

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
campus Tijuana

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA



TESIS

Propiedades Estructurales y Electrónicas del Oxinitruro de Zinc

Que para obtener el título de:
Químico industrial

Presenta:
Herrera Rodríguez Fabian

Asesores:
Dra. María Guadalupe Moreno Armenta
Dr. Manuel Quintana Melgoza

Resumen de la tesis de Fabian Herrera Rodríguez, presentada para la obtención del título de Químico Industrial. Tijuana Baja California, México, Noviembre de 2011.

Tema:

Propiedades electrónicas y estructurales del Oxinitruro de Zinc

Resumen aprobado por:

Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza
Co-Director de tesis

Dra. Guadalupe Moreno Armenta
Directora de tesis

En este trabajo de investigación se realizó un estudio teórico del Oxi-Nitruro-Zinc. Se evaluó el efecto que tienen los átomos de oxígeno en la estructura de bandas del compuesto Zn_3N_2 conforme se van sustituyendo por átomos de nitrógeno. El análisis inicio con el Zn_3N_2 a partir de ahí se fueron sustituyendo parcialmente los átomos de nitrógeno por átomos de oxígeno, analizando los compuestos oxi-nitruro-zinc: Zn_6NO_3 , Zn_3NO , Zn_6NO_3 , por último se evaluó el efecto en la estructura de bandas del Zn_3N_2 al sustituir por completo los átomos de nitrógeno por átomos de oxígeno. El estudio teórico se realizo por medio de cálculos *ab initio* utilizando el software Wien2k dando como resultado la optimización de volumen, el modulo de volumen, densidad de estados y estructura de bandas de cada compuesto analizado.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco sinceramente a las siguientes personas e instituciones:

A mi madre Catalina Rodríguez Carrillo y mi padre Samuel Herrera Morales por el apoyo, el cariño, los buenos momentos y las enseñanzas que me han brindado en el transcurso de mi vida.

A mis hermanos Samuel, Luis, a mi hermana Judith y mi sobrina Lia por el apoyo que me han brindado y por los buenos momentos que hemos pasado juntos a lo largo de estos años.

A Familia Herrera Morales por el apoyo que me han brindado en el transcurso de estos años.

A Familia Romero Guerrero por el apoyo que me brindaron durante mis estudios en Tijuana.

A Pedro Villalobos por el apoyo brindado para poder terminar ésta tesis.

A Karina Nápoles Herrera, Gabriela Ramírez Corral, Ana Ximena Corral Navarro, Priscila Gallut Rubio, Angélica Villa Gutiérrez, Perla Gómez Watanave, María Vásquez Valenzuela, Fabiola Castelo Vega, Carmen Abilene García Pérez, Gabriela Cruz Navarro, Oscar Octavio Jiménez Medina, Omar Eulogio López Ortiz, Tomas Beltrán Nava, Helios Gallegos Gutiérrez, Cesar Adolfo Aguilera e Isaac Oswaldo Rosas León por la amistad y el apoyo que me han brindado, por los buenos momentos que hemos pasado en el transcurso de estos años.

A mis compañeros de generación: Alcaraz Flores Maria de los Angeles, Toledo Arangure Deysi Sugely, Gaxiola Ángulo Miraldy, Rivera Ferre Victoria, Camarena Diaz Juan Pablo, Granados Fitch Mizrraim Guillermo, Lopez Saucedo Luis Javier, por el apoyo brindado durante el transcurso de la carrera.

A los profesores: M.C. Rivera Tinajero J. Ismael, Dr. Wakida Kusunoki Fernando Toyohiko, Dr. Vélez López José Ernesto, M.C. Valera Lamas Salvador, M.C. Temores Peña Juan, Dr. Rogel

Hernández Eduardo, Dr. Rodríguez Ventura J. Guillermo, Dr. Ramos Olmos Raudel, M.C. Ramírez Cruz Mario Alberto, Dr. Quintana Melgoza Juan Manuel, M.C. Pastrana Corral Miguel Ángel, M.C. Mijangos Montiel José Luis, M.C. Martínez López Manuel Arturo, Q.I. Jáuregui Romo Ma. Del Carmen, I.Q. Guerra Treviño Ricardo, Dr. Díaz Trujillo Gerardo César, Dr. Del Valle Granados José Mario, Dr. Córdova Guerrero Iván, M.C. Castillo Quiñones Javier E., Dra. Carrillo Cedillo Eugenia Gabriela por el apoyo brindado durante la carrera.

A Dra. Guadalupe Moreno Armenta. Directora de tesis. Por su paciencia, confianza y apoyo brindado para poder realizar ésta tesis.

A Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza. Co-Director de tesis. Por su paciencia, confianza y apoyo brindado para poder realizar ésta tesis.

A la Universidad Autónoma de Baja California, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, programa Químico Industrial.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología-UNAM.

Al Centro de Supercómputo DGSCA-UNAM.

A Proyecto IN108908 DGAPA-UNAM (Desarrollo de nitruros y carburos de metales de transición, materiales con aplicación en nanotecnología) por proporcionarme la beca de proyecto.

Al jurado de examen profesional integrado por suplente: M. C. J. E. Castillo Quiñones, Sinodal: Dra. M. G. Moreno Armenta, Sinodal: M. C. L. A. Flores Sánchez, Secretario: Dr. J. M. Quintana Melgoza, Presidente: Dr. J. G. Rodríguez Ventura.

CONTENIDO

	Página
I. INTRODUCCIÓN	1
I.1 Objetivo general	2
I.2 Objetivos específicos	2
I.3 Metas	2
I.4 Hipótesis	2
II. ANTECEDENTES	3
II.1. Propiedades estructurales	3
II.1.1. Cristalografía	3
II.1.1.1. Operaciones de simetría	4
II.1.1.2. Red de Bravais	4
II.1.1.3. Celda unitaria y primitiva	7
II.1.2. Espacio recíproco	9
II.1.3. Estructura cristalina de los compuestos Zn_3N_2 , $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$, Zn_3NO , Zn_6NO_3 y Zn_3O_2	10
II.2. Propiedades electrónicas	14
II.2.1. Onda plana	14
II.2.2. La dualidad partícula – onda	15
II.2.3. Los electrones en el sólido	19
II.2.4. Estructura de bandas	26
II.2.5. Impurezas en semiconductores	31
III. MÉTODO	35
III.1 Estado del arte en métodos <i>ab initio</i>	35
III.1.1 Marco de referencia teórico	36
III.2 Descripción de los métodos <i>ab initio</i>	42
III.3 Descripción general del programa de cálculos: Wien2k	45
III.3.1 Programas de inicialización	48
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	58
IV.1. Propiedades estructurales	58
IV.2. Optimización de volumen	59
IV.2.1 Optimización de volumen del compuesto Zn_3N_2 subgrupo 73	59

CONTENIDO (continuación)

	Página
IV.2.2 Optimización de volumen del compuesto Zn_3N_2 grupo 206	59
IV.2.3 Optimización de volumen del compuesto $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$ subgrupo 73	60
IV.2.4 Optimización de volumen del compuesto Zn_3NO subgrupo 73	61
IV.2.5 Optimización de volumen del compuesto Zn_6NO_3 subgrupo 73	62
IV.2.6 Optimización de volumen del compuesto Zn_3O_2 subgrupo 73	62
IV.3 Densidad de estados	63
IV.3.1 Densidad de estados del compuesto Zn_3N_2 subgrupo 73	63
IV.3.2 Densidad de estados del compuesto Zn_3N_2 grupo 206	64
IV.3.3 Densidad de estados del compuesto $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$ subgrupo 73	66
IV.3.4 Densidad de estados del compuesto Zn_3NO subgrupo 73	67
IV.3.5 Densidad de estados del compuesto Zn_6NO_3 subgrupo 73	69
IV.3.6 Densidad de estados del compuesto Zn_3O_2 subgrupo 73	71
IV.4 Estructura de bandas	72
IV.4.1 Estructura de bandas del compuesto Zn_3N_2 subgrupo 73	72
IV.4.2 Estructura de bandas del compuesto Zn_3N_2 grupo 206	73
IV.4.3 Estructura de bandas del compuesto $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$ subgrupo 73	74
IV.4.4 Estructura de bandas del compuesto Zn_3NO subgrupo 73	75
IV.4.5 Estructura de bandas del compuesto Zn_6NO_3 subgrupo 73	76
IV.4.6 Estructura de bandas del compuesto Zn_3O_2 subgrupo 73	77
V. CONCLUSIONES	79
VI. REFERENCIAS	81
VII. APÉNDICE	83

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura</i>		<i>Página</i>
1	Representación gráfica de las 14 redes de Bravais.	6
2	El cuadro punteado representa una celda unitaria del patrón de repetición.	8
3	Red cristalina sencilla y la celda unitaria correspondiente.	9
4	Celda de Weigner-Seitz (área sombreada).	10
5	Propiedades de la celda unitaria del compuesto Zn_3N_2 grupo 206.	11
6	Propiedades de la celda unitaria del compuesto Zn_3N_2 subgrupo 73.	11
7	Propiedades de la celda unitaria del compuesto $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$ subgrupo 73.	11
8	Propiedades de la celda unitaria del compuesto Zn_3NO subgrupo 73.	11
9	Propiedades de la celda unitaria del compuesto Zn_6NO_3 subgrupo 73.	12
10	Propiedades de la celda unitaria del compuesto Zn_3O_2 subgrupo 73.	12
11	Movimiento de un electrón en dirección perpendicular a un sistema de “planos” atómicos.	21
12	Salto o discontinuidad de energía entre bandas.	22
13	Espectros de banda correspondientes a: (a) aislante (b) semiconductor (c) semimetal ó metal.	25
14	Primera zona de Brillouin para la estructura cúbica centrada en el cuerpo.	27
15	Diagrama general ilustrativo de las bandas de valencia, prohibida y de conducción.	28
16	Alteración del nivel de fermi debido a una sustancia dopante.	33
17	Tiempo de cómputo versus el número de átomos del sistema usando el método DFT tradicional y DFT orden-N.	39

LISTA DE FIGURAS (continuación)

<i>Figura</i>		<i>Página</i>
18	División de la celda unitaria en esferas atómicas (I) y región intersticial (II).	46
19	Diagrama de flujo del programa Wien2k.	47
20	Liga <i>Struct Gen TM</i> .	49
21	Liga <i>initialize calc</i> .	50
22	Liga <i>SCF Cycle</i> .	52
23	Liga <i>Optimize (V, c/a)</i> .	53
24	Liga <i>DOS</i> .	55
25	Liga <i>Bandstructure</i> .	56
26	Energía total vs volumen de Zn_3N_2 subgrupo 73.	59
27	Energía total vs volumen de Zn_3N_2 grupo 206.	60
28	Energía total vs volumen de $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$ subgrupo 73.	60
29	Energía total vs volumen de Zn_3NO subgrupo 73.	61
30	Energía total vs volumen de Zn_6NO_3 subgrupo 73.	62
31	Energía total vs volumen de Zn_3O_2 subgrupo 73.	63
32	Densidad de estados de Zn_3N_2 subgrupo 73.	64
33	Densidad de estados de Zn_3N_2 grupo 206.	65
34	Densidad de estados de $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$ subgrupo 73.	66
35	Densidad de estados de Zn_3NO subgrupo 73.	68
36	Densidad de estados de Zn_6NO_3 subgrupo 73.	70
37	Densidad de estados de Zn_3O_2 subgrupo 73.	71
38	Estructura de bandas de Zn_3N_2 subgrupo 73.	73
39	Estructura de bandas de Zn_3N_2 grupo 206.	74
40	Estructura de bandas de $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$ subgrupo 73.	75
41	Estructura de bandas de Zn_3NO subgrupo 73.	76
42	Estructura de bandas de Zn_6NO_3 subgrupo 73.	77
43	Estructura de bandas de Zn_3O_2 subgrupo 73.	78
44	Ilustración de la ley de Bragg.	84
45	Diferencia entre una onda progresiva y estacionaria.	86

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I	Los siete sistemas cristalinos con sus respectivas celdas y sus restricciones.	5
II	Posiciones de átomos zinc y nitrógeno en el compuesto Zn_3N_2 grupo 206.	12
III	Posiciones de átomos de zinc y nitrógeno en el compuesto Zn_3N_2 subgrupo 73.	13
IV	Posiciones de átomos de oxígeno, nitrógeno y zinc en el compuesto $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$ subgrupo 73.	13
V	Posiciones de átomos de oxígeno, nitrógeno y zinc en el compuesto Zn_3NO subgrupo 73.	13
VI	Posiciones de átomos de oxígeno, nitrógeno y zinc en el compuesto Zn_6NO_3 subgrupo 73.	14
VII	Posiciones de átomos de oxígeno y zinc en el compuesto Zn_3O_2 subgrupo 73.	14
VIII	Valores característicos para semiconductores, semimetales y aislantes.	29
IX	Variación de número de portadores con respecto a cambios de temperatura.	31
X	Propiedades estructurales.	58

LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

Å	Angstrom	K	Kelvin
α, β, γ	Ángulos de celda unitaria	$a_1 a_2 a_3$	Parámetro de red
GGA	Aproximación de gradiente generalizado	λ	Longitud de onda
LSDA	Aproximación de la densidad local del spin	B0	Modulo de volumen
LDA	Aproximación local de la densidad	nm	Nanómetro
SCF	Campo autoconsistente	N	Nitrógeno
Z	Carga nuclear	FP-	Ondas planas aumentadas
		LAPW	linealmente de potencial completo
bcc	Cubico centrado en el cuerpo	O	Oxígeno
DOS	Densidad de estados	x,y,z,	Posiciones en plano cartesiano
D	Discontinuidad	V	Potencial eléctrico
Δ	Discontinuidad de energía	p.f.	Punto de fusión
eV	Electronvoltio	RMT	Radio de Muffin-Tin
E_C	Energía cinética	Ry	Rydberg
E_F	Energía de Fermi	Ibca	Subgrupo espacial sistema cubico
E	Energía del sistema	S	Superposición de celdas
E_P	Energía potencial	DFT	Teoría del funcional de la densidad
Ψ	Función de onda del sistema	UV	Ultravioleta
GPa	Gigapascal	A.U.	Unidades atómicas
°C	Grado centígrado	Zn	Zinc
Ia-3	Grupo espacial del sistema cubico		

I. INTRODUCCIÓN

Los nitruros de los metales del bloque *d* de la tabla periódica son materiales duros, resistentes al desgaste y al ataque químico, incluyendo la oxidación, y presentan puntos de fusión muy elevados. Estas propiedades hacen que los nitruros TiN (p.f. 2950 °C), ZrN (p.f. 2985 °C) y HfN (p.f. 3390 °C) sean útiles en herramientas de corte a alta velocidad [1]. Tales compuestos han sido estudiados debido a sus aplicaciones industriales, pero existen otros nitruros que recientemente se han comenzado a estudiar debido a sus potenciales aplicaciones en base a sus propiedades. Tal es el caso del nitruro de zinc (Zn_3N_2), el cual pertenece al grupo II B de nitruros semiconductores; se sintetizó por primera vez por Juza y Hahn en 1940 [2], después de eso en el año de 1997 su estructura fue determinada experimentalmente por Partin *et al* [3] con una estructura cúbica y un parámetro de red $a = 9.7691 \text{ \AA}$ [4], sus propiedades determinadas recientemente son en forma de nanoalambres emite en el intervalo de radiación ultravioleta (UV) a 385 nm y en azul a 450 nm [4], tal propiedad podría utilizarse para elaborar lasers o diodos que emitan en UV, además de convertirlo en un candidato potencial competitivo con GaN para fabricar diodos que emitan luz azul [5]. Además, Zn_3N_2 cuenta con una movilidad de electrones a temperatura ambiente de $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ valor correspondiente a un semiconductor tipo *n* [6]. Algunas de las propiedades encontradas para el Zn_3N_2 resultan controversiales, tal es el caso del valor de su brecha prohibida óptica determinada experimentalmente en distintos trabajos, los valores más contrastantes son 1.23 eV [6] y 3.2 eV [4]. Dicho valor puede obtenerse de manera teórica por medio de cálculos *ab initio* ó de primeros principios, en caso de determinar el valor correcto, se podría combinar con el ZnO material único que exhibe características duales semiconductoras y piezoeléctricas [7], para dar lugar a un compuesto con aplicaciones optoelectrónicas y fotovoltaicas. El Zn_3N_2 además de contar con las propiedades electrónicas antes mencionadas promete ser un compuesto amigable con el ambiente y de bajo costo de producción [8].

I.1. Objetivo general

Estudiar mediante cálculos de primeros principios la estructura electrónica del Zn_3N_2 , además de los siguientes compuestos: $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$, Zn_3NO , Zn_6NO_3 y Zn_3O_2 . Modificando la estequiometría del Zn_3N_2 sustituyendo átomos de nitrógeno por átomos de oxígeno de forma gradual hasta sustituirlo por completo, para evaluar el efecto de oxígeno en las propiedades estructurales y electrónicas del Zn_3N_2 .

I.2. Objetivos específicos

- Obtener la estructura electrónica de cada compuesto, así como realizar un ajuste de los parámetros de red como una optimización del volumen, para obtener el modelo más adecuado de cálculo de la energía total.
- Optimizar la geometría de la estructura.
- Determinar la estructura de bandas para cada compuesto.
- Determinar la densidad de estados para cada compuesto.

I.3 Metas

- Utilizar el software *Wien2k* para analizar por medio de cálculos *ab initio* los compuestos Zn_3N_2 , $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$, Zn_3NO , Zn_6NO_3 y Zn_3O_2 .
- Obtener el título de licenciatura en Químico Industrial vía tesis.

1.4 Hipótesis

Las bandas de energía del Zn_3N_2 pueden separarse más a mayor presencia de átomos de oxígeno en su celda unitaria, cuando se utiliza ZnO como fuente, lo anterior es posible debido a la estructura de bandas que presenta el semiconductor ZnO .

II. ANTECEDENTES

II.1. Propiedades estructurales

II.1.1. Cristalografía

Los átomos o moléculas que constituyen la materia, adoptan en el estado sólido una estructura regular y periódica. Es útil comparar un cuerpo sólido con una pared de ladrillos; cada sección de esta pared es similar a cualquier otra sección, y en ella los ladrillos están dispuestos de una manera preestablecida e iterativa, cada ladrillo en las paredes más corrientes, es la celda elemental cuya repetición y yuxtaposición forma la pared [9].

El objetivo de la cristalografía es la determinación de la celda elemental y del tipo de periodicidad correspondiente a un cristal dado. El enorme número de formas posibles que la celda elemental y la estructura periódica pueden tomar, explica porque la cristalografía ha desarrollado un gran número de técnicas y métodos de clasificación que abarcan todas estas posibilidades. El conocimiento de la red cristalina, es decir: de su celda elemental, de su forma de apilamiento y de sus simetrías puntuales, es la base o punto de partida del estudio de otras propiedades de los sólidos.

El nitruro de zinc (Zn_3N_2), los compuestos oxi-nitruro-zinc ($\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$, Zn_3NO , Zn_6NO_3) y óxido de zinc (Zn_3O_2), que estudiaremos son materiales que tienen una estructura cúbica centrada en el cuerpo. El Zn_3N_2 pertenece al grupo espacial 206 (Ia-3), de acuerdo a las tablas internacionales de cristalografía, por lo que hay elementos de simetría que simplifican su análisis. Como punto de partida se analizó el compuesto Zn_3N_2 utilizando el grupo 206 (I-a3) posteriormente se analizó utilizando el subgrupo espacial 73 (Ibca).

Los compuestos $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$, Zn_3NO , Zn_6NO_3 y Zn_3O_2 se analizaron utilizando solamente el subgrupo espacial 73 (Ibca). Antes de describir el compuesto se presentaran algunos conceptos cristalográficos básicos.

II.1.1.1. Operaciones de Simetría

Una operación de simetría es aquella que deja a los objetivos invariantes de tal modo que se vean iguales frente a la operación. A cada una de estas operaciones le corresponde un elemento de simetría: estos son puntos, líneas y planos, con respecto a los cuales se realiza dicha operación. Los objetos se pueden clasificar en grupos de simetría identificando a cada uno de los elementos. Existen cinco tipos de operaciones y cinco tipos de elementos [10] :

1. Identidad.
2. Rotación (la operación) con respecto a un eje de simetría.
3. Reflexión es un plano de simetría o plano especular.
4. Inversión a través del centro de simetría.
5. Rotación impropia.

Por lo que podemos resumir a las operaciones en los tres grupos siguientes:

1. Translación a través de los vectores de la celda de Bravais.
2. Operaciones que dejan a un punto particular de la celda fijo.
3. Operaciones que pueden ser construidas por aplicaciones sucesivas de las operaciones del tipo 1 y/o 2.

Para el caso de cristales, la simetría derivada de la translación de objetos a través del espacio da lugar a los denominados grupos espaciales.

II.1.1.2. Red de Bravais

(a) Una red de Bravais es un arreglo infinito de puntos discretos con un arreglo y orientación que parece exactamente el mismo, por cualquier punto que sea observado.

(b) Una red (tridimensional) de Bravais (Ec. 1) consiste de todos los puntos con vectores $\vec{R}$ de posición con la forma:

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \dots n_m\vec{a}_m \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde: $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ y $\vec{a}_m$ son tres vectores cualquiera, no todos en el mismo plano, n_1, n_2, n_3 y n_m son números enteros. Por lo que el punto $\sum n_i a_i$ se alcanzara al moverse una cantidad de pasos n_i de longitud a_i . Los vectores $\vec{a}_i$ que aparecen en la definición (b) de la red de Bravais son los llamados vectores primitivos y son los que generan o amplían una red. Cuando examinamos simetrías no trasnacionales, no consideramos a todo el grupo espacial de la red de Bravais, si no solo a esas operaciones que dejan a un punto particular fijo.

Tabla I. Los siete sistemas cristalinos con sus respectivas celdas y sus restricciones.

Sistema	Numero de celdas	Celdas	Restricciones
Triclínica	1	Triclínica	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínica	2	Monoclínica centrada Monoclínica simple	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrómbica	4	Ortorrómbica simple Ortorrómbica centrado en el cuerpo Ortorrómbica centrada en la base Ortorrómbica centrada en una cara	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	Tetragonal simple Tetragonal centrada	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	3	Cúbico simple Cúbico en el cuerpo Cúbico centrado en caras	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	Romboedral	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	Hexagonal simple	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

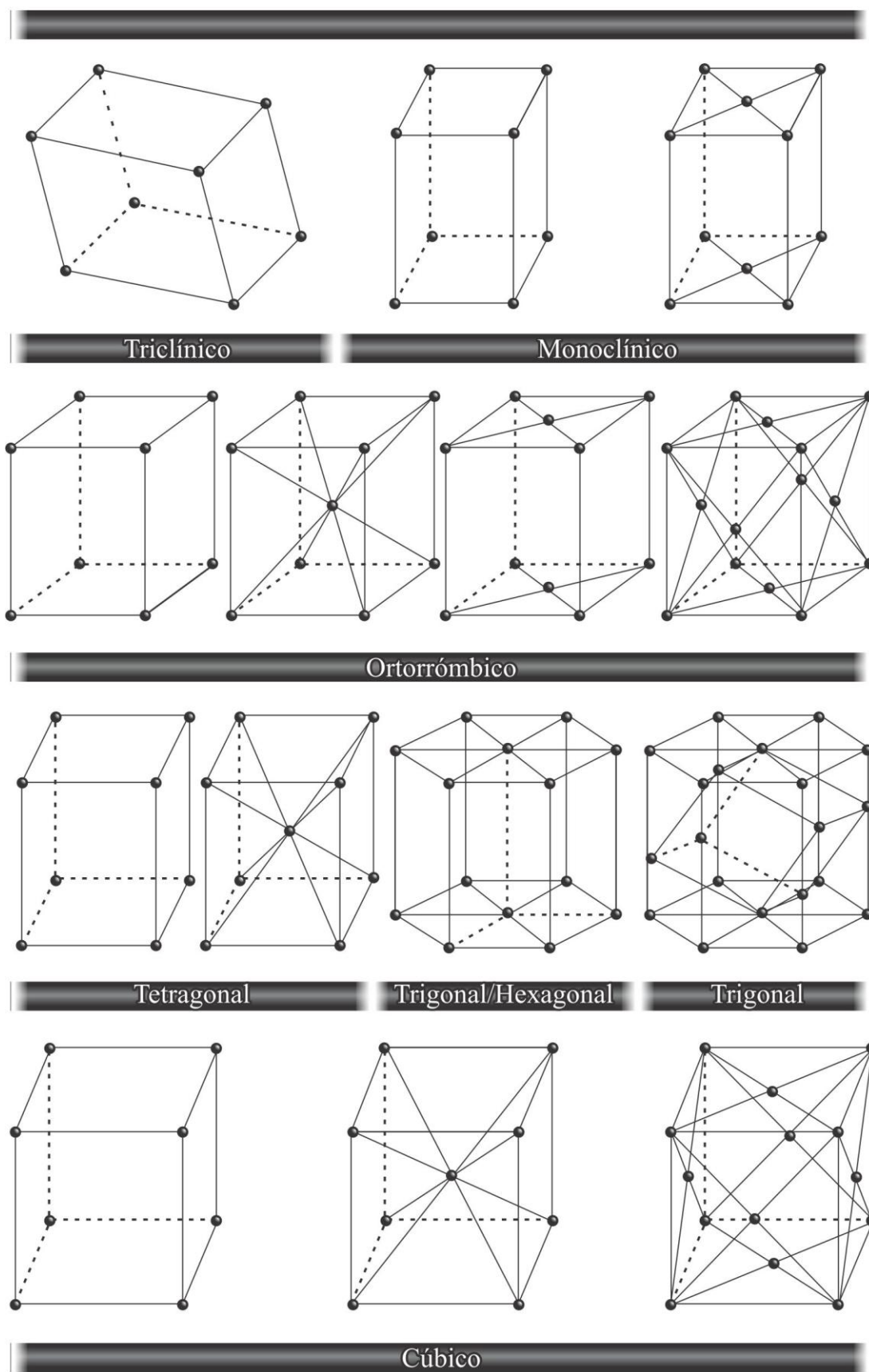


Figura 1. Representación gráfica de las 14 redes de Bravais.

Este subgrupo de la simetría completa, de la red de Bravais, se le llama grupo puntual de la red de Bravais. Finalmente sólo existen 32 grupos puntuales diferentes que una celda de Bravais puede tener. Cualquier estructura cristalina pertenece a alguno de estos 7 sistemas cristalinos.

Los 7 sistemas cristalinos y las 14 redes de Bravais (ver fig. 1) agotan todas las posibilidades de los grupos puntuales. A continuación presentaremos una descripción similar, pero con la diferencia que ésta no se enfoca a redes de Bravais más bien a estructuras cristalinas en general.

Consideramos la estructura obtenida al trasladar un objeto arbitrario a través de los vectores de cualquier red de Bravais y al tratar de clasificar los grupos de simetría de las redes obtenidas, éstas dependen tanto de la simetría del objeto, como de la red de Bravais. Debido a que ya no existe una restricción en el número de grupos de simetría, tenemos como resultado que la cantidad de grupos se ha incrementado: una red con una base se puede tener 230 grupos de simetría diferentes, estos grupos son conocidos como los 230 grupos espaciales.

II.1.1.3. Celda unitaria y primitiva

El orden característico de los sólidos cristalinos nos permite tener una imagen de todo un cristal examinando solo una pequeña parte de él. Podemos imaginar que el sólido se forma apilando bloques de construcción idénticos, así como una pared de tabiques se forma apilando tabiques individuales “idénticos”. La unidad de repetición de un sólido, el “tabique”, se denomina celda unitaria [11], un ejemplo sencillo bidimensional se muestra en la figura 2. Hay varias formas de escoger el patrón de repetición o celda unitaria del diseño, pero la mejor opción suele ser la más pequeña que muestre claramente la simetría característica de todo el patrón.

