

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS



COMPARACIÓN ENTRE LA DENSIDAD DE ESTADOS CALCULADA Y EL ESPECTRO XPS DEL NITRURO DE BERILIO

TESIS

Que para obtener el título de:

Físico

presenta:

CARLOS EDUARDO RODRÍGUEZ GARCÍA

Ensenada, Baja California

Diciembre de 2004

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS

**COMPARACIÓN ENTRE LA DENSIDAD DE ESTADOS
CALCULADA Y EL ESPECTRO XPS DEL NITRURO DE BERILIO**

TESIS PROFESIONAL

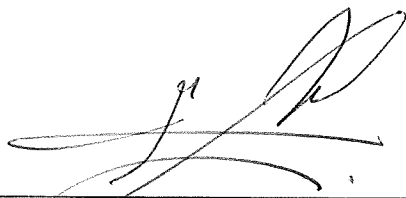
Que presenta

CARLOS EDUARDO RODRÍGUEZ GARCÍA

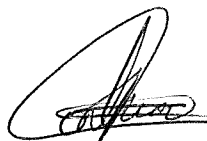
Aprobado por:



DRA. MARÍA GUADALUPE MORENO ARMENTA
Presidente



DR. ALEJANDRO MARTÍNEZ RUÍZ
Secretario



DR. OSCAR EDEL CONTRERAS LOPEZ
1er Vocal

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Armando Reyes Serrato por su apoyo en este trabajo.

Al Dr. Gerardo Soto Herrera por sus enseñanzas durante el desarrollo de esta tesis.

A la Dra. Maria Guadalupe Moreno Armenta por su paciencia y enseñanzas.

A los Drs. Wencil de la Cruz, Jesús Díaz Hernández, Alejandro Martínez Ruíz, Oscar

Edel Contreras López.

Al personal de laboratorio de computo del CCMC-UNAM.

Al proyecto 1N115401 de la DGAPA de la UNAM, por soportar económicamente este trabajo.

RESUMEN de la tesis de Carlos Eduardo Rodríguez García presentada como requisito parcial para la obtención de la Licenciatura en Física. Ensenada Baja California, México, Diciembre de 2004.

Comparación entre la Densidad de Estados Calculada y el Espectro XPS del Nitruro de Berilio

Resumen aprobado por:



DRA. MARIA GUADALUPE MORENO ARMENTA
Director de Tesis.

En este trabajo se realiza la comparación entre la densidad de estados (DOS) calculada y el espectro experimental XPS del nitruro de berilio en su fase cúbica. Para cumplir este objetivo se calcula la densidad de estados utilizando el programa CRYSTAL 98 que bajo la aproximación de Hartree-Fock utiliza un método autoconsistente para resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas periódicos. Se optimiza el parámetro de red del nitruro de berilio $8.061\text{\AA}$ y a posteriori se realiza una correlación electrónica mediante funcionales de la densidad (DFT). Como resultado de la comparación encontramos una gran similitud entre la densidad de estados calculada y el espectro experimental XPS del material analizado.

CONTENIDO

	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes	2
1.2 La técnica de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X	3
1.3 Descripción del Nitruro de Berilio en su fase cúbica	7
1.4 Objetivo	9
2. MÉTODO	10
2.1 Método de Hartree-Fock	10
2.2 Cálculos Hartree-Fock para sistemas cristalinos	27
2.3 El programa CRYSTAL 98	28
del cálculo	29
	31
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
3.1 Optimización del parámetro de red	31
3.2 La densidad de estados calculada	32
3.3 Comparación entre la densidad de estados calculada y el espectro XPS del Nitruro de Berilio	34
4. CONCLUSIONES	38
5. BIBLIOGRAFÍA	39
6. APENDICES	44

LISTA DE FIGURAS

	Página
1 Un fotón de rayos X “arranca un electrón del orbital 1s	4
2 Esquema que muestra el proceso para obtener el espectro XPS de una muestra	5
3 Estructura del α -Be ₃ N ₂ , los círculos grises y negros representan los átomos de berilio y nitrógeno, respectivamente	8
4 Curva de ajuste para el volumen de la celda en su estado	32
5 Diagrama de la densidad de estados total calculada para el α -Be ₃ N ₂	33
6 Comparación entre la densidad de estados y el espectro XPS del nitruro de berilio.	35

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I Exponentes utilizados en este trabajo para la función gaussiana más difusa.	30

1. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años la física del estado sólido ha tenido un gran desarrollo en la investigación de materiales con potenciales aplicaciones tecnológicas. La dirección de las investigaciones esta orientada hacia la invención y caracterización de nuevos materiales, por lo tanto las diferentes técnicas computacionales para calcular propiedades electrónicas de los materiales deben estar apoyadas por una base experimental.

Una de las propiedades electrónicas que es posible calcular teóricamente es la densidad de estados de energía del inglés *density of states* (DOS), cuya finalidad es mostrar gráficamente los estados que conforman los diferentes orbitales que forman a un sólido. Para verificar esta propiedad existen técnicas experimentales como la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) que mide en cierta forma el espectro de energías características de los diferentes orbitales moleculares.

Recientemente el foco de atención se ha puesto en los nitruros del grupo IIIA, el interés que han generado es debido a las posibles aplicaciones en el área de la optoelectrónica, fundamentalmente en el desarrollo y la construcción de diodos láser (LDs), diodos que emitan en las regiones azul-verde y ultravioleta (Soto *et al* ,2002a). Ambas emisiones de luz azul y ultravioleta son importantes, la primera está dentro de los tres colores primarios (azul, rojo y verde) necesarios para generar todo el espectro de colores

y la segunda es óptima para comunicaciones ópticas donde es alta la densidad de información (Lambrecht W.R.L. 1994; Strite y Morkoc 1992).

La característica fundamental de los materiales que son utilizados en la emisión de luz es su brecha de energía óptica de transición energética directa. Entre los nitruros que cuentan con esta característica están: el nitruro de galio GaN (3.36eV), de indio IN (2eV) y de aluminio AlN (6.3eV). El nitruro de berilio Be_3N_2 posee una brecha energética con transición directa, esta propiedad lo convierte en un material prometedor para aplicaciones tecnológicas.

1.1 Antecedentes

El nitruro de berilio Be_3N_2 es un material que puede ser utilizado alternativamente en aplicaciones tecnológicas como la construcción de diodos emisores de luz (Soto et al, 2002a) que logren la emisión en la región azul-verde y en la ultravioleta.

El Be_3N_2 es un semiconductor, que puede soportar altas temperaturas como sustrato, o como componente de heteroestructuras en la industria electrónica (Paszkowickz *et al.*, 1999). Recientemente se han reportado estudios tanto experimentales (Soto *et al.*, 2002a) como teóricos de este compuesto (Moreno *et al.*, 2001a). Los trabajos experimentales describen que es posible el crecimiento del Be_3N_2 y su caracterización se ha realizado por medio de la técnica de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X. La espectroscopia XPS realiza un análisis superficial del compuesto dando información cuantitativa y cualitativa de la composición de los

orbitales que contribuyen a los enlaces moleculares. En nuestra búsqueda de información de este material, también se ha encontrado un estudio en donde se realizan cálculos *ab initio* o de primeros principios (Moreno *et al*, 2001a), donde, se calcula la densidad de estados (DOS) total y proyectados de energía para el compuesto.

La densidad de estados muestra el total de estados ocupados del sólido correspondientes a su estado de mínima energía. Una gráfica de la densidad de estados muestra el número de estados ocupados (Intensidad) totales *versus* energía.

El espectro XPS es una curva de intensidad de energía *versus* energía de ionización (o de amarre) por lo que se puede comparar con la densidad de estados (DOS) calculada teóricamente. Sin embargo en la literatura no encontramos trabajos que compararan estas dos curvas.

1.2 La técnica de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X

La técnica XPS, utiliza el efecto fotoeléctrico para obtener información de la composición química de la superficie de un sólido. Esta técnica hace incidir una fuente monocromática de rayos X sobre una superficie o película dentro de una cámara en condiciones de ultra alto vacío (10^{-10} Torr). Los fotones incidentes poseen energía cinética tal que, provocarán la emisión de electrones de los átomos de la superficie de la muestra que serán característicos de cada elemento y orbital molecular de donde provengan (ver Figura 1).

La emisión de electrones con energías discretas, se manifiesta en la aparición de picos superpuestos sobre el fondo continuo (ruido electrónico) del espectro. Estos picos pueden asociarse a determinados elementos químicos presentes en la muestra, así como también al nivel energético del átomo de donde proceden.

