquido (y otros metales derretidos) a pesar de tener un arreglo atómico desordenado, es un buen con-

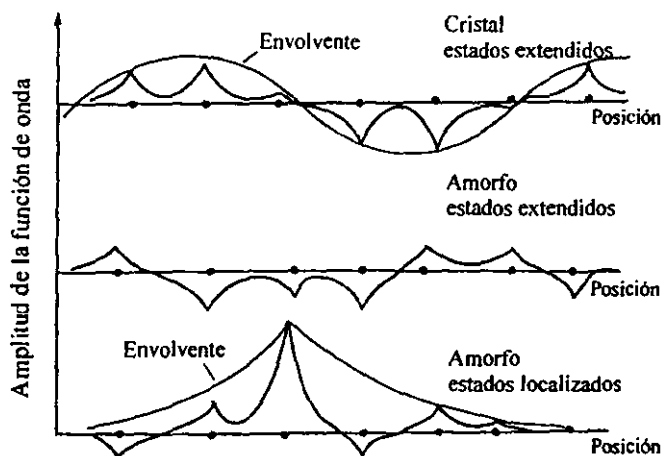


Figura 2.6 Funciones de onda de estados localizados y extendidos de un material amorfo, comparado con los estados extendidos de un cristal.

ductor eléctrico, por lo tanto la movilidad de los electrones es muy alta [14]. Ciertamente no se puede hablar del modelo de bandas con sus conceptos tal y como se vió antes; como no se preserva la invarianza traslacional, k deja de ser de ayuda para la descripción de los estados electrónicos, no se puede introducir la función de estructura de bandas $E(k)$ y, por consiguiente, ya no existen las zonas de Brillouin; no se pueden derivar conceptos tales como masa efectiva o momento del electrón en la red, etc. Sin embargo, la preservación de cierto orden local da lugar a que el concepto de bandas en la densidad de estados siga siendo válido.

La teoría de Anderson para la localización usa el modelo que se muestra en la figura 2.7 [24]. El cristal se describe por medio de un arreglo de potenciales atómicos idénticos y la banda de la densidad de estados tiene un ancho B correspondiente a la interacción entre los átomos. El estado desordenado se representa por un arreglo de sitios igualmente espaciados pero al potencial del caso cristalino se agrega un potencial aleatorio de amplitud promedio V^* . Anderson mostró que cuando V^*/B excede un valor crítico v_c , la probabilidad de que un electrón tunelee de un pozo a otro es prácticamente cero. Todos los estados electrónicos del material están localizados.

El valor crítico v_c para tener una localización completa es de alrededor de tres. Dado que los anchos B de las bandas son de alrededor de 5 eV, se necesitaría un potencial muy desordenado para localizar a todos los estados electrónicos. El desorden de los semiconductores amorfos es insuficiente para

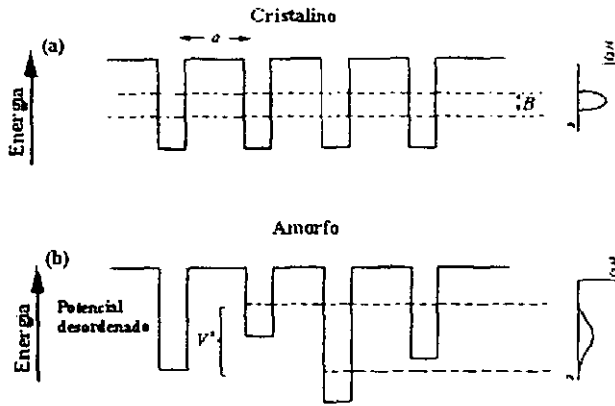


Figura 2.7 Potenciales de (a) una red cristalina y (b) una estructura amorfa. En el modelo de Anderson la aleatoriedad del potencial modifica la gráfica de densidad de estados.

usar el criterio de Anderson. Sin embargo, se encuentra que algunos de los estados sí están localizados y están en los bordes de las bandas [24].

La falta de orden produce un corrimiento en los niveles electrónicos (hacia arriba o hacia abajo) en una cantidad muy pequeña, pero este efecto se vuelve notorio en una región: cerca del borde de las bandas. El desplazamiento de los niveles provoca que algunos de estos sean 'empujados' hacia la banda prohibida creando las llamadas *colas* de las bandas. Los estados electrónicos en las colas de las bandas no son los mismos que dentro de las bandas. En las colas se encuentran los estados localizados y en el centro de la banda los estados extendidos. Las energías a las cuales ocurre el cambio de estados localizados a extendidos son E_C y E_V en las bandas de conducción y valencia respectivamente y E_A y E_B marcan los términos de las colas en cada banda. Dado que la movilidad de los electrones en los estados localizados es muy pequeña, E_C y E_V se conocen como *bordes de movilidad* (figura 2.8) [14].

En los metales amorfos la energía de Fermi E_F se encuentra en la banda de conducción, los electrones están ocupando estados extendidos y pueden tomar parte en el transporte de carga. Si el nivel de Fermi está cercano a la frontera de los estados localizados, es posible, incrementando el desorden, hacer que el borde de movilidad de los estados localizados rebase E_F . Inversamente, E_F puede moverse a la región de estados localizados de alguna manera, por ejemplo, cambiando la composición de la muestra, aplicando un campo eléctrico

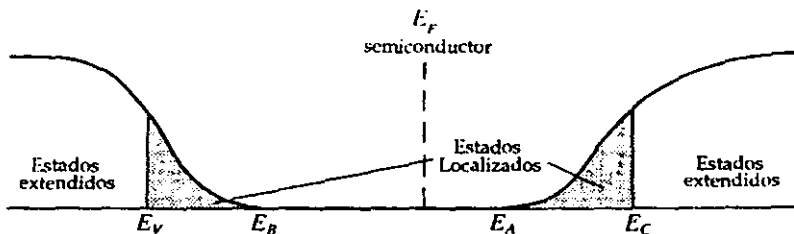


Figura 2.8 Estados electrónicos para materiales amorfos. Los bordes de las bandas se prolongan en colas, donde los estados están localizados. En un semiconductor E_F estará cerca de la mitad de la banda prohibida.

o magnético, etc. Las transiciones en las que E_F cruza la frontera entre los estados extendidos y localizados se conocen como transiciones de Anderson.

2.3 Semiconductores amorfos

Aunque los semiconductores cristalinos recibieron mucha atención en el pasado, los científicos están ahora dedicando esfuerzos para tratar de entender los semiconductores amorfos; la razón de este interés creciente reside en el hecho de que algunas de estas sustancias amorfas muestran ciertas propiedades eléctricas y magnéticas muy especiales, lo cual puede ser importante para diversas aplicaciones tecnológicas. Los semiconductores amorfos, además, son más baratos de producir que los cristalinos por lo que su uso puede representar una reducción significativa en costos.

En los semiconductores amorfos E_F se encuentra en alguna parte dentro de la brecha prohibida, la evidencia experimental sugiere que está localizado alrededor de la parte media del mismo. Se ha observado que altas densidades de niveles profundos causados por defectos o impurezas tienden a anclar el nivel de Fermi en esta región [17].

2.3.1 Densidad de Estados

Como ya se dijo, un concepto que sigue siendo válido para los sólidos amorfos es el de la densidad de estados. Tanto la teoría como las evidencias dadas por los experimentos de fotoemisión de rayos X⁶[25] muestran que en el caso no cristalino existen bandas con estados localizados y estados extendidos.

⁶Los experimentos de fotoemisión de rayos X, se conocen comúnmente como XPS (X-ray photoemission spectroscopy).

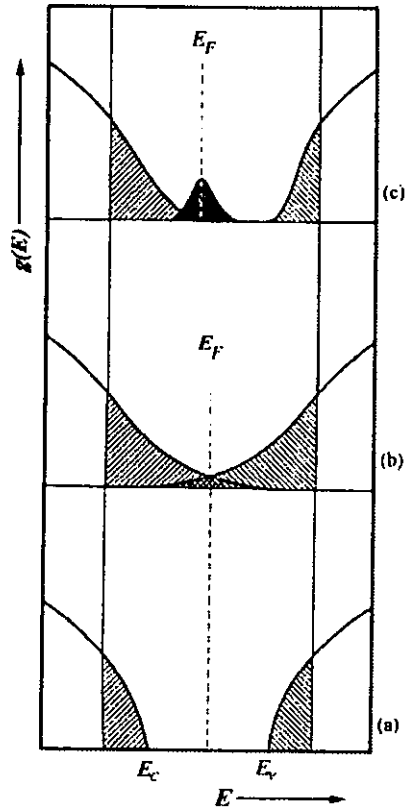


Figura 2.9 Estructura de la densidad de estados en semiconductores amorfos. Las zonas sombreadas muestran en (a) los estados localizados en los bordes de las bandas de valencia y conducción, además en (b) la región oscura indica el traslape de las colas de los estados localizados y en (c) la región oscura es la banda causada por defectos de impureza o enlaces sueltos.

Las colas de las bandas contienen estados localizados que están separados de los estados extendidos por los bordes de movilidad. Los bordes de las bandas pueden decaer abrupta (figura 2.9a) o gradualmente. Entre las colas de dos bandas adyacentes hay una región sin estados, la brecha prohibida que en adelante se designará como *gap* o, cuando las colas están traslapadas como se muestra en la figura 2.9b, *pseudogap*. Los defectos locales adicionales (enlaces sueltos, impurezas, etc.) pueden causar las llamadas bandas de impureza o niveles que aparecen en el *gap* o en el *pseudogap* como se muestra en la figura 2.9c [21].

2.3.2 Hidrogenación

Los estados electrónicos dentro de las colas de las bandas de valencia y conducción guardan cierta semejanza con el conjunto de niveles de impurezas que se producen cerca de los bordes de la banda en cristales semiconductores extrínsecos. Pero en esos cristales los átomos impurezas se pueden considerar como perturbaciones en la periodicidad de la red, dando lugar a los estados localizados. Los estados localizados que aparecen en el *gap* en el caso amorfo no son necesariamente producto de las impurezas, los enlaces sueltos también dan lugar a estados en el *gap* y con esta situación presente es difícil contaminar, en la mayoría de los casos, a los semiconductores amorfos mediante reemplazo sustitucional de otros elementos y alterar con ello su conductividad porque los enlaces sueltos pueden satisfacer los requerimientos de enlace del átomo impureza eliminando así su posible contribución a la conducción.

Un hecho fundamental que influyó de manera determinante en el desarrollo de los semiconductores amorfos fue el descubrimiento de que cuando el silicio amorfo se hidrogena, se saturan los enlaces sueltos mediante la formación de enlaces Si-H y los únicos estados que se tienen en el *gap* son los que introducen las impurezas al contaminarlo, pudiendo así fácilmente identificar la influencia de la adición de impurezas en las propiedades de conducción del material pues el número de portadores disponibles ya sólo dependerá de la concentración de impurezas [26].

Existen diversas formas de preparación de películas de materiales amorfos, las más comunes son por evaporación o por espurreo, pero las películas de Si y Ge también se pueden preparar por disociación, en la fase de vapor, de un compuesto químico. Así, por ejemplo el silano, SiH_4 , puede convertirse en silicio amorfo hidrogenado con la ayuda de una descarga eléctrica. Estas películas se pueden contaminar gracias a que el hidrógeno queda atrapado en la película de silicio.

Capítulo 3

Carbono Amorfo

Hay un interés particular en las diferentes propiedades físicas y químicas de las diversas fases del carbono, siendo uno de los elementos más simples genera una gran variedad de compuestos. Además, resulta muy especial su capacidad para formar arreglos estructurales tanto cristalinos como amorfos, bajo condiciones normales de temperatura y presión [27]. Por ello, generar modelos realistas y precisos de estructuras de carbono amorfo y entender como están relacionadas con las propiedades de los materiales amorfos es un paso muy importante hacia la promesa tecnológica de los nuevos materiales.

Se conocen diversas formas amorfas del carbono, incluyendo el carbono amorfo propiamente dicho (*a*-C), vidrios de carbono y carbono amorfo tetraédral (*ta*-C). La evidencia experimental indica que más del 80% de los átomos en las películas de *a*-C son híbridos sp^2 (átomos en coordinación tres) [27]. Esto no es particularmente sorprendente dado que el grafito es precisamente la forma alótropa del carbono que es estable. También se encontró que tanto en las películas de carbono amorfo como en los vidrios de carbono, el número de coordinación, está entre tres y cuatro y el primer pico de su RDF, no sólo está entre el grafito y el diamante, sino que además es más ancho pues surge de la combinación de dos picos correspondientes a las contribuciones de los enlaces trigonales y tetraedrales [28]. Esto está bien apoyado por un cuidadoso análisis del patrón de difracción electrónica de películas de carbono [29].

El primer modelo de *a*-C fue construido usando esferas interconectadas por enlaces rígidos, tanto con simetría tetraédral y longitudes de enlace de la red cristalina del diamante (1.54 Å) como con simetría trigonal y enlaces más cortos (1.41 Å) como los de los átomos de carbono en grafito. Con estos modelos se obtuvo un buen acuerdo entre la RDF calculada, comparada con el experimento [28].

A través de la función de distribución radial se tiene una forma de com-

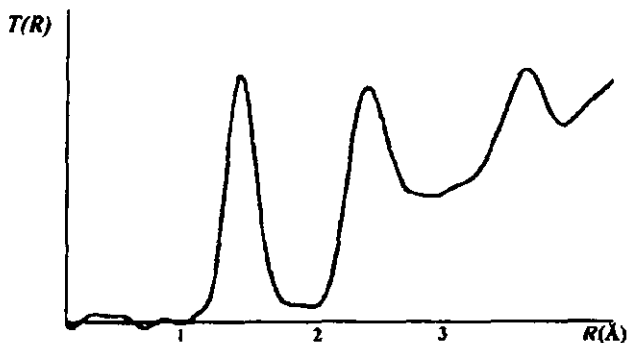


Figura 3.1 Función de distribución radial modificada para el α -C.

parar entre los datos proporcionados por una estructura simulada y los del experimento. En la RDF del α -C se observan predominantemente los enlaces en coordinación tres y no exhibe un pico distintivo asociado con estructuras de anillos de seis miembros, mismos que se han propuesto en modelos cuasibidimensionales para estructuras como la del grafito [30, 31]. También se observa que la RDF del carbono amorfo difiere de la de otros semiconductores amorfos como el α -Si y el α -Ge, exhibiendo un intervalo más amplio de variación en la longitud de los enlaces, mientras para el α -Si la variación no excede el 4% para el α -C es de alrededor del 12%.

La RDF modificada ($T(R) = J(R)/R$) que proporcionan Li y Lannin se obtuvo mediante difracción de neutrones en películas de carbono amorfo y se muestra en la figura 3.1, como se observa, da un pico a 1.46 Å, un valor 0.05 Å más grande que el grafito y 0.08 Å menor que el diamante, en ella aparecen generalmente tres picos de rápido amortiguamiento con relación a los otros semiconductores amorfos [27].

Se han llevado a cabo diversas simulaciones de α -C y α -Si y se ha encontrado [32, 33], coincidiendo con el experimento, que las estructuras de α -C favorecen una estructura subcoordinada, es decir, estructuras de coordinación menor que cuatro. Clark *et al* [34] reportan un estudio comparativo de enlaces entre el silicio y el carbono amorfos, iniciando con configuraciones aleatorias de esferas duras a diferentes densidades atómicas. Sus resultados muestran diferencias muy notables entre las RDF del α -C y el α -Si. La figura 3.2 muestra la distribución de ángulos de enlace para uno y otro material. Se encuentra que en el α -C a todas las densidades, las coordinaciones tres y cuatro se relajan para formar ángulos de enlace entre 120° y 109°, con una tendencia a incrementar el ángulo a más bajas densidades atómicas. Esta es una simulación de dinámica molecular con superceldas de 64 átomos en las que para bajar la densidad

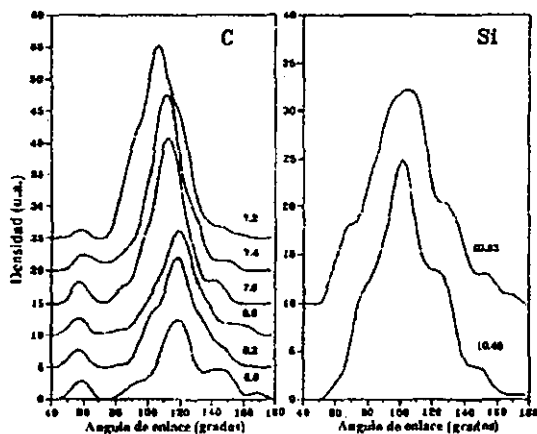


Figura 3.2 Distribución de ángulos de enlace en a -C y a -Si respectivamente. Las etiquetas indican el tamaño de la supercelda cúbica en Å.

atómica se incrementa su tamaño. Para generar la amorficidad se emplea el método de enfriamiento rápido calentando a 1500 K y enfriando rápidamente hasta 0K. La distribución en los ángulos de enlace del a -Si indica que estos enlaces se pueden distorsionar más fácilmente que en el caso de a -C; es más favorable energéticamente la modificación de los ángulos de enlace que la de longitud de enlace. La característica dominante en los enlaces del carbono es su dificultad para crear enlaces de coordinación mayor que cuatro. Es claro, sin embargo, que los diferentes procesos de manufactura del a -C pueden dar lugar a diferentes estructuras y propiedades.