Tal matriz de puntos se denomina red cristalina (ver Fig. 2). Podemos visualizar la formación de toda la estructura cristalina acomodando el contenido de la celda unitaria repetidamente en la red cristalina. Cada celda unitaria puede describirse en términos de las longitudes de las aristas de

la celda y los ángulos entre dichas aristas. Las redes de todos los compuestos cristalinos se pueden describir en términos de siete tipos básicos de celdas unitarias (ver Fig. 1).

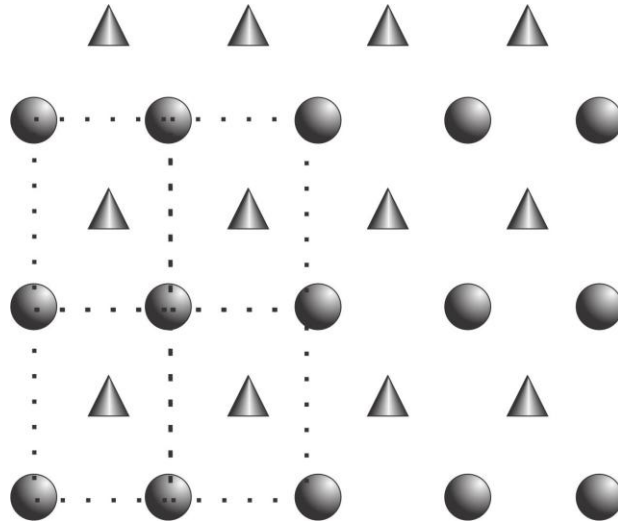


Figura 2. El cuadro punteado representa una celda unitaria del patrón de repetición.

Una celda primitiva es un tipo de celda o celda unidad de volumen mínimo (El adjetivo unidad es superfluo y no resulta necesario). Una celda primitiva llenará todo el espacio mediante la repetición de operaciones de traslación del cristal adecuadas [10]. Existen muchos procedimientos de escoger los ejes primitivos y la celda primitiva para una red determinada. El número de átomos de una celda primitiva o de una base primitiva es siempre el mismo para una estructura cristalina dada. Existe siempre un punto de la red por celda primitiva. Si la celda primitiva es un paralelepípedo (ver Fig. 3) con puntos de la red en cada uno de sus ocho vértices, cada punto de la red se distribuye entre ocho celdas, de forma que el número total de puntos de la red en la celda es uno: $8 (1/8) = 1$.

La base asociada con una celda primitiva se denomina base primitiva. No hay ninguna base que contenga menor número de átomos de los que encierra una base primitiva. Otra forma de escoger una celda primitiva es conocida por los físicos como la celda de Wigner-Seitz.

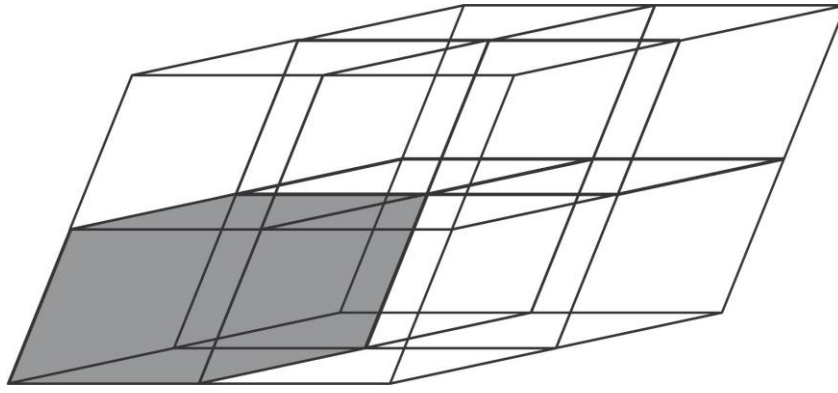


Figura 3. Red cristalina sencilla y la celda unitaria correspondiente.

II. 1.2. Espacio recíproco

Existe otra forma de trabajar con cristales, relacionada con lo antes mencionado en lo que se denomina el espacio recíproco, que es donde se efectúan los cálculos cristalográficos, y tal espacio juega un papel fundamental en el estudio analítico de estructuras periódicas.

Considérese un conjunto de puntos $\vec{R}$ que constituyen una celda de Bravais, y a una onda plana $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$. Para un vector $\vec{k}$ general, una onda plana no tendrá la periodicidad de una red de Bravais, pero para ciertas elecciones especiales de vectores sí la tendrá. El conjunto de todos los vectores de onda $\vec{k}$ que describen un plano con la periodicidad de una red de Bravais, se conoce como red recíproca (ver Ec. 2). Analíticamente, un vector $\vec{k}$ pertenece a la red recíproca de una red de Bravais, asumiendo que la relación:

$$e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (\text{Ec. 2})$$

Se cumple para cualquier vector $\vec{r}$ para todos los vectores $\vec{R}$ en la red de Bravais. Factorizando $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ podemos caracterizar la red recíproca como un conjunto de vectores de onda $\vec{k}$ que satisfacen

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 1 \quad (\text{Ec. 3})$$

Note que en la red recíproca una celda de Bravais se encuentra definida en base a una red de Bravais particular. Cuando a la red de Bravais, que determina una red recíproca dada, se le observa con respecto a la recíproca, se le conoce comúnmente como una celda directa. Esto es, el espacio recíproco se denomina Wigner-Seitz.

La construcción se hace de la siguiente manera: escoja cualquier punto en la red recíproca como un origen, dibuje los vectores conectando este punto con todos los otros puntos de la red, trace perpendiculares a cada vector en su punto medio. La figura sólida más pequeña conteniendo el origen es la zona de Brillouin, conocida también como celda de Weigner-Seitz (ver fig. 4).

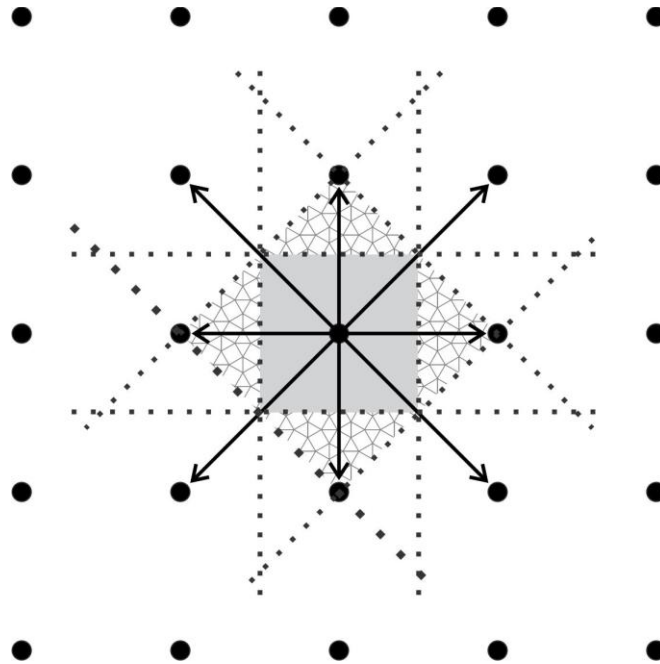


Figura 4. Celda de Weigner-Seitz (área sombreada).

II.1.3. Estructura cristalina de Zn_3N_2 , $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$, Zn_3NO , Zn_6NO_3 y Zn_3O_2

Los compuestos Zn_3N_2 , $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$, Zn_3NO , Zn_6NO_3 y Zn_3O_2 tienen 80 átomos por celda unitaria, pertenecientes al sistema cristalino: cúbico centrada en el cuerpo ó *bcc* (por sus siglas en inglés *body centered cubic*).

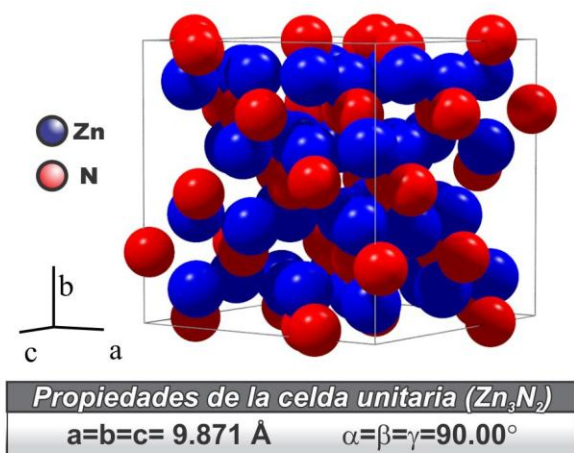


Figura 5. Propiedades de la celda unitaria del compuesto Zn_3N_2 grupo 206.

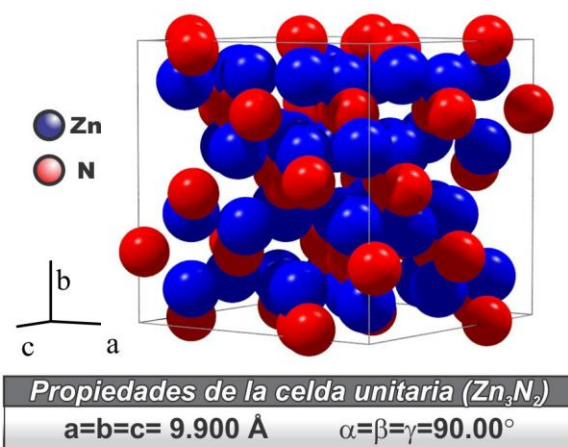


Figura 6. Propiedades de la celda unitaria del compuesto Zn_3N_2 subgrupo 73.

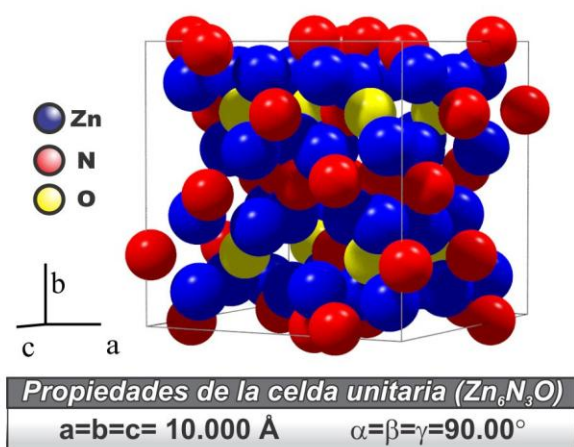


Figura 7. Propiedades de la celda unitaria del compuesto $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$ subgrupo 73.

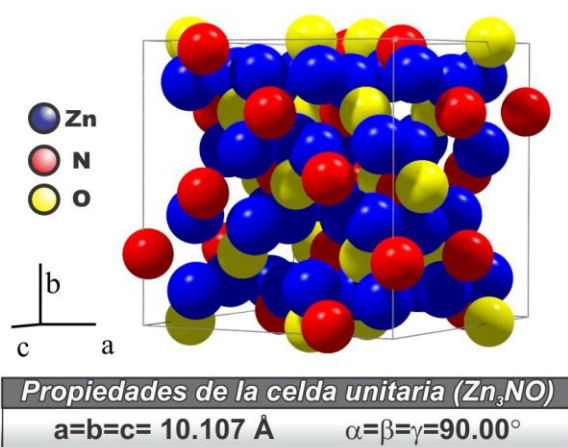


Figura 8. Propiedades de la celda unitaria del compuesto Zn_3NO subgrupo 73.

La estructura cúbica centrada en el cuerpo del compuesto Zn_3N_2 pertenece al grupo espacial 206 (Ia-3) con el cual se hicieron cálculos para optimización de volumen, densidad de estados, estructura de bandas, así como con el subgrupo 73 (Ibca); Para los compuestos oxi-nitruro-zinc ($\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$, Zn_3NO , Zn_6NO_3) y óxido de zinc (Zn_3O_2) se realizaron los mismos cálculos, pero utilizando solamente el subgrupo 73. El parámetro de red para el compuesto Zn_3N_2 en el grupo 206 (Fig. 5) es $a=9.871 \text{ \AA}$, para el subgrupo 73 (Fig. 6) es $a=9.900 \text{ \AA}$, para el compuesto $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$

(Fig. 7) es $a=10.000 \text{ \AA}$, para el compuesto Zn_3NO (Fig. 8) es $a= 10.107 \text{ \AA}$, para el compuesto Zn_6NO_3 (Fig. 9) es $a= 10.210 \text{ \AA}$, para el compuesto Zn_3O_2 (Fig. 10) es $a= 10.309 \text{ \AA}$.

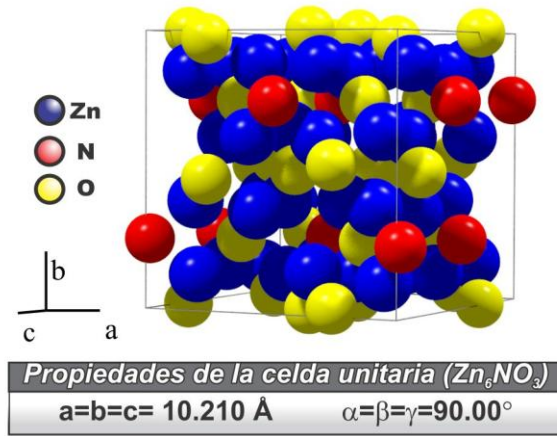


Figura 9. Propiedades de la celda unitaria del compuesto Zn_6NO_3 subgrupo 73.

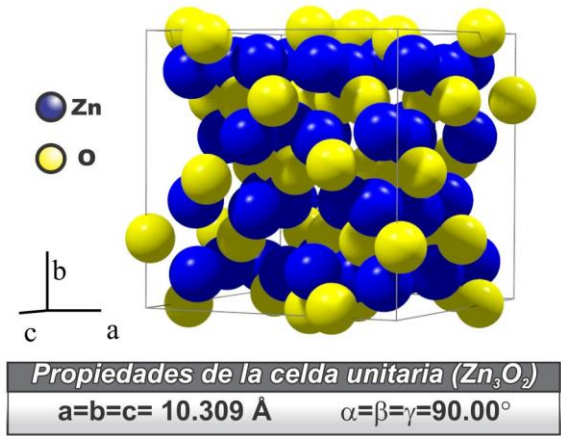


Figura 10. Propiedades de la celda unitaria del compuesto Zn_3O_2 subgrupo 73.

Las posiciones de los átomos de zinc y nitrógeno del compuesto Zn_3N_2 así como los radios de Muffin-Tin utilizados en los cálculos en el grupo 206 y subgrupo 73 se muestran en la tabla II y III respectivamente.

Tabla II. Posiciones de átomos zinc y nitrógeno en el compuesto Zn_3N_2 grupo 206.

Átomo	x	y	z	RMT
N_1	1/4	1/4	1/4	1.76
N_2	0.970	0	1/4	1.76
Zn	0.385	0.145	0.380	1.76

Las posiciones de los átomos así como los radios de Muffin-Tin utilizados para los compuestos $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$, Zn_3NO , Zn_6NO_3 y Zn_3O_2 se muestran en las tablas IV, V, VI y VII respectivamente, todos correspondientes al subgrupo 73.

Tabla III. Posiciones de átomos de zinc y nitrógeno en el compuesto Zn_3N_2 subgrupo 73.

Átomo	x	y	z	RMT
N ₁	0.25	0.25	0.25	1.74
N ₂	0.47	0	0.25	1.74
N ₃	0.25	0.47	0	1.74
N ₄	0	0.25	0.47	1.74
Zn ₁	0.385	0.145	0.38	1.96
Zn ₂	0.38	0.385	0.145	1.96
Zn ₃	0.145	0.38	0.385	1.96

Tabla IV. Posiciones de átomos de O, N y Zn en el compuesto $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$ subgrupo 73.

Átomo	x	y	z	RMT
O ₁	0.25	0.25	0.25	1.76
N ₁	0.47	0	0.25	1.76
N ₂	0.25	0.47	0	1.76
N ₃	0	0.25	0.47	1.76
Zn ₁	0.385	0.145	0.38	1.99
Zn ₂	0.38	0.385	0.145	1.99
Zn ₃	0.145	0.38	0.385	1.99

Tabla V. Posiciones de átomos de O, N y Zn en el compuesto Zn_3NO subgrupo 73.

Átomo	x	y	z	RMT
O ₁	0.25	0.25	0.25	1.76
O ₂	0.47	0	0.25	1.76
N ₁	0.25	0.47	0	1.76
N ₂	0	0.25	0.47	1.76
Zn ₁	0.385	0.145	0.38	1.99
Zn ₂	0.38	0.385	0.145	1.99
Zn ₃	0.145	0.38	0.385	1.99

Tabla VI. Posiciones de átomos de O, N y Zn en el compuesto Zn_6NO_3 subgrupo 73.

Átomo	x	y	z	RMT
O ₁	0.25	0.25	0.25	1.76
O ₂	0.47	0	0.25	1.76
O ₃	0.25	0.47	0	1.76
N ₁	0	0.25	0.47	1.76
Zn ₁	0.385	0.145	0.38	1.99
Zn ₂	0.38	0.385	0.145	1.99
Zn ₃	0.145	0.38	0.385	1.99

Tabla VII. Posiciones de átomos de O y Zn en el compuesto Zn_3O_2 subgrupo 73.

Átomo	x	y	z	RMT
O ₁	0.25	0.25	0.25	1.76
O ₂	0.47	0	0.25	1.76
O ₃	0.25	0.47	0	1.76
O ₄	0	0.25	0.47	1.76
Zn ₁	0.385	0.145	0.38	1.99
Zn ₂	0.38	0.385	0.145	1.99
Zn ₃	0.145	0.38	0.385	1.99

II.2. Propiedades electrónicas

II.2.1. Onda plana

Una onda plana es aquella en que las crestas y valles de la perturbación forman líneas rectas (en las ondas superficiales u otra onda bidimensional) o planos (ondas tridimensionales) [9]. Estas líneas o planos reciben el nombre genérico de líneas o planos de fase constante. La onda plana es además, una onda progresiva; las crestas se desplazan en el espacio en forma continua y a velocidad uniforme. El desplazamiento se produce en dirección perpendicular a los

planos de fase constante. Para determinar una onda plana es necesario conocer:

- La dirección de propagación;
- El sentido de propagación;
- La longitud de onda λ , que se define como la distancia entre dos crestas consecutivas.

Es muy útil, en general, reunir estas tres características y definir un vector, cuya dirección y sentido son la dirección y el sentido de propagación, cuya magnitud k está dada por:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (\text{Ec. 4})$$

Este vector que define la onda plana, se llama en general vector $\vec{k}$ o vector de onda.

II.2.2. La dualidad Partícula – Onda

Según la teoría clásica de la luz, ésta es una radiación electromagnética que se propaga en el espacio en forma ondulatoria [9]. Las características de una determinada radiación están completamente definidas por el vector de onda $\vec{k}$ (indica la dirección y sentido de su propagación y su longitud de onda λ) y por la frecuencia de vibración f . Si la onda se propaga en el vacío, la frecuencia f y la longitud de onda λ están relacionadas por la fórmula.

$$\lambda f = c \quad (\text{Ec. 5})$$

La teoría ondulatoria de la luz explica en forma satisfactoria todos los fenómenos de la óptica física: dispersión, difracción, interferencia, etc. Sin embargo dos fenómenos bien conocidos a principios del siglo XX hicieron necesario incorporar dicha teoría conceptos nuevos. Tales fenómenos son:

(1) Radiación del cuerpo negro; hay que explicar la relación entre el espectro de emisión de los cuerpos y la temperatura de éstos.

(2) Emisión fotoeléctrica; hay que explicar la relación entre la energía de los electrones

emitidos por un metal al exponer su superficie a la luz y la longitud de onda de la luz incidente.

M. Plank en un caso, y A. Einstein en otro, mostraron que ambos fenómenos se pueden explicar fácilmente si se supone que la energía electromagnética de la luz se halla concentrada en paquetes discretos de energía o *cuantos* indivisibles y constantes. La energía E_f contenida en cada cuanto se halla relacionada con la frecuencia de la luz f por la formula

$$E_f = hf \quad (\text{Ec. 6})$$

Conocida con el nombre de fórmula de Plank, donde h es una constante universal, llamada la constante de Plank. Estos cuantos poseen una cantidad de movimiento o momentum $\vec{p}$ (definida en mecánica como el producto de la masa m y el vector de velocidad $\vec{v}$) igual a

$$\vec{p} = \frac{h}{2\pi} \cdot \vec{k} \quad (\text{Ec. 7})$$

O sea, su magnitud está dada por

$$p = \frac{h}{2\pi} \quad k = \frac{h}{\lambda} \quad (\text{Ec. 8})$$

Es posible, por tanto, concebir los cuantos como corpúsculos elementales de luz, cada uno de los cuales tiene una energía y un vector cantidad de movimiento (o momentum) bien definidos. Esta dualidad partícula-onda, que aparece en un principio paradójico y difícil de entender, es el concepto fundamental de la física cuántica, sobre el cual se basa la física microscópica moderna.

Es útil pensar en esa dualidad no como la superposición arbitraria de dos conceptos dispares, sino como la fusión en un solo modelo de dos imágenes, cada una de las cuales representa por sí sola la realidad de una manera imperfecta, pero que se complementan mutuamente para describir fielmente todos los fenómenos de la realidad física que nos rodea [9]. La dualidad partícula-onda no solo se limita al caso de la luz; todas las partículas microscópicas presentan esa misma característica. La onda asociada con el movimiento del electrón tiene una longitud de onda dada por la famosa relación de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (\text{Ec. 9})$$

Y, como el sentido y dirección de propagación de la onda coinciden con los del vector de velocidad $\vec{v}$ de la partícula, es posible describir el vector de onda $\vec{k}$ por la formula

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{h} m\vec{v} = \frac{2\pi}{h} \vec{p} \quad (\text{Ec. 10})$$

Por lo tanto, en contraposición a la luz, el electrón, el cual normalmente consideramos como una partícula con velocidad, cantidad de movimiento y energía cinética, lleva asociado a su movimiento una onda progresiva, cuya longitud de onda viene expresada por la relación de de Broglie y cuyo vector de onda es paralelo al vector momentum [9]. Es imposible describir la luz por medio de procesos puramente ondulatorios, si no que se requiere además de un ente corpuscular (el llamado fotón) que complemente la descripción ondulatoria. Igualmente, es imposible describir el movimiento del electrón como si se tratara de un mero corpúsculo, pues se requiere de una onda asociada (onda de Broglie u onda electrónica) para completar la descripción microscópica de las propiedades mecánicas de dicho electrón.

De esta manera ha surgido una nueva mecánica, la mecánica cuántica, que presenta diversas formulaciones conocidas como mecánica de ondas, mecánica de Schrödinger, mecánica de Heisenberg, mecánica de Dirac, etc. En el caso de interés para nosotros, es necesario tener una idea de cómo se calcula la energía de un electrón. El electrón se mueve en un campo potencial de fuerzas, originado por los núcleos y los demás electrones, que consiste de atracciones y repulsiones electrostáticas. Este potencial V varia de un punto a otro punto del espacio correspondiente al trabajo que el electrón, considerado como partícula, proveería si se le desplazara desde ese punto hasta el infinito, fuera de la influencia de toda fuerza. El potencial V es por lo tanto negativo en las zonas de atracción (cerca de una carga positiva, debido al carácter negativo de la carga electrónica) y positivo en las zonas de repulsión (cerca de las cargas

negativas). Cuando el electrón se mueve en una órbita estacionaria, su energía total E se calcula como la suma de dos términos: energía cinética E_c y energía potencial E_p . [9]. La energía cinética viene dada por la formula corriente, pero es más útil por lo general utilizar en este caso el vector de onda $\vec{k}$ en vez de la velocidad $\vec{v}$

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{h^2}{8\pi^2m} k^2 \quad (\text{Ec. 11})$$

Es decir, E_c es proporcional al cuadrado de k . La energía potencial E_p se calcula como el promedio del potencial V experimentado por el electrón en su movimiento, pero considerando que el tiempo promedio que el electrón pasa en las cercanías de un punto es proporcional al cuadrado de la amplitud de la onda asociada en dicho punto.

Es decir, si el potencial en el punto 1 toma el valor de V_1 y la amplitud de la onda asociada es A_1 en el mismo punto, la contribución del punto 1 a la energía potencial es

$$(A_1)^2 V_1$$

La energía potencia del electrón es, por lo tanto,

$$E_p = (A_1)^2 V_1 + (A_2)^2 V_2 + (A_3)^2 V_3 + \dots (A_n)^2 V_n \quad (\text{Ec. 12})$$

Esta fórmula permite ver fácilmente que, en una onda estacionaria, los nodos (cuya amplitud es nula) no contribuyen a la energía potencia mientras que la contribución de los vientres (donde la amplitud es máxima) es de gran importancia [9].

En una onda plana (progresiva), dado que la amplitud es igual en todos los puntos, la contribución de cada punto a la energía es solo proporcional al potencial de ese punto (la amplitud en este caso es de un factor común a todos los puntos) y la energía potencia total esta representada para este tipo de casos como:

$$E_p(\text{onda plana}) = \text{Promedio del potencial en todo el espacio} \quad (\text{Ec. 13})$$

Con estas nociones cualitativas de algunos conceptos fundamentales de mecánica cuántica se pueden discutir las propiedades del movimiento de los electrones en un sólido.

II.2.3. Los electrones en el sólido

Uno de los resultados más sorprendentes de la mecánica cuántica aplicada a la física de los sólidos es que el movimiento de un electrón en un cristal puede describirse adecuadamente, en un gran número de casos por una onda plana [9]. Esto equivale a decir que en tales casos el electrón se mueve como si estuviera libre con una velocidad $\vec{v}$, a la cual asociamos el vector de onda

$$\vec{k} = \frac{2\pi m}{h} \quad \vec{v} = \frac{2\pi}{h} \vec{p} \quad (\text{Ec. 14})$$

Por relación de de Broglie. La energía total del electrón viene dada, en ese caso, por

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 m} k^2 + V_0 \quad (\text{Ec. 15})$$

Donde el primer termino correspondiente a la energía cinética y donde la energía potencia viene dada por V_0 , correspondiente al promedio o valor medio del potencial en todo el cristal [9]. Este modelo es correcto para todos aquellos electrones cuya longitud de onda asociada y cuyos dirección y sentido de propagación no se aproximan a los de una onda que satisfaga las condiciones de difracción de Bragg. Para los electrones cuyos vectores de ley de Bragg es necesario modificar este modelo e incluir interferencias con la onda difractada [9]. Es más fácil aclarar este caso directamente con un ejemplo.

Consideremos el caso de un electrón que se mueve en dirección perpendicular a un determinado sistema de “planos” atómicos; tal ejemplo se representa en la figura 11; el electrón se mueve con velocidad $\vec{v}$ y un vector de onda $\vec{k}$ en dirección perpendicular a los “planos” de átomos marcados A-A en la figura. La condición de Bragg es, en este caso,

$$k = \frac{n\pi}{a} ; \lambda = \frac{2a}{n} \quad (\text{Ec. 16})$$

Donde n es un número entero que toma valores

$$n = 1, 2, 3, 4 \dots$$

Y a es la distancia entre los planos sucesivos.

Examinemos, en especial, el caso en que $\lambda=2a$. En primer lugar es importante hacer notar que el potencial en el cristal varia en forma periódica, tomando alternativamente valores negativos (atractivo) o valores positivos (repulsivo), en el ejemplo de la figura 11 podemos ver que los planos A-A contienen los núcleos de los átomos del cristal; esos núcleos tienen carga positiva y por lo tanto atraen al electrón; el potencial V , por lo tanto es atractivo, es decir de signo negativo. Por el contrario, los planos R-R están entre dos planos de átomos, y en ellos no hay núcleos atómicos; en estas zonas del cristal hay una gran cantidad de concentración de electrones, los cuales, debido a su carga rechazan al electrón que estamos considerando y generan por lo tanto un potencial positivo.

