

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS



CÁLCULO DE LAS MASAS EFECTIVAS DEL Mg_3N_2

TESIS

que para obtener el título de

Físico

presenta:

JONATHAN ORVILLE VALENCIA SWAIN

Ensenada, Baja California. Enero de 2004.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS


CÁLCULO DE LAS MASAS EFECTIVAS DEL Mg_3N_2

TESIS PROFESIONAL

que presenta

JONATHAN ORVILLE VALENCIA SWAIN


Aprobado por



DR. ARMANDO REYES SERRATO
Presidente



DR. FRANCISCO
MIRELES HIGUERA
Secretario



DR. JORGE ALBERTO
VILLAVICENCIO AGUILAR
1er. Vocal

DEDICATORIA

Por llevarme de una etapa a otra ayer, hoy y mañana,
le dedico a mi familia ésta, y las que vendrán.

AGRADECIMIENTOS

Le doy las gracias a mis profesores por el conocimiento, y en especial al Dr. Armando Reyes Serrato, por ponerlo en práctica.

Agradezco también el apoyo económico del proyecto 009-AE, del “Fondo Mixto CONACYT-BC” del Sistema Educativo Estatal (SEBS-ISEP).

Resumen de la Tesis de **Jonathan Orville Valencia Swain** presentada como requisito parcial para la obtención del **Título de Físico**. Ensenada, Baja California, México. Enero de 2004.

Cálculo de las masas efectivas del Mg_3N_2

Resumen aprobado por:



DR. ARMANDO REYES SERRATO
Director de tesis

Se presentan por primera vez resultados teóricos de las masas efectivas del nitruro de magnesio sobre tres direcciones de alta simetría. La estructura de bandas fue calculada con el método de Hartree-Fock corregido por funcionales de la densidad, utilizando el programa CRYSTAL98. Los valores de las masas efectivas de los huecos ligeros, huecos pesados y electrones de conducción se obtuvieron a partir de la curvatura de sus bandas. Los resultados para los electrones de conducción son consistentes con lo esperado para semiconductores: son fáciles de mover por un campo eléctrico externo. Sin embargo, presenta un comportamiento atípico para un semiconductor con respecto a los huecos de las bandas de valencia. De hecho, los huecos de la última banda de valencia tienden a permanecer estáticos en una de las direcciones de alta simetría.

CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN	1
2	ANTECEDENTES	3
3	DESCRIPCIÓN DEL NITRURO DE MAGNESIO	4
4	MARCO TEÓRICO	6
4.1	Método Hartree-Fock	6
4.2	Teoría de funcional de la densidad (DFT)	10
4.3	Estructura de bandas	16
4.4	Masa efectiva	19
5	PROGRAMA CRYSTAL98	24
5.1	Optimización de las bases	24
5.2	Descripción del archivo de entrada	26
6	RESULTADOS	30
6.1	Parámetro de red	30
6.2	Cálculo de la estructura de bandas	31
6.3	Cálculo de la masa efectiva	33
7	CONCLUSIONES	40
8	BIBLIOGRAFÍA	42
9	APÉNDICE I	45