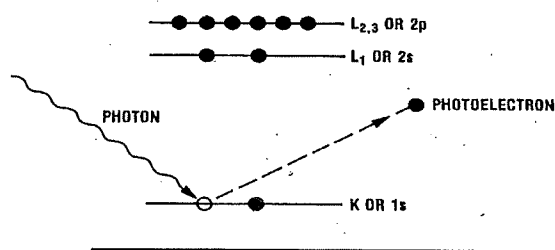


Figura 1: Un fotón de rayos X “arranca” un electrón del orbital 1s.

Estos fotoelectrones con energías características emitidos de la muestra son colectados por un detector que los separa de acuerdo a sus energías características y que son analizados mediante un espectrógrafo conectado a una computadora. Este proceso se ilustra en el siguiente esquema de la Figura 2.

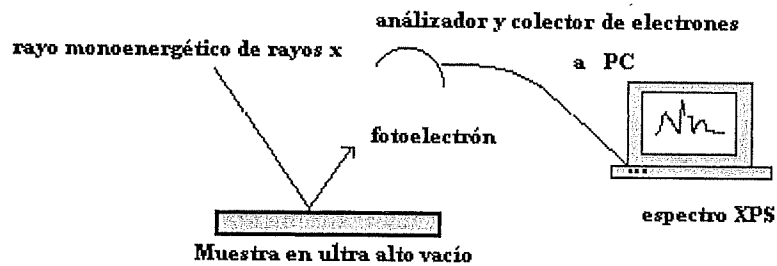


Figura 2: Esquema que muestra el proceso para obtener el espectro XPS de una muestra.

La técnica permite:

- Calcular la estequiometría de elementos (excepto H) en polvos, aislantes, metales, etc.
- La identificación de picos característicos que formen la densidad de estados.
- Análisis cuantitativos de composición.

Algunas limitaciones de la técnica son:

- No es sensible al hidrógeno y helio.
- Permite solo una profundidad superficial menor de 40nm.

La irradiación de un sólido con rayos X

Como ya se mencionó, la técnica XPS está basada en el efecto fotoeléctrico. El sólido se irradia con fotoelectrones monocromáticos que excitan a electrones de estados ocupados y son enviados al nivel vacío y detectados por un analizador de energía.

La altura del pico en un espectro cualquiera corresponde a la energía cinética de los electrones detectados externamente y esta dada por la relación:

$$E_c = h\nu - E_i - \Phi \quad (1)$$

donde E_c es la energía cinética, E_i es la energía de enlace del estado inicial (Energía de ionización) y Φ es la función trabajo del material (energía necesaria para que los electrones salgan al vacío). Todas las energías, en los experimentos de fotoemisión, son convencionalmente referidos a la energía de Fermi (E_f) del sólido.

Los fotones de rayos X tienen un poder limitado de penetración dentro del sólido (del orden de 1 a 10nm) e interactúan únicamente con los átomos de la región superficial. Debido a que el camino libre medio de los electrones en los sólidos es muy pequeño, los electrones detectados se originan solamente de las últimas capas atómicas vecinas a la superficie, lo cual implica que XPS, es una técnica sensible para análisis químico superficial (profundidad menor de 40nm).

La información que se obtiene de un experimento de foto-emisión es una gráfica del número de fotoelectrones detectados por intervalo de energía $N(E)$ en función de la energía cinética. De estos espectros se pueden obtener datos cuantitativos por medio del área o de las alturas de los picos característicos e identificar estados químicos por medio de la medida exacta de las posiciones energéticas de los picos y de la separación entre ellos.

Las partes esenciales de esta técnica son: una fuente de rayos X, la muestra contenida en un sistema de ultra alto vacío (10^{-10} Torr) para mantener limpia la superficie de la muestra y un detector analizador de energía.

Las aplicaciones potenciales del α -Be₃N₂ como semiconductor se deducen del valor de su brecha energética directa, a pesar de su discrepancia entre los valores experimentales y teóricos que han sido reportados: 4.47eV (Moreno *et al.*, 2001b) y 3.8eV (Soto *et al.*, 2002b). La densidad de estados del nitruro de berilio fase cúbica, ya ha sido reportada en la literatura (Moreno *et al.*, 2001b), en este estudio se utiliza el método *ab initio* Hartree-Fock mas correlación *a posteriori* con funcional de la densidad (DFT).

El espectro de fotoelectrones XPS del α -Be₃N₂ ha sido reportado en la literatura (Soto *et al.*, 2002b) para una muestra crecida epitaxialmente en su fase cúbica por medio de la técnica de crecimiento por ablación láser (PLD). Sin embargo como se mencionaba anteriormente no existen trabajos que comparen la densidad de estados calculada teóricamente con el espectro experimental del nitruro de berilio.

1.3 Descripción del nitruro de berilio en su fase cúbica

El nitruro de berilio es un compuesto covalente con dos fases conocidas, una de ellas es la fase alfa, la cual es una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc), tipo anti Mn_2O_3 (bixbita) (Stanckelberg y Paulus, 1933; Eckerlin y Rabenau, 1960), la cual es estable a temperaturas entre 20-1200°C (Furukawa y Reilly 1970; Douglas y Payne, 1969). El nitruro de berilio en su fase alfa, cristaliza en la estructura bixbita, una celda unitaria formada por 80 átomos (Figura 3) y con parámetro de red $a=8.145\text{\AA}$ (Cristal Data, 1978) grupo espacial $Ia\bar{3}$ (206) (Daams *et al.*, 1991). La celda primitiva tiene 40 átomos, 24Be y 16N, con un total de 208 electrones.

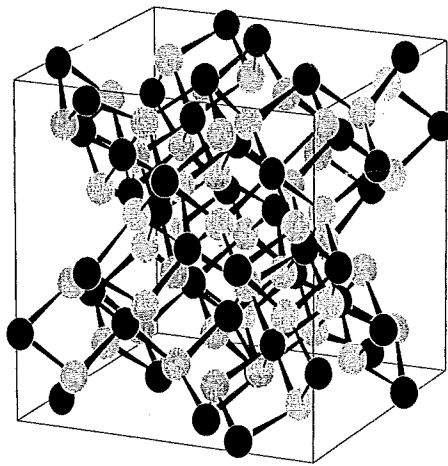


Figura 3: Estructura del $\alpha\text{-Be}_3\text{N}_2$, los círculos grises y negros representan los átomos de berilio y nitrógeno, respectivamente.

1.4 Objetivo

El objetivo de este trabajo consiste en realizar un análisis comparativo entre la densidad de estados calculada y el espectro experimental XPS del α -Be₂N₃. Para conseguir este objetivo se requerirá realizar:

- Optimizar el parámetro de red
- Calcular la densidad de estados

Actividades

Utilizando el método *ab initio* de Hartree-Fock más correlación electrónica a *posteriori* utilizando funcional de la densidad (DFT), se calculará la densidad de estados total del α -Be₃N₂.

Comparar la densidad de estados calculada con el espectro XPS obtenido experimentalmente (Soto *et al.*, 2002b).

El programa utilizado para los cálculos es CRYSTAL 98 (Doviesi *et al.*, 1998) el cual calcula la energía y obtiene el diagrama de la densidad de estados. El programa utiliza el método *ab initio* de Hartree-Fock y en el capítulo 2 se describe el método de Hartree-Fock partiendo de la ecuación de Schrödinger. También se describen las subrutinas del programa CRYSTAL 98 así como las condiciones del cálculo y el costo computacional de ellos. En el capítulo 3 se muestran los resultados obtenidos: el parámetro de red optimizado, la curva de ajuste para obtenerlo, el diagrama de la densidad de estados y la comparación entre la densidad de estados calculada y el espectro XPS del α -Be₃N₂. Finalmente en el capítulo 4 se incluyen las conclusiones de este trabajo.

2. MÉTODO

2.1 Método de Hartree-Fock

El punto de partida de toda la descripción cuántica de un sistema cualquiera está en la solución de la ecuación de Schrödinger. En su forma independiente del tiempo, esta ecuación se escribe como:

$$H\Psi = E\Psi \quad (2)$$

Realmente, la representación anterior corresponde a una abreviación de diversos términos. El término E corresponde a la energía del sistema, y Ψ es la función de onda del sistema. El término H corresponde a un operador diferencial que permite obtener información sobre la energía del sistema. Más específicamente, este operador es conocido como operador hamiltoniano. Para un sistema molecular arbitrario constituido por N núcleos (representados por letras mayúsculas) y n electrones (representados por letras minúsculas) su descripción completa no relativista está dado por:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (3)$$

donde:

$$\hat{T}_N = \sum_{A=1}^N \frac{\hat{P}_A^2}{2M_A} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{M_A} \quad (4)$$

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^n \frac{\hat{p}_i^2}{2} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad (5)$$

$$\hat{V}_{Ne} = -\sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{iA}} \quad (6)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j<i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (7)$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (8)$$

siendo $\hat{T}_N$ el operador de la energía cinética de los núcleos, $\hat{T}_e$ el operador de la energía cinética de los electrones, $\hat{V}_{Ne}$, $\hat{V}_{ee}$ y $\hat{V}_{NN}$ los operadores de la energía potencial de atracción núcleo-electrón, repulsión electrón-electrón y repulsión núcleo-núcleo, $\hat{P}_A$ y $\hat{p}_i$ son los operadores diferenciales del momento de los núcleos y electrones, respectivamente, Z_A es la carga nuclear del núcleo A, R_{iA} es la distancia entre el electrón i y el núcleo A, R_{AB} es la distancia entre el núcleo A y el núcleo B y r_{ij} es la distancia entre los electrones i y j .