El potencial resultante V se muestra de forma esquemática en la figura 11. Cuando la condición de Bragg $\lambda=2a$ se satisface, ya hemos visto anteriormente que el interior del cristal la onda incidente y la onda emitida interfieren y forman una onda estacionaria [9]. En realidad aparecen dos ondas estacionarias: una en la cual los nodos están ubicados en los planos R-R, y los vientres en los planos A-A que, por simplicidad, llamamos O_1 , y una segunda onda con los nodos en A-A y los vientres en R-R, que llamamos O_2 .

O_1 y O_2 tienen la misma longitud de onda λ y por lo tanto la misma energía cinética E_c pero la energía potencial por el contrario es muy diferente.

La onda O_1 tiene una gran amplitud en los planos A-A donde el potencial es negativo, y amplitud cero en R-R, donde el potencial toma su máximo valor en positivo; por lo tanto la onda estacionaria O_1 tendrá una energía potencial menor que la de una onda plana progresiva de la misma longitud de onda, es decir, la energía potencial de O_1 viene dada por

$$E_p(O_1) = V_1 \quad (\text{Ec. 17})$$

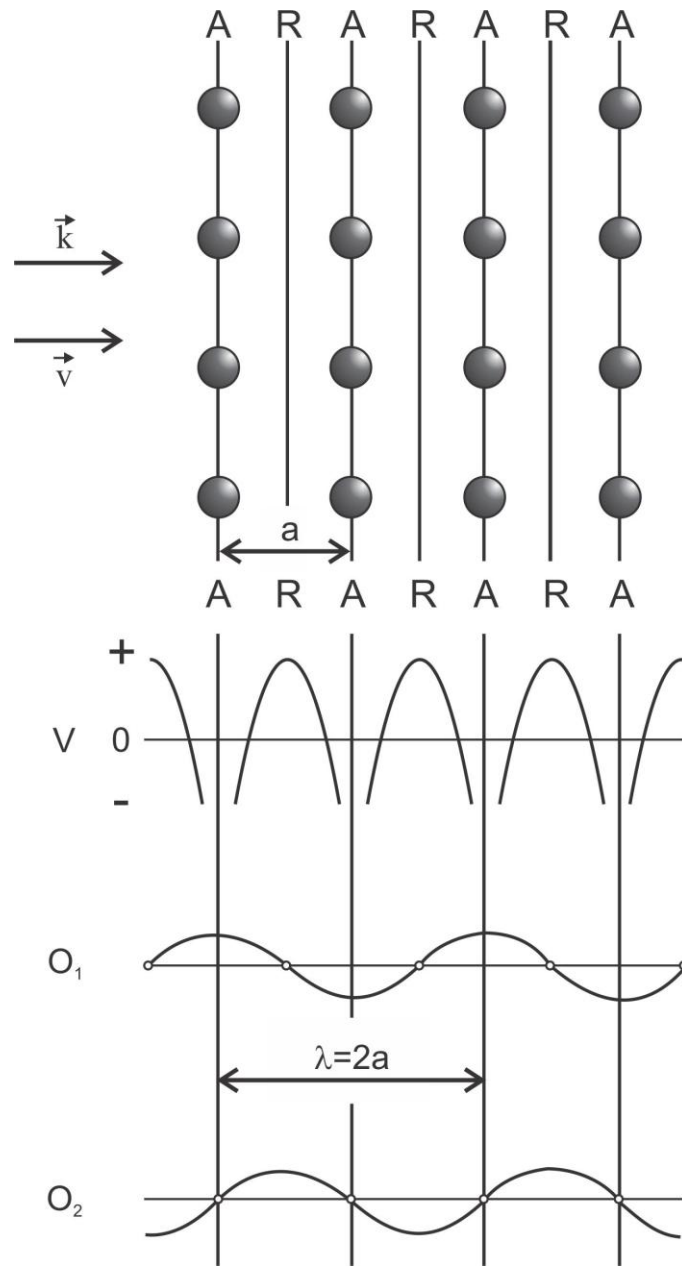


Figura 11. Movimiento de un electrón en dirección perpendicular a un sistema de “planos” atómicos.

Donde V_1 es una cantidad menor que el valor medio V_0 del potencial. Por el contrario, la onda O_2 tiene amplitud máxima en los planos R-R, donde el potencial es positivo y amplitud cero en A-A, donde el potencial toma su valor mínimo. Por lo tanto, la energía potencia de O_2 es mayor que la de una onda progresiva de la misma longitud de onda, y viene dada por

$$E_p(O_2) = V_2 \quad (\text{Ec. 18})$$

Donde V_2 es mayor que V_0 . Cálculos detallados de la energía potencial dan los siguientes resultados

$$V_1 = V_0 - \frac{1}{2}\Delta$$

$$V_2 = V_0 + \frac{1}{2}\Delta$$
(Ec. 19)

Es decir: V_0 es el promedio entre V_1 y V_2 ; la cantidad Δ

$$\Delta = V_2 - V_1 \quad (\text{Ec. 20})$$

Recibe el nombre de *salto* o *discontinuidad de energía*, por razones que se verán a continuación.

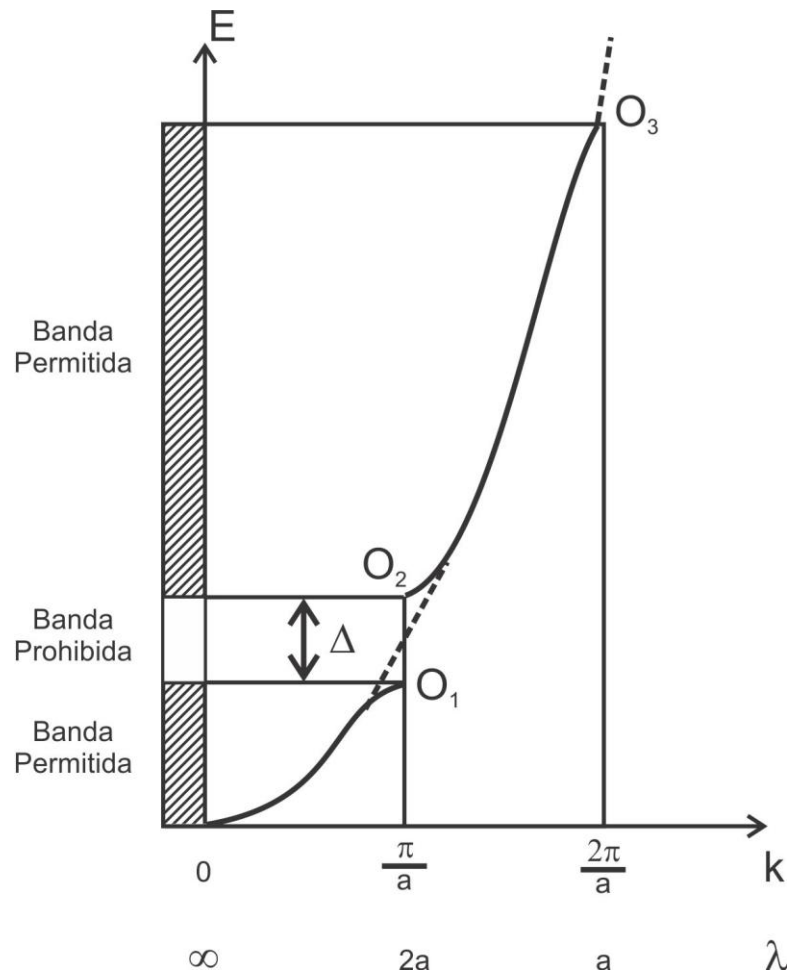


Figura12. Salto o discontinuidad de energía entre bandas.

Consideremos ahora el electrón que se mueve en la dirección normal a los planos A-A de la figura 11, veamos cómo cambia su energía total a medida que su velocidad (o, lo que es equivalente, su vector de onda $\vec{k}$) aumenta desde cero hasta infinito.

El resultado se muestra en la figura 12. Cuando el electrón tiene velocidad cero, la única contribución a la energía es la energía potencial V_0 , dado que la energía cinética es nula. A medida que la velocidad y el vector k aumentan, la energía cinética crece en tanto que la energía potencial se mantiene constante

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 m} k^2 + V_0 \quad (\text{Ec. 21})$$

Cuando el vector de onda se aproxima al valor π/a , que satisface la condición de Bragg, los efectos de interferencia comienzan a aparecer y la onda cambia de modo paulatino de onda puramente progresiva a onda estacionaria [9].

La energía cinética sigue aumentando, pero la energía potencial empieza a disminuir un poco debido a la formación de vientres en la zona de los átomos y nodos en los planos intermedios. Cuando el vector $\vec{k}$ llega al valor π/a el electrón se encuentra en el estado descrito por la onda O_1 y la energía total es

$$E(O_1) = \frac{h^2}{8ma^2} + V_0 - \frac{1}{2} \Delta \quad (\text{Ec. 22})$$

Cuando el vector de onda toma el valor π/a aparece la onda estacionaria O_2 con una energía

$$E(O_2) = \frac{h^2}{8ma^2} + V_0 + \frac{1}{2} \Delta \quad (\text{Ec. 23})$$

Si el vector $\vec{k}$ crece más allá del valor π/a , la energía cinética sigue creciendo y la energía potencial comienza a decrecer desde el valor $V_0 + \frac{1}{2} \Delta$ hasta alcanzar nuevamente el valor V_0 cuando la onda vuelve a tomar otra vez el carácter de una onda plana progresiva. Un proceso similar ocurre en las cercanías de $k = \pi/a$. El resultado importante es que, en el punto en que la

condición de Bragg se satisface exactamente, la energía del electrón sufre una discontinuidad, cuyo valor es igual a la cantidad Δ correspondiente a la diferencia de energía potencial entre las dos ondas estacionarias O_1 y O_2 .

Es útil también reexaminar este fenómeno desde otro punto de vista. Si uno se pregunta que valores de la energía puede tomar el electrón, independientemente del valor de su velocidad o su vector de onda $\vec{k}$, se ve de inmediato por los resultados de la discusión anterior que:

- (a) La energía del electrón puede tomar *cualquier valor* mayor que V_0 y menor que $E(O_1)$;
- (b) La energía del electrón *no puede tomar ningún valor* entre $E(O_1)$ y $E(O_2)$;
- (c) La energía del electrón puede tomar *cualquier valor* entre $E(O_2)$ y el valor más pequeño $E(O_3)$ de la energía de las ondas estacionarias correspondientes a $k = \pi/a$.

El conjunto de los valores que la energía total de un electrón puede tomar en cualquier sistema (átomo, moléculas, sólidos etc.), se denomina en general *espectro electrónico* [9]. En los sólidos, el espectro electrónico se denomina *estructura o espectro de bandas* [9]. Es decir, la energía del electrón puede variar en forma continua en un determinado intervalo, y puede tomar cualquier valor en él; tal intervalo se llama *banda permitida* [9].

Las bandas permitidas se encuentran separadas por intervalos tales que la energía del electrón no puede tomar ningún valor en ellos; estos intervalos reciben el nombre de *bandas prohibidas* [9]. El ancho de la banda prohibida es igual al salto o discontinuidad de energía.

En el caso que hemos estudiado en detalle, y que se representa en la figura 12, tenemos

$$V_0 < E < E(O_1) \rightarrow \text{Banda permitida}$$

$$E(O_1) < E < E(O_2) \rightarrow \text{Banda prohibida}$$

$$E(O_2) < E < E(O_3) \rightarrow \text{Banda permitida}$$

Por el momento solo hemos considerado electrones que se mueven en una determinada dirección en el sólido. El mismo efecto descrito para ese electrón se repite en electrones que se

mueven en cualquier dirección en el cristal: para cada dirección hay una serie de bandas de energía permitidas, separadas por una serie de bandas de energías prohibidas. Es conveniente reunir todas estas imágenes separadas en una sola descripción del espectro electrónico del sólido, independiente de la dirección de propagación del electrón del electrón.

De esta manera, llamamos *primera banda* [9] al conjunto de todos los valores de energía permitidos correspondientes a velocidades entre cero y la primera discontinuidad, cualquiera que sea la dirección del vector de onda $\vec{k}$. Llamamos igualmente *segunda banda* al conjunto de valores de energía permitidos y comprendidos, en cada dirección, entre la primera y la segunda discontinuidades. Y así del mismo modo continuamos con las bandas tercera, cuarta, etc.

De esta manera podemos obtener una enorme variedad de espectros de banda; dependiendo de la estructura cristalina y de los saltos de energía, es posible obtener diversos espectros, algunos de los cuales se ilustran en la figura 13.

En cada banda, los valores máximo y mínimo de las energías permitidas se conocen genéricamente con el nombre de bordes de banda; el valor máximo se denomina tope de banda y el valor mínimo, fondo de banda.

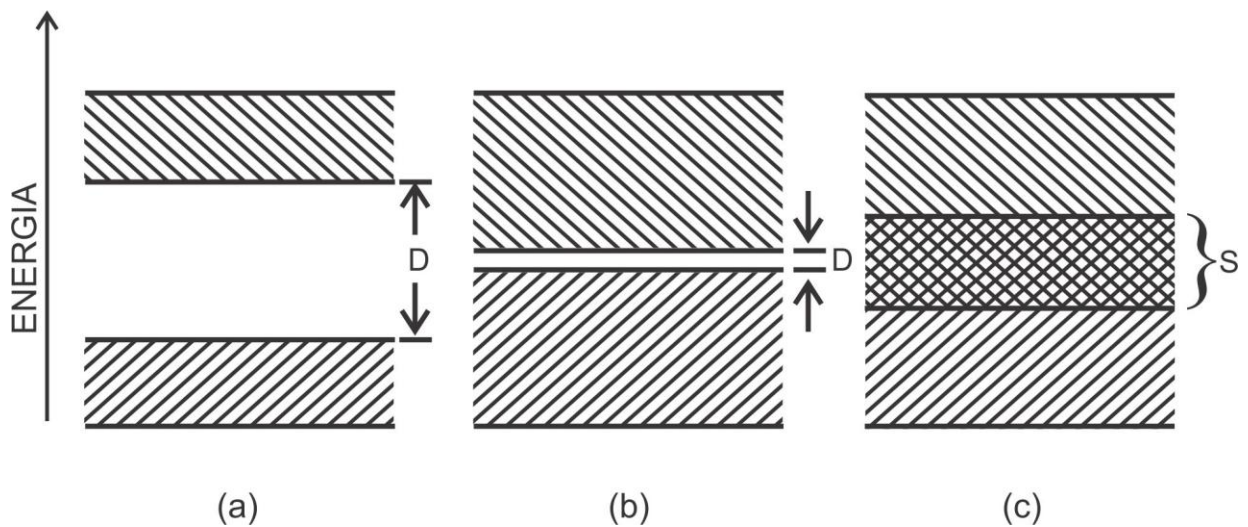


Figura 13. Representación de espectros de banda correspondientes a: (a) aislante (b) semiconductor (c) semimetal ó metal.

En la figura 13 (a) se representan dos bandas relativamente angostas separadas por una discontinuidad D relativamente grande; una discontinuidad D grande es, como se verá más adelante, característica de los aislantes. La figura 13 (b) muestra dos bandas relativamente anchas y tales que la diferencia de energía D entre el fondo de la banda superior y el tope de la banda inferior es pequeña comparada con el ancho de cada banda tal estructura caracteriza a los semiconductores. En la figura 13 (c) la energía del tope de la banda inferior, que aparece para electrones que se mueven en otra dirección determinada, es mayor que la energía del fondo de la banda superior, que es debida a electrones que se mueven en otra dirección.

Como consecuencia, en el espectro total hay una *superposición de bandas* (S) en vez de una banda prohibida o discontinuidad (D); en el intervalo de energías S , dos bandas tienen las mismas energías permitidas. El tipo de estructura 13 (c) corresponde a metales o semimetales. Sin embargo, antes de entender porqué la estructura 13 (a) corresponde a un aislante, que conduce mal la electricidad, y porqué 13 (c) corresponde a un metal, que es un buen conductor, es necesario conocer un poco más detalladamente el comportamiento de los electrones en el sólido y su variación con la temperatura y los agentes externos, como por ejemplo, la aplicación de diferencias de potencial eléctrico y campos magnéticos.

II.2.4. Estructura de bandas

A la celda primitiva de Wigner-Seitz de la red recíproca (ver Fig. 4), se le conoce como la primera zona de Brillouin, que es la zona irreducible del cristal, en la que al mover los vectores de la red en ciertas direcciones, nos dará un mapeo de la energía característica del cristal. Podemos tomar en consideración las características encontradas para la primera zona de Brillouin, como las características de todo el cristal [10]. Los átomos dentro de un sólido, tienen una marcada influencia de uno sobre el otro, si los consideramos como átomos aislados, no

tendría sentido hablar de bandas de energía, pues el potencial de un átomo no ejercería una influencia sobre los electrones de un átomo vecino, en un sólido los potenciales de los átomos tienen mucha influencia sobre los electrones de los átomos vecinos, en cadenas que se pueden considerar casi infinitas. Una consecuencia de esta proximidad y la influencia de uno sobre el otro, o sobre sus electrones, es un rompimiento de los niveles de energía individuales de un átomo, formando una banda de energía.

El traslape de los orbitales atómicos, conduce a orbitales moleculares con energía cercana, mismos que forman una banda, abarcando un intervalo de energía.

La amplitud de tal banda está determinada por el mayor o menor traslape de los orbitales atómicos en el sólido.

Una banda consiste básicamente, en un número finito de niveles de energía, mismos que son casi continuos. Ésta es representada gráficamente por la variación de la energía en función del vector de onda k , a lo largo de las direcciones definidas, en este caso por los siguientes puntos: Γ , Δ , H, N, Σ , Γ , Λ , P, ilustrados en la figura 14 dichos puntos corresponden a la primera zona de Brillouin de la estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo, utilizada para este trabajo.

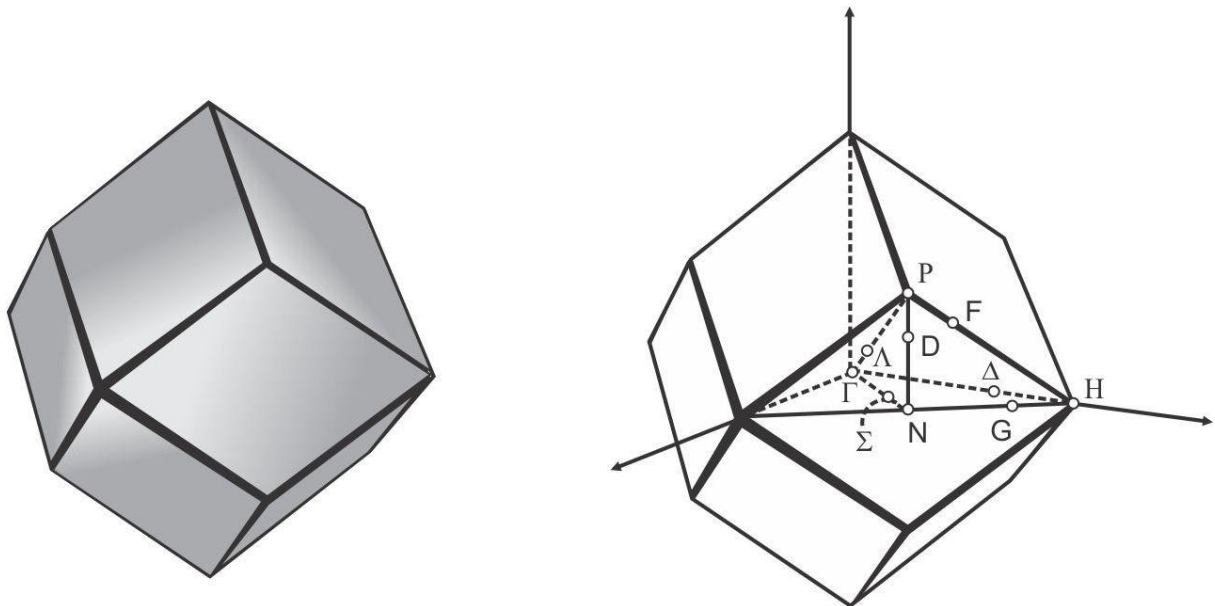


Figura 14. Primera zona de Brillouin para la estructura cúbica centrada en el cuerpo.

La banda de energía más alta, es la conducción y en esta banda se encuentran los electrones que pueden salir fácilmente del átomo bajo la aplicación de un campo eléctrico.

La banda de energía más baja, es la banda de valencia, en esta se encuentran los electrones de valencia, los electrones en esta banda se encuentran más unidos al átomo que los electrones de la banda de conducción. Por debajo de la banda de conducción y encima de la banda de valencia, esta la banda prohibida; esta se encuentra desprovista de estados ocupados, los electrones de la banda de valencia pueden pasar por ésta, solamente con la condición de no detenerse en ella.

El término banda prohibida resulta interesante para el análisis de propiedades físicas de los materiales, el ancho de esta banda, su energía o su interacción tanto con la banda de valencia, como con la banda de conducción, determinan el carácter conductor, semiconductor o aislante de un material. En la figura 15 se ilustra la posición de las bandas en relación a la energía.

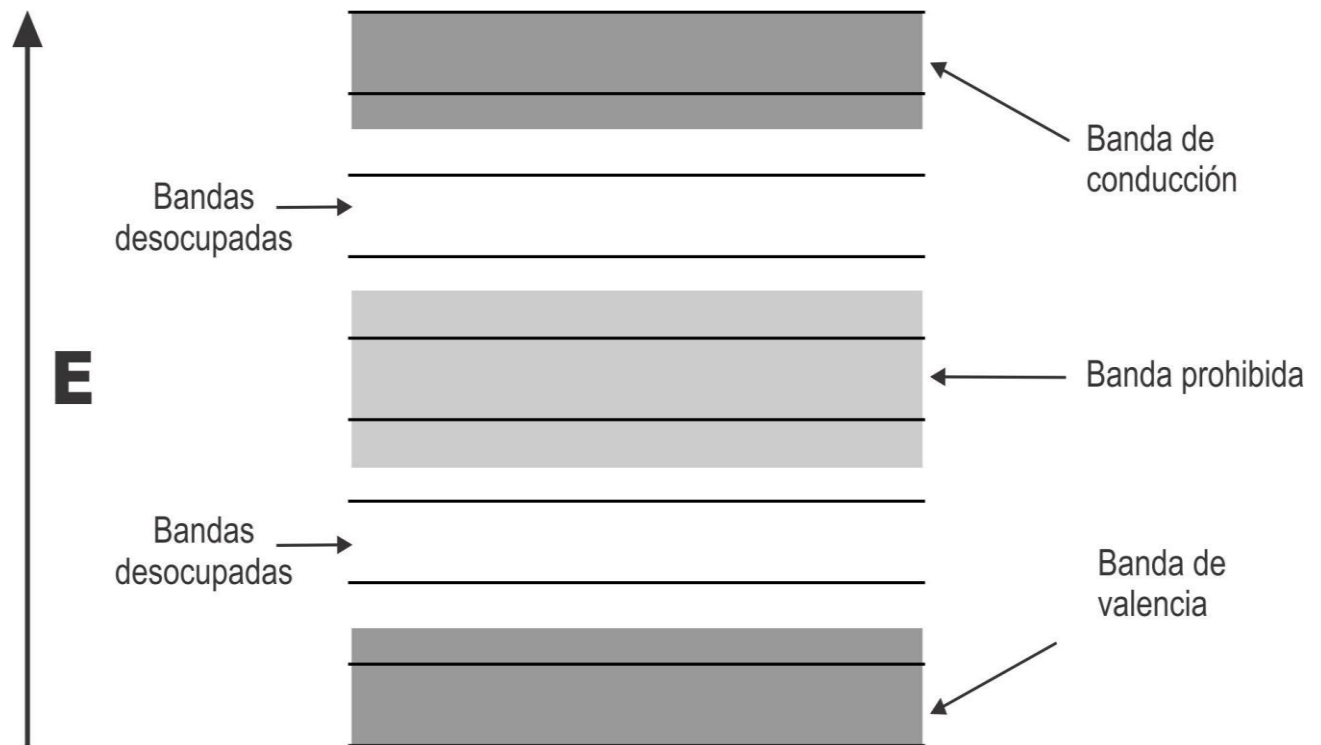


Figura 15. Diagrama general ilustrativo de las bandas de valencia, prohibida y de conducción.

Conviene destacar que la diferencia entre un semiconductor y un aislante propiamente es solo cuantitativa; desde el punto de vista cualitativo no hay diferencias entre ambos. Para tener una idea más justa de la magnitud de las cantidades involucradas en este tipo de fenómenos, conviene escribir explícitamente algunos pocos números. Para cuantificar la energía que separa las bandas de valencia y las de conducción se utiliza la unidad electrón-voltio (eV), que es la energía cinética de un electrón acelerado por una diferencia de potencial eléctrico de un voltio. Esta energía es igual a

$$1 \text{ eV} = 1.60 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \quad (\text{Ec. 25})$$

En la tabla VIII se muestran valores característicos para semiconductores, semimetales y aislantes.

Tabla VIII. Valores característicos para semiconductores, semimetales y aislantes.

Anchura de banda prohibida en semiconductores (discontinuidad de energía)	
Germanio	0.67 eV
Silicio	1.14 eV
Antimonio	0.23 eV
Telurio	0.33 eV
Anchura de banda prohibida en aisladores (discontinuidad de energía)	
Diamante	5.33 eV
Sulfuro de cadmio	2.42 eV
Oxido de zinc	3.2 eV
Cloruro de plata	3.2 eV
Oxido de titanio	3 eV
Superposición de energías de bandas en semimetales	
Grafito	0.03 eV
Antimonio	0.2 eV

Una vez adoptada la clasificación de los sólidos en aislantes, semiconductores, semimetales y metales a partir de su estructura de bandas, es necesario entender porqué tales estructuras producen propiedades tan dispares, en especial, porqué un metal es un buen conductor de la electricidad en tanto que un aislante no lo es.

Es usual en el estudio de los fenómenos de conducción dar nombre a ciertas bandas:

(1) Banda de valencia es la última banda ocupada por electrones a temperaturas cercanas al cero absoluto.

(2) Banda de conducción es la primera banda que a temperaturas cercanas al cero absoluto presenta estados sin ocupar.

Como hemos visto, en el caso de los metales, la banda de valencia y la de conducción son una y la misma. Si consideramos el caso de un aislante, la banda de valencia se encuentra totalmente ocupada mientras que la banda de conducción se encuentra completamente vacía a cualquier temperatura entre el cero absoluto y la temperatura ambiente. Ninguna de las dos bandas contribuye al número de portadores y, por consiguiente, dado que n es cero, la resistividad de un aislador es infinita y el cristal no conduce la electricidad.

En un semiconductor ocurre el mismo fenómeno a temperaturas muy bajas, ya que la banda de valencia se encuentra totalmente ocupada y la banda de conducción, totalmente vacía. Sin embargo, a medida que la temperatura aumenta, el fondo de la banda de conducción y el tope de la de valencia se hallan incluidos en la zona de ocupación parcial producida a temperaturas finitas, por lo tanto los electrones se excitan térmicamente y ocupan estados en la banda de conducción, dejando agujeros en la banda de valencia.

Ambos son portadores, y la conducción, que era cero a temperaturas muy bajas, aparece a medida que la temperatura aumenta debido a que el número de portadores aumenta en forma rápida con la temperatura (ver tabla IX). Por ejemplo en el silicio tenemos que el número de

portadores varía de la siguiente manera variación del número de portadores con respecto a la temperatura. Estos números son sólo aproximados, pero nos indican que cuando la temperatura decrece de 100 a 0°C el número de portadores en el silicio se reduce por un factor de más de mil.