3.1 Carbono amorfo tetraedral

En algunos materiales amorfos la posición de los primeros vecinos es esencialmente la misma que en el caso de los cristalinos por la preservación del orden de corto alcance, de manera que en el Si y Ge, cada átomo está rodeado por cuatro primeros vecinos formando el conocido enlace tetraedral, pero los segundos vecinos exhiben diferentes arreglos y el número de posibles posiciones crece rápidamente al alejarse del átomo original resultando en un completo desorden a largo alcance. Cuando el carbono amorfo preserva mayormente su coordinación como en el diamante se le llama carbono amorfo tetraedral. El carbono amorfo tetraedral (ta -C) tiene una densidad, transparencia

óptica, dureza y resistividad eléctrica cercana al diamante natural. Tiene una densidad de aproximadamente 3 gr/cc y es un semiconductor débil tipo *n* con un gap de aproximadamente 2 eV, con aplicaciones potenciales en dispositivos semiconductores [2]. A diferencia del *a*-C, el *ta*-C es casi enteramente de enlace sp^3 , contiene una fracción muy grande (80-90%, dependiendo del proceso de deposición) de átomos en coordinación cuatro con los átomos restantes en hibridación sp^2 . La combinación de sitios sp^2 y sp^3 muestra que el *ta*-C difiere de la red aleatoria tetraedral formada por otros materiales del grupo IV como el Si y Ge; en estos materiales todos los átomos están enlazados tetraedralmente. En este sentido la estructura del *ta*-C se puede ver como una red aleatoria tetraedral con contaminación de enlaces sp^2 .

En 1991 McKenzie *et al* [1] presentaron evidencia experimental que confirmó la existencia del *ta*-C, hasta entonces considerada como poco probable dadas las restricciones de enlace impuestas por la red del carbono, aunque tal estructura tetraedral, como ya se mencionó, se presenta frecuentemente en silicio y germanio amorfos. El *ta*-C ya no tiene las dificultades (1) y (2) mencionadas en la sección 1.5 para el diamante y ya se le ha hecho contaminación tipo *n*, con algunas impurezas del grupo V como fósforo y nitrógeno [35]. Estos donantes son poco profundos y con ellos ya se han fabricado y caracterizado dispositivos simples de este material (transistores y capas protectoras para discos magnéticos, entre otros [36]).

En el caso de los semiconductores amorfos enlazados tetraedralmente, el modelo fue construido manualmente por Polk [37], quien mostró la posibilidad de construir una CRN sin crear tensiones excesivas en los enlaces; su cúmulo constaba de 440 átomos. En la figura 3.3 se muestra un pequeño cúmulo de unidades tetraedrales sujetas entre sí, del tipo usado en el modelo original [5]. El cúmulo mostrado aquí incluye anillos de cinco miembros y de siete miembros y anillos de seis miembros tanto de los llamados tipo "silla", en los que todos los ángulos diedrales corresponden a la configuración de enlace escalonada, como los de tipo "bote", en los que se presentan ambas configuraciones, la eclipsada y la escalonada (sección 2.2.1).

La figura 3.4 muestra la función de distribución radial reducida para *ta*-C comparada con la del *a*-Ge, los ejes están reescalados para que las distancias entre los primeros vecinos coincidan. En ambos casos la región entre el segundo y tercer pico es característica de todos los semiconductores amorfos enlazados tetraedralmente. La RDF proporciona dos formas independientes de distinguir la coordinación tres y la coordinación cuatro en el carbono: la primera de ellas es que la longitud de enlace está dada por la distancia a los primeros vecinos y es de $1.53 \pm 0.01 \text{ \AA}$ para el *ta*-C. La segunda es que el ángulo de enlace se puede obtener de las distancias a los primeros y segundos vecinos pues

$$\theta = 2 \sin^{-1}(r_2/2r_1)$$

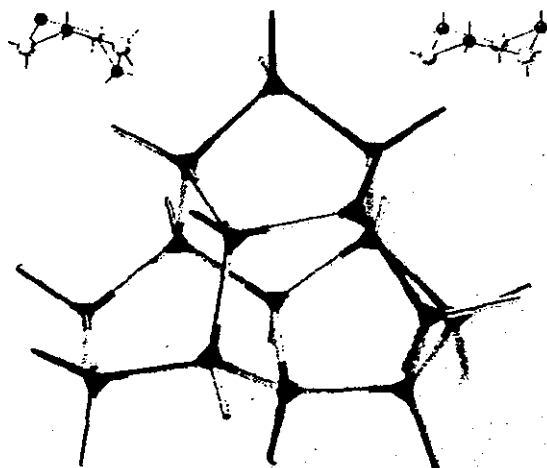


Figura 3.3 Cúmulo del tipo usado por Polk para construir su CRN de enlaces tetraedrales. Se pueden ver anillos de cinco miembros, un anillo de seis miembros en configuración tipo silla y tres tipo bote a la izquierda. En la parte superior derecha hay un anillo tipo silla y en la izquierda está el tipo bote para que se puedan apreciar más claramente.

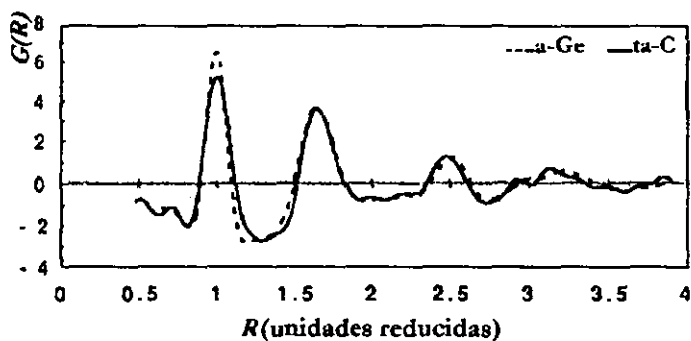


Figura 3.4 Función de distribución radial reducida para el carbono amorfo tetraedral comparada con la del germanio amorfo reescalada

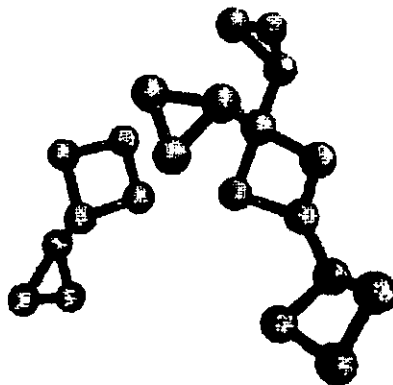


Figura 3.5 Muestra de los anillos de tres y cuatro miembros presentes en la estructura de *ta-C*.

y es de $110 \pm 0.5^\circ$. Los segundos vecinos se encuentran a una distancia de $2.5 \pm 0.01 \text{ \AA}$ y el número de coordinación es 3.7; resultados muy similares se han encontrado con experimentos de dispersión de neutrones [1].

A pesar del progreso realizado para establecer la estructura básica del *ta-C*, aún no se ha llegado a un modelo estructural satisfactorio. En las simulaciones computacionales hechas por Marks *et al* ([2, 38]) se encuentran en el *ta-C*, además de los anillos de cinco, seis y siete miembros, anillos de tres y cuatro miembros (figura 3.5, [38]) cuya existencia está apoyada por experimentos de difracción de neutrones. Sus simulaciones están hechas con dinámica molecular, en el esquema *ab initio* desarrollado por Car y Parinello y la estructura amorfa se genera por enfriamiento de carbón líquido; se usan superceldas de 64 átomos con densidades de 3 g/cc y de 2.9 g/cc.

En la figura 3.6 se presenta la distribución de los ángulos de enlace subtendidos por los vecinos próximos con enlace sp^2 y sp^3 , en la estructura simulada por Marks *et al* con una densidad de 3 g/cc [2]. Como se observa, el ángulo de enlace más común en un sitio sp^3 está muy cercano a 109.27° que indican el enlace tetraedral; los anillos de tres y cuatro miembros también hacen una clara contribución a la distribución en alrededor de 60° y 90° .

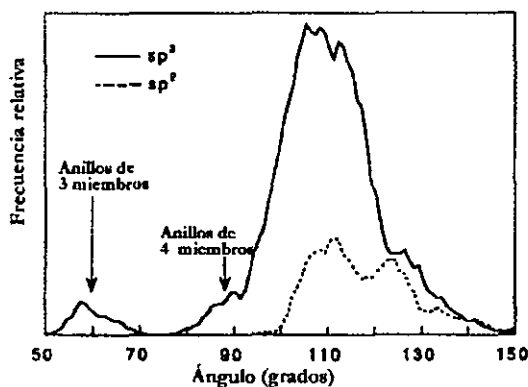


Figura 3.6 Distribución de los ángulos de enlace en la estructura simulada por Marks *et al.*

3.1.1 Contaminación del *ta*-C

Siendo un material relativamente nuevo, el *ta*-C sólo ha sido contaminado con fósforo y nitrógeno [35]. Los resultados para las muestras contaminadas con nitrógeno indican que del valor estimado de 2 eV para el material puro, el gap se incrementa a 2.2 eV para muy bajas concentraciones (10^{-3}) y permanece constante arriba del 1%. A altas concentraciones se produce una aleación C-N y el porcentaje de enlaces cuádruples disminuye. Se ha argumentado [39] que el incremento inicial en el tamaño del gap se debe a la pasivación de los enlaces sueltos por medio del nitrógeno, limpiando así esta región e incrementándola, y que la constancia del gap a concentraciones $\leq 10\%$ se debe a la incorporación sustitucional del N en la red del *ta*-C, debido a que ambos elementos tienen estructuras electrónicas similares. La posición del nivel de Fermi de las muestras varía de cerca de la orilla de la banda de valencia a la parte media del gap y hasta cerca del borde de movilidad de la banda de conducción para los altamente contaminados.

La tendencia del gap a ir en decremento conforme la cantidad de nitrógeno se aproxima al 10% se atribuye [40] a las colas de las bandas causadas por los enlaces sp^2 existentes en el *ta*-C. También se ha visto que la aparición de los estados en las colas de la banda de conducción, empuja a esta banda hacia energías más pequeñas haciendo al nitrógeno un donante no profundo, asumiendo que el nivel de impureza no cambia con respecto a la banda de conducción inalterada. Todo lo anterior es válido para el *ta*-C hidrogenado, aunque argumentos similares se han usado para entender la variación del

gap para muestras de carbono amorfo puro y con nitrógeno tetraedralmente enlazados, no hidrogenados [40, y ref. citadas].

Se sabe que el nitrógeno en el carbono cristalino es un donante profundo. La diferencia entre el comportamiento del P en Si y su correspondiente caso de N en C es que el fósforo aislado en silicio tiene coordinación cuatro, mientras que el nitrógeno en carbono se vuelve de coordinación tres [41]. Se cree que esto se debe al hecho de que la función de onda de onda del N tiene una localización mucho mayor que la del P [42].

Resultados experimentales recientes para el *ta*-C con nitrógeno indican la presencia de niveles donantes no profundos que hacen que el nitrógeno sea un contaminante en este material. Valladares *et al* [8] realizaron una simulación *ab initio* con cúmulos de carbono amorfo tetraedral contaminados con nitrógeno e hidrogenados. Los cúmulos tiene diferentes números de átomos y varias topologías de anillos. Para todos los cúmulos se encontró que el gap se incrementa al adicionar bajas concentraciones de nitrógeno. Para el cúmulo que contiene solamente anillos de seis átomos de tipo bote el gap permanece prácticamente constante conforme la concentración de nitrógeno se incrementa. Cuando el nitrógeno está en un ambiente forzado a tener coodinación cuatro éste se convierte en un donante no profundo como el P en Si y se presentan variaciones en los niveles de impureza que dependen de la topología de anillos; sin embargo, cuando adopta la coordinación tres aparecen estados en medio del gap quedando así como una impureza profunda.

Capítulo 4

Teoría de Funcionales de la Densidad

El poder resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema de muchas partículas es uno de los grandes problemas a los que se enfrenta la física de este siglo; no obstante, con el desarrollo de nuevas teorías aunado al avance en el área del supercómputo, ha sido posible sortear con excelentes resultados este problema.

La Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT¹) es actualmente una de las teorías que presentan la mejor relación costo-beneficio computacional al tratar con sistemas de muchas partículas. A través de la DFT es posible describir una gran variedad de sistemas atómicos y moleculares incluyendo sistemas altamente correlacionados. Conforme se aumenta el tamaño del sistema de estudio el esfuerzo computacional en los cálculos DFT se incrementa como N^2 y N^3 (con N el número de funciones base), mientras que métodos Hartree-Fock correlacionados dan resultados comparables escalando al menos a la quinta potencia de N [6].

En este capítulo se verá el formalismo de la DFT, así como su instrumentación computacional en el programa *DMol* dentro del entorno *InsightII* [6, 7, 43] empleado en la realización de los cálculos presentados en este trabajo, poniendo especial cuidado en el proceso de solución autoconsistente (SCF²) con que se llevan a cabo.

¹DFT: Density Functional Theory.

²SCF: Self Consistent Field.

4.1 Teoría de Funcionales de la Densidad

La idea de utilizar la densidad electrónica como variable básica en la descripción de un sistema electrónico inició con la teoría de los metales de Drude, pero con los trabajos de Thomas y Fermi empieza la formalización de ésta [44].

El modelo de Thomas-Fermi (TF) es una primera aproximación en que se calcula la energía total del sistema como una funcional³ de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, tomando la energía cinética $T[\rho] = C_F \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r}$ de la teoría de un gas de electrones uniforme no interactuante, y tomando de la energía de interacción electrón-electrón $V_{ee}[\rho]$ únicamente la parte clásica que corresponde a la energía potencial de Coulomb; $J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ (despreciando el término de energía de intercambio⁴).

La funcional de energía de TF está dada como

$$E_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (4.1)$$

donde $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ son coordenadas de electrones, el segundo término corresponde a la energía de interacción electrón-núcleo $V_{ne}[\rho]$ y $C_F = 2.8712$.

Dirac en 1930 hace una extensión al modelo de Thomas-Fermi agregando a la energía de interacción electrón-electrón el término de intercambio $K[\rho] = -C_x \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r}$ para un gas de electrones uniforme, derivado por él. La funcional de energía TFD está dada por:

$$E_{TFD}[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - C_x \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \quad (4.2)$$

donde $C_x = 0.7386$.

El poder escribir la energía total de un sistema como una funcional única de la densidad electrónica es una ventaja importante respecto a los demás métodos, pues a diferencia de la función de onda, la densidad electrónica es un

³Una funcional en el sentido matemático es una función cuyo argumento es a su vez otra función.

⁴La energía de intercambio es la que resulta de intercambiar entre sí las posiciones de dos electrones. La interacción de intercambio es una consecuencia del hecho de que la función de onda de dos electrones debe ser antisimétrica para satisfacer el principio de exclusión de Pauli.

observable. Desafortunadamente el modelo TFD no predice de manera adecuada la energía de enlace molecular, además de que la precisión en los cálculos de energía para átomos no es tan buena como la de los métodos tradicionales (*i.e.* Hartree-Fock). Estos hechos provocaron que el modelo TFD se considerara como un modelo sobresimplificado y de no mucha importancia para cálculos atómicos, moleculares o de la física del estado sólido.

En 1964 Hohenberg y Kohn [45] proponen teoremas, que muestran que el modelo TFD para el estado base del sistema puede ser considerado como una aproximación de una teoría exacta: *La Teoría de Funcionales de la Densidad* (DFT), en la que existe una funcional exacta⁵ de la energía $E[\rho]$ y un principio variacional.