Definiendo el hamiltoniano H en una parte nuclear y otra electrónica, se escribe entonces,

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} \quad (9)$$

siendo la energía electrónica E_{el}

$$E_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (10)$$

Para una parte significativa de los problemas normalmente estudiados a través de la mecánica cuántica, una primera simplificación consiste en asumir que la ecuación de Schrödinger puede ser paramétricamente separada en una parte electrónica y otra nuclear. Esta simplificación, conocida como la aproximación de Born-Oppenheimer, permite la factorización de la función de onda como:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi(\vec{r}, \vec{R})\Phi(\vec{R}) \quad (11)$$

donde ψ corresponde a una función de onda asociada a la solución de la parte electrónica de la ecuación de Schrödinger para un conjunto fijo de coordenadas nucleares y Φ corresponde a una función de onda asociada básicamente con los movimientos nucleares.

De esta manera, la ecuación de Schrödinger puede ser reescrita como:

$$\hat{H}\psi\Phi = E\psi\Phi \quad (12)$$

en la aproximación de Born-Oppenheimer se considera a los electrones moviéndose en un campo de núcleos fijos, dentro de esta aproximación el término $\hat{T}_N$ se desprecia y $\hat{V}_{NN}$ se consideran constante. Por lo tanto el hamiltoniano se reduciría a un hamiltoniano electrónico y la energía obtenida sería la energía electrónica E_{el} . Con estas consideraciones la ecuación (12) se simplificaría a:

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee})\psi\Phi = E_{el}\psi\Phi \quad (13)$$

Sin embargo, con toda esta simplificación, la ecuación de Schrödinger sólo puede resolverse exactamente para sistemas monoelectrónicos. Para aplicarlo a sistemas multielectrónicos deben evaluarse cuales son las dificultades para resolverlas y buscar alternativas que permitan por lo menos una solución aproximada de la misma.

Una vez realizada la separación de los movimientos nucleares de los movimientos electrónicos, se harán en este capítulo consideraciones solamente sobre la solución de la ecuación de Schrödinger para la componente electrónica, es decir, la solución de la ecuación 13.

La ecuación de Schrödinger puede resolverse exactamente para sistemas monoelectrónicos, pero el problema de la solución exacta para sistemas multielectrónicos está asociado al término de la repulsión inter-electrónica (ecuación 7). Realmente, si el término de repulsión electrónica pudiera subdividirse en términos de sus componentes monoelectrónicas, la solución de la ecuación de Schrödinger para un sistema conteniendo $2n$ electrones sería dado por una serie de ecuaciones similares a la ecuación 13, siendo una ecuación para cada electrón. En otras palabras, se tendría un conjunto de $2n$ ecuaciones del tipo:

$$(\hat{t}_i + \sum \hat{v}_{iA}(Ne) + \hat{v}_i(ee))\phi_i = E_i\phi_i \quad (14)$$

siendo $\hat{t}_i$ el operador de la energía cinética del i -ésimo electrón, $\hat{v}_{iA}(Ne)$ el término de atracción de todos los N núcleos por el i -ésimo electrón y $\hat{v}_i(ee)$ correspondería a un operador de repulsión electrónica efectivo también del i -ésimo electrón. Las funciones

ϕ_i , llamadas de funciones orbitales, corresponderían a las funciones monoelectrónicas representando el i -ésimo electrón con energía E_i .

La energía electrónica total de este sistema de $2n$ electrones estará dada por la suma de todas las E_i , es decir:

$$E_{el} = \sum_{i=1}^{2n} E_i \quad (15)$$

y la función de onda total, $\Psi(1,2,\dots,n)$, estará dado por el producto de todas las funciones monoelectrónicas:

$$\Psi(1,2,\dots,2n) = \phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_{2n-1}(2n-1)\phi_{2n}(2n) \quad (16)$$

La función de onda escrita en la forma de la ecuación 16 es conocida por el nombre de producto de Hartree y sugiere que la función que describe un electrón cualquiera es completamente independiente de todos los otros electrones. En otras palabras, la función de onda representada por la ecuación 16 correspondería a lo que se conoce como modelo de partículas independientes.

Hay que hacer notar que cada orbital electrónico depende únicamente de las coordenadas del respectivo electrón, entonces, si coordenadas cartesianas estuvieran siendo utilizadas para describir el sistema, las funciones orbitales correspondientes serían:

$$\begin{aligned} \phi_1(1) &= \phi_1(x_1, y_1, z_1) \\ \phi_2(2) &= \phi_2(x_2, y_2, z_2) \\ &\vdots \\ \phi_{2n}(2n) &= \phi_{2n}(x_{2n}, y_{2n}, z_{2n}) \end{aligned}$$

En un trabajo pionero, Douglas R. Hartree (Hartree *et al*, 1984) sugirió que la ecuación de Schrödinger podría ser resuelta apropiada y aproximadamente de la manera sugerida anteriormente. Para esto, desarrolló una expresión para el término efectivo de la repulsión electrónica. Según Hartree, si en un sistema conteniendo dos electrones se coloca el electrón 1 en una determinada posición del espacio, la energía potencial de repulsión de ese electrón en relación al campo promedio producido por el electrón 2 en todo el espacio τ_2 será:

$$\hat{v}_1(ee) = \int \frac{\phi_2^* \phi_2}{r_{12}} d\tau_2 \quad (17)$$

Así, si fuera considerado que el sistema posee un número cualquiera de electrones, la energía de repulsión del i -ésimo electrón en relación a todos los otros será:

$$\hat{v}_i(ee) = \int \frac{\phi_j^* \phi_j}{r_{ij}} d\tau_j \quad (18)$$

Con esta definición puede utilizarse la ecuación 14 para obtener informaciones sobre la energía, así como de la distribución electrónica en un sistema cualquiera. La ecuación 13 que correspondía a una ecuación diferencial, pasa ahora a ser representada por ecuaciones integro-diferenciales y que dependen del conocimiento de las funciones

orbitales de ensayo para poder ser resueltas. En otras palabras, el operador de la energía cinética es un operador diferencial (ecuación 4 y ecuación 5) y el operador de la repulsión electrón-electrón corresponde a un operador integral. En este último caso, el operador necesita de las funciones orbitales para ser definido y poder utilizarse. De esta manera, para resolver las ecuaciones de Hartree puede comenzarse por un conjunto de funciones orbitales aproximadas y usar el resultado obtenido de la ecuación 14 como funciones de ensayo para obtener nuevas soluciones para la ecuación 14 y así en adelante. Con este procedimiento, las ecuaciones de Hartree son auto-consistentes, esto es, ellas generan soluciones que son utilizadas para refinar los propios resultados.

Debe observarse todavía que la integral presentada en la ecuación 18 se extiende sobre todos los electrones diferentes de i , de tal manera que cuando estuviera siendo considerada la repulsión inter-electrónica sobre un electrón j , este llevará en consideración la interacción entre todos los otros electrones, incluyendo el electrón i . De esta forma, cuando la energía electrónica total del sistema fuese computada a través de las energías E_i , la repulsión inter-electrónica estará siendo doblemente contabilizada. Por consiguiente, para determinar correctamente la energía electrónica total a través del método de Hartree debe utilizarse la siguiente ecuación:

$$E_{el} = \sum_{i=1}^{2n} E_i - \sum_{i=1}^{2n} \hat{v}_i(ee) \quad (19)$$

Las evidencias experimentales sugirieron, sin embargo, que los electrones presentaban determinadas características que no estaban siendo contemplados en el método de Hartree. Uno de estos aspectos correspondía a la indistinción electrónica. Otro sería el hecho de que los electrones corresponden a partículas sub-atómicas caracterizadas como fermiones. Una de las características de los fermiones es que los mismos presentan momento de espín fraccionario. Entonces, la pregunta que aparece naturalmente es: ¿de qué manera ésta información podría afectar al modelo de Hartree? ó ¿cómo afectaría la visión adquirida de como los electrones están organizados en un sistema cualquiera?