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1. Distribución en el espacio real de los 80 átomos que forman la celda unitaria del Mg_3N_2 . Las esferas grises corresponden a átomos de magnesio y, las negras, a átomos de nitrógeno. _____ 5
- Figura 2. Potencial periódico en una dimensión generado por núcleos que atraen a electrones que viajan a través de una red lineal. _____ 17
- Figura 3. Representación en el espacio recíproco de la primera zona de Brillouin del Mg_3N_2 y sus puntos principales de alta simetría H, Γ , P y N, a lo largo de los cuales se calcula la estructura de bandas más adelante. _____ 18
- Figura 4. Diagrama simplificado de la estructura de bandas alrededor del origen y la frontera entre las energías de enlace ($\varepsilon < \varepsilon_F$) y las de conducción ($\varepsilon > \varepsilon_F$). Sólo se presentan las dos bandas de valencia de mayor energía y la banda de conducción de menor energía. _____ 22
- Figura 5. Curva de la ecuación de estado de Murnaghan ajustada a los nueve puntos calculados de la energía total para un volumen dado de la celda primitiva. _____ 31
- Figura 6. Estructura de las bandas cercanas a la energía de Fermi ε_F (todas las de valencia y algunas de conducción) del Mg_3N_2 en las direcciones H- Γ -P-N- Γ de la primera zona de Brillouin. La línea horizontal sobre las bandas de valencia representa la energía de Fermi. _____ 32
- Figura 7. a) gráfica de las bandas A, B y C, en las direcciones H- Γ -P-N- Γ de la primera zona de Brillouin b) acercamiento sobre las dos bandas de valencia A (línea punteada) y B (línea continua). _____ 33

- Figura 8. Banda A (electrones de valencia) del Mg_3N_2 en la dirección $-\text{H}-\Gamma-\text{H}$. Los puntos son los datos calculados, y la línea continua es el polinomio cuadrático ajustado en la región entre las líneas verticales alrededor de Γ . _____ 34
- Figura 9. Banda B (electrones de valencia) del Mg_3N_2 en la dirección $-\text{H}-\Gamma-\text{H}$. Los puntos son los datos calculados, y la línea continua es el polinomio cuadrático ajustado en la región entre las líneas verticales alrededor de Γ . _____ 34
- Figura 10. Banda C (electrones de conducción) del Mg_3N_2 en la dirección $-\text{H}-\Gamma-\text{H}$. Los puntos son los datos calculados, y la línea continua es el polinomio cuadrático ajustado en la región entre las líneas verticales alrededor de Γ . _____ 35
- Figura 11. Banda A (electrones de valencia) del Mg_3N_2 en la dirección $-\text{P}-\Gamma-\text{P}$. Los puntos son los datos calculados, y la línea continua es el polinomio cuadrático ajustado en la región entre las líneas verticales alrededor de Γ . _____ 35
- Figura 12. Banda B (electrones de valencia) del Mg_3N_2 en la dirección $-\text{P}-\Gamma-\text{P}$. Los puntos son los datos calculados, y la línea continua es el polinomio cuadrático ajustado en la región entre las líneas verticales alrededor de Γ . _____ 36
- Figura 13. Banda C (electrones de conducción) del Mg_3N_2 en la dirección $-\text{P}-\Gamma-\text{P}$. Los puntos son los datos calculados, y la línea continua es el polinomio cuadrático ajustado en la región entre las líneas verticales alrededor de Γ . _____ 36
- Figura 14. Banda A (electrones de valencia) del Mg_3N_2 en la dirección $-\text{N}-\Gamma-\text{N}$. Los puntos son los datos calculados, y la línea continua es el polinomio cuadrático ajustado en la región entre las líneas verticales alrededor de Γ . _____ 37

Figura 15. Banda B (electrones de valencia) del Mg_3N_2 en la dirección $-\text{N}-\Gamma-\text{N}$. Los puntos son los datos calculados y, en este caso, la banda es constante entre las líneas verticales alrededor de Γ . _____ 37

Figura 16. Banda C (electrones de conducción) del Mg_3N_2 en la dirección $-\text{N}-\Gamma-\text{N}$. Los puntos son los datos calculados, y la línea continua es el polinomio cuadrático ajustado en la región entre las líneas verticales alrededor de Γ . _____ 38