Tabla IX. Variación de número de portadores con respecto a cambios de temperatura.

Variación del número de portadores con respecto al cambio de temperatura
$n \cong 10^{19}$ portadores/cm ³ a 1200°K
$n \cong 10^{18}$ portadores/cm ³ a 900°K
$n \cong 10^{17}$ portadores/cm ³ a 700°K
$n \cong 10^{16}$ portadores/cm ³ a 600°K
$n \cong 10^{15}$ portadores/cm ³ a 500°K
$n \cong 10^{14}$ portadores/cm ³ a 450°K
$n \cong 10^{13}$ portadores/cm ³ a 400°K
$n \cong 10^{12}$ portadores/cm ³ a 350°K
$n \cong 10^{11}$ portadores/cm ³ a 320°K
$n \cong 10^{10}$ portadores/cm ³ a 290°K
$n \cong 10^9$ portadores/cm ³ a 265°K
$n \cong 10^8$ portadores/cm ³ a 250°K

II.2.4. Impurezas en semiconductores

Si en un semiconductor puro, por ejemplo germanio, se añade una impureza de un elemento que tenga un electrón más en la capa atómica externa, como fósforo, arsénico o antimonio, se producen los siguientes cambios en la estructura electrónica del semiconductor:

(a) La impureza deja los estados permitidos y prohibidos del espectro del germanio esencialmente intactos e inalterados;

(b) Por cada impureza añadida aparece un nuevo estado electrónico en la banda prohibida; este estado se encuentra mucho más próximo al fondo de la banda de conducción que al tope de la banda de valencia;

(c) El nuevo estado consiste en una órbita similar a una órbita atómica en el electrón gira alrededor de la impureza, pero no puede desplazarse por el cristal ni transportar corriente; tal estado se denomina localizado;

(d) A temperaturas muy bajas, el nuevo estado se halla ocupado por el electrón adicional procedente de la impureza;

(e) Como consecuencia, el nivel de Fermi se desplaza desde el medio de la banda prohibida (Fig. 16 centro) a una posición más o menos equidistante entre el nuevo nivel y el fondo de la banda de conducción (Fig. 16 izquierda).

Al aumentar la temperatura desde las cercanías del cero absoluto, los electrones que se hallan en el estado localizado se excitan térmicamente a estados en la banda de conducción, donde pueden contribuir al transporte de electricidad. Conviene hacer notar ahora que en la banda de valencia no hay agujeros y que los únicos portadores son los electrones en la banda de conducción; y dado que la carga de los portadores es negativa, un semiconductor de este tipo se denomina tipo *n*. las impurezas pentavalentes, pueden ceder el electrón adicional a la banda de conductores, se denominan donadores y los nuevos estados (estados localizados) en la banda prohibida se denominan estados de los donadores (Fig. 16 izquierda).

Dado que la diferencia de energía entre el fondo de la banda de conducción y la energía de los estados de los donadores es mucho menor que el ancho de banda prohibida en el semiconductor intrínseco, se necesitan temperaturas mucho menores para producir portadores en un semiconductor tipo *n* que en uno intrínseco. Estas impurezas controladas de valencia *V* han producido, por lo tanto, un conductor de la electricidad mejor que la sustancia pura original.

De manera similar, se pueden incorporar a un cristal de germanio impurezas controladas de valencia *III*, por ejemplo galio o indio, que producen cambios similares a los vistos anteriormente:

- (a) Las bandas del germanio permanecen esencialmente inalteradas;
- (b) Por cada impureza añadida aparece un nuevo estado electrónico en la banda prohibida, mucho más próximo al tope de la banda de valencia que al fondo de la banda de conducción.
- (c) El nuevo estado es un estado localizado alrededor de la impureza;
- (d) El nuevo estado se encuentra vacío a temperaturas muy bajas, pero puede ser ocupado por un electrón excitado térmicamente desde la banda de valencia;
- (e) El nivel de Fermi se halla ahora en una posición aproximadamente equivalente entre el nuevo nivel y el tope de la banda de valencia (Fig. 16 derecha).

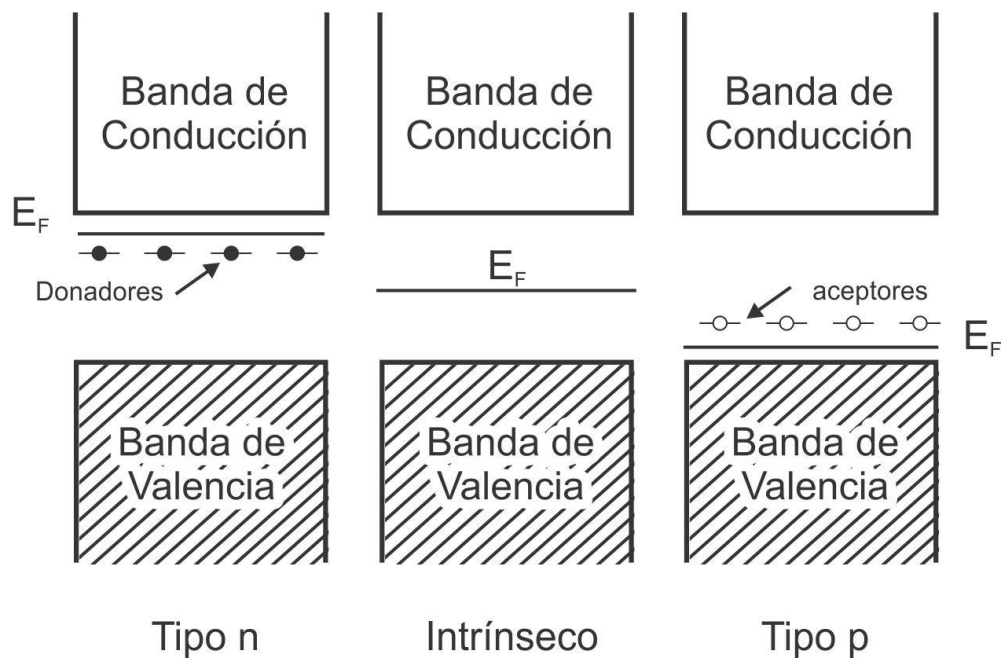


Figura 16. Alteración del nivel de fermi debido a una sustancia dopante.

En el centro de la figura 16 se muestra germanio puro, de lado izquierdo dopado con un elemento del grupo V, de lado derecho dopado con un elemento del grupo *III*. Al aumentar la temperatura, los electrones se excitan desde el tope de la banda de valencia que pueden contribuir a la conducción eléctrica; estos portadores tienen una carga efectiva positiva, por lo cual el semiconductor se llama tipo *p*. De manera similar al caso de los donadores, las impurezas trivalentes se denominan aceptores y los estados localizados, estados de los aceptores.

Tal denominación se debe al hecho de que los nuevos estados pueden aceptar electrones, dejando en la banda de valencia estados disponibles para la conducción. La posibilidad de producir semiconductores con un número controlado de impurezas, que a su vez determinan el signo de la carga y el número de portadores, es lo que ha permitido fabricar una gran cantidad de dispositivos electrónicos que, en su conjunto, han originado una nueva rama de la ingeniería electrónica conocida actualmente con el nombre de electrónica del estado sólido.

III. MÉTODO

III.1 Estado del arte en métodos *ab initio*

La Mecánica Cuántica se considera como uno de los logros trascendentales realizados por la comunidad científica mundial, la misma que ha abierto un nuevo enfoque en las futuras investigaciones y aplicaciones. La aplicación de la Mecánica Cuántica a los problemas de la Química define en parte la Química Cuántica ya que ésta involucra también métodos de la Mecánica y Dinámica Molecular tratadas en Termodinámica Estadística [12].

La Academia de Ciencias Sueca al otorgar el Premio Nobel en Química en 1998 a W. Kohn y J. A. Pople, expresó, «la Química ha dejado de ser una ciencia puramente experimental». Por ello, un químico que no domine los aspectos computacionales de la Química no responderá al perfil de un químico del siglo XXI [13].

La teoría cuántica desarrollada durante la década de 1920 provee las herramientas fundamentales para estudiar átomos, moléculas y sólidos. Para poder aplicar la teoría a sistemas reales, se ha requerido la invención de los modelos apropiados y técnicas para resolver las ecuaciones diferenciales resultantes. En sus inicios, se logró un considerable avance utilizando modelos simples, posteriormente, con el avance en las computadoras, fue posible introducir modelos más apropiados con un alto grado de complejidad.

En los últimos 20 años se ha tenido un progreso significativo en cuanto a la confiabilidad de los cálculos estructurales y electrónicos tanto de moléculas como de sólidos. El desarrollo del campo también ha sido asistido por la enorme expansión en el poder de computo, el cual hace posible que se puedan llevar a cabo cálculos de materiales complejos. Hasta hace algunos años, era inconcebible realizar estos estudios con las técnicas teóricas conocidas.

En la actualidad existe en la literatura un sinnúmero de trabajos teóricos realizados bajo este nuevo esquema, utilizando diferentes aproximaciones, los cuales se han realizado en sistemas

infinitos y finitos. Los resultados obtenidos son cada vez más confiables, de tal forma que no solo es posible calcular propiedades estructurales y electrónicas de compuestos dentro de 2-3% del valor experimental, sino que también es factible diseñar nuevos materiales que posean propiedades específicas.

III.1.1 Marco de referencia teórico

En el pasado, la búsqueda de un nuevo material comenzaba con la síntesis del mismo, seguida por su caracterización, y finalmente la determinación de su utilidad. El principal objetivo del diseño racional de materiales es invertir el proceso anterior, es decir que a partir de las necesidades tecnológicas se determine la estructura microscópica óptima del material, misma que serviría como una guía para su síntesis. En este momento de la historia, año 2010 de nuestra era, se cree que la mecánica cuántica contiene la suficiente información para predecir las propiedades macroscópicas a partir de una estructura microscópica dada de átomos [14].

Esta relación estructura-propiedad constituye el objetivo principal de la ciencia de materiales, cuya búsqueda se encuentra en curso hoy en día. El proyecto de diseño computacional de materiales se basa en el conocimiento de esta relación.

Los métodos de simulación computacional más exactos con los que se cuenta hoy en día son los métodos *ab initio* o de primeros principios. Estos métodos se basan en las leyes de la mecánica cuántica y están dirigidos a resolver la ecuación de Schrödinger usando una serie de aproximaciones matemáticas. En este contexto *ab initio* significa que las integrales involucradas en la ecuación de Schrödinger para el sistema a estudiar, son resueltas explícitamente sin el uso de parámetros empíricos.

El diseño de nuevos materiales a partir de fundamentos puramente teóricos ó *ab-initio* ha sido el sueño de generaciones de científicos. Dado que, en principio, cada una de las propiedades de

todos los materiales se pueden describir por la mecánica cuántica, uno podría reemplazar el método de prueba y error, por el diseño computacional a primeros principios de materiales y dispositivos. Sin embargo, existen numerosos problemas técnicos que impiden este sueño.

Primeramente, el problema cuántico de muchas partículas fuertemente correlacionadas sigue siendo un reto. Los métodos numéricos, tales como la interacción de configuraciones o el Monte Carlo cuántico, son capaces -en principio- de resolver con precisión la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos, sin embargo, debido a su extremadamente alto costo computacional, el uso de estos métodos es muy limitado en la práctica, por lo que en la mayoría de los casos se utiliza la aproximación de campo medio, en la que se aborda únicamente la dinámica de una partícula en presencia de una interacción promedio con las demás partículas, tales como en los métodos de Hartree-Fock o funcional de la densidad.

Aun cuando el problema es reducido al de una sola partícula, se tienen que diagonalizar matrices del tamaño de los grados de libertad del sistema, si la función de onda de dicha partícula es expresada en una base de orbitales atómicos. Por ejemplo, en una molécula de hidrógeno ionizada se tiene un electrón interactuando con dos núcleos y el problema cuántico del electrón puede escribirse como una matriz de 2×2 . En general, dentro de la aproximación de campo medio, el tamaño de la matriz es al menos igual al número de átomos del sistema, debido a la naturaleza multi-orbital de los átomos.

Aunado a esta complicación relacionada al tamaño de matriz, las ecuaciones de campo medio deben resolverse de forma auto consistente.

Partiendo de una configuración arbitraria de partículas se calcula el potencial promedio y se obtiene una solución de las ecuaciones cuánticas que conduce a una nueva configuración que sirve como punto de partida para repetir el proceso hasta lograr auto consistencia. Por otro lado, se sabe que el tiempo computacional del proceso de diagonalización crece de forma cúbica con el

tamaño de la matriz en ausencia de simetría, por lo que el cómputo actual es capaz de abordar únicamente sistemas menores que 10^6 átomos.

Uno de los métodos cuánticos más utilizados en la actualidad se basa en la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés), en dicha teoría se supone que la cantidad básica de la mecánica cuántica podría ser la densidad y no la función de onda, teniendo la virtud de ser más fácil y rápida de calcular que la función de onda al no importar la fase de la misma. En particular, la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham requiere un tiempo de cómputo que se incrementa de forma cúbica con el número de átomos, similar a los demás métodos de campo medio. En los últimos años, se está desarrollando una técnica llamada escalamiento lineal u orden-N con el fin de mejorar la eficiencia de DFT [15].

Dicha técnica se resume en la frase “divide y vencerás”, ya que se divide al sistema en pequeños subsistemas a causa de la interacción coulombiana, que es fuertemente apantallada en un sistema de partículas cargadas, siendo esta interacción la más importante en la escala atómica. En consecuencia, se necesita considerar únicamente la interacción con las partículas más cercanas. Por ejemplo, la diagonalización de una matriz de 1000×1000 puede llevarse a cabo realizando 1000 diagonalizaciones de matrices de 10×10 .

El tamaño de estas últimas depende del número de vecinos considerados. Por lo que el tiempo de cómputo es proporcional al tamaño del sistema. En la figura 17 se muestra la ventaja del método de escalamiento lineal para sistemas mayores que 100 átomos en comparación con los métodos tradicionales. Hoy en día, mediante DFT tradicional se pueden tratar únicamente cientos de átomos y con el escalamiento lineal esta cifra alcanza millones de átomos. Desafortunadamente, aún usando este último método, se tiene que esperar del orden de un siglo para poder abordar sistemas de 10^{23} átomos. Existen otras estrategias para resolver el problema de tamaño, se ha propuesto conectar secuencialmente los métodos de diferentes escalas, es decir

se usan los resultados de un cálculo de menor escala como parámetros de otro de mayor escala, comenzando con cálculos de primeros principios y concluyendo en predicciones macroscópicas. Además de este tipo de métodos, para sistemas con simetrías particulares existen otros específicos, altamente eficientes.

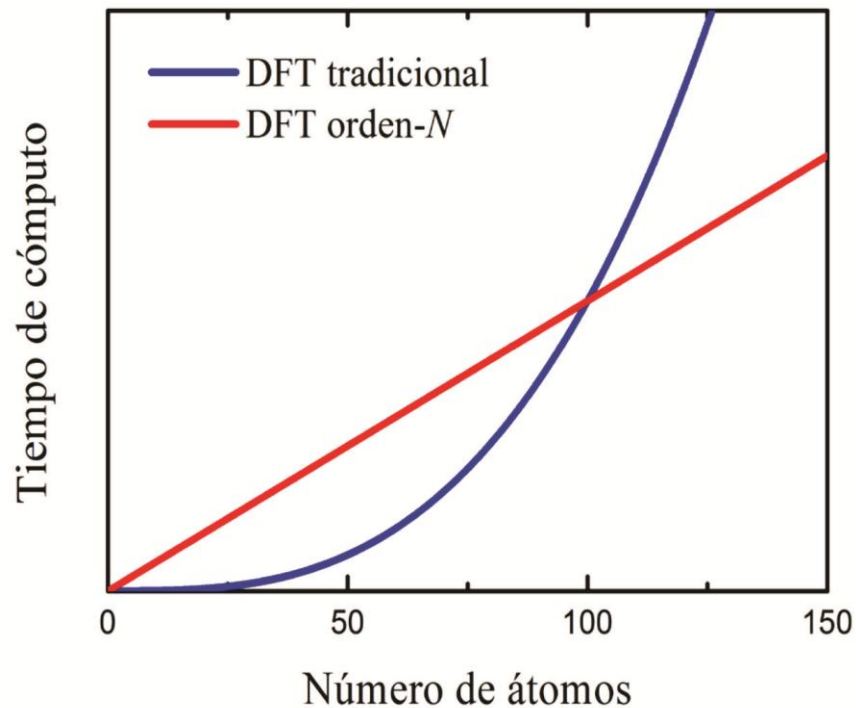


Figura 17. Tiempo de cómputo versus el número de átomos del sistema usando el método DFT tradicional (línea azul) y DFT escalamiento lineal u orden-N (línea roja).

En el caso de sólidos cristalinos, donde los átomos se ordenan periódicamente, se utiliza el concepto de espacio recíproco, cuya unidad es el inverso de la distancia en cada dirección, de tal forma que los eventos a escala macroscópica ocurren en la zona central reducida del espacio recíproco, llamada la primera zona de Brillouin (ver Fig. 4). En este método se supone que la extensión de los sólidos es infinita, su estructura perfecta, y sus propiedades se obtienen realizando integrales sobre dicha zona. Para el caso de sólidos con desorden estructural de largo alcance, o bien con presencia de defectos, impurezas o superficies, se requieren métodos basados

en el espacio real. Uno de los más eficientes utiliza la idea de renormalización propuesta originalmente por Leo Kadanoff. En particular, dicha renormalización aplicada al estudio de los cuasicristales ha permitido abordar sólidos aperiódicos de tamaño macroscópico incluyendo defectos e impurezas, dado que su tiempo de cómputo crece en forma logarítmica con el tamaño del sistema [16]. Para dar una idea de su eficiencia, un sistema de 10^{23} átomos tardaría únicamente 23 veces más que uno de 10 átomos. Desde el punto de vista práctico, manipular las matemáticas para describir el comportamiento de moléculas “más grandes” que las del hidrógeno, resultó hasta hace algunas decenas de años, imposible.

En la actualidad, ya se ha superado ampliamente esa dificultad, debido al avance de la computación, pero aun existe lo que se podría llamar la dificultad conceptual: la incredulidad de que se pueden obtener buenos resultados al utilizar una computadora como única herramienta de investigación. ¿Cómo es posible obtener conocimiento de un mundo molecular complejo mediante ajustes matemáticos en vez de observar ese mundo directamente?

En 1970 se realizó un hecho trascendental conocido como el “paradigma del metileno”. Por resultados experimentales se sabía que la molécula de metileno era lineal. En 1970, el cálculo *ab initio* de Bender y Schaefer basado en mecánica cuántica, sugirió que la estructura del metileno no era tal, sino que sus enlaces formaban un ángulo de 136° , esto fue confirmado posteriormente al reinterpretar los resultados experimentales espectroscópicos [17]. Esto fue muy importante en la química cuántica al evidenciar que la teoría puede estar a la par con los resultados obtenidos de forma experimental. Un ejemplo más basado en resultados experimentales: hasta 1978 se aceptó que la glicina tenía un conformero con estructura estable determinada; pese a ello, el cálculo teórico de Vishveshwara y Pople predijo la existencia de otro aun más estable, pero posiblemente más difícil de detectar por tener un momento dipolar mucho más pequeño. No fue sino hasta 1980 que Suenram y Lovas reportaron haber detectado tal estructura predicha por la teoría, éste

resultado es de mucha importancia para la detección de la glicina en los medios interestelares, con las consiguientes implicaciones en el origen de la vida [17].

A lo largo de la última década, la predicción teórica de las reacciones de superficie ha tenido un desarrollo radical gracias a los avances de DFT, y sus resultados se han comparado favorablemente con los experimentos. La teoría ha podido describir, en detalle, las reacciones químicas de superficie para entender las variaciones en actividades catalíticas de un catalizador a otro. En particular, se buscan catalizadores más activos y con mejor selectividad por medio de la modificación de la estructura electrónica de la superficie activa, a través de su composición química y de su estructura espacial, ya que las propiedades catalíticas de un material son en principio, determinadas por su estructura electrónica. Los modelos cinéticos basados en cálculos de DFT han podido predecir con precisión las reacciones catalíticas de catalizadores metálicos de rutenio y de platino [18]. Hoy en día, los catalizadores son ampliamente utilizados en la refinación de combustibles, en la petroquímica, así como en la tecnología ambiental, por lo que son de especial importancia para nuestro país.

Los materiales con aplicaciones biológicas o biomateriales están convirtiéndose en otra de las áreas con mayor interés en el diseño computacional. Los biomateriales constituyen la base de la industria de implantes y prótesis médicas, elementos críticos para el cuidado de la salud.

Actualmente, se reemplazan las prótesis tradicionales por materiales biodegradables, como los polímeros, que sirven como sustento para la regeneración de tejido dañado o perdido.

Para macromoléculas como los polímeros se pueden usar técnicas de modelaje cuántico junto con métodos combinatorios para reducir el número de estructuras poliméricas que finalmente, se sintetizan en el laboratorio. Este proceso ha sido utilizado exitosamente en el diseño de un nuevo polímero para la endoprótesis vascular [19]. Asimismo, el diseño racional de medicamentos basado en su estructura, ha tenido un desarrollo vertiginoso en los últimos años, especialmente

en lo que se refiere a su afinidad y a su selectividad. Idealmente, un único compuesto se sintetizaría siguiendo las predicciones teóricas; en realidad, la capacidad de cómputo actual alcanza sólo a reducir significativamente el número de interacciones de diseño, síntesis y prueba antes de que una molécula óptima sea descubierta [14]. Por ejemplo, en el 2004, mediante métodos computacionales, se predijo un nuevo inhibidor de la integrasa [20], el cual condujo a la aprobación del medicamento Isentress® de Merck, en el 2007, por la Administración de Alimentos y Fármacos de Estados Unidos (FDA por sus siglas en inglés) para el tratamiento del virus de la inmunodeficiencia humana (VIH) [21]. Otro ejemplo de diseño de materiales a primeros principios fue la predicción de los cambios estructurales y electrónicos de los metales alcalinos bajo altas presiones, que fue recientemente corroborada en la observación de la transparencia óptica en sodio sometido a una presión de 200 GPa [22]. Cabe mencionar que muchas de las predicciones obtenidas por métodos computacionales aún no han sido verificadas de forma experimental, debido a que las predicciones generalmente no especifican el método de síntesis. Un ejemplo de ello es la propuesta por Amy Y. Liu y Marvin L. Cohen en 1989 [23] sobre un posible compuesto más duro que el diamante. Recientemente se han registrado avances, tanto en teoría como en experimento, acerca del nitruro de boro en su fase wurzita revelando una dureza muy cercana a la del diamante.[24]

III.2 Descripción de los métodos *ab initio*

El método desarrollado por Hartree y Fock y la teoría del funcional de la densidad, son los métodos *ab initio* más reconocidos para calcular propiedades de átomos, moléculas y sistemas periódicos empíricos. El punto de partida de toda la descripción cuántica de un sistema cualquiera está en la solución de la ecuación de Schrödinger.

La ecuación de Schrödinger en su forma independiente del tiempo, es:

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{Ec. 27})$$

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 opera la función de onda y que permite obtener información sobre la energía del sistema, específicamente, este operador es conocido como operador hamiltoniano.

Para un sistema molecular arbitrario constituido por N núcleos (representados con letras mayúsculas) y n electrones (representados por letras minúsculas) su descripción completa no relativista esta dado por:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (\text{Ec. 28})$$

Donde:

$$\hat{T}_N = \sum_{A=1}^N \frac{\hat{P}_A^2}{2M_A} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{M_A} \quad (\text{Ec. 29})$$

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^n \frac{\hat{p}_i^2}{2} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad (\text{Ec. 30})$$

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{iA}} \quad (\text{Ec. 31})$$

$$\hat{V}_{ee} = - \sum_{i=1}^n \sum_{j<i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{Ec. 32})$$

$$\hat{V}_{NN} = - \sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{Ec. 33})$$

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 energía potencial de atracción núcleo-electrón, repulsión electrón-electrón y repulsión núcleo-núcleo respectivamente, $\hat{P}_A$ y $\hat{p}_i$

son los operadores diferenciales del momento de los núcleos y de 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 .

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 [25], la cual analiza el movimiento relativo entre el núcleo y los electrones. Dado que el núcleo es cientos de veces más pesado que un electrón y por lo tanto más lento, se puede asumir que el núcleo se encuentra fijo en cierta posición dentro del cristal; esto hace que la densidad electrónica dependa de la posición del núcleo y no de su velocidad. Se tiene ahora un conjunto de electrones moviéndose dentro de un potencial externo generado por los núcleos atómicos, con ello la energía cinética de los núcleos y sus interacciones sean consistentes. Sin embargo, con toda la simplificación anteriormente dicha para la ecuación de Schrödinger, solo puede ser resuelta de manera exacta para sistemas monoelectrónicos.

La solución exacta para sistemas multielectrónicos está asociada al término de las repulsiones dadas entre los electrones. Realmente si el término de repulsión electrónica pudiera subdividirse en términos de sus componentes mono electrónicos, la solución de la ecuación de Schrödinger para un sistema conteniendo $2n$ electrones está dado por una serie de ecuaciones, siendo una ecuación para cada electrón. La teoría del funcional de densidad (DFT) es uno de los métodos *ab initio* más importantes utilizados para estudiar propiedades del estado base de sistemas en estado sólido. Al igual que otros métodos *ab initio* DFT utiliza la información básica de los átomos para resolver numéricamente la ecuación de Schrödinger que involucre un sistema de muchos electrones. La formulación de DFT fue propuesta por Hohenberg y Kohn [26], quienes

demonstraron que la energía total es funcional de la densidad electrónica. Esto significa que no se necesita conocer la complicada función de onda de muchos electrones, únicamente la densidad de carga electrónica para determinar la energía total de un sistema y otras propiedades del estado base. Aunque es un teorema importante, no se puede resolver la correspondiente ecuación, ya que el funcional es desconocido. Para este propósito Kohn y Sham [26] expresaron la energía total (T_{tot} , ver la ec. 34) escrita para un átomo, pero con una generalización a moléculas y sólidos:

$$E_{tot} = T_0[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho] \quad (\text{Ec. 34})$$

Donde: T_0 , denota la energía cinética de un gas de electrones que no interactúan; la interacción entre núcleos y electrones dado por un potencial externo, $V_{ext}(r)$ y la densidad del electrón $\rho(r)$; la interacción de Coulomb entre electrones r y r' representada por sus respectivas densidades $\rho(r)\rho(r')$; finalmente la energía de correlación-intercambio $E_{xc}[\rho]$, la cual describe todas las interacciones mas allá de la aproximación de Hartree. El principal problema con la teoría de Kohn-Sham es que no se conocen los funcionales exactos de interacción y correlación. Sin embargo, existen aproximaciones que permiten el cálculo de cantidades físicas con precisión. La aproximación más comúnmente usada es la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA por su sigla en ingles), donde uno de los esquemas más confiables es el método de Ondas Planas Aumentadas Linealmente de Potencial Completo (FP-LAPW por su sigla en ingles).

III.3. Descripción general del programa de cálculos: *Wien2k*

Este es un paquete de cómputo, que se desarrolló en Viena, Austria en 1990, está basado en teorías del estado sólido para hacer el análisis de distintas propiedades físicas y químicas de sólidos cristalinos. Aplica la teoría de funcional de densidad (DFT) con la aproximación GGA y LDA, las cuales han demostrado ser uno de los mejores métodos para el cálculo de estructuras electrónicas en sólidos. Toma como funciones base el método de Ondas Planas Aumentadas

Linealmente de Potencial Completo (FP-LAPW). En el método FP-LAPW se divide la celda unitaria en esferas atómicas concentradas en los sitios atómicos, los cuales no deben traslaparse y una región intersticial, como se muestra en la figura 18. En cada una de las regiones se utilizan diferentes bases. El tamaño de las esferas se modifica de acuerdo a cada solución, utilizando diferentes valores de radios, en este caso llamados Radios de Muffin Tin.