La primera respuesta viene del hecho que las funciones de onda presentadas anteriormente llevan en consideración solamente las coordenadas espaciales de los electrones y no consideran las propiedades del espín. Para ser considerados los efectos del espín, una función de onda cualquiera debe incluir una cuarta coordenada para cada electrón, la coordenada del espín (ξ). Así, la función de onda presentada en la ecuación 16, debe ser rescrita como:

$$\Psi(1,2,\dots,2n) = \phi'_1(x_1, y_1, z_1, \xi_1) \phi'_2(x_2, y_2, z_2, \xi_2) \dots \phi'_{2n}(x_{2n}, y_{2n}, z_{2n}, \xi_{2n}) \quad (20)$$

Las funciones ϕ' incluyendo ahora las coordenadas espaciales y de espín son denominadas de espín-orbitales.

Otra característica que debe ser incluida en la función de onda es que una vez que ella representa fermiones, ella debe cambiar de signo toda vez que sean efectuados cambios en las coordenadas de dos electrones cualesquiera, es decir:

$$\Psi(1,2,\dots,i,j,\dots,2n) = -\Psi(1,2,\dots,j,i,\dots,2n) \quad (21)$$

Una función de onda que presenta esta propiedad es denominada función de onda anti-simétrica y si la función de onda no cambia de signo, ella será denominada función de onda simétrica.

Una manera simple de construir funciones de onda antisimétricas e incluir todavía la indistinguibilidad de los electrones, es a través de determinantes del tipo:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \phi'_1(1) & \phi'_1(2) & \cdots & \phi'_1(2n) \\ \phi'_2(1) & \phi'_2(2) & \cdots & \phi'_2(2n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi'_{2n}(1) & \phi'_{2n}(2) & \cdots & \phi'_{2n}(2n) \end{vmatrix} \quad (22)$$

El primer término a la derecha de la ecuación 22 corresponde simplemente a un factor de normalización. Construyéndose la función de onda a través de este determinante, se observa que todos los electrones serán colocados en todos los orbitales-espín y que si es efectuado el cambio de coordenadas entre esos electrones, la función de

onda cambiará de signo y será, por consiguiente, antisimétrica. Esta sistemática construcción de funciones de onda antisimétricas fue denominada como determinantes de Slater.

La utilización de determinantes de Slater en el método de Hartree, a su vez, fue la corrección sugerida por V. Fock al modelo de Hartree. Una de sus consecuencias está en el hecho que el determinante anterior no permite que dos orbitales espín sean idénticos. En el caso que esto ocurra, la función de onda desaparece y por consiguiente, no puede representar a los electrones. Esa imposibilidad de términos de los electrones con características idénticas en un átomo o molécula fue denominado principio de exclusión de Pauli.

Los orbitales espín pueden todavía ser factorizados si se considera que las coordenadas espaciales son independientes de las coordenadas de espín, es decir:

$$\phi_i'(x_j, y_j, z_j, \xi_j) = \phi_i'(x_j, y_j, z_j) \omega(\xi_j) \quad (23)$$

siendo $\omega(\xi_j)$ la función de espín. Las observaciones experimentales sugieren que sólo existen dos funciones de espín posibles, denominadas de $\alpha(\xi)$ y $\beta(\xi)$. Cada una de estas funciones de espín está asociada a un momento magnético de espín específico. La función α está asociada a los electrones con proyección de momento de espín de $+1/2$ y la función β de $-1/2$.

Es común asociar el principio de Pauli a los números cuánticos. Sin embargo, esto no pasa de una manera simple de caracterizar los diferentes orbitales espín en términos de las propias características de las funciones espaciales y del espín que estarían representando los orbitales espín. Por ejemplo, si dos electrones son descritos por una misma función orbital, entonces uno de los electrones debe ser descrito por una función de espín α y el otro por una función β . Si ambos también poseen la misma función de espín la función de onda desaparece. Sin embargo, supongamos que las funciones espaciales puedan ser representadas como funciones del átomo de hidrógeno. Si eso ocurriese las funciones orbitales pueden ser caracterizadas por los números cuánticos (n, l, m) y una vez que las funciones de espín pueden ser caracterizadas por los valores $+1/2$ y $-1/2$, entonces cada función orbital espín podría ser identificada por los números cuánticos: $(n, l, m, \pm 1/2)$

Como consecuencia, para que la función de onda pueda describir correctamente los pares de electrones, es necesario que el conjunto de los cuatro números cuánticos sean diferentes para cada uno de los electrones. El ejemplo en el que los dos electrones están en un mismo orbital, la única posibilidad de construirse una función de onda es admitiéndose que los números cuánticos de espín sean diferentes. Esta posibilidad puede generalizarse para sistemas multielectrónicos enunciándose que en un mismo orbital no pueden existir más de dos electrones y que los mismos deben poseer espín diferentes.

El uso de las funciones de onda anti-simétricas por Fock introdujo un principio automático de restricción del número de electrones por orbital. Sorprendentemente, aunque el desarrollo matemático se vuelve más complejo, las ecuaciones finales son

muy semejantes a la ecuación 14. La primera diferencia está en el hecho que se puede utilizar la misma función orbital para acomodar un par de electrones. Otro aspecto es que en las ecuaciones de Fock, el término de repulsión electrónica presentaba características puramente coulómbicas. Con el uso de las funciones de onda anti-simétricas se comprueba que ese término presenta una componente coulómbica y otra de naturaleza puramente cuántica, denominado como término de troca. Puede decirse que ese término de cambio se constituye en una primera corrección de los efectos de correlación electrónica en el modelo de Hartree.

El método de Hartree-Fock se volvió sumamente popular, entre otras cosas, por la calidad de los resultados producidos al aplicarse en cálculos de propiedades atómicas y moleculares. Sin embargo, había otro problema extremadamente importante para ser solucionado: ¿cuál debería ser la forma matemática de las funciones orbitales? Mientras que para cálculos atómicos las ecuaciones de Hartree-Fock podían resolverse numéricamente, para las moléculas este mismo procedimiento demostraba ser computacionalmente inadecuado. Una solución que se volvió ampliamente difundida y que es aplicada para cálculos de propiedades electrónicas de cualquier sistema imaginable, fue el método propuesto por Roothaan (Roothaan, 1951).

Roothaan sugirió que las funciones que fuesen usadas para representar orbitales moleculares podrían ser obtenidas en términos de las funciones que representasen a los orbitales atómicos. Si consideramos que los orbitales atómicos de sistemas multielectrónicos son funciones aproximadas, la misma idea podría usarse para construirlos a través de las funciones matemáticas que permitieron cálculos

computacionalmente precisos de las propiedades atómicas y moleculares. Este método era conocido como el método de combinación lineal de orbitales atómicos (lineal combination of atomic orbitals LCAO). La sugerencia de Roothaan no fue la creación de la combinación lineal de los orbitales atómicos, sino su aplicación a través de las ecuaciones de Hartree-Fock. En general, puede decirse que los orbitales atómicos o moleculares pueden ser obtenidos de forma auto-consistente como combinaciones lineales de determinadas funciones matemáticas o funciones de base.

Inicialmente debe considerarse que un orbital atómico o molecular ϕ puede describirse a través de la expansión lineal:

$$\phi_i = \sum_{k=1}^m c_{ik} \chi_k \quad (24)$$

donde c_{ik} corresponde a los coeficientes de combinación lineal que representaran a los orbitales ϕ_i como mezclas de m funciones de base χ_k previamente escogidas (Roothaan, 1951). Cada orbital atómico o molecular tendrá su propio conjunto de coeficientes que mostrará propiedades características de ese orbital.

Para simplificar la notación de la ecuación 14, esta será rescrita tomando $E_i = \varepsilon_i$ la ecuación es la siguiente:

$$\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (25)$$

donde el operador de la energía de Fock fue substituido por el Hamiltoneano H . La ecuación 25 indica que cada orbital atómico o molecular será representado por una ecuación de autovalores.