ÍNDICE DE TABLAS

- Tabla I. Número de coordinación (vecinos más cercanos) y posiciones en la celda unitaria de los tres átomos irreducibles que la generan a partir de las 24 operaciones de simetría correspondientes al grupo 206. _____ 4
- Tabla II. Tamaños de la brecha energética para algunos nitruros de elementos del grupo IIA. _____ 32
- Tabla III. Masas efectivas de los huecos ligeros, huecos pesados y electrones de conducción calculadas para el Mg_3N_2 en las direcciones $-H-\Gamma-H$, $-P-\Gamma-P$ y $-N-\Gamma-N$ de la primera zona de Brillouin. _____ 38
- Tabla IV. Lista de primeros vecinos de los átomos N1 de la celda unitaria. Las posiciones relativas corresponden a los vecinos del átomo N1 irreducible en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. _____ 45
- Tabla V. Lista de primeros vecinos de los átomos N2 de la celda unitaria. Las posiciones relativas corresponden a los vecinos del átomo N2 irreducible en $(0.970, 0, \frac{1}{4})$. _ 45
- Tabla VI. Lista de primeros vecinos de los átomos Mg de la celda unitaria. Las posiciones relativas corresponden a los vecinos del átomo Mg irreducible en $(0.385, 0.145, 0.380)$. _____ 45

1 INTRODUCCIÓN

El nitruro de magnesio Mg_3N_2 es un material con una amplia gama de aplicaciones: juega un papel importante como agente nitrogenante en reacciones que llevan a la formación de varios nitruros tales como nitruros de tierras raras (Parkin *et al.*, 1998), y los nitruros $MgSiN_2$ (Groen *et al.*, 1993, Bruls *et al.*, 1999) y AlN (Kobashi *et al.*, 1997) que son cerámicas; también se utiliza como catalizador en la preparación de otros nitruros tales como cerámicas de nitruro de silicio y nitruro de boro cúbico (Fukunaga, 1984, Lorenz *et al.*, 1997, von der Gönna, 2000); existen aplicaciones tanto para los nitruros antes mencionados como para otros que están relacionados y que contienen magnesio (Paszkowicz *et al.*, 1999).

El Mg_3N_2 es un semiconductor, y puede soportar altas temperaturas como sustrato o algún otro componente de heteroestructuras en la industria electrónica (Paszkowicz *et al.*, 1999). Recientemente se ha reportado que existe un nuevo semiconductor de nitruro de galio y magnesio en el sistema Ga-Mg-N, siendo el magnesio es un importante dopante para el nitruro de galio (Suski *et al.*, 1999).

Por lo anterior, deben entenderse mejor las propiedades fundamentales del nitruro de magnesio, particularmente sus propiedades electrónicas. El objetivo de este trabajo es calcular las masas efectivas de dicho material. Esto se llevará a cabo obteniendo primero la estructura de bandas por el método auto-consistente Hartree-Fock por combinación lineal de funciones de tipo gaussiano, que posteriormente será corregido con un funcional de densidad que incluya la energía de correlación

electrónica. El valor de las masas efectivas se obtendrá posteriormente a partir de la estructura electrónica del nitruro de magnesio entre diversos puntos de máxima simetría en la primera zona de Brillouin (en el espacio recíproco), tomando la segunda derivada de la energía de las bandas de interés, con respecto al vector de onda.

2 ANTECEDENTES

La función del Mg_3N_2 como semiconductor se deduce del valor de su brecha energética directa, a pesar de la discrepancia entre los valores teóricos que han sido reportados: 2.26eV (Moreno *et al.*, 2000) y 2.8eV (Fang *et al.*, 1999).

La estructura de bandas del nitruro de magnesio ya ha sido reportada en la literatura (Moreno *et al.*, 2000, Fang *et al.*, 1999). Sin embargo, no existe un estudio de sus masas efectivas, que son parámetros necesarios para el análisis de importantes propiedades de los semiconductores (Rubio-Ponce *et al.*, 2003).

Estos valores son calculados en un solo punto de alta simetría (punto Γ) aproximando la segunda derivada de la energía de bandas respecto al vector de onda. Esto se realiza ajustando una función a la energía en función del vector de onda para calcular su derivada analíticamente de forma que se obtenga una función propia de las masas efectivas a lo largo de las líneas que conectan los puntos de alta simetría.