4.1.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

En su artículo de 1964 Hohenberg y Kohn (HK) [45] consideran un sistema de electrones, encerrados en un volumen grande, moviéndose bajo la influencia de un potencial externo $v(\mathbf{r})$ y de la repulsión coulombiana entre los propios electrones. El Hamiltoniano en unidades atómicas⁶ que representa a este sistema tiene la forma

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ee}, \quad (4.3)$$

con \hat{T} el operador de energía cinética, \hat{V} el operador de energía potencial de los electrones en presencia de un campo externo y \hat{V}_{ee} el operador de repulsión electrón-electrón. Por simplicidad se considera un sistema de N electrones, moviéndose en un potencial externo $v(\mathbf{r})$, con estado base Ψ no degenerado.

La densidad electrónica⁷ está definida por la siguiente ecuación:

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \int \dots \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_n, \quad (4.4)$$

donde $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ es la solución para el estado base del Hamiltoniano. La energía total del sistema está dada por

$$E_0 = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_n = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (4.5)$$

⁵En la teoría existe tal funcional exacta, aunque en la práctica nadie ha podido encontrarla.

⁶En los sucesivos se seguirán utilizando unidades atómicas ($m = \hbar = 1$), hasta que se indique de manera explícita lo contrario.

⁷Las restricciones para la densidad electrónica son: $\rho(\mathbf{r}) \geq 0$; $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ y $\rho(\mathbf{r})$ continua.

Primer Teorema

El primer teorema de Hohenberg y Kohn legitima el uso de la densidad electrónica como variable básica en lugar de N y $v(\mathbf{r})$.

El potencial externo $v(\mathbf{r})$ ⁸ es una funcional única de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, salvo una constante trivial aditiva.

Puesto que $\rho(\mathbf{r})$ determina el número de electrones, se sigue que $\rho(\mathbf{r})$ también determina la función de onda Ψ para el estado base y todas las demás propiedades del sistema.

La demostración del teorema se hace por *reducción al absurdo*. Supongamos que existe otro potencial externo $v'(\mathbf{r})$ con estado base Ψ' que dan la misma densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Claramente (a menos que $v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r}) = \text{cte.}$) $\Psi' \neq \Psi$ puesto que satisfacen diferentes ecuaciones de Schrödinger. Se denotan la función de onda, el Hamiltoniano y las energías del estado base asociadas con Ψ y Ψ' por H, H' y E_0, E'_0 respectivamente. Tomando Ψ' como una función de prueba para el problema H y del principio variacional para el estado base se tiene que:

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | H - H' | \Psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

De la misma forma, tomando Ψ como una función de prueba para el problema H' y del principio variacional para el estado base

$$\begin{aligned} E'_0 < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | H' - H | \Psi \rangle \\ &= E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (4.7)$$

y sumando (4.6) y (4.7) se obtiene una contradicción

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0 \quad (4.8)$$

Así $\rho(\mathbf{r})$ determina N y $v(\mathbf{r})$ y en consecuencia todas las propiedades del estado base, por ejemplo la energía cinética $T[\rho]$, la energía potencial $V[\rho]$, y la energía total $E[\rho]$.

Segundo Teorema

Este teorema establece el principio variacional para la energía total. Puesto que Ψ es una funcional de $\rho(\mathbf{r})$, se sigue que la energía cinética y la energía de interacción de Coulomb también lo son. Se define

⁸ $v(\mathbf{r})$ no está restringido únicamente a potenciales coulombianos.

$$F[\rho] = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle, \quad (4.9)$$

donde $F[\rho]$ es una funcional universal, válida para cualquier número de partículas y cualquier potencial externo.

Considérese un sistema de N electrones que interactúan en un potencial externo $v(\mathbf{r})$ dado. Para este sistema se define la siguiente funcional de la energía:

$$E_v[\tilde{\rho}] = \int v(\mathbf{r}) \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\tilde{\rho}], \quad (4.10)$$

claramente, para la $\rho(\mathbf{r})$ correcta, $E_v[\rho(\mathbf{r})]$ es igual a la energía del estado base E .

El segundo teorema de HK establece que:

Para cualquier densidad electrónica de prueba $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, tal que $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ y $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, se tiene que

$$E_o = E_v[\rho] \leq E_v[\tilde{\rho}], \quad (4.11)$$

donde $E_v[\tilde{\rho}]$ es la funcional de energía de la forma (4.10).

Este teorema da la justificación para el principio variacional de la teoría de Thomas-Fermi en el que $E_{TF}[\rho]$ es una aproximación a $E[\rho]$. La demostración de este teorema consiste en mostrar que $E_v[\tilde{\rho}]$ toma el valor mínimo sólo para la $\rho(\mathbf{r})$ correcta no para cualquier otra densidad $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, con el mismo número de partículas N .

Es sabido que para un sistema de N partículas, la funcional de energía de Ψ'

$$\epsilon_v[\Psi'] \equiv \langle \Psi' | V | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | T + V_{ee} | \Psi' \rangle, \quad (4.12)$$

toma el valor mínimo sólo para la Ψ correcta y no para cualquier otra Ψ' con el mismo número de partículas. Sea Ψ' la función de onda del estado base asociada con un potencial externo diferente $v'(\mathbf{r})$. Entonces por (4.12) y (4.9) se tiene que:

$$\begin{aligned} \epsilon_v[\Psi'] &= \int v(\mathbf{r}) \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\tilde{\rho}], \\ &> \epsilon_v[\Psi] = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho]. \end{aligned} \quad (4.13)$$

por tanto

$$E_v[\rho] \leq E_v[\tilde{\rho}].$$

Se acostumbra separar de $F[\rho]$ la energía clásica de Coulomb y escribir

$$G[\rho] \equiv F[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (4.14)$$

de esta forma la funcional de energía se puede reescribir como:

$$E_v[\rho] = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + G[\rho], \quad (4.15)$$

donde $G[\rho]$ es una funcional universal, dada $F[\rho]$.

4.1.2 Ecuaciones de Kohn-Sham

Encontrar (4.15), está relacionado con poder construir la forma explícita para $T[\rho]$ y para $V_{ee}[\rho]$. Los modelos de Thomas-Fermi y relacionados constituyen una aproximación directa, en los cuales se construye una forma explícita aproximada para $T[\rho]$ y $V_{ee}[\rho]$. Esto da una gran simplificación, pues las ecuaciones involucran sólo densidades electrónicas. Desafortunadamente como se mencionó anteriormente los modelos Thomas Fermi y relacionados (Thomas-Fermi-Dirac, Thomas-Fermi-Weizsacker, etc.) tienen serias dificultades que repercuten fuertemente en la precisión obtenida.

En 1965 Kohn y Sham [46] inventan una ingeniosa aproximación indirecta a la funcional de energía cinética $T[\rho]$, el método Kohn-Sham (KS). De este modo ellos convierten la teoría de funcionales de la densidad en una herramienta práctica para realizar cálculos rigurosos.

Kohn y Sham proponen introducir orbitales en los problemas en que la energía cinética puede calcularse de forma sencilla con buena precisión, manteniendo una pequeña corrección residual que es tratada separadamente.

La expresión exacta para la energía cinética del estado base,

$$T = \sum_i^N n_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle, \quad (4.16)$$

donde las ψ_i y las n_i son los orbitales de espín naturales⁹ y sus números de ocupación¹⁰ respectivamente. De la teoría de Hohenberg y Kohn [45] se asegura que T es una funcional de la densidad electrónica total

⁹El nombre de orbital de espín natural se introdujo por Kohn y Sham.

¹⁰Del principio de exclusión de Pauli se requiere que $0 \leq n_i \leq 1$.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N n_i \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2. \quad (4.17)$$

Para cualquier sistema de interés, hay en (4.16) o (4.17) un número infinito de términos. Kohn y Sham mostraron que es posible construir una teoría utilizando fórmulas simplificadas,

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle \quad (4.18)$$

y

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2. \quad (4.19)$$

Las ecuaciones (4.18) y (4.19) son un caso especial de (4.16) y (4.17) con $n_i = 1$ para N orbitales y $n_i = 0$ para el resto; esta representación de la energía cinética y la densidad es válida para la función de onda determinantal que describe exactamente un sistema de N electrones no interactuantes.

En analogía con la definición de HK de la funcional universal, $F_{HK}[\rho]$, Kohn y Sham invocan un correspondiente *sistema de referencia no interactuante*, con Hamiltoniano

$$\widehat{H}_s = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N v_s(\mathbf{r}_i), \quad (4.20)$$

en el cual no hay términos de repulsión electrón-electrón y para el cual la densidad electrónica del estado base es exactamente ρ . Para este sistema habrá una función de onda determinantal exacta para el estado base

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N], \quad (4.21)$$

donde las ψ_i son los N eigenestados mas bajos de un Hamiltoniano de un sólo electrón \widehat{h}_s :

$$\widehat{h}_s \psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (4.22)$$

La energía cinética $T_s[\rho]$, está dada por (4.18),

$$\begin{aligned} T_s[\rho] &= \left\langle \Psi_s \left| \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \right| \Psi_s \right\rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle, \end{aligned} \quad (4.23)$$

y la densidad se descompone como en (4.19).

La cantidad $T_s[\rho]$, aunque está definida para cualquier densidad, aún no es la funcional de energía cinética exacta $T[\rho]$. La idea de Kohn y Sham, es elegir un problema de interés en el cual, $T_s[\rho]$ es una componente de la energía cinética, exactamente. La teoría resultante tiene la forma de partícula independiente.

Para dar la separación deseada de $T_s[\rho]$ como la componente de la energía cinética, se reescribe $F[\rho]$ como:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (4.24)$$

donde

$$E_{xc}[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]. \quad (4.25)$$

La cantidad definida $E_{xc}[\rho]$ es llamada la *energía de correlación e intercambio*, la cual contiene la diferencia entre T y T_s y la parte no clásica de $V_{ee}[\rho]$.

Entonces la energía total se puede escribir como:

$$E_v[\rho] = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + T_s[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (4.26)$$

Asumiendo que $E_v[\rho]$ es diferenciable, el principio variacional (4.11) requiere que la densidad del estado base satisfaga la condición de estado estacionario, con la restricción

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (4.27)$$

De la propiedad minimal para $E_v[\rho]$, ecuación (4.26), sujeto a la restricción (4.27), se obtienen las ecuaciones de Euler-Lagrange

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0, \quad (4.28)$$

donde μ es el multiplicador de Lagrange (que corresponde al potencial químico) asociado a la restricción. Entonces al tomar la variación se obtiene

$$\int \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0, \quad (4.29)$$

$$\int v(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \iint \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} +$$

$$+ \int \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \mu \int \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0,$$

aplicando la restricción (4.27)

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

de ahí,

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

ó bien,

$$\int \delta \rho(\mathbf{r}) \left\{ v_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right\} d\mathbf{r} = 0. \quad (4.30)$$

Sea

$$\mu = v_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (4.31)$$

donde el *potencial efectivo* de KS se define como:

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}'), \quad (4.32)$$

con el *potencial de correlación e intercambio*

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (4.33)$$

El tratamiento KS se inicia como sigue. La ecuación (4.31) con la restricción (4.27) es precisamente la ecuación que se obtiene de la teoría de funcionales de la densidad convencional cuando se aplica a un sistema de electrones no interactuantes moviéndose en el potencial externo $v_s(\mathbf{r}) = v_{eff}(\mathbf{r})$. Por lo tanto, para un $v_{eff}(\mathbf{r})$ dado, se obtiene la $\rho(\mathbf{r})$ que satisface 4.31 simplemente resolviendo las N ecuaciones de un sólo electrón

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (4.34)$$

y conjuntamente

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2.$$

Aquí v_{eff} depende de $\rho(\mathbf{r})$ a través de (4.33); por consiguiente (4.32), (4.34) y (4.19) deben resolverse de forma autoconsistente. Se inicia proponiendo una $\rho(\mathbf{r})$, se construye v_{eff} de (4.32) y entonces se encuentra una nueva $\rho(\mathbf{r})$ utilizando (4.34) y (4.19). La energía total puede calcularse directamente de (4.15). Este proceso se repite hasta obtener un valor "aceptable" ¹¹ de la energía.

Para obtener la energía total, se hace notar que

$$\begin{aligned} \sum_i \varepsilon_i &= \sum_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) | \psi_i \rangle \\ &= T_s[\rho] + \int v_{eff}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (4.35)$$

con (4.35) y (4.26) se puede reescribir la energía total como

$$E_T[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho]. \quad (4.36)$$

El conjunto de ecuaciones (4.32)-(4.34) y (4.19) son las llamadas ecuaciones de Kohn-Sham.

4.1.3 Energía de correlación e intercambio

La contribución a la energía debida al término de correlación e intercambio requiere algún tipo de aproximación para poder ser tratada computacionalmente [47]. Para sistemas en que la densidad varía suavemente, una aproximación simple y sorprendentemente buena es la "Aproximación de Densidad Local" (LDA¹²). Esta aproximación también da buenos resultados para sistemas con fuertes inhomogeneidades como son los átomos o moléculas. El siguiente paso es tomar en cuenta de forma explícita las inhomogeneidades del gas electrónico que ocurren naturalmente en un sistema molecular. Esto se

¹¹Por valor "aceptable", se entiende una precisión definida inicialmente, en estos cálculos se utilizó el valor de 10^{-6} como criterio de convergencia para la densidad.

¹²LDA: Local Density Approximation.

puede realizar por una expansión de gradiente, conocida como aproximación de gradiente corregido. Esta aproximación entra en las aproximaciones no locales, tales como la *Non-Local Spin Density Aproximation* (NLSD), *Gradient Corrected* (GC), *Generalized Gradient Aproximation* (GGA), etc. [48, 49 y ref. citadas].

En este trabajo los cálculos se realizaron con la aproximación LDA, debido a la buena relación costo-beneficio computacional para nuestros cálculos, por lo que aquí sólo se tratará dicha aproximación.

Aproximación de densidad local (LDA)

Para sistemas en que la densidad varía suavemente, se puede hacer uso de la aproximación de densidad local (LDA), donde $E_{xc}^{LDA}[\rho]$ tiene la forma siguiente

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (4.37)$$

donde $\varepsilon_{xc}[\rho]$ es la energía de correlación e intercambio por partícula de un gas de electrones uniforme de densidad $\rho(\mathbf{r})$. Entonces el correspondiente potencial de correlación e intercambio de (4.33) viene dado por

$$v_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] \equiv \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho}, \quad (4.38)$$

y las ecuaciones de KS,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (4.39)$$

La solución autoconsistente de (4.39) define la aproximación de densidad local Kohn-Sham (KS-LDA), en la literatura se conoce simplemente como el *método LDA*.

La función $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ puede dividirse en dos partes, una la energía de intercambio y la otra la energía de correlación,

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})]. \quad (4.40)$$

La parte de intercambio es conocida y está dada por la funcional de energía de intercambio deducida por Dirac,

$$\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] = -C_x \rho(\mathbf{r})^{1/3}, \quad C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (4.41)$$

Para el valor de $\epsilon_c [\rho(\mathbf{r})]$ existen varias aproximaciones, el que se empleó en la realización de nuestros cálculos es el dado por Vosko, Wilk y Nusair [50] (ver siguiente sección donde se discute su instrumentación computacional).

4.2 Instrumentación Computacional

Una vez revisados los fundamentos físicos y matemáticos de la teoría DFT, es necesario utilizar algún método práctico que permita dar solución a las ecuaciones de Kohn-Sham y así obtener la información requerida para el sistema en cuestión.

Como ya se ha mencionado en la realización de este trabajo se utilizó el programa *DMol*, basado en los resultados de B. Delley [43]. Este programa forma parte del entorno *InsightII* de Molecular Simulation Inc. (*MSI*). *DMol* es un software de química cuántica de primeros principios (*ab initio*) que permite realizar cálculos teóricos precisos para una amplia gama de compuestos, incluyendo cúmulos metálicos, compuestos biológicos, orgánicos y organometálicos, con un bajo costo computacional. *DMol* obtiene variacionalmente las soluciones autoconsistentes a las ecuaciones de la DFT, expresadas en términos de bases orbitales atómicas numéricas. La solución a estas ecuaciones proporciona la función de onda molecular y la densidad electrónica, que a su vez pueden ser utilizadas para evaluar las distintas propiedades de interés.