Sustituyéndose la ecuación 24 en la ecuación 25 se tiene:

$$\hat{F} \sum_{k=1}^m c_{ik} \chi_k = \varepsilon_i \sum_k c_{ik} \chi_k \quad (26)$$

Los únicos parámetros conocidos en esta ecuación son las funciones χ_k y el operador inicial de Fock (Roothaan, 1951). La solución de esta ecuación implica determinar los valores de los coeficientes de combinación lineal de todos los orbitales ocupados y las energías respectivas. Considerando que se tiene un conjunto de m funciones del tipo autoconsistente, se empieza el proceso de solución multiplicándose la ecuación anterior por cada una de las funciones χ_k y se integra sobre todo el espacio de variables. Esto creará un conjunto de m ecuaciones del tipo:

$$\int \chi_l \hat{F} \sum_{k=1}^m c_{ik} \chi_k d\tau = \int \chi_l \varepsilon_i \sum_k c_{ik} \chi_k d\tau \quad (27)$$

La ecuación anterior puede reestructurarse y expresarse como:

$$\sum_k c_{ik} \left(\int \chi_l \hat{F} \chi_k d\tau \right) = \varepsilon_i \sum_k c_{ik} \left(\int \chi_l \chi_k d\tau \right) \quad (28)$$

o empleándose una notación simplificada para las integrales, entre paréntesis, como:

$$\sum_k^m c_{ik} F_{lk} = \varepsilon_i \sum_k^m c_{ik} S_{lk} \quad (29)$$

donde:

$$F_{lk} = \int \chi_l \hat{F} \chi_k d\tau \quad (30)$$

y

$$S_{lk} = \int \chi_l \chi_k d\tau \quad (31)$$

La integral F_{lk} corresponde a la integral de la energía empleándose las funciones χ_k y χ_l y la integral S_{lk} corresponde a una integral denominada de integral de recubrimiento y corresponde a una medida de la sobreposición de las funciones χ_k y χ_l

En la literatura normalmente la ecuación 28 es reordenada como:

$$\sum c_{ik} (F_{lk} - \varepsilon_i S_{lk}) = 0 \quad (32)$$

Una solución trivial, pero no deseada para esta ecuación, sería considerar que todos los coeficientes de combinación lineal fuesen iguales a cero. Esto satisface a la ecuación 32, pero no proporcionaría ningún resultado físico interesante. Una solución no trivial puede ser obtenida a través del uso de determinantes.

Considerando simplemente el orbital k puede agruparse las m ecuaciones involucrando este orbital de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 c_{1k}(F_{11} - \varepsilon_k S_{11}) + c_{2k}(F_{12} - \varepsilon_k S_{12}) + \dots + c_{mk}(F_{1m} - \varepsilon_k S_{1m}) &= 0 \\
 c_{2k}(F_{21} - \varepsilon_k S_{21}) + c_{2k}(F_{22} - \varepsilon_k S_{22}) + \dots + c_{mk}(F_{2m} - \varepsilon_k S_{2m}) &= 0 \\
 \vdots & \\
 c_{mk}(F_{m1} - \varepsilon_k S_{m1}) + c_{2k}(F_{m2} - \varepsilon_k S_{m2}) + \dots + c_{mk}(F_{mm} - \varepsilon_k S_{mm}) &= 0
 \end{aligned} \tag{33}$$

Esta ecuación puede representarse en la forma matricial como:

$$\begin{bmatrix} F_{11} - \varepsilon_k S_{11} & F_{12} - \varepsilon_k S_{12} & \dots & F_{1m} - \varepsilon_k S_{1m} \\ F_{21} - \varepsilon_k S_{21} & F_{22} - \varepsilon_k S_{22} & \dots & F_{2m} - \varepsilon_k S_{2m} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ F_{m1} - \varepsilon_k S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_k S_{m2} & \dots & F_{mm} - \varepsilon_k S_{mm} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{1k} \\ c_{2k} \\ c_{3k} \\ \vdots \\ c_{mk} \end{bmatrix} = 0 \tag{34}$$

si la matriz a la izquierda fuera igual a cero tendríamos:

$$\det \begin{bmatrix} F_{11} - \varepsilon_k S_{11} & F_{12} - \varepsilon_k S_{12} & \cdots & F_{1m} - \varepsilon_k S_{1m} \\ F_{21} - \varepsilon_k S_{21} & F_{22} - \varepsilon_k S_{22} & \cdots & F_{2m} - \varepsilon_k S_{2m} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ F_{m1} - \varepsilon_k S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_k S_{m2} & \cdots & F_{mm} - \varepsilon_k S_{mm} \end{bmatrix} = 0 \quad (35)$$

De esta manera, se determinan los valores de k y después sustituyéndose estos valores en la ecuación 34 se obtienen los coeficientes de combinación lineal del orbital molecular respectivo. Una vez que el operador de Fock y consecuentemente los elementos F_{kl} de la ecuación 35 dependen de la función de onda, es decir, de los coeficientes de combinación lineal de los orbitales, se utilizan estos coeficientes para describirse los elementos F_{kl} , determinándose nuevamente los valores de las energías y coeficientes de los orbitales hasta que los mismos presenten convergencia en un valor previamente escogido.

La ecuación 34 puede escribirse también de un modo computacionalmente más conveniente, como:

$$\mathbf{FC}_i = \varepsilon_i \mathbf{SC} \quad (36)$$

o, si todas las ecuaciones referentes a todos los orbitales moleculares fuesen agrupados en una única ecuación, se tiene:

$$\mathbf{FC} = \varepsilon_i \mathbf{SC} \quad (37)$$

Esta ecuación presenta características que permiten la aplicación de técnicas numéricas eficientes para determinar los coeficientes de combinación lineal y las energías de los orbitales moleculares. Esta ecuación también es denominada ecuación secular.

2.2 Cálculos Hartree-Fock para sistemas cristalinos

Si el sistema es periódico como lo son los cristales, se deben construir orbitales cristalinos (CO) en lugar de orbitales moleculares. Además, cada orbital cristalino debe tener periodicidad traslacional del sistema, esto es, se debe cumplir el teorema de Bloch (Bloch F., 1928).

El teorema de Bloch se satisface si las funciones de la combinación lineal, los orbitales atómicos, también cumplen el teorema, de tal forma que la función resultante sea una función de Bloch. El requisito se traslada al conjunto de funciones base que generan los orbitales atómicos, normalmente funciones gaussianas. Así que la adecuada selección del conjunto base, es el principio para el estudio Hartree-Fock por combinación lineal de orbitales atómicos (HF-LCAO) de sistemas cristalinos.

2.3 El programa CRYSTAL 98

En este trabajo se utilizó el programa CRYSTAL98 (Dovesi, *et al.*, 1998), el cual permite el cálculo de la función de onda y las propiedades de sistemas cristalinos dentro del límite de Hartree-Fock con combinación lineal de orbitales atómicos (HF-LCAO).

La estructura general de CRYSTAL es similar a programas moleculares (Pisani *et al.*, 1988), consiste fundamentalmente de tres programas: **integrals**, **SCF** (campo autoconsistente) y **properties**.

Programa integrals

Contiene el archivo de entrada que proporciona información del tipo de sistema que se desea analizar (molécula, polímero, planos o cristal), se indican: parámetro de red, tipo de corrida, selección del paquete para la evaluación de integrales con dos centro, opciones de manipulación geométrica, etc. También se puede solicitar salida impresa de algunos resultados.

La salida de la parte integrals consiste de información general del sistema, índices de simetría, integrales monoeléctricas y bielectricas.

Programa (SCF) campo autoconsistente

Este programa está dedicado a cálculos de autoconsistencia aquí se obtiene la transformada de Fourier de la matriz de Fock $F(k)$, para obtener la estructura diagonal de bloques; la matriz $F(k)$ se diagonaliza y finalmente los eigenvalores se usan para determinar la superficie de Fermi y los eigenvectores para calcular la matriz de densidad de la red directa.

Programa properties

Este programa calcula las propiedades del estado base, partiendo de los resultados obtenidos de los dos programas anteriores.

El programa puede hacer un análisis de la función de onda y de las propiedades denominadas de un electrón. Este programa, lee la información del archivo de entrada ya procesada y aumentada por los dos programas anteriores (la información relacionada con la estructura cristalina, la geometría, los operadores de energía, el conjunto base, el muestreo de los puntos $\mathbf{k}$ de la red recíproca, la matriz de Fock y de densidad de espacio directo). También lee información nueva que indica las propiedades que se desean calcular.

Las propiedades que se pueden calcular son: estructura de bandas, densidad de estados, análisis de eigenvectores, mapas de densidad de carga electrónica, factores de estructura en rayos X, evaluación multipolar y esferopolar atómica, análisis poblacional de Mulliken, distribución de momento electrónico, los perfiles Compton y cantidades relacionadas.

2.4 Condiciones del cálculo

En este trabajo los resultados se obtuvieron, utilizando el programa CRYSTAL 98 (Doviesi *et al.*, 1998), el cual arroja una solución autoconsistente de la ecuación de Hartree-Fock con combinación lineal de orbitales atómicos (HF-LCAO) para sistemas periódicos. Después se realizó una corrección a los resultados de la energía del estado relajado de Hartree-Fock con funcional de la densidad (DFT, utilizando las propuestas

por Perdew-Wang (Perdew *et al* 1981; Becke 1988). Con respecto al conjunto base, en el programa CRYSTAL 98, las funciones de Bloch son construidas de orbitales-atómicos localizados (AO's), las cuales a su vez son combinaciones lineales de funciones tipo Gaussianas (GTF's), que son el producto de una Gaussianas y un armónico esférico.