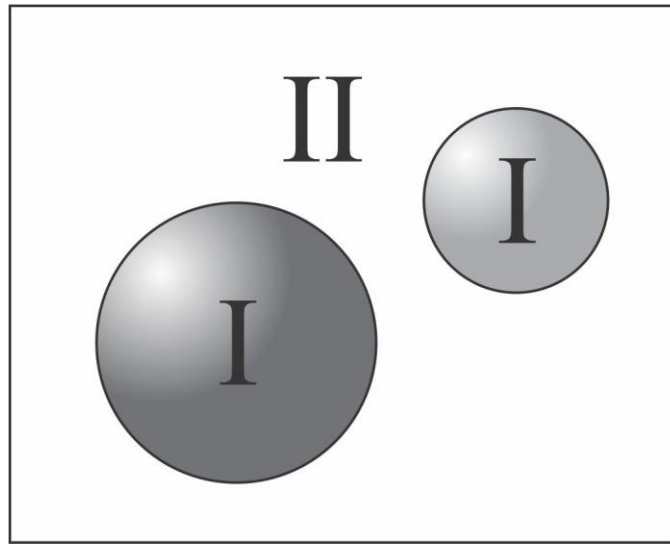


Figura 18. División de la celda unitaria en esferas atómicas (I) y región intersticial (II).

El programa está escrito en Fortran y requiere un sistema operativo LINUX para su ejecución. Hay dos alternativas para llevar a cabo los programas, mediante una terminal del sistema operativo, o mediante la interface de usuario *w2web* a través de un explorador de internet. Con la ayuda de este paquete se pueden obtener propiedades como la densidad de estados del sólido, la densidad electrónica, la estructura de bandas de energía y el espectro de rayos x , entre otras. Los programas utilizados se dividen en programas de inicialización, programas de campo auto consistente y programas de cálculo de propiedades. En la figura 19 se presenta el diagrama de flujo del programa *Wien2k*.

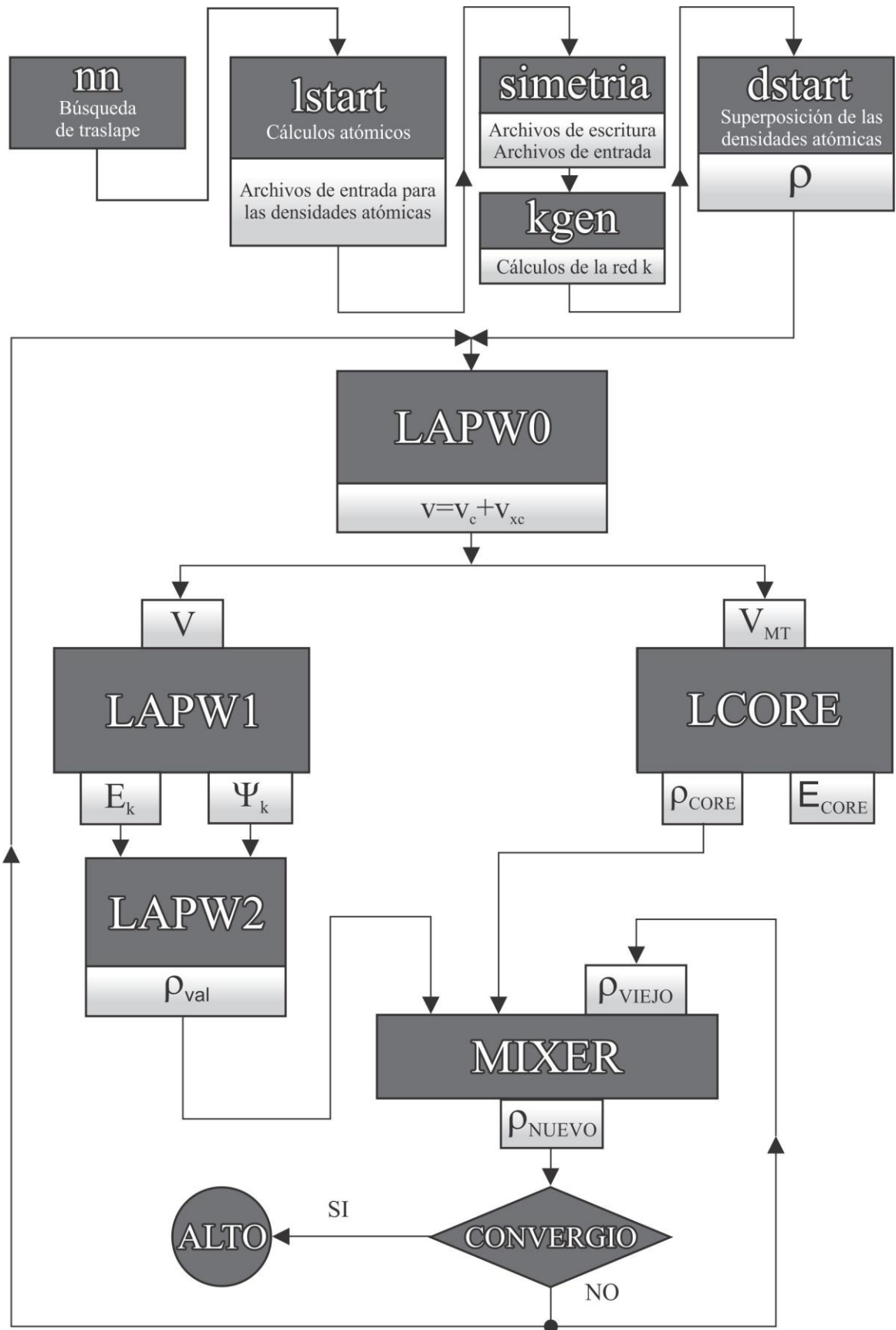


Figura 19. Diagrama de flujo del programa Wien2k.

III.3.1. Programas de Inicialización

Las siguientes secciones detallan los programas que se utilizan en el software *Wien2k*, para preparar los cálculos de propiedades a través de la interface *w2web*, utilizando las ligas *Struct Gen TM* (Fig. 20) *initialize calc* (Fig. 21) y *Scf Cycle* (Fig.22). Para comenzar los cálculos el programa requiere de algunos datos básicos con información del compuesto que se va a estudiar, tales como grupo espacial, tipos de átomos dentro de la celda unitaria, parámetros de red, y posiciones de átomos no equivalentes.

De igual forma se debe de especificar el radio de la esfera de Muffin Tin (RMT) aplicable a cada átomo (en caso de existir varios átomos distintos en la celda unitaria se puede asignar un valor de RMT para cada uno). En la figura 20 se muestra la ventana del programa donde se colocan todos los datos necesarios para iniciar los cálculos.

Posteriormente, se continúa con los programas que se encuentran en la liga de *initialize calc* (Fig. 21), estos consisten de varios programas con los cuales se realizan diferentes cálculos, por ejemplo: la distancia entre átomos vecinos, las operaciones de simetría, generación de densidad, etc. La liga *initialize calc*. (Fig. 21) se muestra enseguida, así como la descripción de los programas que conforman esta sesión.

x nn

Este programa calcula las distancias de los primeros vecinos para todos los átomos en la celda unitaria partiendo de los datos introducidos en la primera parte (*.struct) y verifica que las esferas de Muffin Tin determinadas no se traslapen.

Si esto último ocurre, el programa genera un mensaje de error. Los autores del programa *Wien2k* recomiendan escoger el radio para la esfera atómica de tal forma que se reduzca el espacio entre estas, y con ella el tiempo de ejecución.

View only mode --> [\[edit STRUCT file\]](#)

Title: Zn3N2

Lattice:
Spacegroup: 73_Ibca_

68_Cccb
 68_Acaa
 69_Fmmm
 70_Fddd
 71_Immm
 72_Ibam
 72_Imcb
 72_Icma
 73_Ibca

[\[Spacegroups from Bilbao Cryst Server \]](#)

Splitting of equivalent positions not available.
 To split you must select a lattice type

Lattice parameters in Å

a=10.243125 b=10.243125 c=10.243125
 α =90.00000 β =90.00000 γ =90.00000

Inequivalent Atoms: 7

Atom 1: N 1 Z=7.0 RMT=1.740

Pos 1: x=0.2500000 y=0.2500000 z=0.2500000
 Pos 2: x=0.2500000 y=0.7500000 z=0.7500000
 Pos 3: x=0.7500000 y=0.2500000 z=0.7500000
 Pos 4: x=0.7500000 y=0.7500000 z=0.2500000

Atom 2: N 2 Z=7.0 RMT=1.740

Pos 1: x=0.4700000 y=0.0000000 z=0.2500000
 Pos 2: x=0.5300000 y=0.0000000 z=0.7500000
 Pos 3: x=0.4700000 y=0.5000000 z=0.7500000
 Pos 4: x=0.5300000 y=0.5000000 z=0.2500000

Atom 3: N 3 Z=7.0 RMT=1.740

Pos 1: x=0.2500000 y=0.4700000 z=0.0000000
 Pos 2: x=0.7500000 y=0.5300000 z=0.0000000
 Pos 3: x=0.2500000 y=0.9700000 z=0.0000000
 Pos 4: x=0.7500000 y=0.0300000 z=0.0000000

Atom 4: N 4 Z=7.0 RMT=1.740

Pos 1: x=0.0000000 y=0.2500000 z=0.4700000
 Pos 2: x=0.0000000 y=0.7500000 z=0.5300000
 Pos 3: x=0.0000000 y=0.2500000 z=0.9700000
 Pos 4: x=0.0000000 y=0.7500000 z=0.0300000

Atom 5: Zn 5 Z=30.0 RMT=1.960

Pos 1: x=0.3850000 y=0.1450000 z=0.3800000
 Pos 2: x=0.6150000 y=0.8550000 z=0.6200000
 Pos 3: x=0.3850000 y=0.6450000 z=0.6200000
 Pos 4: x=0.6150000 y=0.3550000 z=0.3800000
 Pos 5: x=0.6150000 y=0.1450000 z=0.8800000
 Pos 6: x=0.3850000 y=0.8550000 z=0.1200000
 Pos 7: x=0.6150000 y=0.6450000 z=0.1200000
 Pos 8: x=0.3850000 y=0.3550000 z=0.8800000

Atom 6: Zn 6 Z=30.0 RMT=1.960

Pos 1: x=0.3800000 y=0.3850000 z=0.1450000
 Pos 2: x=0.6200000 y=0.6150000 z=0.8550000
 Pos 3: x=0.3800000 y=0.8850000 z=0.8550000
 Pos 4: x=0.6200000 y=0.1150000 z=0.1450000
 Pos 5: x=0.6200000 y=0.3850000 z=0.6450000
 Pos 6: x=0.3800000 y=0.6150000 z=0.3550000
 Pos 7: x=0.6200000 y=0.8850000 z=0.3550000
 Pos 8: x=0.3800000 y=0.1150000 z=0.6450000

Atom 7: Zn 7 Z=30.0 RMT=1.960

Pos 1: x=0.1450000 y=0.3800000 z=0.3850000
 Pos 2: x=0.8550000 y=0.6200000 z=0.6150000
 Pos 3: x=0.1450000 y=0.8800000 z=0.6150000
 Pos 4: x=0.8550000 y=0.1200000 z=0.3850000
 Pos 5: x=0.8550000 y=0.3800000 z=0.8850000
 Pos 6: x=0.1450000 y=0.6200000 z=0.1150000
 Pos 7: x=0.8550000 y=0.8800000 z=0.1150000
 Pos 8: x=0.1450000 y=0.1200000 z=0.8850000

Atom 7: Zn 7 Z=30.0 RMT=1.960

Pos 1: x=0.1450000 y=0.3800000 z=0.3850000
 Pos 2: x=0.8550000 y=0.6200000 z=0.6150000
 Pos 3: x=0.1450000 y=0.8800000 z=0.6150000
 Pos 4: x=0.8550000 y=0.1200000 z=0.3850000
 Pos 5: x=0.8550000 y=0.3800000 z=0.8850000
 Pos 6: x=0.1450000 y=0.6200000 z=0.1150000
 Pos 7: x=0.8550000 y=0.8800000 z=0.1150000
 Pos 8: x=0.1450000 y=0.1200000 z=0.8850000

Number of symmetry operations: 8

View only mode --> [\[edit STRUCT file\]](#)

Figura 20. Liga Struct Gen TM.

x sgroup

El programa *sgroup* determina el grupo espacial y el grupo puntual de los sitios no equivalentes para la estructura dada. Utiliza la carga nuclear Z de cada átomo (*.struct) para distinguir entre átomos distintos.

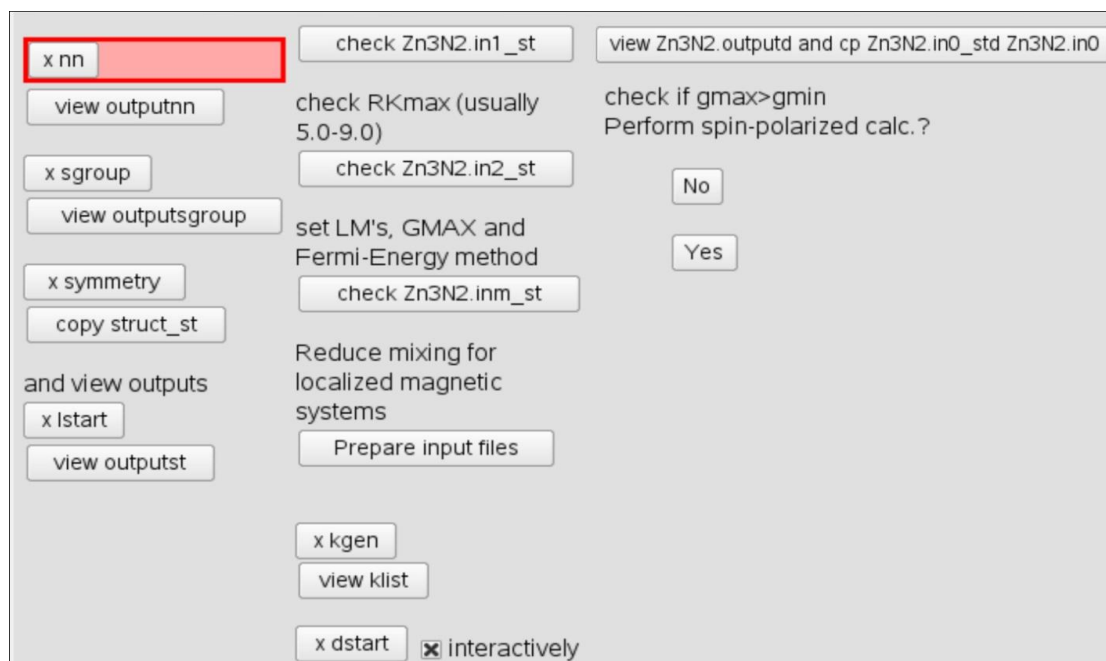


Figura 21. Liga *initialize calc.*

x symmetry

Si en el archivo (*.struct) el número de operaciones de simetría es cero el programa *symmetry* genera las operaciones de simetría de grupo puntual. En el caso de ser mayor de cero, hace una comparación entre las operaciones de simetría calculadas y las determinadas anteriormente. Es probable que la estructura en el archivo (*.struct_st) no sea compatible con las operaciones de simetría del grupo espacial encontrado, con lo que el programa ofrece un nuevo archivo (*.struct_st) para este grupo. El usuario puede elegir entre el archivo original y el creado por el programa.

x lstart

Este programa genera las densidades atómicas necesarias para formar una densidad inicial para ejecutar los cálculos SCF. Determina la forma en la cual se deben tratar los orbitales en los cálculos de estructuras de bandas de energía, es decir si son estados de la coraza o de valencia o si son orbitales localizados o no localizados. Al inicializar el programa se debe de elegir el potencial de interacción e intercambio que se desea aplicar y la energía de corte, lo cual separa los estados de la coraza y los de valencia. Los potenciales que soporta el paquete son: LDA, GGA. Es recomendado elegir un potencial GGA con una energía de corte igual a -6.0 Ry.

Dentro de los programas de inicialización existen cuatro programas que sirven para verificar algunos datos referentes a los cálculos realizados anteriormente y hacer cambios dentro de los archivos de salida.

x kgen

Este programa genera una malla arreglo de vectores k en la zona de Brillouin. Se debe de introducir al programa el número de puntos que se deberá generar el programa, que comúnmente se llaman “puntos k ”.

x dstart

El programa *x dstart* calcula una densidad de carga inicial para el ciclo SCF superponiendo las densidades atómicas generadas por el programa *lstart*. El programa utiliza los valores obtenidos en *edit_.in1* y *edit_.in2*.

Al finalizar los cálculos de inicialización se comienza el ciclo de campo autoconsistente por medio de la liga SCF (Fig. 22). El paquete incluye un formato donde se eligen las opciones que debe considerar el programa para efectuar los cálculos.

Estos incluyen las elecciones de cálculo para spin polarizado, spin polarizado con LSDA+U, el criterio de convergencia para la energía y/o la carga entre otras.

The interface is divided into several sections:

- Options: (☐ help)**
 - ☐ spin polarized
 - ☐ AFM calc.
 - ☐ iterative diag
 - ☐ iterative(0)
 - ☐ in1 orig
 - ☐ parallel
 - ☐ spinorbit
 - ☐ dm
 - ☐ orbital pot (LDA+U)
 - ☐ eece (hybrid functionals)
 - ☐ FSM
 - ☐ no HNS
 - ☐ in1 new
 - ☐ q-limit
 - ☐ It-number
- Expert options:**
 -
- Convergence criteria:**
 - ☒ Energy: Ry
 - ☐ Force: mRy/au
 - ☐ Charge: e
- Type of execution:** ▼
- E-mail notification** ☐ to
- ☐ only save parameters

Figura 22. Liga SCF Cycle.

El ciclo SCF consta de los siguientes programas para su tratamiento general:

LAPW0

Este programa calcula el potencial total como la suma de potencial de coulomb y el potencial de correlación e intercambio utilizando la densidad electrónica total.

LAPW1

Calcula las bandas de valencia (valores propios y vectores propios). Este programa prepara el hamiltoniano, la matriz de traslape, calcula los valores y vectores propios de estos en el método de diagonalización.

LAPW2

Calcula las densidades de valencia dados los vectores propios.

LCORE

Genera los estados de la coraza y sus densidades para la parte esférica del potencial generado.

MIXER

Mezcla las densidades de entrada y salida. Este programa toma la densidad electrónica de la coraza y de los estados de valencia para generar una densidad total.

El ciclo SCF incluye otros programas necesarios para la ejecución de otros cálculos. Los cálculos concluyen al alcanzar el criterio de convergencia para la energía y/o la carga impuesta anteriormente, una vez que se ha obtenido la convergencia en energía, es posible calcular propiedades del compuesto, entre las cuales se puede calcular la optimización de volumen por medio de la liga *optimize* ($V, c/a$) (Fig. 23). A continuación se muestra la ventana de inicialización, así como la descripción de los programas que conforman esta sesión.

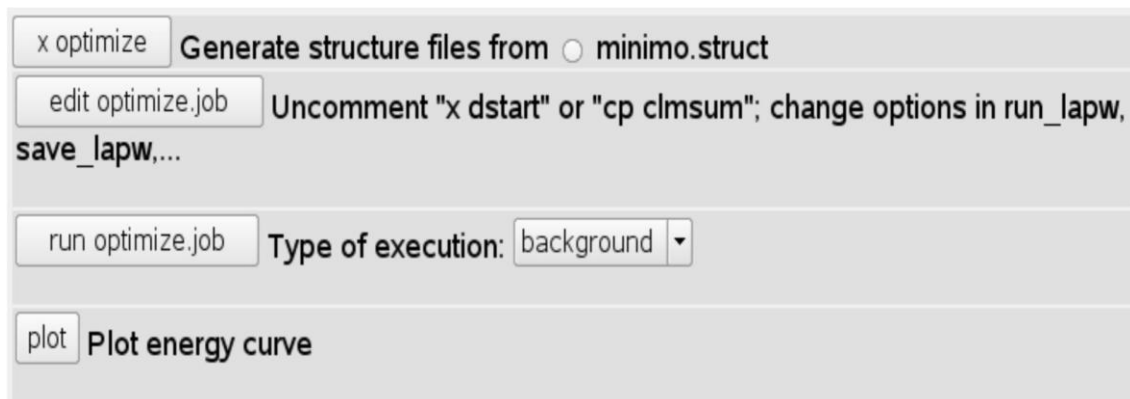


Figura 23. Liga Optimize ($V, c/a$).

x optimize

Este programa puede variar el volumen de la celda unitaria (en porcentaje), dependiendo del grupo espacial al que pertenezca, en nuestro caso al pertenecer al grupo espacial cubico centrado en el cuerpo (por sus siglas en ingles *bcc: body centered cubic*) genera cambios de forma general en toda la celda, tanto incremento como decremento del tamaño original (archivo *.struct).

Edit optimize.job

Se modifican valores en éste programa de acuerdo a las necesidades que se presenten, básicamente se utiliza cuando se hace un cálculo de spin-polarizado.

Run optimize.job

Comienza a generar los cálculos correspondientes para las variaciones de los volúmenes seleccionados en el programa *x optimize*.

Plot

Gráfica la información obtenida por el programa *run optimize.job* dando como resultado una gráfica E vs. Volumen ó E vs. c/a.

Otra de las propiedades que se pueden calcular después de correr el ciclo SCF es densidad de estados, por medio de la liga *DOS* (por sus siglas en ingles *Density of States*) (Fig. 24). A continuación se muestra la ventana de inicialización, así como la descripción de los programas que conforman esta sesión.

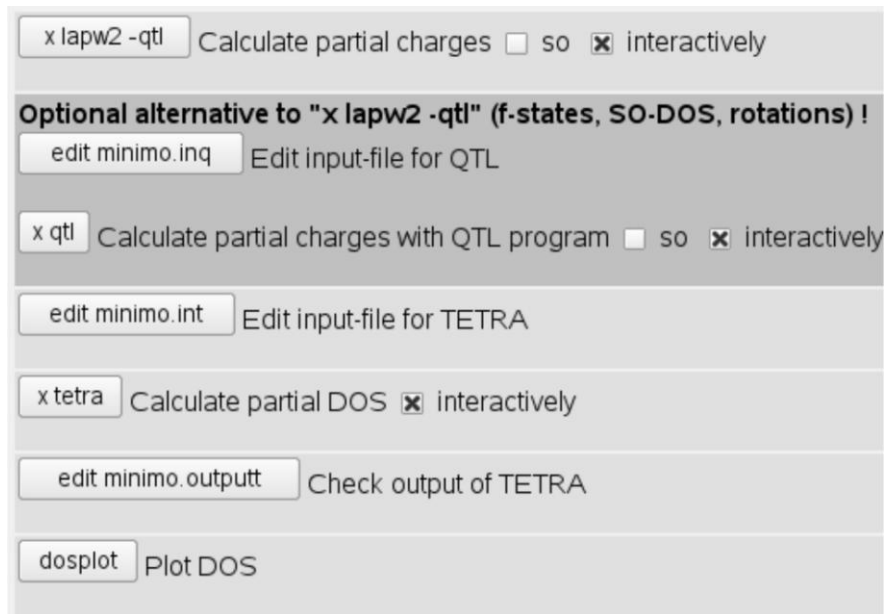


Figura 24. Liga DOS.

x lapw2-qtl

Calcula las cargas parciales.

Edit .inq y x qtl

Son opciones alternativas de *xlapw2-qtl* cuando se analizan orbitales *f*.

Edit (*.int)

Dentro de esta ventana aparecen 3 columnas las cuales se describen a continuación:

Columna uno: indica el número de átomo que se analizará (proviene del **.struct*).

Columna dos: indica la densidad de estados parcial que se analizará.

Columna tres: indica el átomo y la densidad de estado que se quiera analizar.

x tetra

Genera la ecuación correspondiente a los valores seleccionados en edit (*.int).

dosplot

Gráfica los datos obtenidos por (*.output.).

Otra de las propiedades que se pueden calcular después de correr el ciclo SCF es estructura de bandas, por medio de la liga *Bandstructure* (Fig 25). A continuación se muestra la ventana de inicialización, así como la descripción de los programas que conforman esta sesión.

The screenshot shows a software interface for calculating band structures. It features several rows of controls:

- A button labeled "Generate k-mesh using XCrysden" followed by the text "(save klist as xcrysden.klist)".
- A dropdown menu set to "bcc", a button "create minimo.klist_band", and a blue hyperlink "[Brillouinzones from Bilbao Cryst Server]".
- A button "x lapw1 -band", the text "Calculate Eigenvalues", a checkbox "orb" (unchecked), and a checked checkbox "interactively".
- A grey header bar with the text "needed only for continuous lines in the plot (not for non-symmorphic spacegroups)!".
- A button "x irrep", the text "Calculate irreducible representations", a checkbox "so" (unchecked), and a checked checkbox "interactively".
- A grey header bar with the text "for band character plots only!".
- A button "x lapw2 -band -qtl", the text "Calculate partial charges ('qtl'-file)", a checkbox "so" (unchecked), and a checked checkbox "interactively".
- A button "edit minimo.insp" and the text "Insert correct EF".
- A button "x spaghetti", the text "Calculate bandstructure", a checkbox "so" (unchecked), and a checked checkbox "interactively".
- A button "plot bandstructure" and the text "Plot bandstructure".

Figura 25. Liga *Bandstructure*.

Generate k-mesh using XCrysden

Genera una red de puntos K usando el programa *XCrysden* salva el archivo como xcrysden.klist.

Create *.klist_band

Genera bandas correspondientes a los puntos k , dependiendo del sistema cristalino al que pertenezca el compuesto bajo análisis, en este caso *bcc*.

x lapw1-band

Calcula las bandas de valencia (valores propios y vectores propios).

x lapw2-band-qtl

Calcula las cargas parciales de las densidades de valencia.

Edit (*. Insp)

Dentro de esta ventana se debe escribir el valor de fermi que se brinda al inicio del cuadro donde se describen las operaciones del programa.

x spaghetti

Genera una ecuación correspondiente a los valores obtenidos en *x lapw1-band*, *x lapw2-band-qtl* y *Edit (*. Insp)*.

Plot band structure

Gráfica los resultados obtenidos por medio del archivo.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1. Propiedades estructurales

En la tabla X se presenta de forma resumida el resultado de la optimización de volumen para cada compuesto analizado, dichas propiedades se obtienen al minimizar la energía total con respecto al volumen de la celda unitaria. Con la finalidad de obtener los parámetros de red, la energía total es evaluada a diferentes volúmenes. Por este medio de compresión y expansión uniforme de la red, manteniendo las posiciones atómicas relativas, se realiza una variación isotrópica del volumen de la celda para conseguir la compresión y expansión uniforme de la red, se varia el parámetro de red en un $\pm 10\%$, obteniendo más de 10 valores diferentes de energía. Estos datos son ajustados por la ecuación de estado de Murnaghan [27].

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \% \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (Ec. 35)$$

Tabla X. Propiedades estructurales.