Como en otros métodos de orbitales moleculares (MOs), la función de onda se toma como un producto antisimétrico de funciones de onda de una partícula (determinante de Slater), es decir:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (4.42)$$

con $\psi_i(\mathbf{x}) = \phi_k(\mathbf{r})\sigma(s)$ y $\sigma(s) = \alpha(s)$ o $\beta(s)$; además,

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (4.43)$$

y la densidad electrónica (también llamada densidad de carga) está dada como en la ecuación (4.19). Donde la suma corre sobre todos los MOs ocupados. Los MOs pueden ocuparse por electrones de espín α (espín para arriba) o por electrones de espín β (espín para abajo). Cuando se utiliza el mismo orbital espacial ψ_i para ambos electrones α y β el cálculo se conoce como de *espín restringido*, mientras que si se utilizan diferentes orbitales espaciales ψ_i para los electrones α y β se dice que se está realizando un cálculo de *espín no restringido* o *espín polarizado*. En el caso de espín no restringido, es posible

formar dos diferentes densidades de carga: una para MOs α y otra para MOs β . Su suma da la densidad total de carga y su diferencia da la densidad de espín (esto es análogo a los cálculos restringido o no restringido en la teoría de Hartree-Fock). La elección del tipo de cálculo dependerá de si el sistema tratado es de capa abierta o de capa cerrada. En este trabajo todos los cálculos se hicieron utilizando *espín no restringido*.

La aproximación utilizada para la energía de correlación e intercambio es la LDA con $\epsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$ dado por Vosko, Wilk y Nusair [50] y denotado como la funcional VWN.

En la práctica para resolver las ecuaciones (4.39) es conveniente expandir los MOs en términos de orbitales atómicos (AOs):

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \chi_{\mu}. \quad (4.44)$$

Los orbitales atómicos χ_{μ} son las funciones base atómicas, y los $C_{i\mu}$ son los coeficientes de expansión de los MOs. Existen varias posibilidades para elegir el conjunto de bases atómicas a utilizar; Gaussianas, tipo Slater y orbitales atómicos numéricos; estos últimos son los que se utilizan en la instrumentación del *DMol* [43].

A diferencia de los MOs los AOs no son ortonormales. Esto conduce a una reformulación de las ecuaciones (4.34) en la siguiente forma:

$$HC = \epsilon SC; \quad (4.45)$$

es decir, se cambia el problema diferencial por un problema matricial de eigenvalores, donde los elementos de la matriz Hamiltoniana y de S son:

$$H_{\mu\nu} = \left\langle \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \left| -\frac{\nabla^2}{2} + (\varphi(\mathbf{r}_1) + \mu_{xc}[\rho(\mathbf{r}_1)]) \right| \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \right\rangle \quad (4.46)$$

y

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) | \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \rangle. \quad (4.47)$$

La forma de resolver la ecuación (4.45) es iterativamente. Esto se realiza de la siguiente manera:

- 0 Se obtienen los orbitales atómicos χ_{μ} en forma numérica.
- 1 Se elige un conjunto inicial de coeficientes $C_{i\mu}$.
- 2 Se construye un conjunto inicial de MOs ψ_i .
- 3 Se construye ρ_1 a partir de la ecuación (4.19)

- 4 Utilizando ρ_1 , se construyen φ y μ_{xc} .
- 5 Se construye $H_{\mu\nu}$.
- 6 Se resuelve la ecuación (4.45) para un nuevo conjunto de $C_{i\mu}$.
- 7 Se construye un nuevo ψ_i y un nuevo ρ_2 .
- 8 Si $\rho_2 = \rho_1$, se evalúa la energía total de (4.36) y se detiene el proceso.
- 9 Si $\rho_2 \neq \rho_1$, se regresa al paso 4.

en la práctica en el paso 8 se utiliza algún valor típico de convergencia del orden deseado. En este trabajo se utilizó el criterio de convergencia $\frac{|\rho_2 - \rho_1|}{\rho_1} \leq 10^{-6}$ para la densidad.

4.2.1 Conjunto de bases atómicas numéricas

Las funciones de base χ_μ están dadas en forma numérica como valores en una malla polar esférica centrada en el átomo, en vez de darse en forma analítica (i.e, orbitales Gaussianos). La porción angular de cada función es el armónico esférico $Y_{lm}(\theta, \phi)$ apropiado. La porción radial $F(\mathbf{r})$ se obtiene resolviendo numéricamente las ecuaciones atómicas DFT. Un nivel de precisión razonable se logra usando un valor de 300 puntos radiales a una distancia de 10 Bohrs ($\cong 5.3\text{\AA}$) desde el núcleo.

El uso de orbitales atómicos esféricos DFT exactos tiene varias ventajas. Una de ellas es que las moléculas se puede disociar exactamente en sus átomos constituyentes.

4.2.2 Integración numérica

La evaluación de las integrales en las ecuaciones (4.46) y (4.47) debe ser por un procedimiento de integración numérica 3D, debido a la naturaleza de las funciones base. Los elementos de matriz se aproximan por sumas finitas

$$H_{\mu\nu} \cong \sum_i \chi_\mu(\mathbf{r}_i) H_{eff}(\mathbf{r}_i) \chi_\nu(\mathbf{r}_i) w(\mathbf{r}_i), \quad (4.48)$$

$$S_{\mu\nu} \cong \sum_i \chi_\mu(\mathbf{r}_i) \chi_\nu(\mathbf{r}_i) w(\mathbf{r}_i). \quad (4.49)$$

Las sumas corren sobre todos los puntos de integración \mathbf{r}_i . El término $H_{eff}(\mathbf{r}_i)$ representa el valor del integrando de (4.46) en el punto \mathbf{r}_i , y $w(\mathbf{r}_i)$ representa un

peso asociado con cada punto de la malla. Incrementando el número de puntos de la malla se incrementa la precisión numérica de la integral, pero también se aumenta el costo computacional. La selección cuidadosa de un conjunto de puntos de integración es importante para la calidad del cálculo [43].

Como se mencionó anteriormente, los puntos de integración están generados en una esfera alrededor de cada centro atómico, a una distancia típica del núcleo de 10 Bohrs. El número de puntos radiales dentro de esta distancia se incrementa con el número atómico. El número típico de puntos radiales N_R para un núcleo de carga Z es:

$$N_R = 14(Z + 2)^{1/3}. \quad (4.50)$$

Este número puede ser ajustado manualmente, para obtener la precisión deseada o permitida en función del costo computacional. El espaciamiento de los puntos es logarítmico, están menos espaciados cerca del núcleo donde las oscilaciones en la función de onda son más rápidas.

Los puntos de integración angular N_θ son generados en cada uno de los puntos radiales N_R . Los puntos angulares son seleccionados por esquemas diseñados para mejorar los puntos \mathbf{r}_i y los pesos $w(\mathbf{r}_i)$ los cuales pueden mejorar la integración angular para un armónico esférico con un valor de l dado.

4.2.3 Evaluación del potencial efectivo

La energía de correlación e intercambio ϵ_{xc} y el potencial μ_{xc} requieren evaluación numérica de la densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$ en muchos puntos del espacio (i.e. ϵ_{xc} y μ_{xc} son tabuladas numéricamente). Estas restricciones se aplican en la mayoría de los métodos de funcionales de la densidad, aún si en algunos casos se usan funciones base analíticas [51, 52]. El uso de funciones bases numéricas facilita este proceso, debido a que todas las cantidades requeridas están disponibles en una red de precisión numérica apropiada.

El potencial coulombiano se evalúa resolviendo la ecuación de Poisson para la densidad de carga:

$$-\nabla^2 V_e(\mathbf{r}) = 4\pi e^2 \rho(\mathbf{r}), \quad (4.51)$$

en vez de evaluar explícitamente el término coulombiano:

$$V_e(\mathbf{r}_1) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_2. \quad (4.52)$$

En este caso la ecuación de Poisson se resuelve en una aproximación completamente numérica (sin conjuntos de base) [43]. Esto da buena precisión numérica, debido a que la evaluación de V_e es esencialmente exacta cuando se especifica la forma de $\rho(\mathbf{r})$.

4.2.4 Energía de correlación e intercambio

La instrumentación de las ecuaciones parametrizadas para la energía de correlación e intercambio del gas electrónico utilizadas en el programa *DMol* se basa en los trabajos de von Barth y Hedin [53].

Primero se define el radio de Wigner-Seitz r_s (el radio de una esfera cuyo volumen es el volumen efectivo de un electrón) como:

$$\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{\rho}, \quad (4.53)$$

entonces la energía de intercambio está dada por:

$$\epsilon_x = \frac{-C_x}{r_s}, \quad (4.54)$$

donde:

$$C_x = \frac{3}{4} \left[\frac{9}{4\pi^2} \right]^{1/3} \quad (4.55)$$

La contribución a la energía debida a la correlación depende de si el tipo de cálculo es de espín restringido o de espín no restringido. Para un cálculo de espín restringido la contribución de la correlación (en Rydbergs) está dada por:

$$\epsilon_c = -c_o F \left(\frac{r_s}{r_o} \right), \quad (4.56)$$

donde

$$c_o = 0.0225,$$

$$r_o = 21,$$

y

$$F[Z] = (1 + Z^3) \ln \left(1 + \frac{1}{Z} \right) + \frac{Z}{2} - Z^2 - \frac{1}{3}. \quad (4.57)$$

Para el caso de cálculos de espín no restringido, la expresión es:

$$\epsilon_c = -c_o F \left(\frac{r_s}{r_o} \right) + \left[(2^{1/3} - 1) \frac{C_x}{r_s} - c_1 F \left(\frac{r_s}{r_1} \right) + c_o F \left(\frac{r_s}{r_o} \right) \right] f \left(\frac{\Delta\rho}{\rho} \right), \quad (4.58)$$

donde

$$c_1 = \frac{c_0}{2},$$

$$r_1 = 2^{4/3} \cdot r_0,$$

$$\rho = \rho^\alpha + \rho^\beta,$$

$$\Delta\rho = \rho^\alpha - \rho^\beta, \quad (4.59)$$

y

$$f(z) = \left[2^{4/3} - 2\right]^{-1} \left[(1+z)^{4/3} + (1-z)^{4/3} - 2\right]. \quad (4.60)$$

4.2.5 Optimización de la geometría

El programa *DMol* incluye un poderoso algoritmo para la optimización que permite encontrar la geometría que minimiza la energía, así como los estados de transición en una superficie de energía potencial. La optimización puede realizarse en coordenadas cartesianas o en un conjunto de coordenadas internas que son generadas automáticamente a partir de las coordenadas cartesianas dadas en el archivo de entrada. Es posible incluir restricciones tales como mantener fijas las distancias, los ángulos de enlace y los ángulos diedrales que permitan simular adecuadamente el entorno del sistema estudiado.

El proceso es iterativo, con repetición de cálculos de energías y gradientes y cálculos o estimaciones del Hessiano en cada ciclo de optimización mientras no se logre la convergencia. Para llevar a cabo el proceso de optimización sólo se necesita proveer al programa de un geometría inicial en coordenadas cartesianas, indicar el tipo de punto estacionario buscado (mínimo o estados de transición) y en su caso las restricciones a las que está sujeto el sistema.

La parte central del programa de optimización es el algoritmo EF (eigenvector-following) que se basa en el trabajo de Baker [54, 55]. Las restricciones se incorporan mediante un algoritmo de multiplicadores de Lagrange.

El proceso iterativo de cálculo empleado por *DMol* para optimizar la geometría se realiza de la siguiente manera:

- 1 Se parte de una geometría inicial dada.
- 2 Se elige el mejor sistema de coordenadas para la optimización.

- 3 Se calcula la energía E .
- 4 Se calcula el vector gradiente, g (primera derivada de E con respecto al desplazamiento de coordenadas).
- 5 Se estima o calcula la matriz Hessiana, H (segunda derivada de E con respecto al desplazamiento de coordenadas).
- 6 De los valores calculados de E , g , y H , se calcula un paso, h ($x = x + h$ debería ser una mejor estimación del punto estacionario que x).
- 7 Se analiza la convergencia (las diferencias de energía, desplazamiento y gradiente), si dos de los tres valores han convergido el proceso finaliza, si no es así se realiza un nuevo ciclo a partir de 3.

4.3 Procesos utilizados

Partiendo de una geometría inicial dada (sin simetría por construcción, ver capítulo 5), se calcula una nueva geometría la cual minimiza la energía total del sistema. Los parámetros más importantes empleados en la realización de los cálculos son: bases atómicas numéricas, cálculo de espín polarizado o no restringido y la funcional de Vosko, Wilk y Nusair (VWN). El cálculo es autoconsistente con criterios de convergencia de 10^{-6} para la densidad, 10^{-3} para el gradiente y el desplazamiento y 10^{-5} para la energía total. En la optimización de la geometría se mantuvieron fijos los átomos de C segundos vecinos y todos los hidrógenos del cúmulo (ver sección 5.1.1).

A continuación se presenta el archivo de entrada para la realización de un cálculo de optimización de energía; estos parámetros son los mismos que se emplearon en los cálculos de todos los cúmulos estudiados.

```
DMol Version 960
Density Functional Theory electronic structure program.
Copyright (c) 1996 by Molecular Simulations, Inc.
```

```
-----
Basis set generated using Datom program
-----
```

```
INPUT FLAGS:
-----
```

```
Calculate optimize
```

```
Basis DNP
```

```

Geometry  car angs                Symmetry C1
Spin      unrestricted            Charge 0.000000
Occupation DEFAULT

Integration_Grid MEDIUM          Nonlocal energy
                                   Functionals vwn

Electric_Field off
Point_Charges off
Solvate   off

Electrostatic_Moments off      Mulliken_analysis 0
                                   Bond_Order off
                                   Hirshfeld_analysis 0
                                   ESP_Charges off
                                   Nuclear_EFG off

Optical_Absorption on
Lower_Energy_Limit = 9.112671e-02 Ry
Upper_Energy_Limit = 2.278168e+00 Ry

Plot off

Ndiff  1                          Vibdif  0.010000
Project on                          FrqRestart 1
Frozen inner_core                  Lmax 3 2 3
Fixoc  1000                        Print off

Smear  0.000000                    Density_Convergence 1e-06
Number_Bad_Steps 9                 SCF_Energy_Convergence Off
SCF_Iterations  25                 Direct_SCF on
Mixing_Alpha    0.250000           Partial_DOS off
DIIS 4
Mixing_Beta     0.250000           SCF_Restart off

Locate minimum
Opt_Coordinate_System auto          Opt_Print 2
Opt_Use_Symmetry off               Gradient_Convergence 0.001000
Hessian_Update BFGS                Displacement_Convergence 0.001000
GDIIS off                          Opt_Energy_Convergence 0.000010
Opt_Cycles 50                      Max_Displacement 0.300000

```

A continuación se presenta una parte del archivo de salida donde se muestra el ciclo de convergencia (cuando al menos dos de los tres parámetros han convergido), seguido de la ocupación de los distintos niveles con su respectiva energía.

Existen parejas de niveles con la misma etiqueta que corresponden al espín α y β . El HOMO (46), LUMO (48) y Nivel de Impureza (47) se obtiene promediando los últimos dos niveles (con la misma etiqueta) ocupados, los dos niveles desocupados y los dos niveles semiocupados (uno ocupado y uno desocupado).

```

-----
                Maximum  Tolerance  Cnvgd?
Gradient                0.000630  0.001000  YES
Displacement            0.002678  0.001000  YES
Energy change          -0.000002  0.000010  YES
  
```

opt (E=) -672.8035913 (G=) 0.000630 (D=) 0.000925

Molecular orbital spectrum:

energy of Highest Occupied Molecular Orbital -0.05294 -1.441
 number of eigenvalues listed: 682

state		eigenvalue (au)	(ev)	occupation
1 + 1	a	-0.923082	-25.118	1.000
2 - 1	a	-0.922308	-25.097	1.000
3 + 2	a	-0.771033	-20.981	1.000
4 + 3	a	-0.770985	-20.980	1.000
5 + 4	a	-0.770940	-20.978	1.000
6 - 2	a	-0.770305	-20.961	1.000
7 - 3	a	-0.770255	-20.960	1.000
8 - 4	a	-0.770210	-20.959	1.000
9 + 5	a	-0.720857	-19.616	1.000
10 - 5	a	-0.719828	-19.588	1.000
.
.
.
90 - 45	a	-0.281494	-7.660	1.000
91 + 46	a	-0.278447	-7.577	1.000
92 - 46	a	-0.277488	-7.551	1.000

93 + 47	a	-0.052946	-1.441	1.000
94 - 47	a	-0.045677	-1.243	0.000
95 + 48	a	-0.024209	-0.659	0.000
96 + 49	a	-0.024127	-0.657	0.000
97 + 50	a	-0.024078	-0.555	0.000
98 - 48	a	-0.018470	-0.503	0.000
99 - 49	a	-0.018352	-0.499	0.000
100 - 50	a	-0.018275	-0.497	0.000
.
.
.