Las masas efectivas son comúnmente del orden de la masa del electrón libre, es decir, en unidades de la masa del electrón libre son del orden de las unidades (Rubio-Ponce *et al.*, 2003, Kittel, 1986).

3 DESCRIPCIÓN DEL NITRURO DE MAGNESIO

Este capítulo describe la estructura cristalina del Mg_3N_2 , así como la manera en que se representa la información de las posiciones de los átomos en cada celda que forma el cristal. Esto se utiliza en el archivo de entrada del programa CRYSTAL98. También presenta el arreglo que tiene cada átomo con respecto a sus vecinos más cercanos.

El nitruro de magnesio es un cristal de estructura cúbica centrada en el cuerpo con parámetro de red $a = 9.964 \text{ \AA}$ a 300 K (Paszkowicz *et al.*, 1999). Su celda unitaria (Figura 1) tiene una estructura de tipo bixbita, y su grupo espacial es centro-simétrico de número 206 con 24 operaciones de simetría. Estas últimas generan los 80 átomos de la celda a partir de tres irreducibles: dos de nitrógeno (etiquetados como N1 y N2) y uno de magnesio (Mg), cuyas posiciones relativas a la celda unitaria se muestran en la Tabla I.

Tabla I. Número de coordinación (vecinos más cercanos) y posiciones en la celda unitaria de los tres átomos irreducibles que la generan a partir de las 24 operaciones de simetría correspondientes al grupo 206.

Número	Átomo	x(Å)	y(Å)	z(Å)	Número de coordinación
1	N1	1/4	1/4	1/4	6
2	N2	0.96951	0	1/4	6
3	Mg	0.389	0.152	0.3823	4

De acuerdo con lo anterior, los átomos de nitrógeno N1 y N2 tienen número de coordinación 6 (seis primeros vecinos) y, los de magnesio, 4. Estos primeros vecinos se listan de la Tabla IV a la Tabla VI en el Apéndice I.

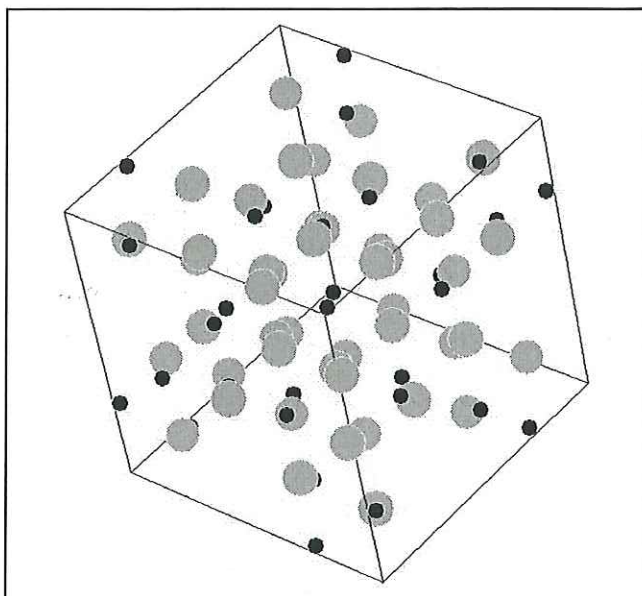


Figura 1. Distribución en el espacio real de los 80 átomos que forman la celda unitaria del Mg_3N_2 . Las esferas grises corresponden a átomos de magnesio y, las negras, a átomos de nitrógeno.

La celda primitiva de este material (el mínimo volumen que puede ser definido en su red cristalina, y que es donde se realizaron los cálculos en este trabajo) está constituida por 40 átomos, los cuales tienen en total 400 electrones distribuidos en 672 orbitales atómicos en 232 capas.