Compuesto	V_0 (U.A.)	Parámetro a (Å)	E_0 (Ry)	B (GPa)	Subgrupo
Zn_3N_2	3274.0836	9.8716487654	-87964.067749	140.5134	206 Ia-3
Zn_3N_2	3245.9086	9.9001322466	-87965.132275	133.2318	73 Ibca
Zn_6N_3O	3374.7797	10.000601262	-88129.091723	121.9475	73 Ibca
Zn_3NO	3484.1388	10.10747755	-88292.988791	109.6756	73 Ibca
Zn_6NO_3	3592.2818	10.21098781	-88456.933958	99.1268	73 Ibca
Zn_3O_2	3697.1463	10.309394563	-88620.916452	91.7294	73 Ibca

Una vez determinado el volumen de equilibrio, se puede obtener el parámetro de red correspondiente, así como el valor mínimo de energía y el modulo de volumen para los compuestos Zn_3N_2 , Zn_6N_3O , Zn_3NO , Zn_6NO_3 y Zn_3O_2 .

IV.2. Optimización de volumen

IV.2.1. Optimización de volumen del compuesto Zn_3N_2 subgrupo 73

En la figura 26 se presenta la energía en función del volumen de la estructura *bcc* correspondiente al subgrupo 73 del Zn_3N_2 . En la gráfica existe un mínimo de energía por lo tanto el compuesto es estable energéticamente. El valor mínimo de energía obtenido es -87965.1322 Ry, el volumen de equilibrio calculado es, $V = 3274.0836 \text{ (A.U.)}^3$ correspondiente a un parámetro de red $a = 9.900 \text{ Å}$, y el modulo de volumen obtenido es de $B_0 = 133.2318 \text{ GPa}$.

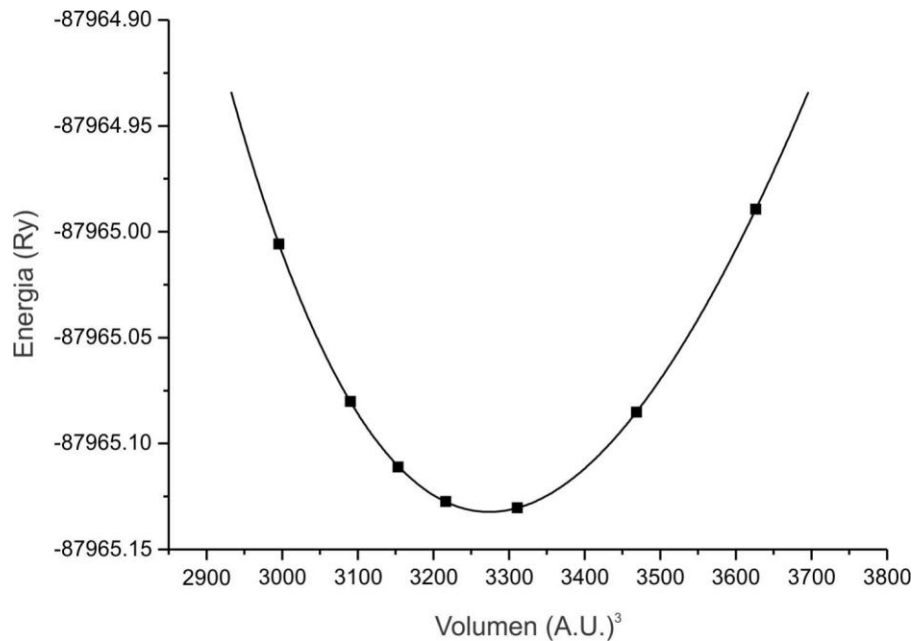


Figura 26. Energía total vs volumen de Zn_3N_2 subgrupo 73.

IV.2.2. Optimización de volumen del compuesto Zn_3N_2 grupo 206

En la figura 27 se presenta la energía en función del volumen de la estructura *bcc* correspondiente al grupo 206 del Zn_3N_2 . En la gráfica existe un mínimo de energía por lo tanto el compuesto es estable energéticamente. El valor mínimo de energía obtenido es -87964.0677 Ry, el volumen de equilibrio calculado es, $V = 3245.9086 \text{ (A.U.)}^3$ correspondiente a un parámetro de red $a = 9.871 \text{ Å}$, y el modulo de volumen obtenido es de $B_0 = 140.5134 \text{ GPa}$.

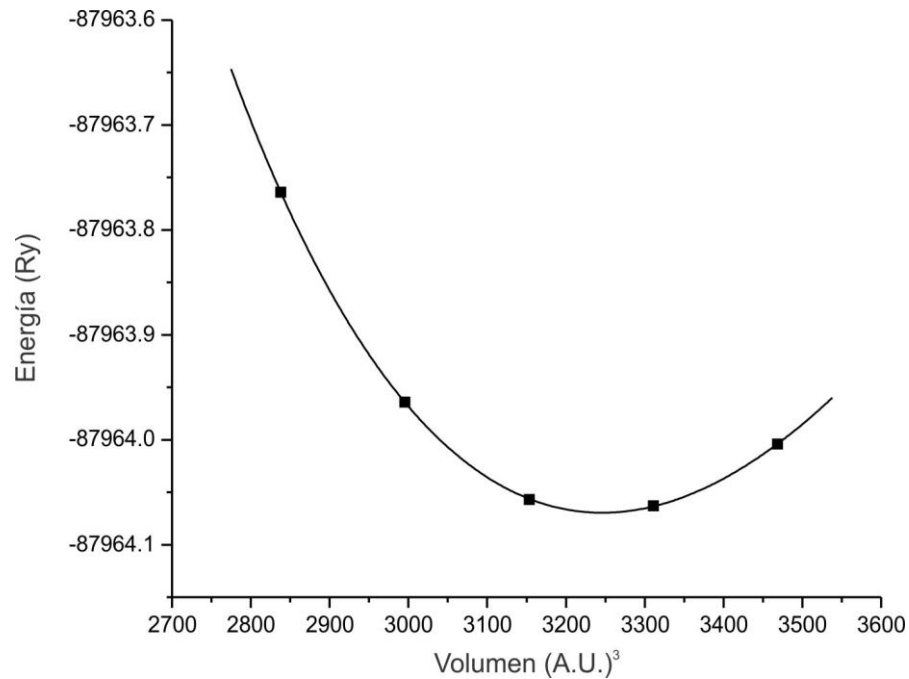


Figura 27. Energía total vs volumen de Zn_3N_2 grupo 206.

IV.2.3. Optimización de volumen del compuesto $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$ subgrupo 73

En la figura 28 se presenta la energía en función del volumen de la estructura *bcc* correspondiente al subgrupo 73 del $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$.

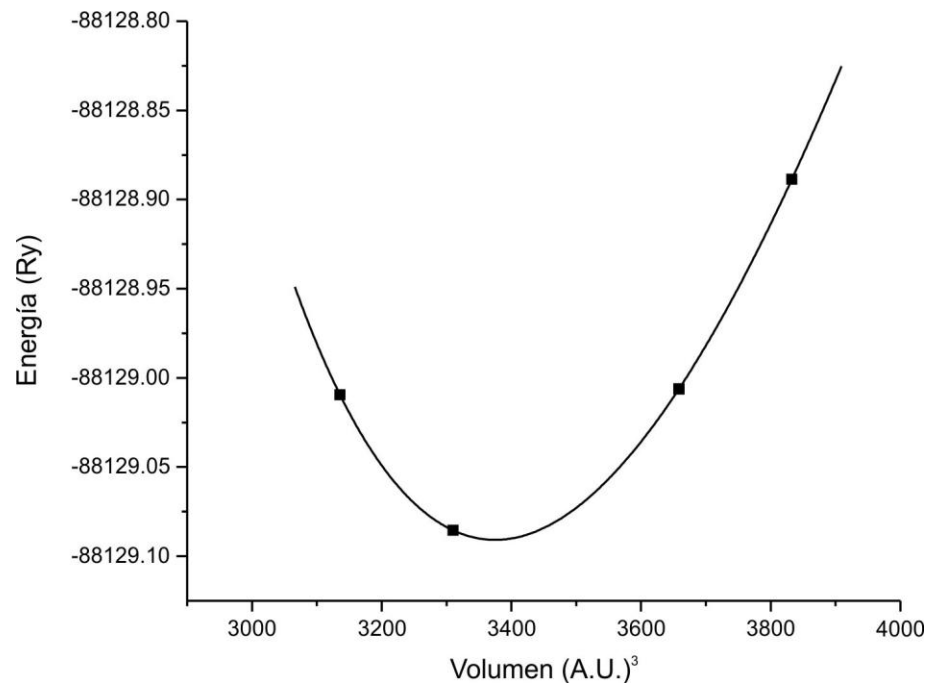


Figura 28. Energía total vs volumen de $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$ subgrupo 73.

En la gráfica existe un mínimo de energía por lo tanto el compuesto es estable energéticamente. El valor mínimo de energía obtenido es -88129.091723 Ry, el volumen de equilibrio calculado es, $V= 3374.7797 \text{ (A.U.)}^3$ correspondiente a un parámetro de red $a= 10.100 \text{ Å}$, y el modulo de volumen obtenido es de $B0 = 121.9475 \text{ GPa}$.

IV.2.4. Optimización de volumen del compuesto Zn_3NO subgrupo 73

En la figura 29 se presenta la energía en función del volumen de la estructura *bcc* correspondiente al subgrupo 73 del Zn_3NO .

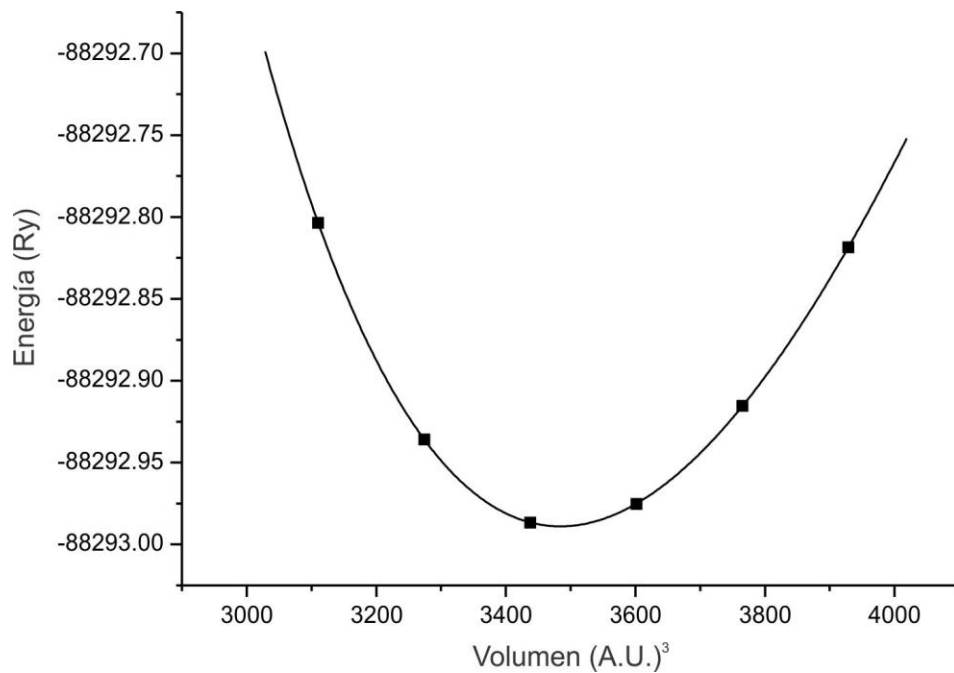


Figura 29. Energía total vs volumen de Zn_3NO subgrupo 73.

En la gráfica existe un mínimo de energía por lo tanto el compuesto es estable energéticamente. El valor mínimo de energía obtenido es -88292.988791Ry, el volumen de equilibrio calculado es, $V= 3484.1388 \text{ (A.U.)}^3$ correspondiente a un parámetro de red $a= 10.107 \text{ Å}$, y el modulo de volumen obtenido es de $B0 = 109.6756 \text{ GPa}$.

IV.2.5. Optimización de volumen del compuesto Zn_6NO_3 subgrupo 73

En la figura 30 se presenta la energía en función del volumen de la estructura *bcc* correspondiente al subgrupo 73 del Zn_6NO_3 .

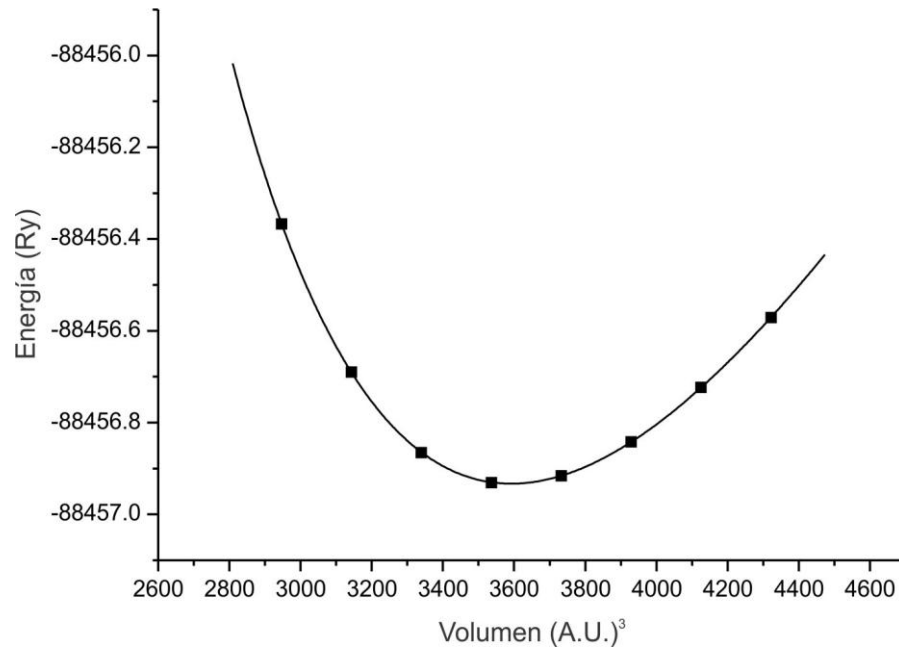


Figura 30. Energía total vs volumen de Zn_6NO_3 subgrupo 73.

En la gráfica existe un mínimo de energía por lo tanto el compuesto es estable energéticamente. El valor mínimo de energía obtenido es -88456.933958 Ry, el volumen de equilibrio calculado es, $V = 3592.2818 \text{ (A.U.)}^3$ correspondiente a un parámetro de red $a = 10.210 \text{ Å}$, y el modulo de volumen obtenido es de $B_0 = 99.1268 \text{ GPa}$.

IV.2.6. Optimización de volumen del compuesto Zn_3O_2 subgrupo 73

En la figura 31 se presenta la energía en función del volumen de la estructura *bcc* correspondiente al subgrupo 73 del Zn_3O_2 . En la gráfica existe un mínimo de energía por lo tanto el compuesto es estable energéticamente. El valor mínimo de energía obtenido es -88620.916452 Ry, el volumen de equilibrio calculado es, $V = 3697.1463 \text{ (A.U.)}^3$ correspondiente a un parámetro de red $a = 10.309 \text{ Å}$, y el modulo de volumen obtenido es de $B_0 = 91.7294 \text{ GPa}$.

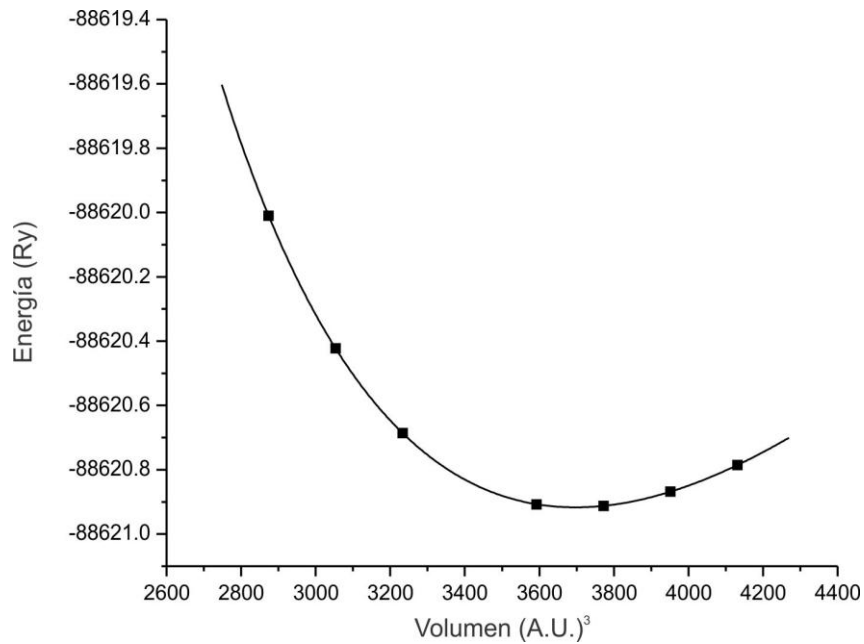


Figura 31. Energía total vs volumen de Zn_3O_2 subgrupo 73.

IV.3. Densidad de estados

IV.3.1. Densidad de estados del compuesto Zn_3N_2 subgrupo 73

En la figura 32 se presenta la densidad de estados del compuesto Zn_3N_2 de la estructura *bcc*, perteneciente al subgrupo 73, donde se muestra la densidad de estados de los átomos de nitrógeno y zinc, además la densidad de estados total de los átomos en la celda. En el punto cero de energía se encuentra el nivel de Fermi, del cero a la izquierda se encuentran las contribuciones de estados de los electrones de valencia, a la derecha del nivel de Fermi se encuentran la densidad de estados para la banda de conducción. Se puede observar que la mayor aportación, corresponde a los átomos de zinc principalmente en la región entre -5 eV y -10 eV donde existe una mayor presencia de sus orbitales *d*, en dicha zona los orbitales *dxy*, *dxz* y *dyz* tienen aportaciones similares y de mayor magnitud comparados con los orbitales *dz²* y *dx²y²* los cuales presentan aportaciones menores; la participación de los orbitales *d* también es importante en la región comprendida entre -5 eV y 15 eV, aunque mucho menor en comparación con la región comprendida entre -5 eV y -10 eV ya que en esta región también participan los orbitales *s* y *p* del

zinc; las aportaciones de los átomos de nitrógeno en la densidad de estados se encuentran principalmente en la región alrededor de los -15 eV donde dicho pico se debe a la presencia de sus orbitales s y en la región comprendida entre -5 eV y 15 eV donde aporta densidad con sus orbitales p , entre los cuales los orbitales py y pz presentan aportaciones aproximadamente iguales, en comparación con el orbital px el cual aporta cantidad ligeramente menor.

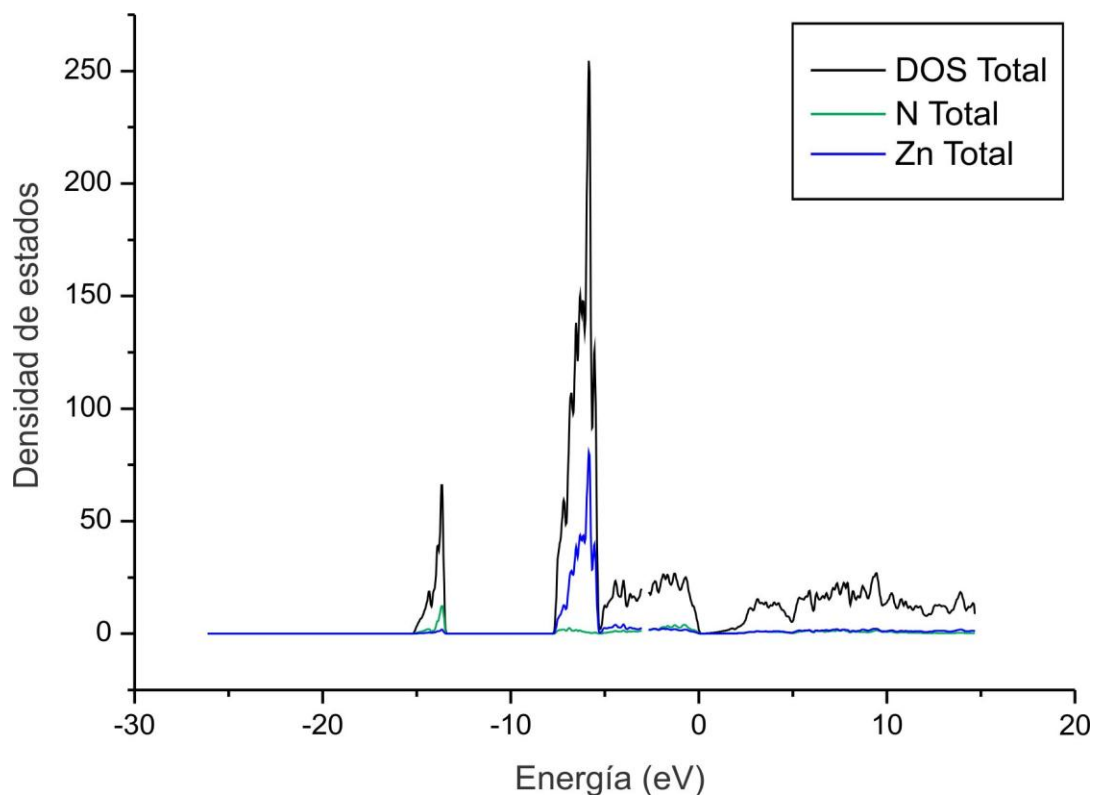


Figura 32. Densidad de estados de Zn_3N_2 subgrupo 73.

La densidad de estados en la región comprendida entre 0 eV y 2 eV (aprox.) se debe principalmente a los orbitales p del nitrógeno.

IV.3.2. Densidad de estados del compuesto Zn_3N_2 grupo 206

En la figura 33 se presenta la densidad del compuesto Zn_3N_2 de la estructura bcc , perteneciente al grupo 206, donde se muestra la densidad de estados de los átomos de nitrógeno y

zinc, además la densidad de estados total de los átomos en la celda. En el punto cero de energía se encuentra el nivel de Fermi, del cero a la izquierda se encuentran las contribuciones de estados de los electrones de valencia, a la derecha del nivel de Fermi se encuentran la densidad de estados para la banda de conducción.

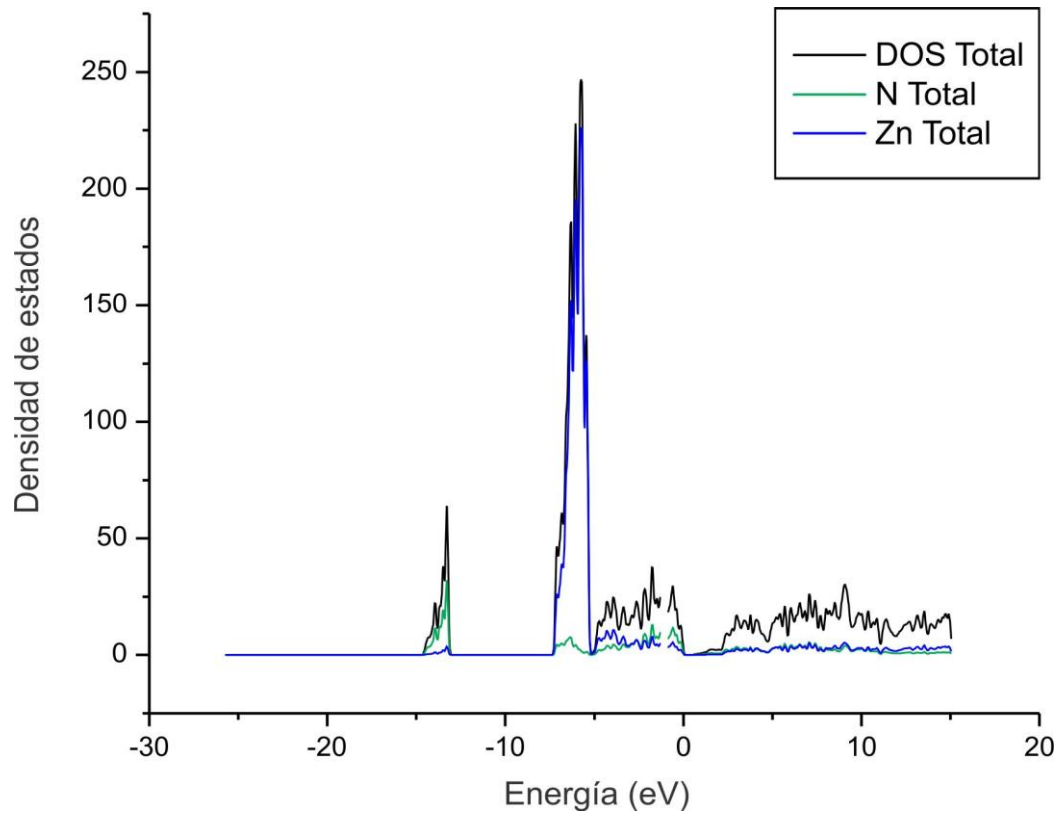


Figura 33. Densidad de estados de Zn_3N_2 grupo 206.

Se puede observar que existe una mayor aportación por parte de los átomos de zinc en la región comprendida entre -5 eV y -8 eV correspondiente principalmente a sus orbitales d, entre los cuales los orbitales dx_y , dx_z y dy_z presentan una magnitud y comportamiento aproximadamente igual en comparación con los orbitales dx^2y^2 y dz^2 los cuales presentan una magnitud parecida a los orbitales antes mencionados, pero con una distribución ligeramente diferente; la densidad de estados que se encuentra entre -5 eV y 0 eV se distribuye de la siguiente forma: existe una mayor aportación de los orbitales d (dx_y , dx_z , dy_z , dx^2y^2 y dz^2) del zinc entre -4 eV y -2.5 eV mientras

que en la región comprendida entre 0 eV y -2.5 eV existe una mayor aportación de los orbitales p (p_x , p_y y p_z) del nitrógeno; en la región entre 0 eV y 15 eV aportan densidad los átomos de zinc y nitrógeno principalmente con sus orbitales d y p respectivamente, en cantidades aproximadamente iguales; la región comprendida entre 0 eV y 2 eV presenta densidad de estados correspondientes principalmente a los orbitales p del nitrógeno.

IV.3.3. Densidad de estados del compuesto $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$ subgrupo 73

En la figura 34 se presenta la densidad de estados del compuesto $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$ de la estructura *bcc*, perteneciente al subgrupo 73.

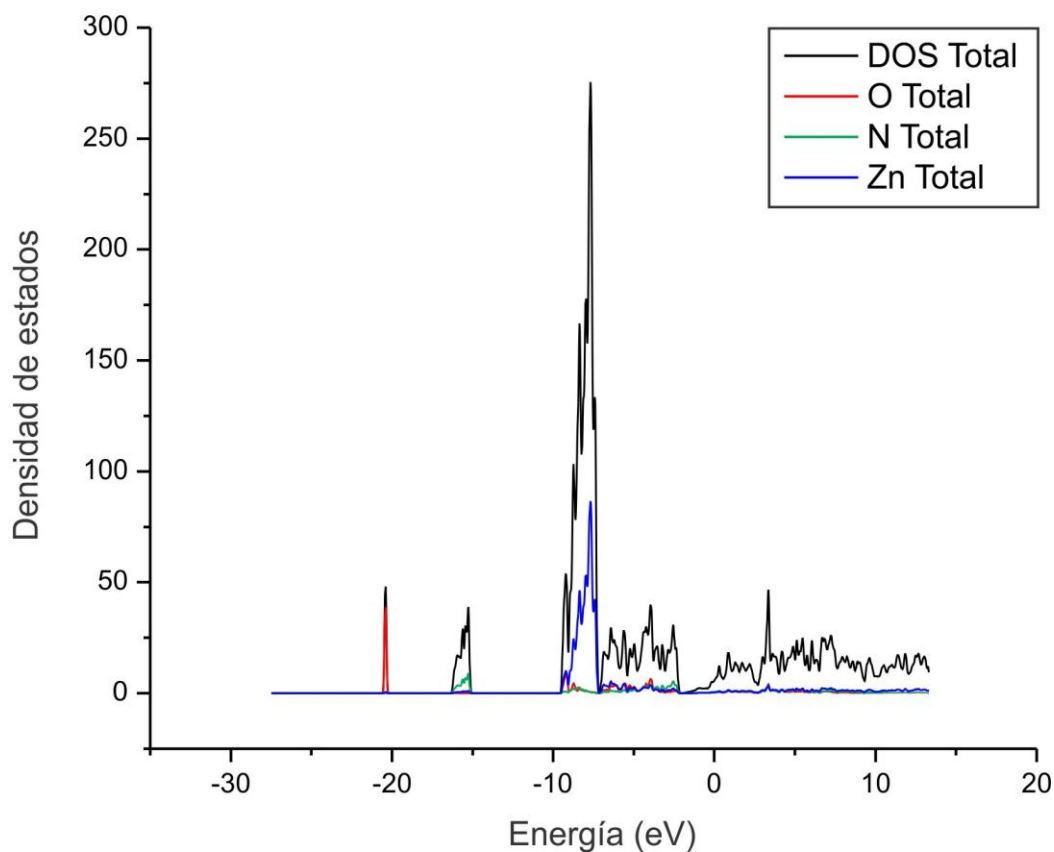


Figura 34. Densidad de estados de $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$ subgrupo 73.