Capítulo 5

Resultados y Discusión

El objetivo de este trabajo es el estudio de la estructura electrónica y la topología atómica del α -C identificando tanto la influencia de los anillos de cinco átomos, como la del contaminado sustitucional con impurezas del grupo V de la tabla periódica (N, P, As), en la estructura del carbono amorfo tetraedral. Para ello se cuenta con cúmulos formados por 17 átomos de carbono que contienen únicamente anillos planos de cinco átomos y cuyos enlaces exteriores han sido saturados con 24 átomos de hidrógeno para evitar los estados electrónicos en el gap debidos a los enlaces sueltos en la superficie del cúmulo. El contaminado se realiza de forma sustitucional, reemplazando para algunos cálculos el átomo central de carbono y para otros un átomo primer vecino por un átomo impureza. Estos cúmulos han sido construidos y estudiados por el grupo en el que me encuentro [56].

El empleo de cúmulos pequeños para el modelado de sólidos amorfos macroscópicos está validado por el hecho de que, como ya se ha expuesto, las propiedades de interés en estos materiales están determinadas básicamente por el orden de corto alcance. Además, el uso de cúmulos permite el análisis de características particulares, restricciones específicas o geometrías que pueden contribuir al entendimiento de los diferentes factores que determinan el comportamiento electrónico de estos materiales. Los datos experimentales proporcionan información acerca del ambiente promedio en que se encuentran los átomos pero no poseen la suficiente resolución para distinguir entre varias posibles conformaciones de la estructura. La elección de anillos de cinco miembros se debe al hecho de que trabajos teóricos parecen indicar que la presencia de estos anillos pentagonales afecta significativamente la banda de valencia, la densidad de estados y el gap en los materiales amorfos [57]. Sin embargo, del lado experimental las medidas conducen a que es difícil resolver la contribución específica de los anillos con número par e impar de miembros, pues, en general,

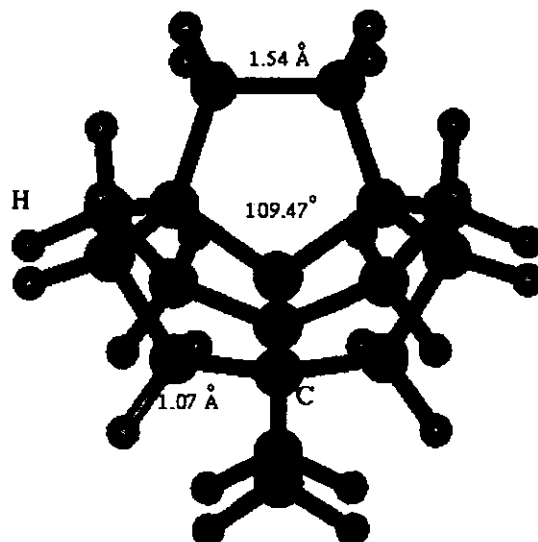


Figura 5.1 Cúmulo de carbono amorfo hidrogenado, con simetría tetraédrica. Se pueden apreciar los anillos pentagonales. Los átomos más externos y pequeños, en color gris, son los hidrógenos. Los átomos en color verde son carbonos.

se trabaja con un promedio sobre ambos.

5.1 Los cúmulos

El cúmulo mostrado en la figura 5.1, representa un sistema de carbono amorfo tetraédrico (sección 3.1) compuesto de 41 átomos. Hay un átomo central rodeado de cuatro átomos primeros vecinos, 12 átomos segundos vecinos y 24 átomos de hidrógeno que saturan los enlaces sueltos. El cúmulo está formado por seis anillos planos de cinco miembros cada uno, dispuestos en arreglo tetraédrico (grupo puntual T_d). La distancia interatómica para los enlaces carbono-carbono es de 1.54 \AA y los ángulos interiores de los anillos pentagonales son de 109.47° para los vértices unidos con el átomo central, como en el caso cristalino; 106.84° para los ángulos cuyo vértice son los segundos vecinos y 108.43° para los restantes. La distancia carbono-hidrógeno es de 1.07 \AA .

Además del cúmulo de carbono descrito, se usaron otros tres cúmulos con las mismas características que el anterior pero remplazando sustitucionalmente en

cada caso el átomo central por un átomo impureza: N, P o As. Posteriormente, para hacer un estudio más detallado de los efectos de la impureza sobre el espectro de la densidad de estados y para no considerar al centro como un sitio preferencial, además de los cálculos con los contaminantes alojados en el centro se realizaron otros cálculos en cúmulos en los que el átomo impureza se colocó en el sitio de un primer vecino. Las condiciones iniciales de estos cálculos se especifican un poco más adelante.

Todos estos cúmulos se construyeron utilizando el módulo *Builder* contenido en el ambiente *InsightII* [7] de *MSI* y los cálculos de optimización de geometría se realizaron con el módulo *DMol* [6] del mismo programa y que fue descrito en el capítulo anterior.

5.1.1 Condiciones para el cálculo de energía y la optimización de geometría

Para hacer los cálculos de optimización de geometría, en el caso de los cúmulos con impureza en el centro, el *núcleo* del cúmulo (constituido por el átomo central y sus primeros cuatro vecinos) se modifica. Se saca de su lugar de permanencia en el arreglo tetraédral a los cinco átomos para romper la simetría pero conservando la topología de anillos, esto con el fin de que los resultados no se vean influenciados previamente por tal simetría y ver si representan mejor al material amorfo. En el caso de los cúmulos con la impureza en el sitio de un primer vecino, no es necesario hacer una deformación previa pues ya la simetría tetraédral se rompe por el lugar en el que se aloja el átomo contaminante quedando entonces cúmulos con simetría inicial C_{3v} .

Es muy importante señalar que para simular la inercia del carbono amorfo en bulto y para evitar cargas espurias introducidas por el posible movimiento de los átomos de hidrógeno se mantuvieron fijas las posiciones de la segunda capa de átomos (segundos vecinos) y las de los hidrógenos.

En lo que sigue, el cúmulo de carbono amorfo hidrogenado no contaminado se denota así: $\alpha\text{-C}_{17}\text{H}_{24}$, esto significa que es un cúmulo amorfo de 17 átomos de carbono y 24 hidrógenos. Los cúmulos que tienen la impureza situada en el centro se representarán como $\alpha\text{-C}_{16}\text{IH}_{24}$, donde I puede ser N, P o As y, finalmente los cúmulos en los que la impureza está alojada en el sitio de un primer vecino serán denotados por $\alpha\text{-C}_{16}\text{IH}_{24}\text{-1v}$; I representa nuevamente al átomo impureza (N, P o As) y la etiqueta 1v indica que la impureza se encuentra en el sitio de un primer vecino.

5.2 Cálculos realizados

Cada cúmulo se somete a un cálculo computacional de optimización de geometría, con los parámetros especificados en la sección última del capítulo IV. Los resultados incluyen simetría, cálculos de energía y densidad de estados.

La densidad de estados (DOS) es muy importante pues proporciona información global sobre las propiedades electrónicas del cúmulo. Del entendimiento de las curvas de la DOS se puede determinar el ancho de la banda prohibida, los niveles introducidos por las impurezas, cual es el orbital molecular más energético ocupado u HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y cual es el primer orbital molecular desocupado o LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), etc.

Para el caso de los cúmulos puros, el gap se determina simplemente tomando la diferencia entre el HOMO y el LUMO pero en los cúmulos contaminados se deben tomar en cuenta otras consideraciones por la existencia de los niveles introducidos dentro del gap por la impurezas. En este trabajo, los cálculos realizados son del tipo espín no-restringido, por lo que en el espectro de los orbitales moleculares resultantes que aparecen en el archivo de salida de cada corrida, hay datos tanto para el electrón con espín *up* (hacia arriba), generalmente denotado por α , como para el espín *down* (hacia abajo) también llamado β . Para obtener los valores del HOMO y el LUMO, así como el nivel de impureza, se hace un promedio de los valores de energía resultantes para cada orbital, es decir, si para el último estado ocupado hay un electrón con espín α y otro con espín β , con energías x y y respectivamente, el HOMO en tal caso se toma como $(x+y)/2$, como ya se señaló en la sección 4.3. Lo mismo se hace para determinar el LUMO y los niveles de impureza o niveles semiocupados que se encuentran dentro del gap. De esta forma el gap vuelve a quedar definido como la diferencia entre la energía del HOMO y la del LUMO, igual que para un cúmulo puro y el nivel de impureza estará referido a cualquiera de estas dos energías. Este criterio es el empleado por Valladares *et al* [8].

En todos los cálculos, salvo los que se especifiquen, se consideran variaciones en las distancias interatómicas hasta de 0.005 Å para la determinación de las simetrías resultantes.

Cúmulo de carbono puro (α -C₁₇H₂₄)

Primeramente se realizó un cálculo de energía para el cúmulo de carbono puro (α -C₁₇H₂₄), sin modificar las posiciones de los átomos, esto nos servirá como referencia en las comparaciones con los resultados obtenidos para cada caso. La energía total resultante fue -17 859.49 eV. El tamaño del gap para este caso fue de 6.10 eV. Desde luego aquí se conserva la geometría del cúmulo pues no hay optimización de geometría.

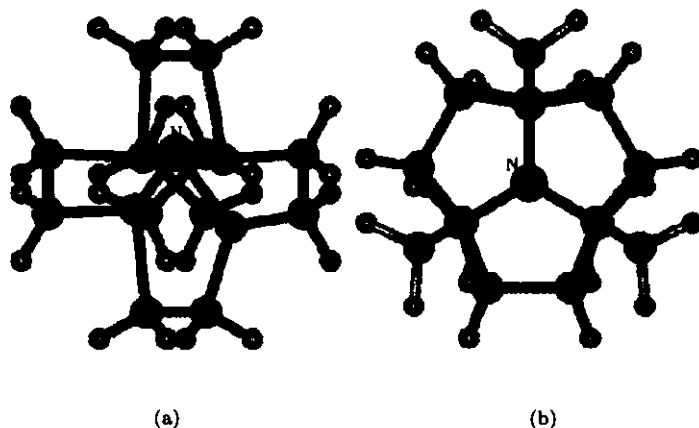


Figura 5.2 Primera corrida. En (a) se muestra el cúmulo deformado previo a la optimización de la geometría y en (b) la simetría C_{3v} del cúmulo resultante. En el centro está la impureza de N en color azul.

5.2.1 Cálculos para los cúmulos con impureza central

Contaminación con nitrógeno (α - $C_{16}NH_{24}$)

Posteriormente se trabajó con el cúmulo de carbono amorfo contaminado con nitrógeno, en el centro del cúmulo, α - $C_{16}NH_{24}^n$, el número adicional n representa el número de corrida para el cúmulo dado. En este caso, a diferencia del cúmulo puro, sí hay deformación (*aleatoria*) de las distancias y los ángulos entre los átomos del núcleo del cúmulo. Recordando que para el cúmulo puro la distancia entre los átomos de carbono es de 1.54 Å y los ángulos interiores de los anillos pentagonales son de 109.47° para los vértices unidos con el átomo central, se mide el cambio hecho en los ángulos y las distancias para cada cúmulo al desplazar de sus posiciones originales a los átomos del núcleo.

Para la primera corrida, α - $C_{16}NH_{24}^1$, la deformación máxima (*elongación o acortamiento del enlace respecto a la distancia original*) es de 44%; las distancias y los ángulos antes y después de la optimización aparecen en la primera parte de la tabla 1. Se obtiene una simetría C_{3v} como resultado de la optimización de geometría (figura 5.2b). La energía total es de -18 307.84 eV y el gap de 5.17 eV.

Se realizó una segunda corrida de optimización de geometría del cúmulo, α - $C_{16}NH_{24}^2$, pero con una deformación inicial diferente a la primera (figura 5.3a) esperando comparar los resultados para una y otra deformación, y tratar

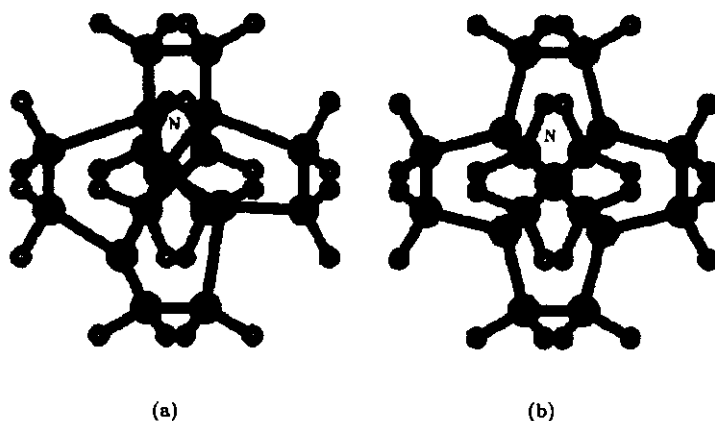


Figura 5.3 Segunda corrida. En (a) se muestra el cúmulo deformado previo a la optimización de geometría y en (b) el cúmulo resultante con simetría C_1 , para N

$$\alpha\text{-C}_{16}\text{NH}_2^1$$

Deformación distancia (Å)		Deformación ángulos (grados)		
0.85	1.66	168.44	79.57	92.13
1.21	1.86	92.40	92.44	80.04
Distancia resultante (Å)		Ángulos resultantes (grados)		
1.47	1.47	115.34	115.34	102.65
1.47	2.02	115.34	102.65	102.65

$$\alpha\text{-C}_{16}\text{NH}_2^2$$

Deformación distancia (Å)		Deformación ángulos (grados)		
2.24	1.78	109.38	98.04	68.15
1.71	1.71	111.75	127.08	122.79
Distancia resultante (Å)		Ángulos resultantes (grados)		
1.56	1.56	109.43	109.44	109.45
1.56	1.56	109.50	109.43	109.54

Tabla 1. Deformaciones de las distancias y los ángulos de enlace previos y posteriores a la optimización de geometría para cálculos con impureza de nitrógeno en el centro del cúmulo.

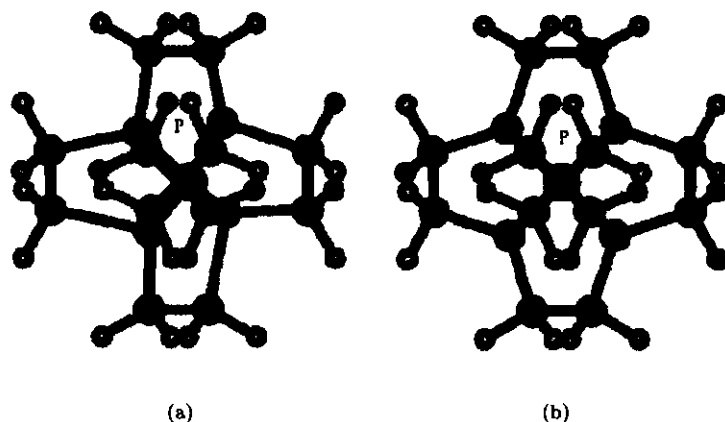


Figura 5.4 En (a) se muestra el cúmulo deformado previo a la optimización de la geometría y en (b) la simetría T_d del cúmulo resultante. Primera corrida con P alojado en el centro, en color café.

de averiguar si hay alguna influencia debida a la manera de deformar el cúmulo en el cambio de la geometría y además saber si alguna geometría resultante está asociada a un valor menor para la energía. Con una deformación máxima inicial del 45% en la longitud de los enlaces, pero haciendo todas las distancias mayores a 1.54 Å, se obtiene una simetría C_1 ¹, la energía total es -18 307.92 eV y el gap es de 6.98 eV. Las distancias y los ángulos deformados y resultantes están en la segunda parte de la tabla 1.