En estos cálculos se utiliza el conjunto base 6-21G para el Be y N. La base está cual está formada por 9 funciones para los átomos de Be y N (6, 2 y 1 funciones tipo Gaussianas para las capas: $1s$, $2sp$ y $3sp$) tomadas de las tablas 4.39.1 y 7.77.1, respectivamente de la Ref. de Poirier *et al.*, 1985.

Al incluir una función de polarización tipo d en todos los átomos, se obtiene el conjunto base denominado 6-21G*, el cual también se utilizó para estos cálculos.

Las condiciones computacionales para considerar la aproximación numérica al evaluar las series de Coulomb y de intercambio, que aparecen en las ecuaciones de campo autoconsistente (SCF), son controladas por 5 tolerancias (Pisani, *et al.*, 1996). Éstas están relacionadas para estimar el traslape o la penetración de las integrales de las funciones gaussianas en diferentes centros, lo cual define los límites de las series. Los valores usados en este trabajo fueron: 10^{-6} , 10^{-6} , 10^{-6} , 10^{-6} 10^{-8} .

Tabla I. Exponentes utilizados en este trabajo para la función gaussianas más difusa.

Átomos	α_{sp} 6-21G	α_{sp} 6-21G*	α_d 6-21G*
Be	0.2	0.2	0.8
N	0.3	0.28	0.8

Extraídos del trabajo de Moreno *et al.*, 2002.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Optimización del parámetro de red

Para realizar el cálculo de la densidad de estados se debe optimizar el parámetro de red de 8.145 Å (Crystal Data, 1978) con el fin de que este corresponda a la mínima energía y utilizarlo en el archivo de entrada. Para conseguir lo anterior se varió el parámetro de red en un $\pm 4\%$, obteniendo 9 valores diferentes de energía. Estos datos fueron ajustados a la ecuación de estado de Murnaghan (Murnaghan, 1944), la cual relaciona la energía, E , del sistema con el volumen, V , en términos de la energía mínima E_0 , el volumen del sistema relajado V_0 , un parámetro B igual a $V_0 E''[V_0]$ y un segundo parámetro adimensional B' entre 2 y 6.

$$E(V) = E_0 - \frac{V_0 B}{B' - 1} + \frac{BV}{B'} + \frac{BV_0^{B'} V^{1-B'}}{B'(B' - 1)} \quad (38)$$

Los valores de la ecuación -ajustada son: $E_0 = -1011.71142$ u.a.¹, $V_0 = 261.84818 \text{ Å}^3$, $B = 0.05237 \text{ u.a. Å}^{-3}$, $B' = 0.44014$. La curva y los datos se muestran en la Figura 4. El valor optimizado de V_0 correspondiente al estado relajado del sistema equivale al parámetro de red $a = 8.061$ Å. Este valor está a sólo 1% por debajo del valor experimental de 8.145 Å (Crystal Data, 1978) por lo que las propiedades calculadas en este trabajo pudieran ser una buena aproximación a las que presenta el nitruro de berilio.

¹ u.a. son unidades atómicas.

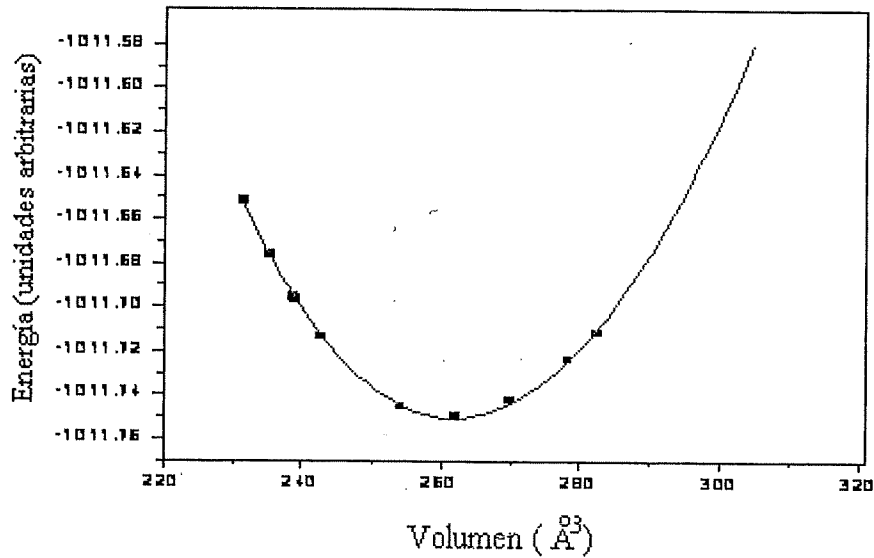


Figura 4: Curva de ajuste para el volumen de la celda en su estado relajado, utilizando la ecuación de Murnaghan.

3.2 La densidad de estados calculada

La densidad de estados $N(E)$ se define como el número de niveles de energía por incremento de energía, o sea la energía entre E y $E+dE$. Podemos definir la densidad de estados, por átomo y total por celda unitaria, siendo la primera la más importante de todas pues muestra explícitamente los orbitales atómicos que contribuyen a la formación del sólido.

En una densidad de estados total habrá estados ocupados que corresponden a los orbitales de valencia (Figura 5). Los picos característicos en la región de valencia y de conducción en la grafica de la densidad de estados de un semiconductor (como el nitruro de berilio) se encuentran separados por una “brecha” de energía en donde no se muestran contribuciones debido a estados ocupados. Está “brecha” indica que no existen

estados correspondientes a estas energías. Aproximadamente un poco después del final de la banda de valencia se define una energía como “Energía de Fermi” E_f , el valor de ella se toma como referencia cero e indica la separación de la brecha entre la banda de valencia y conducción.

Gráfica de la densidad de estados total

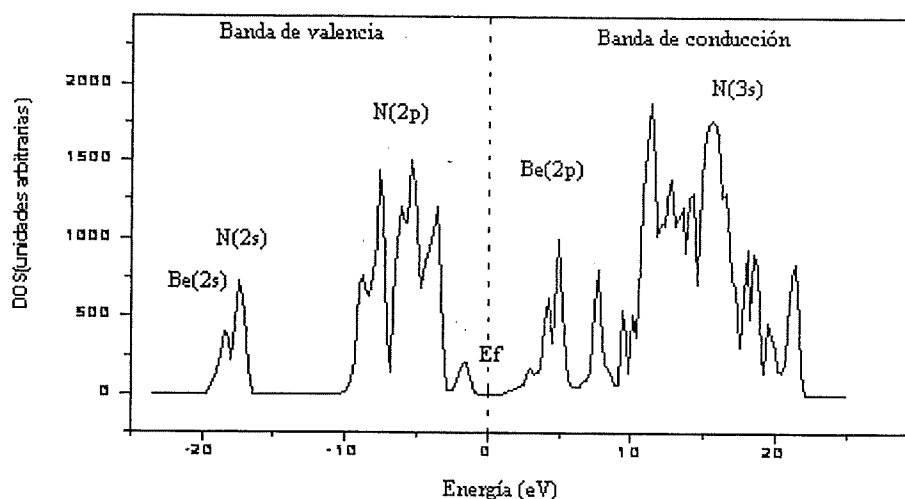


Figura 5: Diagrama de la densidad de estados total calculada para el $\alpha\text{-Be}_3\text{N}_2$.

La densidad de estados calculada para el $\alpha\text{-Be}_3\text{N}_2$ (Figura 5) muestra una brecha prohibida de aproximadamente $\sim 4.3\text{eV}$, este valor se puede comparar con el valor del gap obtenido experimentalmente (3.8eV) a través de técnicas ópticas de elipsometría (Soto *et al*, 2001b). El pico que empieza en -20eV corresponde a estados ocupados de

los orbitales de valencia superpuestos de nitrógeno ($2s$) y el berilio ($2s$). El pico que inicia en -10eV corresponde a los orbitales de valencia que están superpuestos $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ del nitrógeno $N(2p)$. En la parte positiva de la energía se muestran los estados no ocupados u orbitales de conducción y corresponden a las contribuciones del berilio $Be(2p)$ y nitrógeno $N(3s)$. Estos orbitales son parte de la solución de la ecuación de Schödinger aunque realmente no están ocupados, sin embargo son parte de la solución que el cálculo arroja para el sistema en su estado relajado.