Se muestra la densidad de estados de los átomos de nitrógeno, oxígeno y zinc, además la densidad de estados total de los átomos en la celda. En el punto cero de energía se encuentra el

nivel de Fermi, del cero a la izquierda se encuentran las contribuciones de estados de los electrones de valencia, a la derecha del nivel de Fermi se encuentran la densidad de estados para la banda de conducción. Se puede observar que existe una mayor aportación por parte de los átomos de zinc en la región comprendida entre -10 eV y -7 eV correspondiente principalmente a sus orbitales d , entre los cuales los orbitales d_{xy} d_{xz} y d_{yz} presentan una magnitud y comportamiento aproximadamente igual en comparación con los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} los cuales presentan una magnitud parecida a los orbitales antes mencionados, pero con una distribución ligeramente diferente; la densidad de estados que se encuentra entre -7 eV y -2 eV se distribuye de la siguiente forma: existe una mayor aportación de los orbitales d (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}) del zinc entre -7 eV y -5 eV mientras que en la región comprendida entre -5 eV y -3.5 eV existe una mayor aportación de los orbitales p (p_x , p_y y p_z) del oxígeno; en la región entre -3.5 eV y 2 eV aportan densidad los átomo nitrógeno principalmente con sus orbitales p ; la región comprendida entre -2 eV y 0 eV presenta densidad de estados correspondientes principalmente a los orbitales p del nitrógeno en comparación con la densidad aportada por los átomos de oxígeno debido a la presencia de sus orbitales p , como consecuencia de la proporción estequiométrica del compuesto; la región alrededor de los -15 eV corresponde a densidad aportada por los orbitales s de los átomos de nitrógeno, mientras que la región alrededor de los -20 eV corresponde a la densidad aportada por los orbitales s de los átomos de oxígeno.

IV.3.4. Densidad de estados del compuesto Zn_3NO subgrupo 73

En la figura 35 se presenta la densidad de estados del compuesto Zn_3NO de la estructura *bcc*, perteneciente al subgrupo 73, donde se muestra la densidad de estados de los átomos de nitrógeno, oxígeno y zinc, además de la densidad de estados total de los átomos en la celda. En el punto cero de la energía se encuentra el nivel de Fermi, del cero a la izquierda se encuentran las

contribuciones de estados de los electrones de valencia, a la derecha del nivel de Fermi se encuentran la densidad de estados para la banda de conducción.

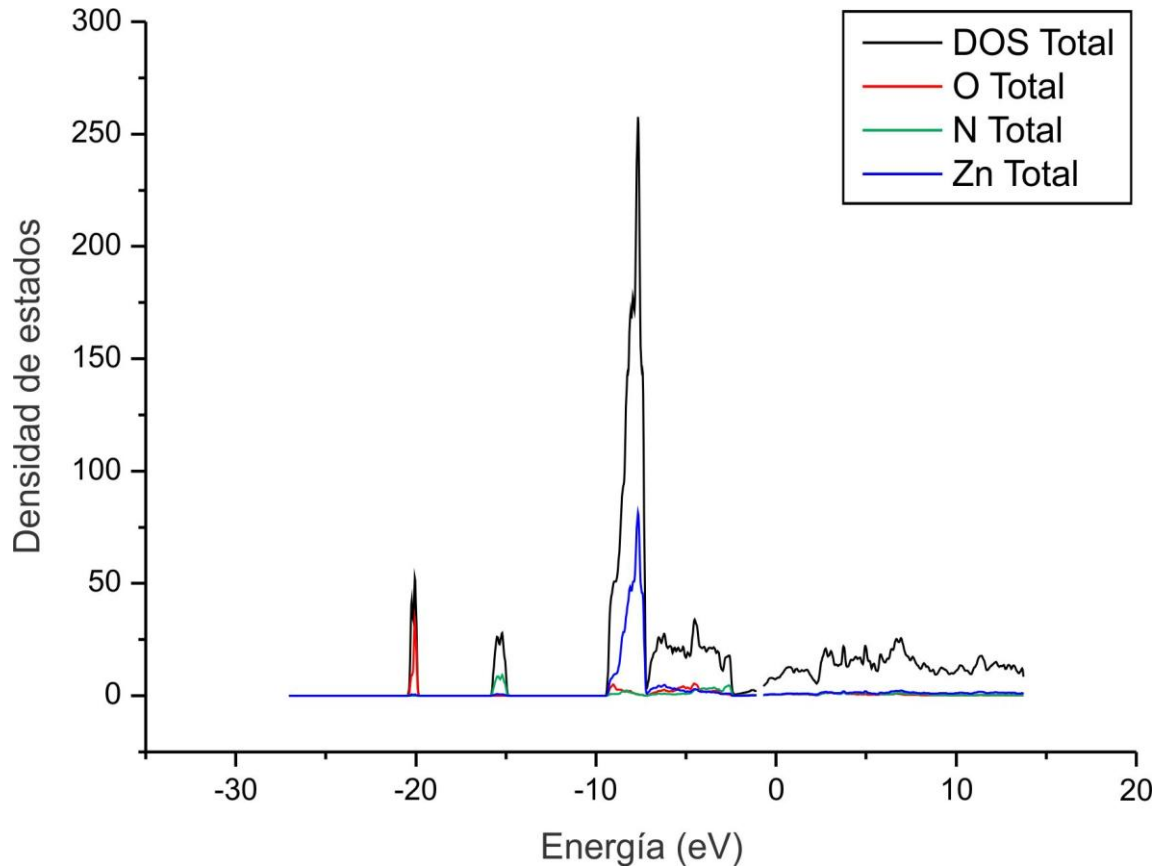


Figura 35. Densidad de estados de Zn_3NO subgrupo 73.

Se puede observar que existe una mayor aportación por parte de los átomos de zinc en la región comprendida entre -10 eV y -7 eV correspondiente principalmente a sus orbitales d , entre los cuales los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} presentan una magnitud y comportamiento aproximadamente igual en comparación con los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} los cuales presentan una magnitud parecida a los orbitales antes mencionados, pero con una distribución ligeramente diferente. La densidad de estados que se encuentra entre -7 eV y -2 eV se distribuye de la siguiente forma: existe una mayor aportación de los orbitales d (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}) del zinc entre -7 eV y -6 eV mientras que en la región comprendida entre -6 eV y -4.5 eV existe una

mayor aportación de los orbitales p (p_x y p_z aportaciones similares en comparación con el orbital p_y que aporta densidad ligeramente mayor) de los átomos de oxígeno. En la región entre -4.5 eV y 2.5 eV aportan densidad los átomos de nitrógeno principalmente con sus orbitales p (p_x y p_z aportan de forma similar, mientras que el orbital p_y aporta una cantidad ligeramente mayor); la región comprendida entre -2.5 eV y 0 eV presenta densidad de estados correspondientes a los orbitales p del nitrógeno y orbitales p de oxígeno en cantidades aproximadamente iguales como consecuencia de la proporción estequiométrica del compuesto; la región alrededor de los -15 eV corresponde a densidad aportada por los orbitales s de los átomos de nitrógeno, mientras que la región alrededor de los -20 eV corresponde a la densidad aportada por los orbitales s de los átomos de oxígeno.

IV.3.5. Densidad de estados del compuesto Zn_6NO_3 subgrupo 73

En la figura 36 se presenta la densidad de estados para el compuesto Zn_6NO_3 de la estructura cúbica centrada en el cuerpo, perteneciente al subgrupo 73, donde se encuentra la densidad de estados para los átomos de nitrógeno, oxígeno y zinc, además la contribución total de los átomos en la celda. En el punto cero de la energía se encuentra el nivel de Fermi, del cero a la izquierda se encuentran las contribuciones de estados de los electrones de valencia, a la derecha del nivel de Fermi se encuentran la densidad de estados para la banda de conducción. Se puede observar que existe una mayor aportación por parte de los átomos de zinc en la región comprendida entre -9 eV y -7 eV correspondiente principalmente a sus orbitales d , entre los cuales los orbitales d_{xy} d_{xz} y d_{yz} presentan una magnitud y comportamiento aproximadamente igual en comparación con los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} los cuales presentan una magnitud parecida a los orbitales antes mencionados, pero con una distribución ligeramente diferente; la densidad de estados que se encuentra entre -7 eV y -3 eV se distribuye de la siguiente forma: existe una mayor aportación de

los orbitales d (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}) del zinc entre -7 eV y -5 eV mientras que en la región comprendida entre -6 eV y -4.5 eV existe una mayor aportación de los orbitales p (p_x y p_z aportaciones similares en comparación con el orbital p_y que aporta densidad ligeramente mayor) del oxígeno.

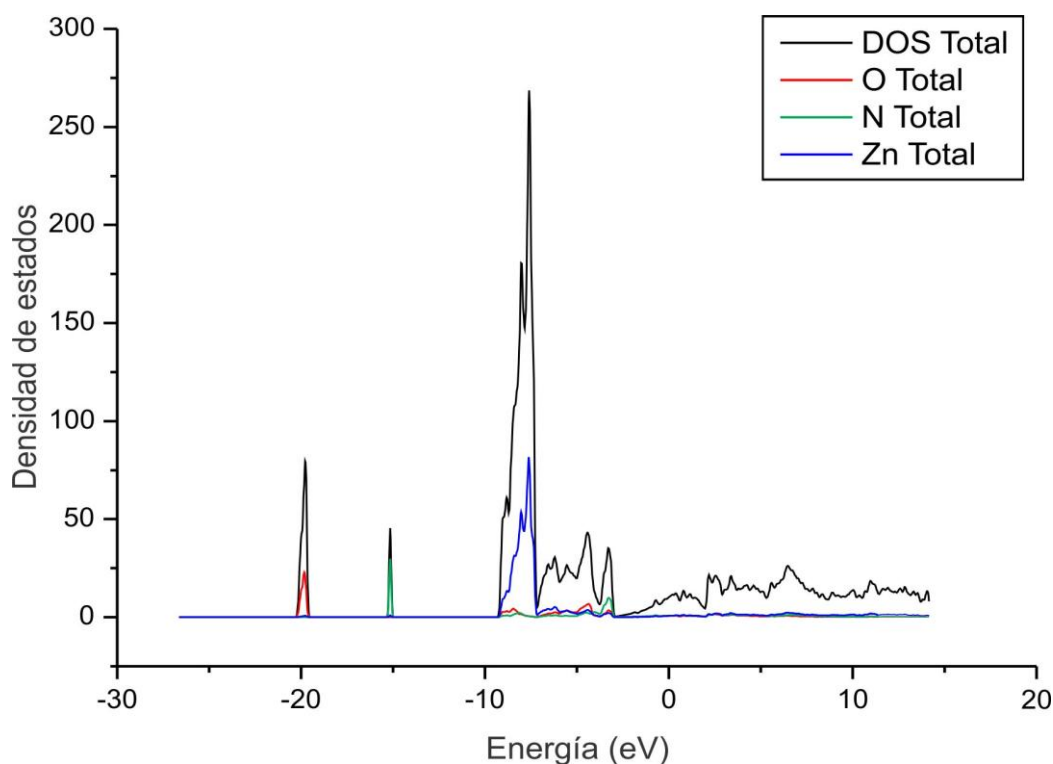


Figura 36. Densidad de estados de Zn_6NO_3 subgrupo 73.

En la región entre -4.5 eV y 3 eV aportan densidad los átomos de nitrógeno principalmente con sus orbitales p (p_x y p_z aportan de forma similar, mientras que el orbital p_y aporta una cantidad ligeramente mayor); la región comprendida entre -3 eV y 0 eV presenta densidad de estados correspondientes a los orbitales p de oxígeno en mayor parte en comparación con orbitales p del nitrógeno esto debido a la estequiometría de los átomos en el compuesto; la región alrededor de los -15 eV corresponde a densidad aportada por los orbitales s de los átomos de nitrógeno, mientras que la región alrededor de los -20 eV corresponde a la densidad aportada por los orbitales s de los átomos de oxígeno.

IV.3.6. Densidad de estados del compuesto Zn_3O_2 subgrupo 73

En la figura 37 se presenta la densidad de estados del compuesto Zn_3O_2 de la estructura *bcc*, perteneciente al subgrupo 73, donde se muestra la densidad de estados de los átomos de oxígeno y zinc, además la densidad de estados total de los átomos en la celda.

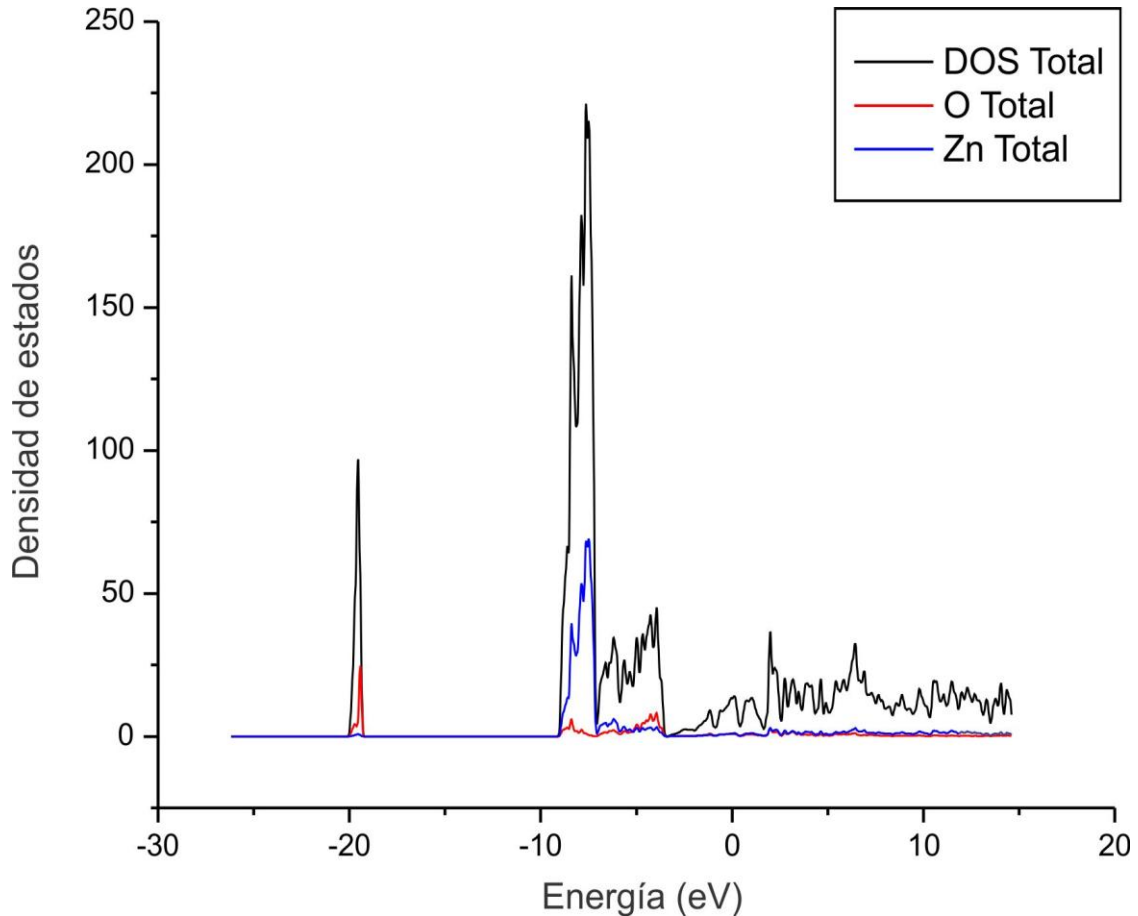


Figura 37. Densidad de estados de Zn_3O_2 subgrupo 73.

En el punto cero de energía se encuentra el nivel de Fermi, del cero a la izquierda se encuentran las contribuciones de estados de los electrones de valencia, a la derecha del nivel de Fermi se encuentran la densidad de estados para la banda de conducción. Se puede observar que existe una mayor aportación por parte de los átomos de zinc en la región comprendida entre -9 eV y -7 eV correspondiente principalmente a sus orbitales *d*, entre los cuales los orbitales *dxy* *dxz*

y dyz presentan una magnitud y comportamiento aproximadamente igual en comparación con los orbitales dx^2y^2 y dz^2 los cuales presentan una magnitud parecida a los orbitales mencionados anteriormente, pero con una distribución ligeramente diferente. La densidad de estados que se encuentra entre -7 eV y -3.5 eV se distribuye de la siguiente manera: existe una mayor aportación de los orbitales d (dxy , dxz , dyz , dx^2y^2 y dz^2) del zinc entre -7 eV y -5 eV mientras que en la región comprendida entre -5 eV y -3.5 eV existe una mayor aportación de los orbitales p (px , py y pz presentan aportaciones y distribuciones similares) del oxígeno; la región comprendida entre -3.5 eV y 0 eV presenta densidad de estados correspondientes principalmente a los orbitales p del oxígeno; la región alrededor de los -20 eV corresponde a la densidad aportada por los orbitales s de los átomos de oxígeno.

IV.4. Estructura de bandas

IV.4.1. Estructura de bandas del compuesto Zn_3N_2 subgrupo 73

En la figura 38 se muestra la estructura de bandas en la primera zona de Brillouin del compuesto Zn_3N_2 de la estructura bcc correspondiente al subgrupo 73. En el eje horizontal está representada la posición a lo largo de las líneas de máxima simetría definidas por los puntos especiales (Γ , Δ , H , N , Σ , Γ , Λ , P), y en el eje vertical tenemos la energía, en unidades de electronvolts (eV). Se puede observar una zona comprendida entre -7.5 eV y -5.5 eV donde existen bandas planas correspondientes a los orbitales d del zinc, lo cual indica que no existe interacción de dichos orbitales en la celda, en la sección comprendida entre -5 eV y 0 eV existe un desdoblamiento de bandas, lo cual indica interacciones entre los orbitales p del zinc y p del nitrógeno, en el nivel de Fermi se aprecia un gap muy pequeño, en la región comprendida entre 0 y 8 eV se puede apreciar un desdoblamiento de bandas debido a la interacción de los orbitales p del nitrógeno con los orbitales p del zinc.

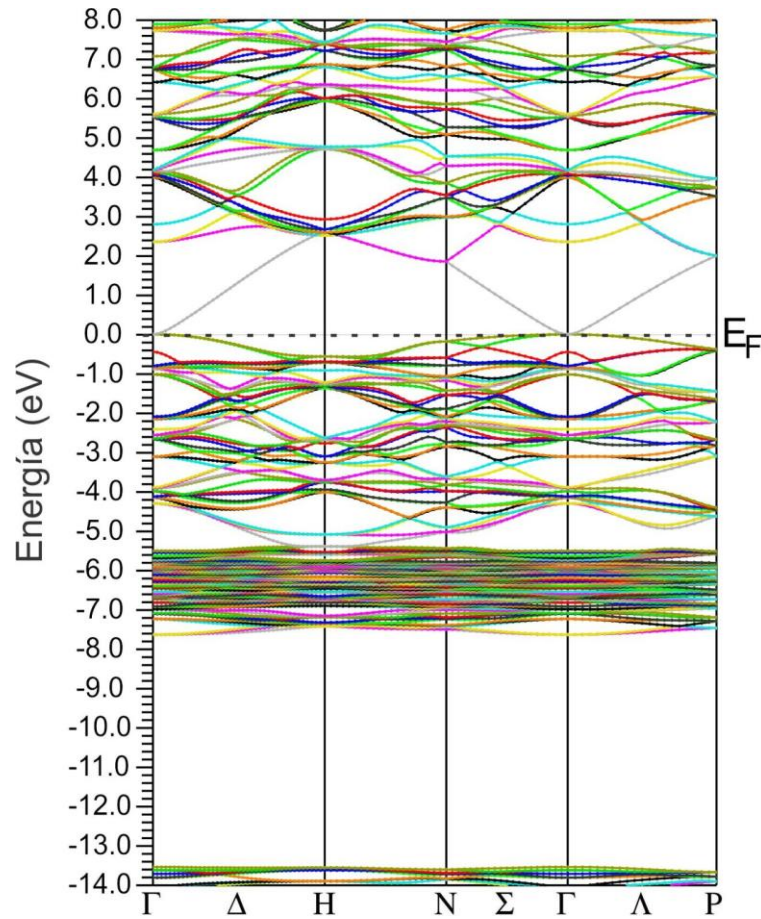


Figura 38. Estructura de bandas de Zn_3N_2 subgrupo 73.

IV.4.2. Estructura de bandas del compuesto Zn_3N_2 grupo 206

En la figura 39 se muestra la estructura de bandas en la primera zona de Brillouin del compuesto Zn_3N_2 de la estructura *bcc* correspondiente al grupo 206. En el eje horizontal está representada la posición a lo largo de las líneas de máxima simetría definidas por los puntos especiales (Γ , Δ , H , N , Σ , Γ , Λ , P), y en el eje vertical tenemos la energía, en unidades de electronvolts (eV). Se puede observar una zona comprendida entre -7.4 eV y -5.6 eV donde existen bandas planas correspondientes a los orbitales *d* del zinc, lo cual indica que no existe interacción de dichos orbitales en la celda, en la sección comprendida entre -5 eV y 0 eV existe un desdoblamiento de bandas, lo cual indica interacciones entre los orbitales *p* del zinc y *p* del nitrógeno, en el nivel de fermi se aprecia un gap muy pequeño, en la región comprendida entre 0

y 8 eV se puede apreciar un desdoblamiento de bandas debido a la interacción de los orbitales p del nitrógeno con los orbitales p del zinc.

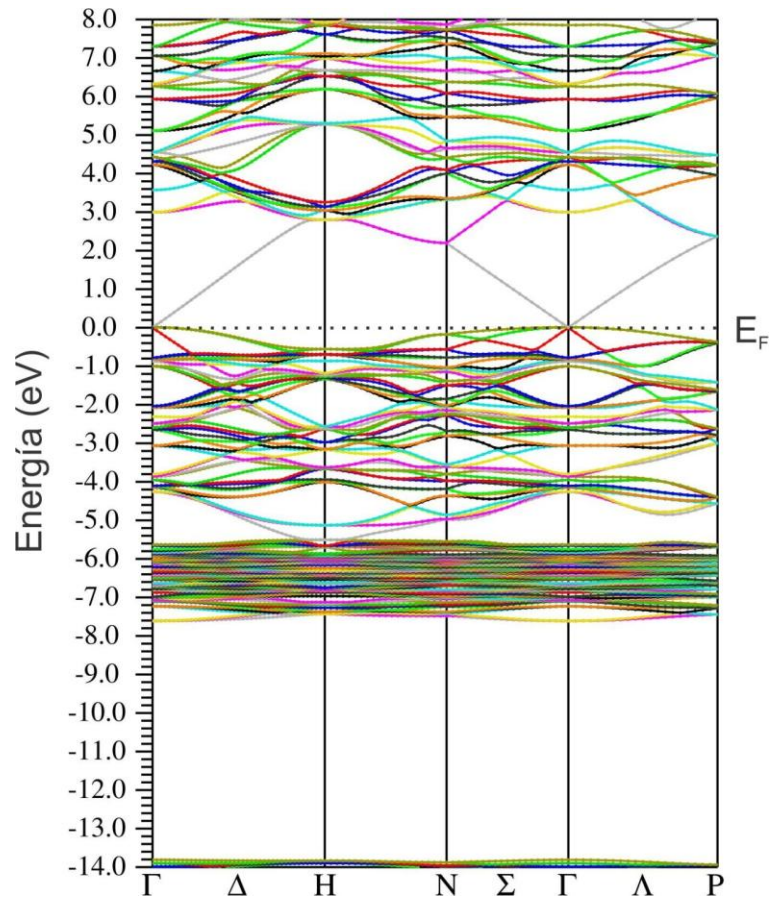


Figura 39. Estructura de bandas de Zn_3N_2 grupo 206.

IV.4.3 Estructura de bandas del compuesto $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$ subgrupo 73

En la figura 40 se muestra la estructura de bandas en la primera zona de Brillouin del compuesto $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$ de la *bcc* correspondiente al subgrupo 73. En el eje horizontal está representada la posición a lo largo de las líneas de máxima simetría definidas por los puntos especiales (Γ , Δ , H, N, Σ , Γ , Λ , P), y en el eje vertical tenemos la energía, en unidades de electronvolts (eV). Se puede observar una zona comprendida entre -9.2 eV y -7.4 eV donde existen bandas planas correspondientes a los orbitales d del zinc, lo cual indica que no existe

interacción de dichos orbitales en la celda.

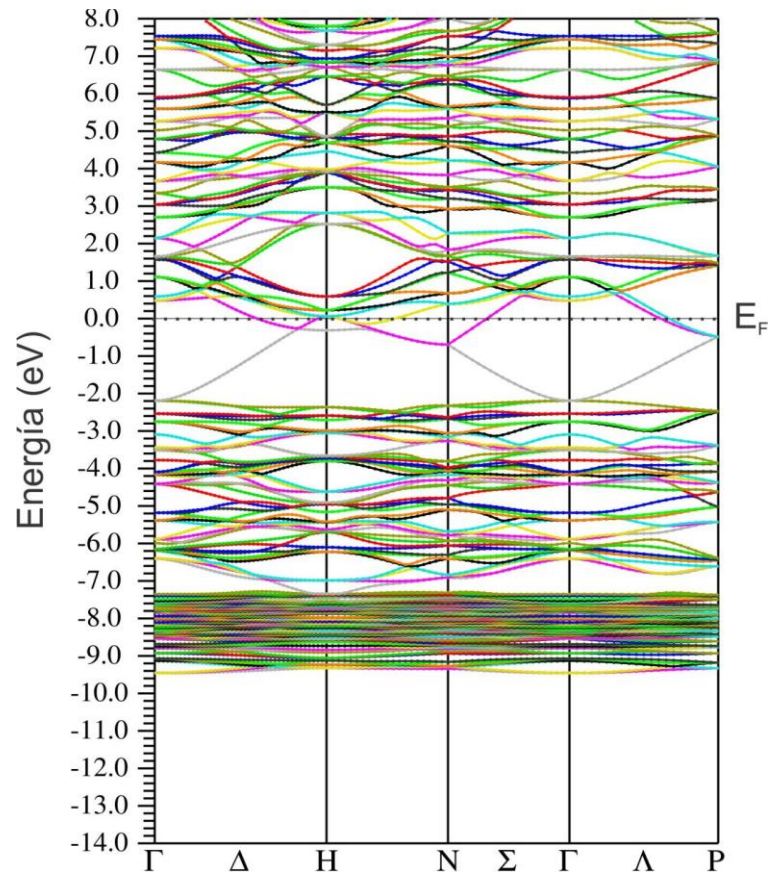


Figura 40. Gráfica de estructura de bandas de $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$ subgrupo 73.