Contaminación con fósforo (α -C₁₆PH₂₄)

De forma análoga al caso de los cúmulos contaminados con nitrógeno, también se realizaron dos cálculos de optimización de geometría para los cúmulos contaminados con fósforo. En la primera corrida la deformación resultó en dos enlaces más cortos y dos más largos que la distancia original de 1.54 Å, la deformación máxima para este caso fue de 17.5% y se obtiene como resultado de la optimización un cúmulo que recupera su simetría tetraedra como se muestra en la figura 5.4b. El cúmulo optimizado tiene una energía total de -26 082.10 eV y un gap de 6.27 eV. Las distancias y ángulos antes y después de la optimización se pueden ver en la tabla 2, en la primera parte.

En la segunda corrida para la contaminación con P, con la deformación

¹La simetría es C_1 si se consideran las variaciones en las distancias interatómicas hasta de 0.005 Å pero con variaciones de 0.05 Å se obtiene una simetría tetraedra.

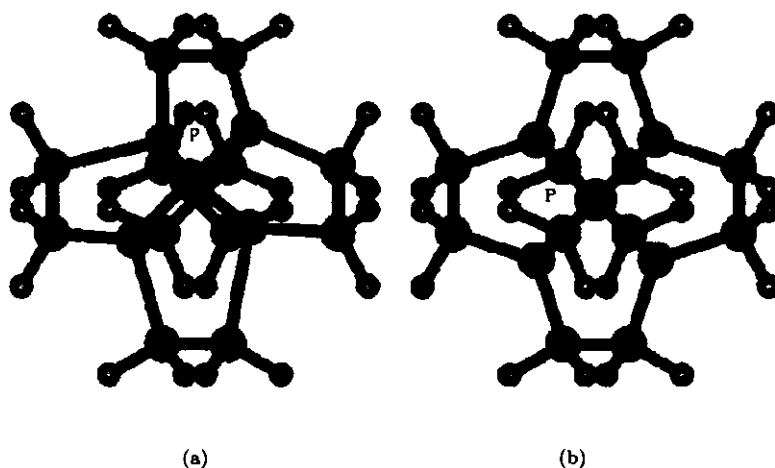


Figura 5.5 En (a) se muestra el cúmulo deformado previo a la optimización de la geometría y en (b) la simetría C_{3v} del cúmulo resultante. Esto es para la segunda corrida con P en el centro del cúmulo.

$$\alpha\text{-C}_{10}\text{PH}_2^1$$

Deformación distancia (Å)		Deformación ángulos (grados)		
1.56	1.66	86.90	86.58	106.36
1.27	1.68	126.68	118.43	120.26
Distancia resultante (Å)		Ángulos resultantes (grados)		
1.70	1.70	109.50	109.46	109.47
1.70	1.70	109.47	109.48	109.44

$$\alpha\text{-C}_{10}\text{PH}_2^2$$

Deformación distancia (Å)		Deformación ángulos (grados)		
1.20	1.49	115.68	90.58	83.08
1.31	1.63	111.16	93.16	145.04
Distancia resultante (Å)		Ángulos resultantes (grados)		
1.70	1.70	109.49	109.46	109.47
1.70	1.70	109.47	109.53	109.40

Tabla 2. Deformaciones de las distancias y los ángulos de enlace previos y posteriores a la optimización de geometría para cálculos con impureza de fósforo en el centro del cúmulo.

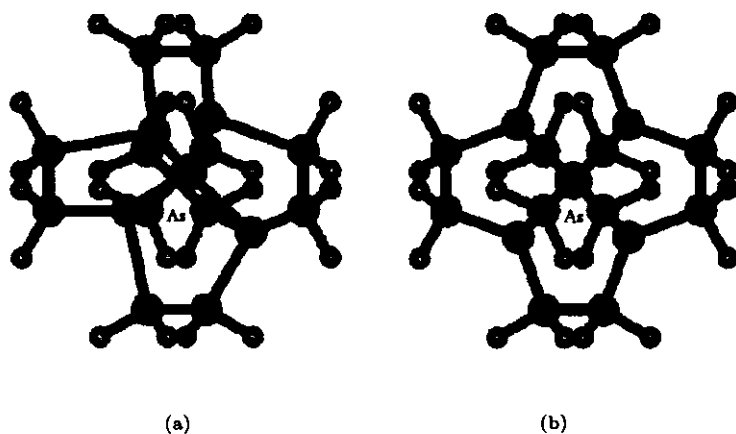


Figura 5.6 En (a) se muestra el cúmulo deformado previo a la optimización de la geometría y en (b) la simetría T_d del cúmulo resultante. Primera corrida con As en el centro del cúmulo, en color morado.

inicial hay tres enlaces entre la impureza y sus primeros vecinos que disminuyen de tamaño y uno que se agranda respecto a la distancia original, la deformación máxima es del 22% y lo que se obtiene es un cúmulo con simetría C_{3v} (figura 5.5b) pero con una energía total de -26 082.10 eV, un valor igual al resultado de la primera corrida y el gap es de 6.21 eV. Las distancias y los ángulos deformados y resultantes están en la segunda parte de la tabla 2.

Contaminación con arsénico (α - $C_{16}AsH_{24}$)

Para el primer cálculo se hizo una deformación en la que se acortaron tres enlaces entre la impureza y sus vecinos más cercanos y se alargó uno, la distorsión máxima fue del 23% (las distancias y los ángulos deformados y resultantes del proceso de optimización se hallan en la primera parte de tabla 3) y se obtiene un cúmulo de simetría tetraédral (figura 5.6b) cuya energía total es de -77 578.18 eV y tiene un gap de 5.93 eV. El cúmulo resultante de la optimización presenta una simetría T_d .²

Para el segundo cálculo la deformación máxima fue de 47%, haciendo más largos dos enlaces y acortando los otros dos respecto a la distancia inicial como

²Para este cálculo, el programa no asignó simetría alguna al sistema al considerar variaciones en las distancias interatómicas de hasta 0.005 Å, por lo que fue necesario considerar variaciones de 0.05 Å obteniendo con ello la simetría tetraédral.

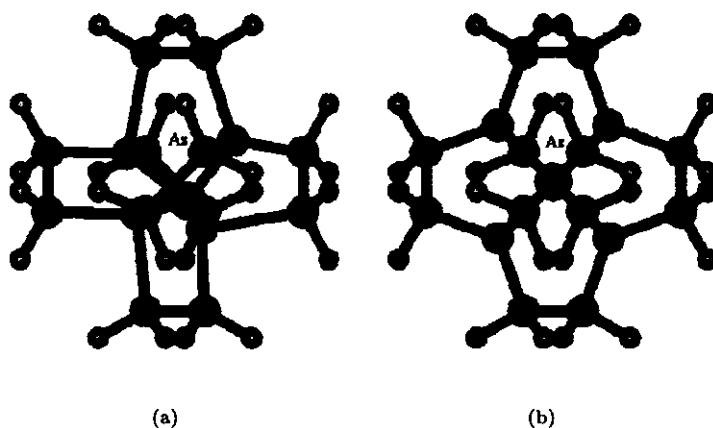


Figura 5.7 En (a) se muestra el cúmulo deformado previo a la optimización de la geometría y en (b) la simetría T_d del cúmulo resultante. Segunda corrida con As en el centro del cúmulo.

$$\alpha\text{-C}_{16}\text{AsH}_{21}^1$$

Deformación distancia (Å)		Deformación ángulos (grados)		
1.18	1.49	82.51	113.43	122.72
1.19	1.71	117.62	98.21	117.77
Distancia resultante (Å)		Ángulos resultantes (grados)		
1.77	1.77	109.47	109.46	109.49
1.77	1.77	109.46	109.49	109.45

$$\alpha\text{-C}_{16}\text{AsH}_{21}^2$$

Deformación distancia (Å)		Deformación ángulos (grados)		
0.81	1.62	121.78	103.68	104.33
1.58	1.19	129.66	79.98	103.91
Distancia resultante (Å)		Ángulos resultantes (grados)		
1.77	1.77	109.46	109.49	109.43
1.77	1.77	109.55	109.46	109.45

Tabla 3. Deformaciones de las distancias y los ángulos de enlace previos y posteriores a la optimización de geometría para cálculos con impureza de arsénico en el centro del cúmulo.

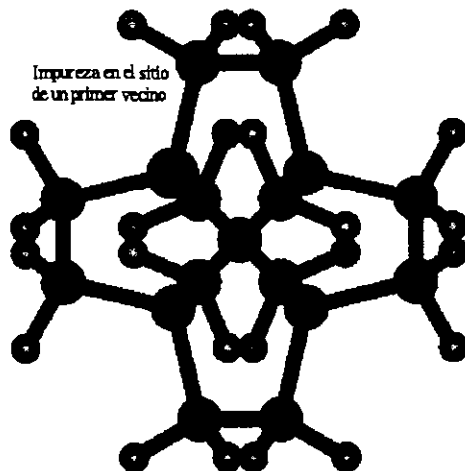


Figura 5.8 Cúmulo que muestra el contaminado sustitucional con la impureza ocupando el lugar de un átomo primer vecino (α -C₁₆H₂₄_1v).

se puede ver en la segunda parte de la tabla 3. De nueva cuenta se obtiene una simetría tetraédral como se muestra en la figura 5.7b. La energía del cúmulo resulta de -77 578.18 eV y el gap es de 5.93 eV, ambos datos iguales a los de la primera corrida.

5.2.2 Cálculos para los cúmulos con impureza en el sitio de un primer vecino

Para los cúmulos en los que la impureza no se encuentra alojada en el centro no es necesario hacer una deformación inicial, se reemplaza un carbono primer vecino por el átomo impureza para realizar el cálculo de optimización de geometría y con ello el cúmulo adquiere una simetría C_{3v} ; la convergencia en estos cúmulos es muy rápida, seis ciclos en promedio, una tercera parte que lo requerido para los cálculos anteriores. En la figura 5.8 se presenta el cúmulo con la posición de la impureza.

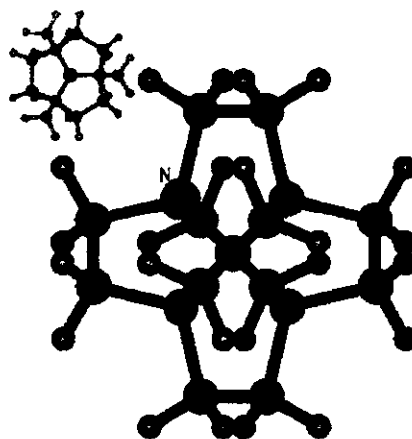


Figura 5.9 Cúmulo resultante de la optimización de geometría con el nitrógeno ocupando el lugar de un átomo primer vecino (α -C₁₆NH₂₄_1v). En la parte superior izquierda se muestra la simetría del cúmulo.

Contaminación con nitrógeno (α -C₁₆NH₂₄_1v)

Para el cúmulo contaminado con nitrógeno se preserva la simetría C_{3v} , se obtiene un gap de 6.64 eV y la energía total es de -18 307.31 eV. Las distancias entre el contaminante y sus primeros vecinos que resultan del proceso de optimización de geometría son las siguientes: la distancia correspondiente al enlace del N con el átomo de carbono en el centro del cúmulo es de 1.57 Å, los otros tres enlaces son más cortos de 1.53 Å; es decir, el nitrógeno tiende a alejarse del centro. En la figura 5.9 se presenta el cúmulo resultante mostrando su simetría en la parte superior.

Contaminación con fósforo (α -C₁₆PH₂₄_1v)

Para este cúmulo también se encuentra que se conserva la simetría y el cúmulo resultante tiene una energía de -26 081.03 eV y el gap es de 6.16 eV. Las distancias medidas entre el P y sus primeros vecinos presentan la misma tendencia que el caso del N, hay un enlace largo de 1.66 Å que es el que conecta al P con el átomo del centro y los otros tres enlaces son más pequeños que éste, de 1.58 Å. En la figura 5.10 está el cúmulo que resulta del proceso de optimización.

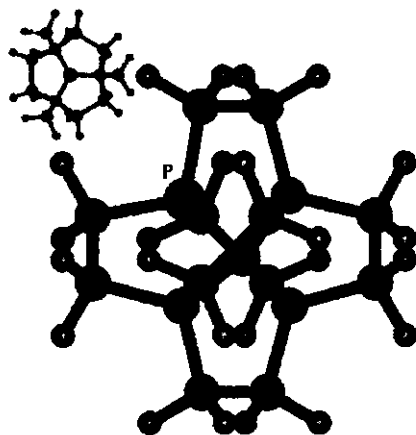


Figura 5.10 Cúmulo resultante de la optimización de geometría con el fósforo ocupando el lugar de un átomo primer vecino ($\alpha\text{-C}_{16}\text{PH}_{24}\text{-1v}$). En la parte superior izquierda se muestra la simetría del cúmulo.

Contaminación con arsénico ($\alpha\text{-C}_{16}\text{AsH}_{24}\text{-1v}$).

Para el cálculo del cúmulo contaminado con As en el sitio de un primer vecino igual que en los casos anteriores se preserva la simetría C_{3v} como se observa en la esquina superior izquierda de la figura 5.11. La energía total es de $-77\ 575.28\ \text{eV}$ y el gap de $5.94\ \text{eV}$. También, de forma similar a los casos anteriores, se encuentra que las distancias entre el As y sus primeros vecinos son: tres con una misma longitud de $1.62\ \text{Å}$ y una más larga correspondiente al enlace entre la impureza y el carbono central de $1.70\ \text{Å}$, por lo que nuevamente se tiene que la impureza tiende a alejarse del centro del cúmulo.

En la tabla 4 se encuentran reunidas las distancias y los ángulos de enlace entre la impureza y sus primeros vecinos de los tres cálculos anteriores. La longitud resaltada es del enlace largo correspondiente a la distancia entre la impureza y el átomo del centro del cúmulo.

5.2.3 Análisis de resultados

Los datos obtenidos de simetría, energía total, HOMO, LUMO, nivel de impureza (N.I.) y gap para todos los cálculos anteriores, (tanto con contaminación sustitucional en el centro de los cúmulos como con contaminación en el sitio de un primer vecino, además del cúmulo puro), se reportan en la tabla 5.

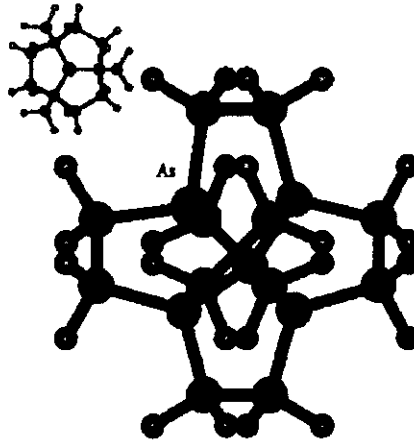
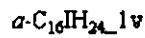


Figura 5.11 Cúmulo resultante de la optimización de geometría con el fósforo ocupando el lugar de un átomo primer vecino ($\alpha\text{-C}_{16}\text{H}_{24}\text{-1v}$). En la parte superior izquierda se muestra la simetría del cúmulo.



Distancia N-1os.vec. (Å)		Ángulos (grados)		
1.57	1.53	112.52	112.52	106.22
1.53	1.53	112.52	106.22	106.22
Distancia P-1os.vec. (Å)		Ángulos (grados)		
1.66	1.58	115.64	115.64	102.23
1.58	1.58	115.64	102.23	102.23
Distancia As-1os.vec. (Å)		Ángulos (grados)		
1.70	1.62	114.62	114.62	103.87
1.62	1.62	114.62	103.87	103.87

Tabla 4 Distancias y ángulos de enlace entre el átomo impureza y sus cuatro primeros vecinos resultantes del proceso de optimización de geometría para los cúmulos con impureza en el sitio de un primer vecino.