3.3 Comparación entre las densidades: teórica y experimental

La densidad de estados (DOS) es una gráfica que muestra el número total de los estados ocupados y posibles a ocupar en las bandas de valencia y conducción de un sólido, respectivamente. El espectro XPS muestra las energías de ionización (o de amarre) de los estados ocupados en la banda de valencia, por lo tanto el espectro XPS y la densidad de estados se pueden comparar dado que el espectro muestra la energía que perdió un electrón al ser expulsado de un orbital y la densidad de estados calculada muestra la energía que poseía en ese estado.

La parte de la gráfica del espectro XPS que es posible comparar con la densidad de estados calculada, es la que corresponde a la banda de valencia. El espectro XPS utilizado en la comparación fue tomado de un trabajo previo hecho por Soto *et al* 2002b. La obtención del espectro fue realizada *in-situ* luego del crecimiento de $\alpha\text{-Be}_3\text{N}_2$ por medio de la técnica de ablación por láser pulsado (PLD), el equipo utilizado para el crecimiento fue un sistema Riber LDM-32 que cuenta con un láser de excímero marca

Lambda Physic modelo 200 (248nm) de KrF, dos fuentes de rayos X de doble ánodo, Al y Mg cuyas energías son de 1486.6eV y 1253.6eV, respectivamente.

El espectro mostrado en la Figura 6b, fue previamente suavizado para su estudio, sustrayendo la radiación de fondo “background” mediante el programa CAMECA (De la Cruz, 2001). El eje x de la grafica correspondiente a la banda de valencia de la densidad de estados de la Figura 5 se invirtió para fines de comparación. La inversión es mostrada en la Figura 6a.

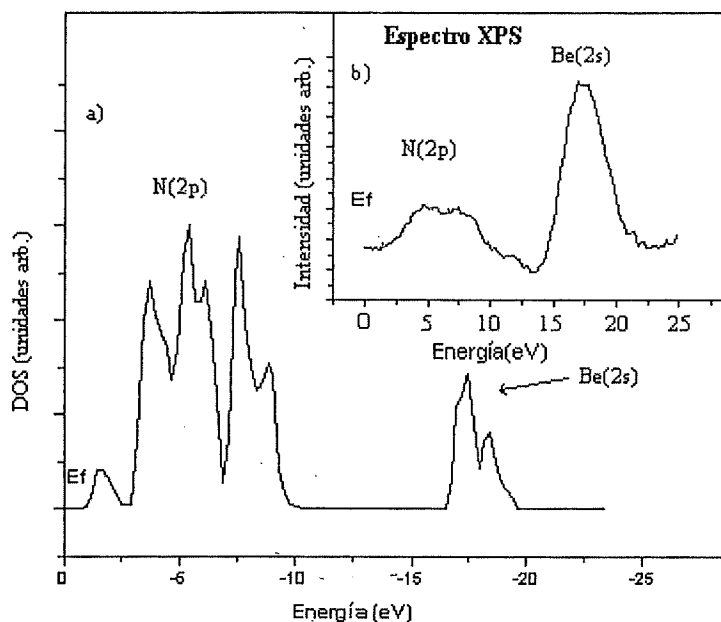


Figura 6: Comparación entre a) la densidad de estados (DOS) y b) el espectro XPS del nitruro de berilio.

De acuerdo a la Figura 6a, encontramos que la densidad de estados calculada con un ancho aproximado desde -2eV hasta -10eV esta en aproximación cualitativa con el pico del espectro XPS en el ancho aproximado de 0eV hasta 12.5eV. De igual manera los picos acotados entre -16.5eV y -20eV de la densidad de estados (Figura 6a) teórica y experimental (Figura 6b) 15eV y 22.5eV, se encuentran en buena aproximación cualitativa.

Existe una desproporción en la razón de intensidades relativas entre los picos del espectro XPS y entre los picos de la densidad de estados calculada. Esta desproporción es debido a la forma en como se genera el espectro XPS. La muestra es irradiada con fotones de rayos X cuya penetración depende de la sección eficaz de fotoionización la cual tiene una dependencia probabilística cuadrática. Para nuestro material α -Be₃N₂ la probabilidad de “arrancar” electrones de los orbitales 2*p* del nitrógeno es menor que la de los orbitales 2*s* del berilio y como consecuencia se observa una mayor altura en la intensidad del pico (en XPS) del berilio 2*s* ubicado en el rango 15eV-22.5eV (Ver Figura 6b). Este efecto explica la desproporción anteriormente mencionada y refleja la diferencia entre las razones de las intensidades relativas respecto a las alturas entre el espectro XPS y la densidad de estados calculada.

Las graficas de la Figura 6 ilustran la forma en como dos modelos, teórico y experimental, se utilizan para describir una variable observable como la energía (de amarre y de estado base) pueden ser corroborados entre si. Existen trabajos en donde se hacen este tipo de comparaciones para materiales como: TiNi₃, ThPd₃ y UPd₃ (Nautiyal

et al., 2000). Aunque estos materiales son diferentes al analizado en este trabajo, en ellos se compararan el espectro XPS con la densidad de estados calculada.

4. CONCLUSIONES

El objetivo de este trabajo fue realizar la comparación entre la densidad de estados calculada y el espectro XPS del nitruro de berilio en su fase cúbica. Propósito que se cumplió, ya que al analizar las graficas de la Figura 6 las densidades de estados teórica y experimental podemos concluir que éstas son similares.

La razón entre las intensidades relativas de las graficas mostradas en la Figura 6a y la Figura 6b es diferente. Por lo tanto, este factor hace que la comparación no sea tan efectiva cuantitativamente. Pero, cualitativamente si, debido a las formas similares entre los picos de las dos graficas analizadas (Figura 6ª y Figura 6b).

Hasta donde se investigó, no existe ningún estudio comparativo reportado entre la densidad de estado teóricas y experimentales del nitruro de berilio, por lo tanto este trabajo es la primera comparación entre las densidades. El nitruro de berilio como ya se ha mencionado es importante debido a sus posibles aplicaciones tecnológicas, por lo que la información que se genere sobre él será importante para nuevas investigaciones.

En conclusión la comparación anteriormente mostrada nos indica una buena aproximación cualitativa entre las densidades teórica y experimental. Por lo que las graficas obtenidas de la técnica de XPS y el método *ab initio* se corroboran mutuamente para este material, indicando que la dirección que siguen ambas es correcta.

5. BIBLIOGRAFÍA

Moreno Armenta M.G. 2002. Estudio comparativo de la estructura electrónica de nitruros de berilio, aluminio y magnesio: calculos *ab initio*. CICESE, Tesis de Doctorado en capítulo II.

Moreno Armenta M.G. , A. Reyes Serrato, M.A, Borja. 2000. *Ab initio* determination of the electronic structure of beryllium-, aluminum- and magnesium-nitrides. Phys. Rev. B 62 4890.

Moreno Armenta M.G., A. Reyes. 2001. Direct band gap material: a Hartree-Fock study of α -Be₃N₂. Computational Materials Science 21. 95-100.

Bloch, F.1928. Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. Z. Physik. 52:555.

Becke A.D. 1988. Density-Functional exchange-energy aproximation with correct asymptotic behavior. Phys Rev A 38. 3098-3100p.

Crystal Data. 1978. Determinative Tables, Departament of Commerce, National Bureau of Standad. Donnay Ed. Vol. 4: Inorganic Compounds.

Daams J.L.C. Villars P. y J.H.N. van Vucht. 1991. Atlas of Cristal Structure, Types for Intermetallic Phases. ASM Internacional Materials Park, OH, USA. Vol. 4

De la Cruz Hernández Wencel José. 2001. Producción y Caracterización de Partículas Epitaxiales de Hierro sobre Zafiro Depositadas por Ablación Láser. Tesis de Doctorado, CICESE, cap. II.

Douglas T.B. y Payne W.H. 1969. Measured Enthalpy and Derived Thermodynamic Properties of Alpha Beryllium nitride, Be_3N_2 , from 273 to 1200k .J. Res. Nat. Bur. Stand. 73 A. 471p.

Doviesi R., Saunders V. R., Roetti C., Causa M., Harrison N. M., Orlando R. y Apra,. 1998. CRYSTAL98 Users Manual., (University of Torino, Torino Italy).

Furukawa G. T. y Reilly M.L. 1970. Heat Capacity and Thermodynamic Properties of α -Beryllium Nitride, Be_3N_2 , from 20 to 315K. J. Res. Nat. Bur. Stand. 74A. 617p.

Soto G., J. A. Díaz, W. de la Cruz, O. Contreras, M. Moreno, A. Reyes. 2002. Epitaxial α - Be_3N_2 thin films on Si substrates by reactive laser. Materials Science and Engineering B 94. 62-65.