IV.4.4. Estructura de bandas del compuesto Zn_3NO subgrupo 73

En la figura 41 se muestra la estructura de bandas en la primera zona de Brillouin del compuesto Zn_3NO de la estructura *bcc* correspondiente al subgrupo 73. En el eje horizontal está representada la posición a lo largo de las líneas de máxima simetría definidas por los puntos especiales (Γ , Δ , H , N , Σ , Γ , Λ , P), y en el eje vertical tenemos la energía, en unidades de electronvolts (eV). Se puede observar una zona comprendida entre -9.2 eV y -7.4 eV donde existen bandas planas correspondientes a los orbitales *d* del zinc, lo cual indica que no existe interacción de dichos orbitales en la celda. En la sección comprendida entre -7 eV y -2 eV existe un desdoblamiento de bandas, lo cual indica interacciones entre los orbitales *p* del zinc, *p* del

nitrógeno y p del oxígeno, en el nivel de Fermi se aprecia un solapamiento de bandas, en la región comprendida entre 0 y 8 eV se puede apreciar un desdoblamiento de bandas debido a la interacción de los orbitales p del nitrógeno, orbitales p del zinc y orbitales p del oxígeno.

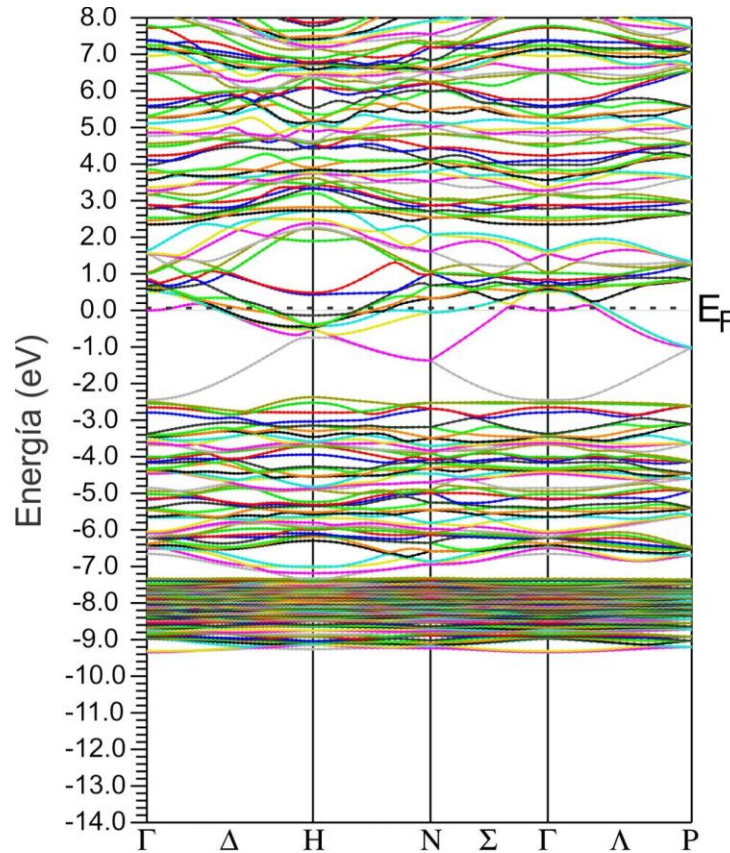


Figura 41. Gráfica de estructura de bandas de Zn_3NO subgrupo 73.

IV.4.5. Estructura de bandas del compuesto Zn_6NO_3 subgrupo 73

En la figura 42 se muestra la estructura de bandas en la primera zona de Brillouin del compuesto Zn_6NO_3 de la estructura *bcc* correspondiente al subgrupo 73. En el eje horizontal está representada la posición a lo largo de las líneas de máxima simetría definidas por los puntos especiales (Γ , Δ , H , N , Σ , Γ , Λ , P), y en el eje vertical tenemos la energía, en unidades de electronvolts (eV). Se puede observar una zona comprendida entre -9.0 eV y -7.4 eV donde existen bandas planas correspondientes a los orbitales d del zinc, lo cual indica que no existe

interacción de dichos orbitales en la celda. En la sección comprendida entre -7 eV y -2 eV existe un desdoblamiento de bandas, lo cual indica interacciones entre los orbitales p del zinc, p del nitrógeno y p del oxígeno, en el nivel de fermi se aprecia un solapamiento de bandas, en la región comprendida entre 0 y 8 eV se puede apreciar un desdoblamiento de bandas debido a la interacción de los orbitales p del nitrógeno, orbitales p del zinc y orbitales p del oxígeno.

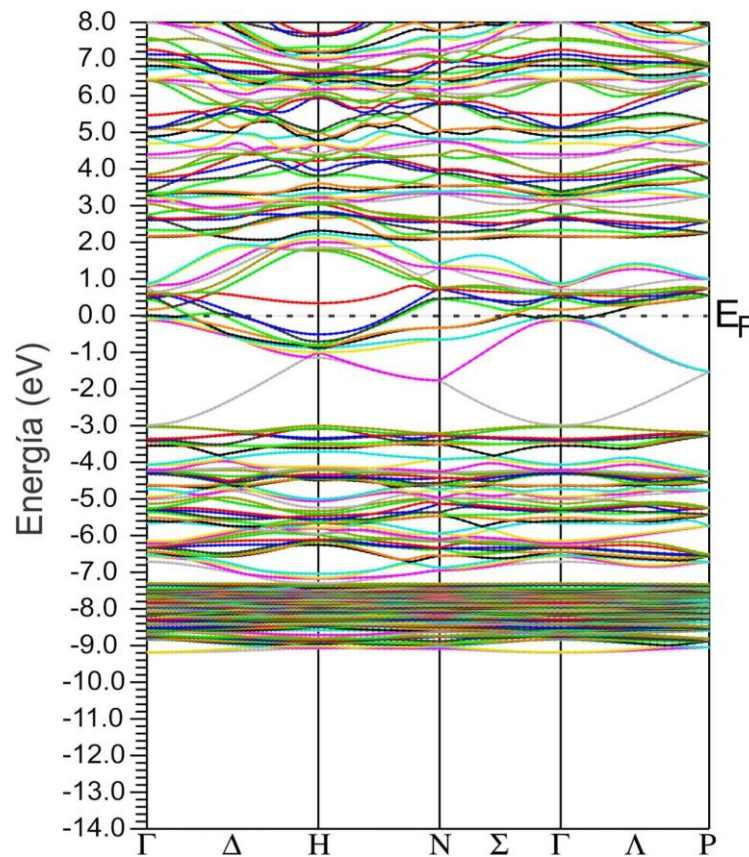


Figura 42. Estructura de bandas de Zn_6NO_3 subgrupo 73.

IV.4.6. Estructura de bandas del compuesto Zn_3O_2 subgrupo 73

En la figura 43 se muestra la estructura de bandas en la primera zona de Brillouin del compuesto Zn_3O_2 de la estructura bcc correspondiente al subgrupo 73. En el eje horizontal está representada la posición a lo largo de las líneas de máxima simetría definidas por los puntos especiales (Γ , Δ , H , N , Σ , Γ , Λ , P), y en el eje vertical tenemos la energía, en unidades de

electronvolts (eV). Se puede observar una zona comprendida entre -8.6 eV y -7.2eV donde existen bandas planas correspondientes a los orbitales d del zinc, lo cual indica que no existe interacción de dichos orbitales en la celda, en la sección comprendida entre -5 eV y 0 eV existe un desdoblamiento de bandas, lo cual indica interacciones entre los orbitales p del zinc y p del oxígeno, en el nivel de fermi se aprecia un solapamiento de bandas, en la región comprendida entre 0 y 8 eV se puede apreciar un desdoblamiento de bandas debido a la interacción de los orbitales p del oxígeno con los orbitales p del zinc.

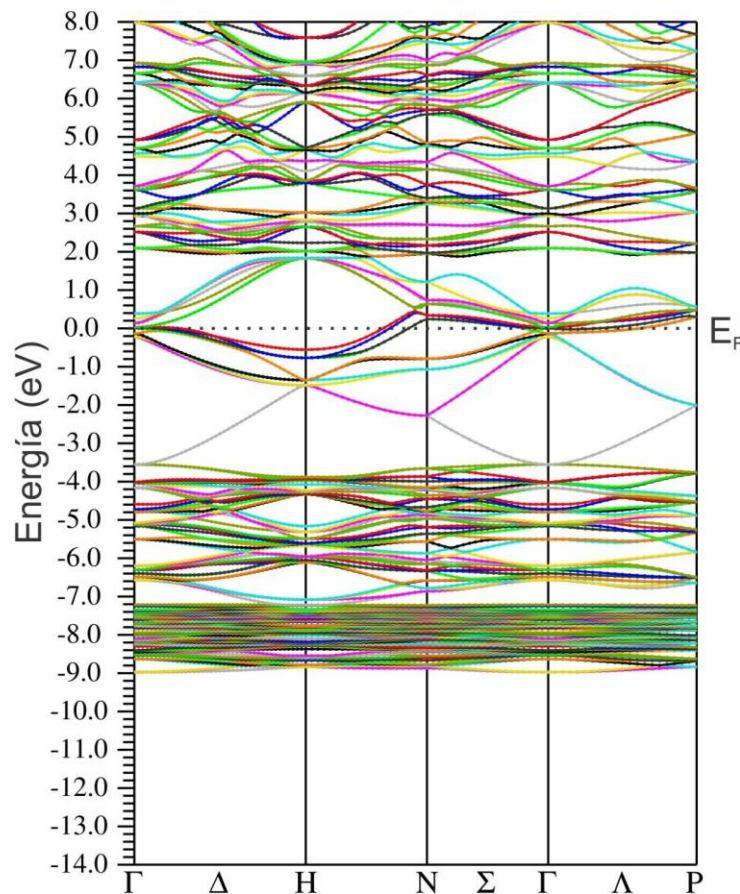


Figura 43. Estructura de bandas de Zn₃O₂ subgrupo 73.

V. CONCLUSIONES

El objetivo de este trabajo fue estudiar las propiedades electrónicas y estructurales de los compuestos Zn_3N_2 , $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$, Zn_3NO , Zn_6NO_3 y Zn_3O_2 utilizando el software Wien2k, mediante el uso de la teoría del funcional de la densidad (DFT).

Comparando el parámetro de red teórico obtenido en la gráfica de volumen vs energía mínima del compuesto Zn_3N_2 grupo 206 (Ia3) ($a = 9.8716 \text{ \AA}$) contra el parámetro de red obtenido experimentalmente de dicho compuesto ($a = 9.7691 \text{ \AA}$) [4] se determinó una diferencia de 1.0492%. Comparando los resultados experimentales contra el resultado teórico obtenido utilizando el subgrupo 73 (Ibca) ($a = 9.9001 \text{ \AA}$) se determinó una diferencia de 1.3409%. Dicha diferencia entre resultados experimentales y teóricos del compuesto Zn_3N_2 (utilizando el subgrupo 73 Ibca) da la certeza de que los resultados obtenidos por medio de cálculos *ab initio* para determinar las propiedades estructurales de los compuestos $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$, Zn_3NO , Zn_6NO_3 y Zn_3O_2 utilizando el subgrupo 73 (Ibca), son aproximados a los que se pudieran determinar experimentalmente (hasta donde se investigó no existen trabajos que reporten datos obtenidos de forma experimental con las estequiometrías utilizadas en este trabajo con los cuales se pueda hacer una comparación). El Zn_3N_2 experimentalmente presenta propiedades que lo clasifican como un material semiconductor tipo *n* [6], comparándolo con los resultados obtenidos de forma teórica se llega a la misma conclusión, a pesar que los cálculos basados en la teoría de funcional densidad subestiman la brecha prohibida se puede apreciar un ancho de dicha brecha de 0.2 eV, valor contrastante con los resultados obtenidos de forma experimental 1.23 eV[6] y 3.2 eV[4] sin embargo se puede apreciar una región libre de estados en su estructura de bandas, cuyo ancho coincide con los rangos reportados experimentalmente, una posible explicación a las diferentes y contrastantes lecturas obtenidas, puede deberse al método y/o condiciones bajo las cuales se llevan a cabo las mediciones del ancho de la brecha prohibida [4,6,8,28,30] también puede

deberse a los defectos presentes en los cristales en los que se llevan a cabo las mediciones producto de métodos distintos de obtención del compuesto Zn_3N_2 [3,4,8,26,28,29,30,31], incluso ambas. La razón por la cual se decidió sustituir de forma gradual los átomos de nitrógeno por átomos de oxígeno en la estructura de Zn_3N_2 fue observar la forma en la que afecta la concentración de oxígeno en el ancho de la brecha prohibida de dicho compuesto, analizando de esta forma si la cantidad de oxígeno presente en el compuesto era la causante de la variación de los valores de ancho de brecha prohibida obtenidos experimentalmente, se esperaba que a mayor presencia de oxígeno el ancho de la brecha prohibida se incrementaría, debido a que el óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor de la familia II-IV, sin embargo conforme se sustituían los átomos de nitrógeno por átomos de oxígeno, el ancho de la brecha prohibida disminuyó, al igual que la región libre de estados existente en el compuesto Zn_3N_2 , esto debido al desdoblamiento de bandas en otras regiones, además de desplazar la región donde se encuentra la banda prohibida por debajo del nivel de Fermi. Teóricamente los compuestos $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$, Zn_3NO , Zn_6NO_3 presentan un carácter semimetálico debido a la presencia de bandas en la región de Fermi, sin embargo resultados experimentales demuestran que el $\text{Zn}_x\text{N}_y\text{O}_z$ es un material semiconductor tipo *p* [28] (no se indica en que estequiometría están dopados con oxígeno).

El compuesto Zn_3O_2 a pesar que no existe con esta estequiometría en la naturaleza, se analizó para ver el comportamiento de una sustitución total de átomos de oxígeno por átomos de nitrógeno en sus propiedades electrónicas, el resultado no fue muy diferente a los compuestos $\text{Zn}_6\text{N}_3\text{O}$, Zn_3NO , Zn_6NO_3 .

VI. REFERENCIAS

- [1] Sharpe A. G., Química inorgánica Housecroft, C. E.; PEARSON EDUCACION, S.A., (2006) Madrid, España, 960 PP.
- [2] Juza R, Hahn H. Z., Anorg. Allg. Chem. (1940) 224, 125.
- [3] Partin, D. E., Williams, D. J., O'keeffe, M. J., Solid State Chem. (1997) 132, 56.
- [4] Zong, F. J., Ma, H.L., Ma, J., Du, W., Zhang, X. J., Xiao, H. D., Ji. F., Xue, C. S., Appl. Phys. Lett. (2005), 87, 233104.
- [5] Long R., Dai Y., Yu L., Guo M., Huang B., J. Phys. Chem. B (2007), 111, 3379.
- [6] Futsuhara M., Yoshioka K.; Takai O., Thin Solid Films (1998), 322, 274.
- [7] Zhong Lin Wang, J. Phys.: Condens. Matter (2004), 16 R829.
- [8] Daniel G. Georgiev, Joseph P. Moening, Sandeepkumar N Naleshwar, Ahalapitiya H. Jayatissa, *IEEE*, Microstructure and Electronic Properties of Zinc Nitride Thin Films, IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference June 2-5, (2009), Traverse City, Michigan, USA.
- [9] Brown LeMay Bursten, Química la ciencia central, Pearson Prentice Hall, novena edición, (2003), 1152 pp.
- [10] Charles Kittel, Introducción a la Física de Estado Sólido, Editorial Reverté S.A., 3er Ed. (1997) 781 pp.
- [11] Leopoldo M. Falicov, La estructura electrónica de los sólidos, Monografía preparada para su publicación en el Departamento de Asuntos Científicos de la Unión Panamericana Washington D.C., Editora: Eva V. Chesneau, (1967) 78 pp.
- [12] M Díaz Peña. Termodinámica Estadística, Edit. Alambra, Barcelona, (1979).
- [13] J. Américo Cjuno H., Juan Arroyo Cuyubamba, La Química Teórica y La Química Cuántica Computacional, departamento de Fisicoquímica, Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, CSI Boletín 48.
- [14] S. Goedecker., Linear scaling electronic structure methods, Rev. Mod. Phys. (1999) 71, 1085
- [15] V. Sanchez y C. Wang, Application of renormalization and convolution methods to the Kubo-Greenwood formula in multidimensional Fibonacci systems, Phys. Rev. B (2004) 70, 144207.
- [16] José Sergio Durand Nicoff, Samuel Cruz Sánchez, Oscar García Barradas, Un puente entre la Física y la Química, revista de divulgación científica y tecnológica de la universidad Veracruzana volumen XVIII número 1 enero-abril (2005).

- [17] J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl y C. H. Christensen, Towards the computational design of solid catalysts, *Nature Chem.* (2000) 1, 37.
- [18] J. Kohn y J. Zeltinger, Degradable, Drug-eluting stents: a new frontier for the treatment of coronary artery disease, *Expert Review of Medical Devices* (2005) 2, 667.
- [19] Chumin Wang, Carlos Ramírez, Vicenta Sánchez, Materiales por diseño ¿ficción o realidad?, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, *Revista Digital Universitaria*, 1 de marzo (2010) Volumen 11 Número 3 • ISSN: 1067-6079 <http://www.revista.unam.mx/vol.11/num3/art26/int26.htm>.
- [20] J. R. Schames, et al., Discovery of a novel binding trench in HIV integrase, *J. Med. Chem.* (2004) 47, 1879.
- [21] H. Sun y D. O. Scott, Structure-based drug metabolism predictions for drug design. *Chem. Biol. Drug Design* (2010) 75, 3.
- [22] Y. Ma, et al., Transparent dense sodium. *Nature* (2009) 458, 182.
- [23] A. Y. Liu y M. L. Cohen, Prediction of new low compressibility solids, *Science* (1989) 245, 841.
- [24] Z. Pan, H. Sun, Y. Zhang y C. Chen, “Harder than diamond: superior indentation strength of wurtzite BN an lonsdaleite”. *Phys. Rev. Lett.* (2009) 102, 055503.
- [25] Adrian P. S., *Electronic Structure of Materials*, Oxford University Press US, (1993), 260 pp
- [26] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [27] Murnaghan, F. D., The compressibility of media under extreme pressure. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* (1944) 30:244-247 pp.
- [28] E. Maile, R. A. Fischer *Chem Vap. Deposition* (2005),11, 409-411 pp.
- [29] C. Wang et al., *Journal of Crystal Growth* 259 (2003) 279–281 pp.
- [30] T. Yang et al., *Applied Surface Science* 255 (2009) 3544–3547 pp.
- [31] F. Zong et al., *Materials Letters* 60 (2006) 905–908 pp.

VII. APENDICE

Ley de Bragg

William Lawrence Bragg demostró, en 1913, que la difracción de rayos X en sólidos se puede explicar de manera muy simple si se considera a los cristales como redes de difracción tridimensionales. Este fenómeno, así como las ecuaciones que lo describen, tienen aplicación muy general en la física del estado sólido, ya que se pueden extender a fenómenos que implican, además de rayos X, electrones, neutrones, ondas elásticas, etc. El fenómeno de difracción de Bragg es, en última instancia, el que nos permitirá explicar la diferencia entre conductores, semimetales, semiconductores y aisladores.

Una onda plana es aquella en que las crestas y valles de la perturbación forman líneas rectas ó planos. Estas líneas ó planos reciben el nombre de líneas ó planos de fase constante. La onda plana es además, una onda progresiva; las crestas se desplazan en el espacio en forma continua y a velocidad uniforme. El desplazamiento se produce en dirección perpendicular a los planos de fase constante, para determinar una onda plana es necesario conocer:

- La dirección de propagación;
- El sentido de propagación;
- La longitud de onda λ , que se define como la distancia entre dos crestas consecutivas.

Es muy útil, en general, reunir estas tres características y definir un vector, cuya dirección y sentido son la dirección y el sentido de propagación, cuya magnitud k está dada por:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Este vector, que define completamente la onda plana, se llama en general vector $\vec{k}$ o vector de onda. El fenómeno de difracción de Bragg puede estudiarse ahora en dos etapas, ambas ilustradas en la figura 44.

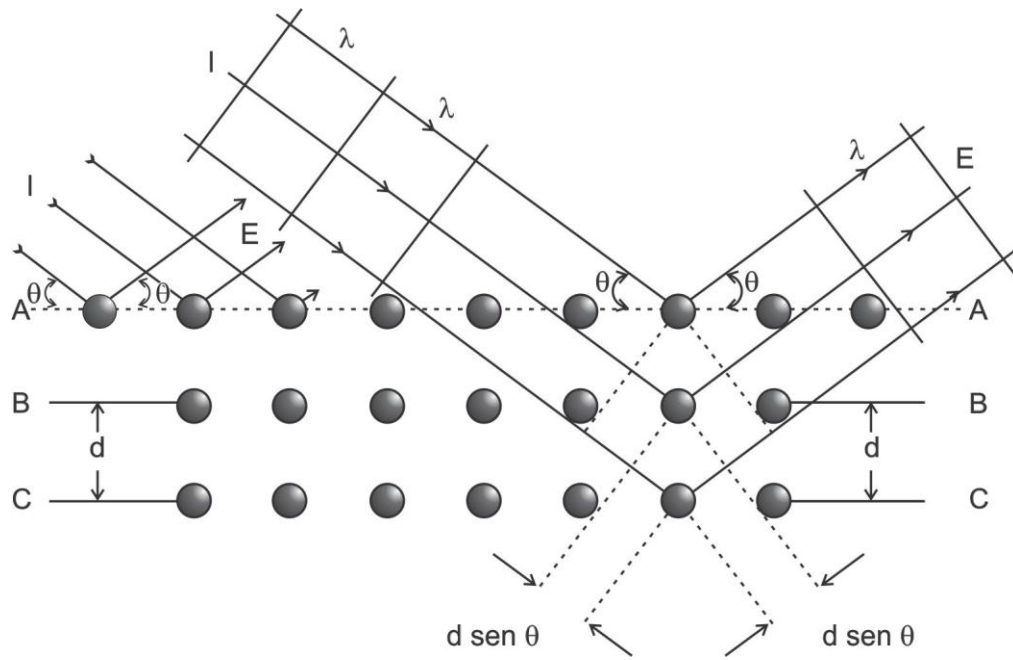


Figura 44. Ilustración de la ley de Bragg.

Primera Etapa:

De toda la red cristalina consideremos primero solo un plano o estrato de átomos. Por ejemplo el marcado A-A en la figura 44. Cada átomo actúa como centro de dispersión y produce una onda parcial que interfiere con las ondas parciales que irradian de los otros átomos. Como consecuencia, una onda plana incidente I produce una onda plana emitida E si, y sólo si, las ondas parciales se superponen solamente cresta a cresta y valle a valle; cualquier otra combinación produce una anulación completa. Puede producirse interferencia constructiva de varias maneras; sin embargo sólo dos maneras son posibles para cualquier onda:

- a. La onda emitida es idéntica a la onda incidente, en cuyo caso se dice que no hay difracción, sino transmisión de la onda,
- b. La onda emitida es tal que (i) las direcciones de propagación de las ondas incidente y emitida, y la dirección perpendicular al plano AA, están las tres en un mismo plano, y (ii) el ángulo de emisión θ' es igual al ángulo de incidencia θ (ver fig. 44).

Las condiciones (b) son idénticas a las leyes de reflexión de la luz en un plano, y por ello es muy frecuente oír hablar del fenómeno de “reflexión” de Bragg.

Segunda Etapa:

Las ondas parciales originadas en los diversos planos interfieren constructivamente si al dispersar las crestas de la onda incidente I para formar la onda emitida E , las crestas de ésta última aparecen nuevamente en planos perpendiculares a la dirección de propagación. Esto equivale a requerir que la diferencia de camino entre la onda parcial difractada AA y la onda parcial difractada en BB sea múltiplo de la longitud de onda λ .

La construcción geométrica de la figura 44 muestra de inmediato que la diferencia de camino entre dos ondas parciales difractadas en planos consecutivos es

$$2d \sin \theta$$

Donde d es la distancia entre dichos dos planos. Por lo tanto, habrá difracción de Bragg solamente si la longitud de onda λ , la distancia entre los planos d y el ángulo de incidencia θ satisfacen la relación

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Donde n es un número entero arbitrario. Esta expresión se conoce con el nombre de la ley de Bragg. Dado que el valor absoluto de $\sin \theta$ está comprendido entre 0 y 1, y n es un número entero, las ondas que pueden ser difractadas deben satisfacer la condición

$$\lambda \leq 2d$$

Como en los cristales ordinarios el valor de d no excede de 5 Å, la radiación difractable según la ley de Bragg debe tener una longitud de onda que no exceda 10 Å, lo cual corresponde, en el espectro electromagnético, a los rayos X o rayos γ . La luz visible e incluso la ultravioleta no son difractadas por los sólidos por ser sus longitudes de onda entre cien y mil veces mayores a la

máxima permitida. En el interior del cristal que produce la difracción de Bragg un nuevo fenómeno se manifiesta; debido a la presencia simultánea de dos ondas planas, la incidente y la emitida, es necesario considerar su mutua interferencia y la consecuente formación de ondas estacionarias. Es un hecho bien conocido de la propagación de ondas, que si dos ondas planas de la misma longitud de onda se propagan en la misma dirección y en sentidos opuestos, la onda resultante tiene una característica distinta de las de una onda plana. Se trata de una onda estacionaria en la que cada punto oscila con una determinada amplitud, pero el perfil de la onda no parece moverse. Ciertos puntos de la superficie, llamados vientres, son alternativamente crestas y valles en tanto que otros puntos, llamados nodos, no oscilan y se mantienen todo el tiempo “quietos”. La figura 45 ilustra la diferencia entre una onda progresiva y otra estacionaria.

Los ocho perfiles correspondientes a cada onda muestran, a intervalos iguales, un ciclo completo de oscilación. Es importante destacar que en la onda plana progresiva cada punto oscila con la misma amplitud, es decir, cada punto alcanza el mismo valor máximo y el mismo valor mínimo; en la onda estacionaria, por el contrario, la amplitud de oscilación de cada punto depende de su posición, alcanzando su valor máximo en los vientres, en tanto que los nodos tienen amplitud de oscilación nula.

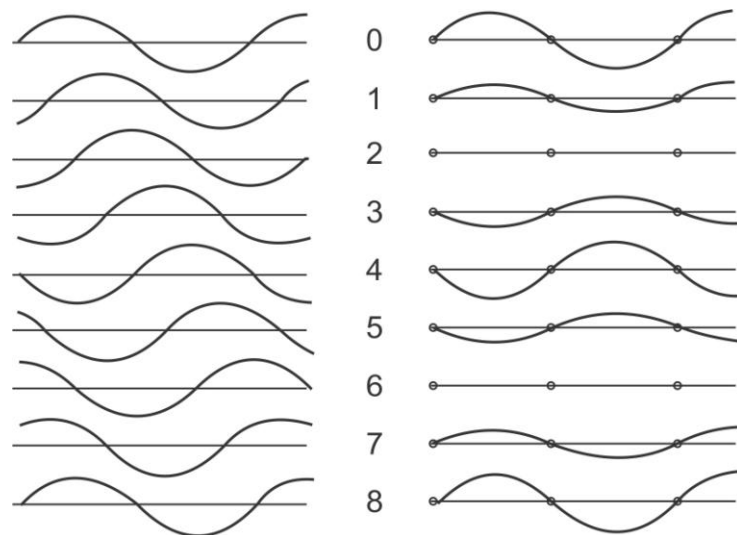


Figura 45. Diferencia entre una onda progresiva (izquierda) y estacionaria (derecha).