Cúmulo	Simetría	E Total(eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	N.I. (eV)	Gap (eV)
α -C ₁₇ H ₂₄	T _d	-17859.49	-6.944	-0.841	-	6.10
α -C ₁₆ NH ₂₄ ¹	C _{3v}	-18307.84	-6.060	-0.889	-1.573	5.17
α -C ₁₆ NH ₂₄ ²	C ₁	-18307.92	-7.564	-0.581	-1.342	6.98
α -C ₁₆ PH ₂₄ ¹	T _d	-26082.10	-7.188	-0.971	-1.276	6.27
α -C ₁₆ PH ₂₄ ²	C _{3v}	-26082.10	-7.186	-0.971	-1.277	6.21
α -C ₁₆ AsH ₂₄ ¹	T _d	-77578.18	-6.688	-0.751	-1.307	5.93
α -C ₁₆ AsH ₂₄ ²	T _d	-77578.18	-6.688	-0.752	-1.307	5.93
α -C ₁₆ NH ₂₄ _1v	C _{3v}	-18307.31	-7.200	-0.559	-1.267	6.64
α -C ₁₆ PH ₂₄ _1v	C _{3v}	-26081.03	-7.143	-0.981	-1.430	6.16
α -C ₁₆ AsH ₂₄ _1v	C _{3v}	-77575.28	-6.685	-0.744	-1.422	5.94

Tabla 5 Datos obtenidos para todos los cúmulos estudiados

De los resultados anteriores se puede observar que, en los cúmulos con impureza central, las corridas 1 y 2 del α -C₁₆NH₂₄ presentan energías con una diferencia de apenas 0.1 eV, pero la segunda, que presenta simetría C₁ es menor por lo que es la que se considerará para posteriores comparaciones. Para los cúmulos contaminados con fósforo y arsénico no se observan diferencias³ en las energías por lo que es indistinto cual usar para efectos de comparación. Como se puede ver aún cuando las simetrías son diferentes para las dos corridas respectivas de los cúmulos contaminados con N y P, las energías totales en el caso del N son prácticamente las mismas, en el caso del P son iguales; mientras que en los cúmulos contaminados con As no varía ni la simetría ni la energía de una y otra corrida.

Las diferentes simetrías presentes en los cúmulos con las impurezas en el centro pueden deberse a las formas de modificar las posiciones iniciales de los átomos primeros vecinos. En el caso del N, el cúmulo en la primera corrida sufre una deformación máxima del 44% en sus enlaces y se obtienen después de la optimización tres enlaces de 1.47 Å y uno de 2.02 Å. Se sabe que la longitud de enlace promedio para los compuestos C-N es de 1.47 Å y se consideran enlazados los átomos si la variación en la longitud del enlace no es mayor al 15% [58]. Con este criterio se tiene que el enlace de 2.02 Å es en realidad un enlace suelto el cual causa la disminución en el tamaño del gap y en consecuencia el nivel de impureza se hace más profundo. Además, debido a la trivalencia del nitrógeno este tiende a enlazarse a tres carbonos con una longitud de enlace mucho menor a la del C-C, tal como aquí se presenta.

Otra cosa que es muy importante resaltar es el tamaño del átomo impureza

³Al menos hasta la tercera cifra decimal que se reporta en los archivos de salida.

Elemento	Radio Iónico (Å)	Radio Covalente(Å)
C	0.91	0.77
N	0.75	0.75
P	1.23	1.06
As	1.33	1.20

Tabla 6 Radios iónicos y radios covalentes de los diferentes elementos presentes en los cúmulos.

respecto al del carbono. En la tabla 6 se presentan los radios iónicos y covalentes⁴ del carbono y las impurezas [58]. En el caso del N tanto su radio iónico como su radio covalente son menores a los del carbono, a ello se pueden atribuir las marcadas diferencias en las longitudes de enlace para la primera y segunda corrida pues el nitrógeno tiene mayor posibilidad de movimiento en el sitio donde se aloja para "buscar" su configuración de mínima energía. En cambio, los radios del P y As respecto a los del carbono son mayores lo que limita su movimiento dentro del cúmulo y por lo tanto se tiende a conservar la simetría tetraedral y no se presentan variaciones apreciables en las energías y el tamaño de los gaps.

Por otra parte, se observan diferencias notables entre los resultados para los cúmulos en los que la impureza está en el sitio de un primer vecino y los que tienen la impureza en el centro del cúmulo. En el caso de los cúmulos contaminados con N, α -C₁₆NH₂₄² (el de menor energía) y α -C₁₆NH₂₄_1v, se encuentra que la diferencia energética es de 0.6 eV, siendo mayor para α -C₁₆NH₂₄_1v que posee simetría C_{3v}, en este cúmulo el nivel de impureza es menos profundo y su gap se reduce respecto al α -C₁₆NH₂₄². Para los cúmulos α -C₁₆PH₂₄ (primera y segunda corrida) y α -C₁₆PH₂₄_1v se halla que este último tiene una energía de 1 eV mayor que los primeros, su gap disminuye y la impureza se hace más profunda. Entre los cúmulos α -C₁₆AsH₂₄ (primera y segunda corrida) y α -C₁₆AsH₂₄_1v la diferencia en la energía es de más de 3 eV resultando también mayor para α -C₁₆AsH₂₄_1v y aunque el gap es prácticamente el mismo en los tres cúmulos, la impureza en los α -C₁₆AsH₂₄ es menos profunda. De lo anterior se observa que para todos los cálculos con la impureza en el sitio de un primer vecino, la energía resultante es mayor, esto puede deberse a las condiciones de frontera imperantes para este caso, sólo los primeros vecinos de la impureza son átomos de carbono, sus segundos vecinos, más externos en el cúmulo, son hidrógenos y es por esa parte que el contaminante busca reacomodo alejándose

⁴La mitad de la distancia intermolecular, la mitad de la longitud del enlace covalente es lo que se conoce como radio covalente, el radio iónico es el tamaño del ion propiamente dicho.

del centro del cúmulo según los datos reportados en la sección 5.2.2.

Finalmente se presenta una comparación de los resultados aquí obtenidos con los reportados por Valladares *et al* [8] en donde se realiza un estudio de la estructura electrónica de carbono amorfo tetraedral contaminado con nitrógeno, mediante cúmulos con diferentes números de átomos y diferentes concentraciones de nitrógeno. Hay un cúmulo usado para este trabajo que está compuesto de 21 átomos que contiene seis anillos tipo bote, con un átomo central, cuatro primeros vecinos, 12 segundos vecinos y cuatro terceros vecinos. El cúmulo tiene simetría T_d y hay 28 átomos de hidrógeno que saturan los enlaces sueltos. Todos los ángulos interiores de los anillos son de 109.47° y las distancias interatómicas son de 1.54 \AA antes de la optimización de la geometría. La más baja concentración de impureza usada fue de un nitrógeno colocado en el centro del cúmulo. También se usó el programa *DMol* para llevar a cabo los cálculos. Dada la semejanza con el cúmulo usado para este trabajo, se hace válida una comparación de los resultados. Se encontró que este cúmulo tiene un gap de 6.6 eV y el nivel de impureza se sitúa en -1.36 eV (respecto al cero de energía). Para $\alpha\text{-C}_{16}\text{NH}_{24}$ aquí se encuentra que el gap es de 6.98 eV y el nivel de impureza está en -1.34 eV por lo que hay una diferencia de 0.38 eV en la amplitud del gap siendo menor para el cálculo reportado [8], la energía del nivel de impureza es ligeramente distinta en ambos casos, hay una diferencia de 0.02 eV , encontrándose también, como se verá adelante, que el nitrógeno introduce niveles profundos.

5.3 Densidad de Estados

En esta sección se presentan las figuras de densidades de estados para cada uno de los cálculos realizados. Para los casos en que el átomo impureza está en el centro del cúmulo, se presentan la primera y segunda corrida graficadas juntas, para poder realizar comparaciones y para observar la aparición de los estados en el gap se grafica también la DOS del cúmulo puro. Las líneas verticales en cada gráfica indican los niveles de impureza y el cero de energía (siempre más a la derecha). Para realizar estas gráficas se empleó un valor de $\sigma=0.2 \text{ eV}$ como semiancho de la gaussiana.

Se sabe que el método de funcionales de la densidad que se ha empleado para estos cálculos tiende a subestimar el gap [6], por ello se requiere hacer una renormalización respecto al valor experimental determinado para el bulto que como ya mencionamos es de aproximadamente 2 eV y el que calculamos para el cúmulo puro es de 6.1 eV , así el factor de renormalización será

$$\frac{E_g \text{ experimental}}{E_g \text{ calculado}} = cte$$

Cúmulo	LUMO-N. I. (eV)	Gap (eV)
$\alpha\text{-C}_{17}\text{H}_{24}$	-	2
$\alpha\text{-C}_{16}\text{NH}_{24}^1$	0.223	1.69
$\alpha\text{-C}_{16}\text{NH}_{24}^2$	0.248	2.28
$\alpha\text{-C}_{16}\text{PH}_{24}^1$	0.099	2.05
$\alpha\text{-C}_{16}\text{PH}_{24}^2$	0.100	2.03
$\alpha\text{-C}_{16}\text{AsH}_{24}^1$	0.180	1.94
$\alpha\text{-C}_{16}\text{AsH}_{24}^2$	0.181	1.94
$\alpha\text{-C}_{16}\text{NH}_{24_1v}$	0.231	2.17
$\alpha\text{-C}_{16}\text{PH}_{24_1v}$	0.146	2.01
$\alpha\text{-C}_{16}\text{AsH}_{24_1v}$	0.221	1.94

Tabla 7 Gap y diferencias de energía entre el nivel de impureza y la banda de conducción renormalizados.

$$\Rightarrow \frac{2eV}{6.1eV} = 0.327$$

con este valor constante se renormalizan los datos presentados en la tabla 5. Para determinar si los niveles de energía introducidos por las impurezas dentro del gap son niveles donantes, aceptantes o profundos se calcula el tamaño del gap existente entre el nivel de impureza y la banda de conducción, es decir, entre el nivel de impureza y el LUMO. El nivel de impureza ya no queda referido entonces al cero de energía sino al LUMO. Con los valores renormalizados se obtienen las diferencias de energía entre el nivel de impureza y el LUMO y junto con el gap se presentan en la tabla 7.

A continuación se presenta el espectro de densidad de estados calculado para el cúmulo puro. Este aparece en las primeras cuatro figuras siempre en línea azul.

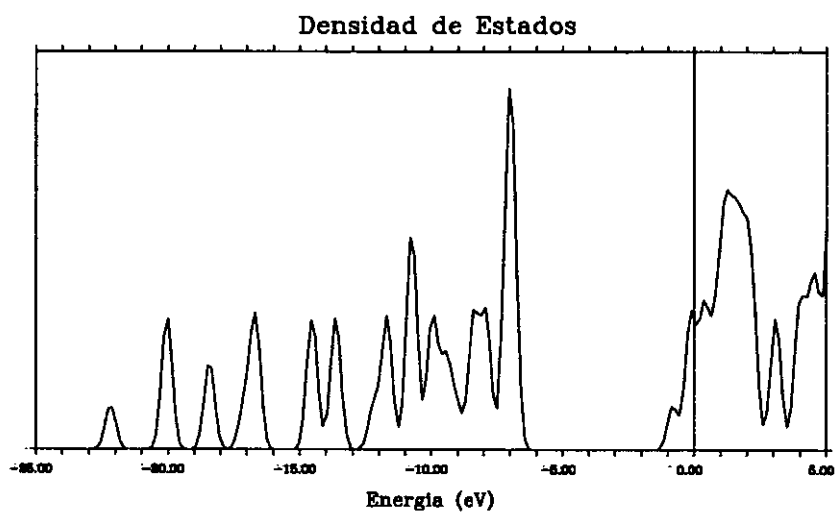


Figura 5.12 Gráfica de DOS para el cúmulo puro, α -C₁₇H₂₄.

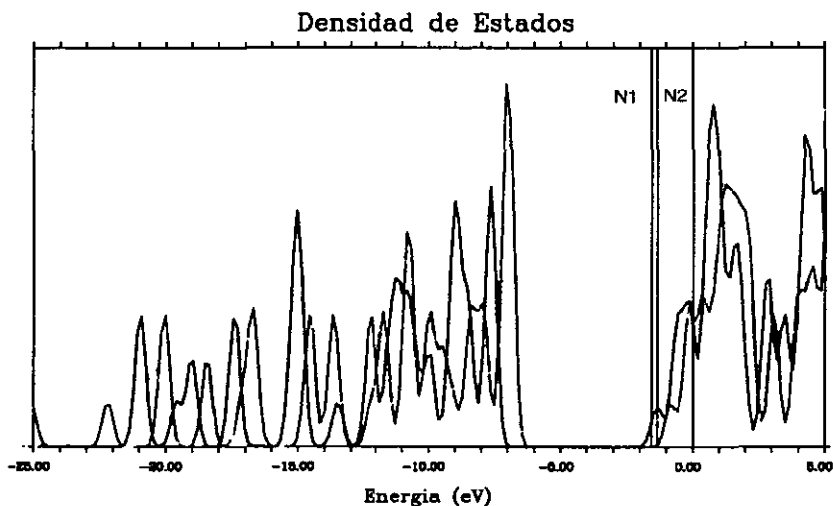


Figura 5.13 Gráficas de DOS de las dos corridas hechas para el nitrógeno en el centro del cúmulo, $\alpha\text{-C}_{16}\text{NH}_{24}^1$ (línea roja) y $\alpha\text{-C}_{16}\text{NH}_{24}^2$ (línea azul oscuro).

Para que los datos referidos puedan ser fácilmente ubicados y coincidan con la escala de la gráfica se darán según la tabla 5, respecto al cero de energía. Posteriormente se hablará de la naturaleza de las impurezas de acuerdo a los datos renormalizados de la tabla 7.

De la tabla 5, para $\alpha\text{-C}_{16}\text{NH}_{24}^1$ se tiene que el nivel de impureza se encuentra en -1.573 eV mientras que para $\alpha\text{-C}_{16}\text{NH}_{24}^2$ el nivel se movió a -1.342 eV. En la gráfica, las líneas verticales etiquetadas con N1 y N2 indican los niveles de impureza para los cálculos respectivos. En el primer caso el gap tiene una magnitud de 5.17 eV y para el segundo caso hay un ensanchamiento del mismo teniendo 6.98 eV, es decir, hay un aumento considerable de casi 2 eV. Las causas de esto se discutieron en la sección 5.2.3. De la tabla 7, las profundidades de la impureza en estos cúmulos son de 0.223 y 0.248 eV respectivamente, es decir, el nitrógeno introduce estados profundos que no pueden ser donantes ni aceptantes.

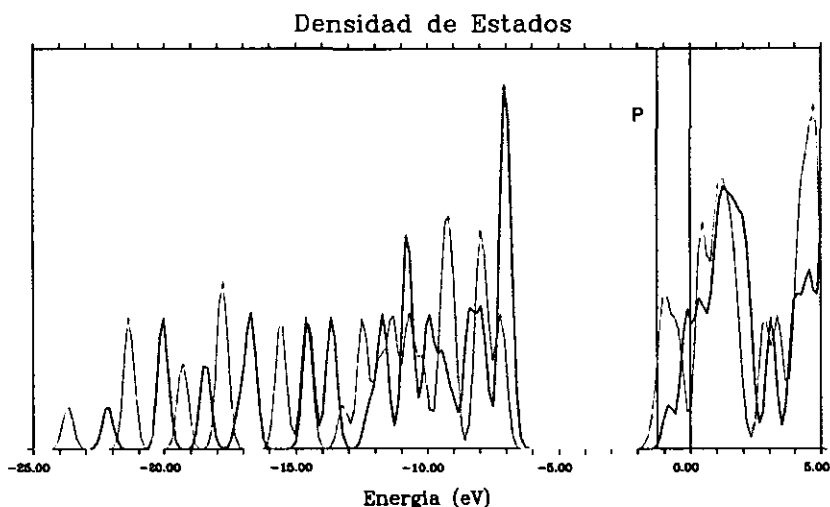


Figura 5.14 Gráficas de DOS de las dos corridas hechas para el fósforo en el centro del cúmulo, $\alpha\text{-C}_{16}\text{PH}_{24}^1$ (línea roja) y $\alpha\text{-C}_{16}\text{PH}_{24}^2$ (línea café). Se observa que la superposición de las gráficas prácticamente da una sola curva (por ello sólo se observa la línea café) pues los resultados de ambos cálculos tienen valores muy próximos.

De la tabla 5 para $\alpha\text{-C}_{16}\text{PH}_{24}^1$ se tiene que el nivel de impureza se encuentra en -1.276 eV igual que en $\alpha\text{-C}_{16}\text{PH}_{24}^2$. En la gráfica, la línea vertical etiquetada con P indica el nivel de impureza de ambos cálculos. En el primer caso el gap tiene una magnitud de 6.27 eV y para el segundo caso hay una ligera disminución del mismo teniendo 6.21 eV. De la tabla 7, la profundidad de la impureza para el primer y segundo cálculo en estos cúmulos es de 0.099 eV y 0.100 eV respectivamente, es decir, el fósforo puede considerarse de naturaleza donante pues a temperatura ambiente es factible promover los electrones del nivel de impureza a la banda de conducción. Para el diamante P es el único donante y aquí introduce estados muy cercanos a la banda de conducción.