- Soto G., J. A. Díaz, R. Machorro, A. Reyes Serrato, W. de la Cruz . 2002. Beryllium nitride thin film by reactive laser ablation. *Materials Letters* 52. 29-33 .
- Kittel Charles. 1986. Introduction to solid state physics. John Wiley & Sons sixth edition (1986) chapter p.125.
- Roothaan C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev. Mod. Phys.*, 23, 69-89, (1951).
- Krzysztof Byczuk, Ralf Bulla, Ralph Claessen. 2002. Phenomenological Modeling of photoemission Spectra in Strongly Correlated Electron Systems. *International Journal of Modern Physics B* May. 0-37
- Lambrecht W.R.L. 1994. Electronic structure of diamond, silicon carbide, and the group III nitrides. *Mat, Res. Soc. Symp. Proc.* **339**. 565-582p.
- Mokhtari A. , H. Akbarzadeh. 2003. *Ab initio* of electronic and structural properties of beryllium-, magnesium- and calcium-nitrides. *Physica B* 337. 122-129.
- Murnaghan, F.D. 1944. The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Natl. Acad.Sci.USA*.30:244-247p.
- Nautiyal T., Auluck S., Blaha P. And Ambrosch Draxl. 2000. Electronic structure and optical properties of ThPd₃ and UPd₃. *Phys. Rev. B*62. 547-552p.

Perdew J.P. y Zunger A. 1981. Self-interaction to density functional approximation for many-electrons systems. Phys. Rev B23. 5048-5079p.

Poirier R., Kasi R. And Csizmadia I.G. 1985. Handbook of gaussian basis sets a compendium for ab initio molecular orbital calculations. Ed. Elsevier. Amsterdam 674p.

Pisani C., Dovesi R. Y Roetti C. 1996. Quantum- Mechanical *Ab-initio* calculation of the properties, of crystalline materials. Lecture Notes in Chemistry. Springer-Verlag Berlín. Vol 67.210p.

Pisani C., Dovesi R. Y Roetti C. 1988. Hartree-Fock Ab initio treatment of crystalline systems. Lecture Notes in Chemistry. Springer-Verlag Berlín. Vol 48.193p.

Srike S. y Morkoç H. 1992. GaN, AlN y InN: A review. J. Vac. Sci. Technol. B 10 (4).

Stackelberg M. v. y Paulus R. 1933. Untersuchungen über die Kristallstruktur der Nitride and Phosphide zweiwertiger Metalle. Z. Physik. Chem. 22B. 305-323p.

Warren J. Hehre, Radom Leo, Schleyer Paul and Pople J. 1985. *Ab initio* molecular orbital theory. John Wiley & Sons USA. Chaps 1,2 y 4.

Hartree R. Hartree, Douglas Rayner. 1984. Calculating machines recent and prospective developments and their impact on mathematical physics ; and, Calculating instruments and machines. Cambridge, Mass. MIT Press Los Angeles Tomash Publishers. Chapter 1.

6. APENDICES

APENDICE I

Se presenta el archivo de entrada desarrollado en código de Crystal 98, se incluye una breve descripción de lo que significa cada instrucción, así como las bases 6-21G y 6-21* para el Berilio y Nitrógeno.

Código	Descripción
Nitruro de berilio (Be ₃ N ₂)	Título
CRYSTAL	Tipo de material
0 0 0	0→ usar grupo espacial secuencial (1a 230) ; 0→ sólo para celdas cúbicas; 0→ el origen del marco de referencia del cristal es derivado del símbolo del grupo espacial.
206	Grupo espacial.
8.061	Parámetro de red en Ångströms
2	Número de átomos no equivalentes que generan La celda primitiva a través de las operaciones de simetría:

0 1 2 5. 1.	2ª capa: 0→ valores no predeterminados; 1→ capa tipo p; 2→ número de GTFs; 5→ carga electrónica;
5.425220 -.4133010 .2379720	1→ factor de escalamiento
1.149150 1.2244200 .8589530	1ª gaussiana: exponente y coeficiente.
0 1 1 0. 1.	2ª gaussiana exponente y coeficiente.
	3ª capa: 0→ valores no predeterminados; 1→ capa tipo p; 1→ número de GTFs; 0→ carga electrónica;
0.3000000 1.0000000 1.000000	1→ factor de escalamiento
0 3 1 0 1	1ª gaussiana: exponente y coeficiente.
	4ª capa: 0→ valores no predeterminados; 3→ capa tipo p; 1→ número de GTFs; 0→ carga electrónica;
0.800000 1.000000 1.00000	1→ factor de escalamiento
4 4	1ª gaussiana: exponente y coeficiente
0 0 6 2. 1.	Z=4 (berilio) 4 capas:
	1ª capa: 0→ valores no predeterminados; 0→ capa tipo s; 6→ número de GTFs; 2→ carga electrónica;
	1→ factor de escalamiento.

1264.500 .00194336	1ª gaussiana: exponente y coeficiente.
189.9300 .01482510	2ª gaussiana exponente y coeficiente.
43.12750 .07206620	3ª gaussiana: exponente y coeficiente.
12.08890 .23702200	4ª gaussiana exponente y coeficiente
3.807900 .46878900	5ª gaussiana: exponente y coeficiente.
1.282660 .35638200	6ª gaussiana exponente y coeficiente
0 1 2 2. 1.	2ª capa: 0→ valores no predeterminados; 1→ capa tipo p; 2→ número de GTFs; 2→ carga electrónica; 1→ factor de escalamiento
1.295480 -0.4210640 .2041320	1ª gaussiana: exponente y coeficiente.
0.2688810 1.2240700 .8825280	2ª gaussiana exponente y coeficiente
0 1 1 0. 1.	3ª capa: 0→ valores no predeterminados; 1→ capa tipo p; 1→ número de GTFs; 0→ carga electrónica; 1→ factor de escalamiento
0.2000000 1.0000000 1.000000	1ª gaussiana: exponente y coeficiente.
0 3 1 0. 1.	4ª capa: 0→ valores no predeterminados; 3→ capa tipo p; 1→ número de GTFs; 0→ carga electrónica; 1→ factor de escalamiento

0.8000000 1.0000000 1.000000	1ª gaussiana: exponente y coeficiente
	Fin de las bases
99 0	Salida extendida
PRINTOUT	Imprimir el conjunto base
BASISSET	
END	Fin de la sección de entrada de las bases.
END	Fin de la salida extendida.
DFT	Sección DFT
B3PW	Hamiltoneano y funcionales predeterminados.
BASIS	Usar conjunto base auxiliar para ajustar el
3	potencial de intercambio-correlación.
END	Conjunto base predeterminado de 12 GTFs tipo s
TOLINTEG	Fin de la sección de DFT
	Criterio de truncamiento para las integrales
7 7 7 7 14	bielectrónicas.
	Umbral de traslape para las integrales de Coulomb;
	umbral de penetración para las integrales de
	Coulomb; umbral de traslape para las integrales
	reintercambio HF; pseudo traslape para las
END	integrales de intercambio HF.

4 4 8	Fin de la entrada de información general
LEVSHIFT	Inicia la sección de SCF
6 0	Muestreo de la red recíproca
	Desplazamiento de las energías en cada ciclo 6→ desplazamiento de -0.6u.a.; 0→ no conservar el desplazamiento
FMIXING	
30	
END	
END	Mezclar las energías del ciclo anterior con las actuales para acelerar la convergencia
END	Mezclar 30% de ellas(con 70% de las actuales)
	Fin de la sección de parámetros opcionales
	Fin de la sección de SCF.
	Fin del archivo.

APENDICE II

En este apéndice se muestran los conjunto bases utilizados en el cálculo para el berilio y el nitrógeno.

Berilio

0 6 2. 1.
4150.110 .00184541
620.0840 .01416450
141.6880 .06863250
40.33670 .22857400
13.02670 .46616200
4.470030 .365667200
0 1 2 5. 1.
5.425220 -.4133010 .2379720
1.149150 1.2244200 .8589530
0 1 1 0. 1.
0.3000000 1.0000000 1.000000
0 3 1 0 1
0.800000 1.000000 1.00000

Nitrógeno

0 0 6 2. 1.
1264.500 .00194336
189.9300 .01482510
43.12750 .07206620
12.08890 .23702200
3.807900 .46878900
1.282660 .35638200
0 1 2 2. 1.
1.295480 -.04210640 .2041320
0.2688810 1.2240700 .8825280
0 1 1 0. 1.
0.2000000 1.0000000 1.000000
0 3 1 0. 1.
0.8000000 1.0000000 1.000000