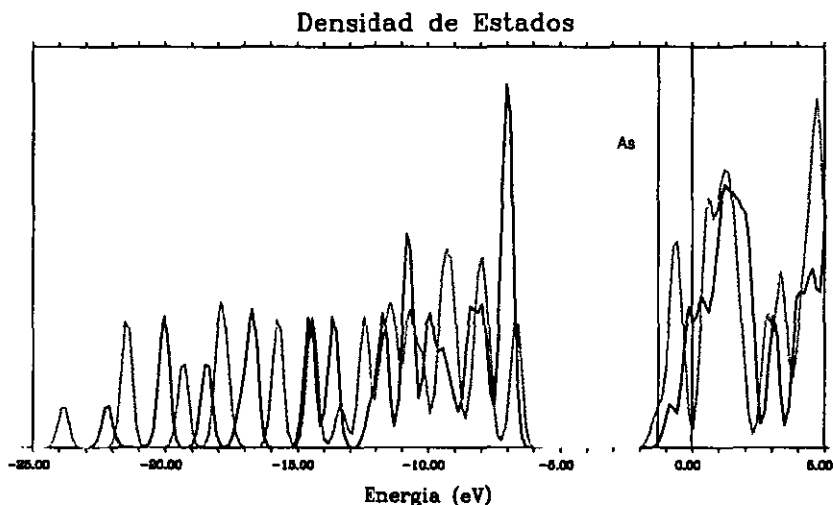


Figura 5.15 Gráficas de DOS de las dos corridas hechas para el arsénico en el centro del cúmulo, $\alpha\text{-C}_{16}\text{AsH}_{24}^1$ (línea roja) y $\alpha\text{-C}_{16}\text{AsH}_{24}^2$ (línea morada). Se observa que hay una total superposición de las gráficas (por ello sólo se observa la línea morada).

De la tabla 5 para $\alpha\text{-C}_{16}\text{AsH}_{24}^1$ se tiene que el nivel de impureza se encuentra en -1.307 eV igual que en $\alpha\text{-C}_{16}\text{AsH}_{24}^2$. En la gráfica, la línea vertical etiquetada con As indica el nivel de impureza de ambos cálculos. En los dos casos el gap tiene una magnitud de 5.93 eV. De la tabla 7, la profundidad de la impureza para el primer y segundo cálculo en estos cúmulos es de 0.180 eV y 0.181 eV respectivamente, es decir, el arsénico no es un donante. El nivel que introduce en el gap no es tan profundo como el del N pero muy difícilmente se podrían promover electrones a la banda de conducción a temperatura ambiente.

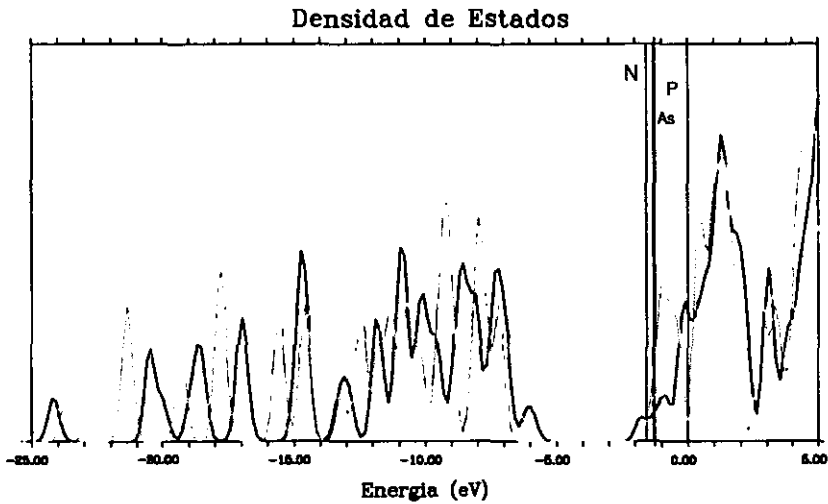


Figura 5.16 Gráficas de DOS de todas las corridas hechas para la impureza en el centro del cúmulo. Se eligieron los cúmulos $\alpha\text{-C}_{16}\text{NH}_{24}^1$ (línea azul oscuro), $\alpha\text{-C}_{16}\text{PH}_{24}^1$ (línea café) y $\alpha\text{-C}_{16}\text{AsH}_{24}^1$ (línea rosa).

Para que se puedan apreciar las diferencias entre los niveles introducidos por cada impureza se presenta esta gráfica que reúne las densidades de estados para el primer cálculo de cada cúmulo con impureza central. Se puede ver que, en efecto, el nitrógeno introduce el nivel más profundo seguido del arsénico y finalmente está el fósforo con su nivel de impureza donante.

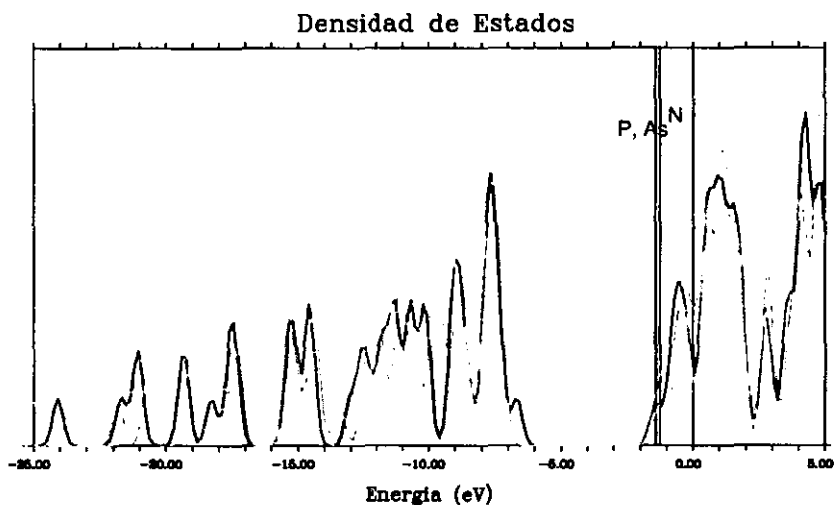


Figura 5.17 Gráficas de DOS de todas las corridas hechas para la impureza en el sitio de un primer vecino, El cúmulo α -C₁₆NH₂₄_1v (línea gris), α -C₁₆PH₂₄_1v (línea roja) y α -C₁₆AsH₂₄_1v (línea azul oscuro). En todos ellos los niveles de impureza son profundos, aunque, a diferencia de los cúmulos con impureza central, ahora el P introduce el nivel más profundo y el N el menos profundo.

Capítulo 6

Conclusiones

De los resultados presentados en el capítulo anterior y reportados parcialmente en [59] se puede concluir lo siguiente:

1. Para los dos cálculos con fósforo y arsénico alojados en el centro del cúmulo, $\alpha\text{-C}_{16}\text{PH}_{24}$ y $\alpha\text{-C}_{16}\text{AsH}_{24}$, se encuentra que la simetría tetraédral es difícil de romper. Tanto los radios iónicos como los radios covalentes de las impurezas son de mayor tamaño que el huésped, esto limita fuertemente su movimiento dentro del cúmulo y con ello la posibilidad de adquirir otra simetría.
2. Los dos cálculos en los que el nitrógeno está en el centro del cúmulo, $\alpha\text{-C}_{16}\text{NH}_{24}$, presentan notables diferencias. Por una parte los radios iónico y covalente del N son menores a los del C y por lo tanto el N puede moverse con mayor libertad para buscar una configuración menos energética que la inicial. Por la otra, debido a la trivalencia del nitrógeno, éste tiende a enlazarse a tres carbonos (con enlaces de 1.47 Å) y dejar un enlace suelto tal como ocurre en $\alpha\text{-C}_{16}\text{NH}_{24}^1$; el enlace suelto introduce un estado en el gap.
3. Los niveles que introducen las impurezas de N y As en el gap son niveles profundos. El más profundo es el del N, el del As está de hecho a una profundidad media respecto a la del N. En nuestros cálculos el P es el único contaminante que presenta naturaleza donante.
4. En todos los cúmulos en los que la impureza está alojada en el sitio de un primer vecino, $\alpha\text{-C}_{16}\text{IH}_{24}\text{-1v}$, se encuentra que preservan su

simetría inicial C_{3v} y sus energías totales son mayores que para los cúmulos con impureza central correspondientes. En todos ellos hay una apreciable relajación en la posición del átomo impureza, el cual tiende a alejarse del átomo central acortando las distancias a sus otros tres vecinos más cercanos.

5. Los niveles de impureza que se introducen en el gap para los cúmulos $\alpha\text{-C}_{16}\text{IH}_{24}\text{-1v}$ son más profundos para P y As que los que presentan los cúmulos con impureza central. Para el N la profundidad es comparable en ambos casos.
6. En todos los cúmulos (excepto para $\alpha\text{-C}_{16}\text{NH}_{24}^{\text{I}}$) el valor del gap disminuye su tamaño conforme el número atómico de la impureza se incrementa. Se ha observado que en cúmulos de Si el comportamiento es opuesto [59].
7. Alguna posible contribución de los anillos pentagonales a las propiedades del bulto desde luego no puede dilucidarse a partir de nuestros resultados. Sin embargo, nos han permitido obtener resultados concordantes con el experimento y otras simulaciones sobre la naturaleza de los niveles que se introducen en el gap por la adición de las impurezas. Se requiere hacer un estudio más profundo probablemente con cúmulos más grandes formados también por anillos pentagonales, y quizás con cúmulos que presenten otro tipo de anillos para así poder establecer como afecta la presencia de los anillos pentagonales sobre el tamaño del gap y la densidad de estados.

Bibliografía

- [1] D. R. McKenzie, D. Muller, B.A. Pailthorpe, *Phys. Rev. Lett.*, 67 (1991) 773.
- [2] N.A.Marks, D.R.McKenzie, B.A. Pailthorpe, M.Bernasconi and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, 76 (1996) 768.
- [3] P. Shultz, K. Leung, E.B. Stechel, *Phys. Rev.*, 59 (1999) 733.
- [4] J. Dong, D. Drabold, *Phys.Rev.B*, 57 (1998) 15591.
- [5] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, John Wiley & Sons, New York, 1983.
- [6] *DMol, User Guide*, Molecular Simulations Inc., San Diego CA., 1996.
- [7] *InsightII, User Guide*, Molecular Simulations Inc., San Diego CA., 1996.
- [8] A.A. Valladares, A. Valladares, R.M. Valladares and M.A. McNelis, *J. Non-Cryst. Solids*, 231 (1998) 209.
- [9] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, New York, 1991.
- [10] J.P. Mc Kelvey, *Física del Estado Sólido y de Semiconductores*, Limusa, México, 1996.
- [11] M. Alonso, E. J. Finn, *Física, Vol III*, Addison-Wesley, México, 1986.
- [12] M.A. Omar, *Elementary Solid State Physics*, Addison-Wesley, Massachusetts, 1975.
- [13] R. Levy, *Principles of Solid State Physics*, Academic Press, New York, 1968.
- [14] M. Rosenberg, *The Solid State*, Oxford University Press, Great Britain, 1988.

- [15] W. Mercurioff, *Aspects Modernes de la Physique des Solides*, Masson & Cie, Paris, 1969.
- [16] M. Guinier, R. Jullien, *The Solid State*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1989.
- [17] H. P. Myers, *Introductory Solid State Physics*, Taylor & Francis, Londres, 1990.
- [18] R. Dalven, *The Solid State Physics*, Plenum Press, New York. 1980.
- [19] D.A. Drabold, P.A. Fedders, and P. Stumm, *Phys. Rev. B*, 49 (1994) 16415.
- [20] L. Fernández, P.A. Chistiansen, *J. Chem.Phys.* 82 (1995) 2664.
- [21] O. Madelung, *Introduction to Solid State Theory*, Springer Verlag, Berlin, 1981.
- [22] S. R. Elliott, *Physics of Amorphous Materials*, Longman Scientific & Technical, 1989.
- [23] J.M. Ziman, *Models of Disorder*, Cambridge Univ. Press , London, 1979.
- [24] R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge Univ. Press, London, 1991.
- [25] J. Schäfer, J. Ristein, L. Ley, U. Sthepan and Th. Frauenheim, *J. Non-Cryst. Solids*, 198 (1996) 641.
- [26] W. E. Spear, P. G. Le Comber, *Solid State Commun.*, 17 (1975) 1193.
- [27] F. Li , J. S. Lannin , *Phys.Rev.Lett.*, 65 (1990) 1905.
- [28] P.G. Le Comber & R. Mort Editores, *Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors*, Academic Press, New York, 1973.
- [29] J. Kakinoki, K. Katada T. Hanawa, T. Ino, *Acta Cryst.* 13 (1960) 171.
- [30] N. Wada, P.J. Gaczi and S.A. Solin, *J. Non-Cryst. Solids*, 32 (1980) 543.
- [31] E.P. O'Really, *J. Non-Cryst. Solids*, 97 (1987) 1095.
- [32] G.Galli, R.M.Martin, R.Car, and M. Parrinello, *Phys.Rev.B*, 62 (1989) 555.
- [33] P. Stich, R. Car, and M. Parrinello, *Phys.Rev.B*, 48 (1991) 11092.
- [34] S.J.Clark, J.Crain, and G.J.Ackland, *Phys.Rev.B*, 55 (1997)14059.

- [35] S. Pöykkö, M. Kaukonen, M.J.Puska and R.M. Nieminen, *Computational Materials Science*, 10, (1998) 351.
- [36] F. Mauri, B.G. Pfrommer, S.G. Louie, *Phys.Rev.Lett*, 79 (1997) 2340.
- [37] D.E. Polk, *J. Non-Cryst. Solids*, 5 (1971) 365.
- [38] N.A.Marks, D.R. McKenzie, B.A. Pailthorpe, M. Bernasconi and M. Parrinello, *Phys.Rev. B*, 54(1996) 9703.
- [39] V. S. Veerasamy, G. A. J. Amaratunga, C.A.Davis, A. E. Timbs, W. I. Milne, D. R. McKenzie., *J. Phys.: Condens. Matter*, 5 (1993) L169. C. A. Davis, D. R. McKenzie, Y. Yin, E. Kravtchinskaja, G. A. J. Amaratunga, V. S. Veerasamy, *Philos. Mag.* 69 (1994) 1133. S. R. P. Silva, B. Rafferty, G.A.J. Amaratunga, J. Schwan, D. F. Franceschini, L.M. Brown, *Diamond Rel. Mater.* 5 (1996) 401.
- [40] J. Robertson, *J. Non-Cryst. Solids*, 198 (1996) 615.
- [41] S.A. Kajihara, A. Antonelli, J. Bernholc, R. Car, *Phys. Rev. Lett.*, 66 (1991) 2010.
- [42] J. Robertson, C. A. Davis, *Diamond Rel. Mater.*, 4 (1995) 441.
- [43] B. Delley, *J. Chem. Phys.*, 92 (1990) 508.
- [44] R.G. Parr y W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1989.
- [45] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys.Rev*, 136, (1964) 864.
- [46] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys.Rev*, 40 (1965) 1133.
- [47] R. M. Dreizler , E. K. U Gross, *Density Functional Theory*, Springer Verlag, Berlin, 1990.
- [48] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.*, 55 (1986) 1665.
- [49] J. P. Perdew and W. Yue, *Phys. Rev. B*, 33 (1986) 8800.
- [50] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58 (1980) 1200.
- [51] J. Andzelm, E. Wimmer, D. R. Salahub, "Spin Density Functional Approach to the Chemistry of Transition Metal Clusters: Gaussian-Type Orbital Implementation", Editores D. R. Salahub, M. Zerner, ACS Symposium ser. 394, 1989.
- [52] L. Versluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, 88 (1988) 3322.

- [53] U. von Bart, L. Hedin, *J. Phys. C*, 5 (1972) 1629.
- [54] J. Baker, *J. Comp. Chem.*, 7 (1986) 385.
- [55] J. Baker, *J. Comp. Chem.*, 13 (1992) 240.
- [56] A. A. Valladares, M. A. Mc Nelis, *comunicación privada*.
- [57] J. D. Joannopoulos, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, 7 (1973) 2644.
- [58] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Oxford Univ. Press, New York, 1993.
- [59] R. M. Valladares, C.C. Diaz, M. Arroyo, M. A. Mc Nelis, A. A. Valladares, *Phys. Rev. B*, 62 (2000) 2220.