4 MARCO TEÓRICO

En este capítulo se transcribe un desarrollo de la teoría que está detrás de los cálculos que realiza el programa CRYSTAL98. La sección 4.1 presenta el método de Hartree-Fock e introduce la terminología básica que se usará en el resto del capítulo. En la sección 4.2 se desarrolla la teoría de funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés), la cual complementa el método Hartree-Fock. La sección 4.3 introduce el formalismo detrás de la estructura de bandas electrónicas, a partir de la cual se calcularán las masas efectivas, como se discute en la sección 4.4.

4.1 Método Hartree-Fock

El objetivo de este método es encontrar las propiedades de la distribución electrónica de un sistema a partir de su energía total y su función de onda. Estas se relacionan entre sí mediante la ecuación de Schrödinger no relativista independiente del tiempo:

$$\hat{H}^{tot}|\Psi\rangle = E^{tot}|\Psi\rangle, \quad (4.1.1)$$

donde \hat{H}^{tot} es el operador hamiltoniano del sistema (un cristal en este caso) e incluye la energía cinética de los núcleos y electrones, y la energía potencial de la atracción entre electrones y núcleos, y de la repulsión entre los electrones y entre los núcleos; $|\Psi\rangle$ representa la función de onda de sus componentes, y E^{tot} es la energía total.

Utilizando la aproximación de Born-Oppenheimer (Born *et al.*, 1927) en la que los núcleos están fijos con respecto a los electrones, el término equivalente a su energía cinética puede ser despreciado. De esta manera, para un cristal con N núcleos de coordenadas (fijas) $\{R_n\}_{n=1}^N$ y M electrones de coordenadas $\{r_i\}_{i=1}^M$, el hamiltoniano puede escribirse como:

$$\hat{H}^{tot} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^M \sum_{n=1}^N \frac{z_n}{|r_i - R_n|} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^M \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{\substack{n,m=1 \\ n \neq m}}^N \frac{z_n z_m}{|R_n - R_m|}, \quad (4.1.2)$$

donde se han usado unidades atómicas, para las cuales tanto la constante $4\pi\epsilon_0$ como \hbar , así como la masa y la carga del electrón, son unitarias.

En la ecuación (4.1.2) el primer término es equivalente a la energía cinética de los electrones, el segundo representa su energía de enlace con los núcleos y, el tercero y cuarto, las energías de repulsión de los electrones y de los núcleos, respectivamente. Por otra parte, al considerar fijos los núcleos, este último término en la ecuación (4.1.2) (constante de repulsión nuclear) permanece constante, por lo que el hamiltoniano puede ser reescrito como la suma del hamiltoniano electrónico \hat{H} (de eigenvalor E) más la constante de repulsión nuclear, que es un operador multiplicativo:

$$\hat{H}^{tot} = \hat{H} + \sum_{\substack{n,m=1 \\ n \neq m}}^N \frac{z_n z_m}{|R_n - R_m|}, \quad (4.1.3)$$

de forma que, sustituyendo en la ecuación (4.1.1):

$$\hat{H}|\Psi\rangle + \sum_{\substack{n,m=1 \\ n \neq m}}^N \frac{z_n z_m}{|R_n - R_m|} |\Psi\rangle = E|\Psi\rangle + \sum_{\substack{n,m=1 \\ n \neq m}}^N \frac{z_n z_m}{|R_n - R_m|} |\Psi\rangle. \quad (4.1.4)$$

El problema se reduce ahora a encontrar la solución a la ecuación de Schrödinger de los electrones del cristal

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (4.1.5)$$

donde la función de onda $|\Psi\rangle$ electrónica aún depende de las posiciones $\{R_n\}_{n=1}^N$ de los núcleos, pero sólo paramétricamente.

El siguiente paso es introducir la coordenada de espín en la función de onda, para describir a un electrón i con sus coordenadas espaciales r_i y su coordenada de espín s , que constituyen su coordenada x_i en el espacio de fases:

$$x_i = (r_i, s_i), \quad (4.1.6)$$

de manera que la función de onda es de la forma

$$\Psi = \Psi[\{x_i\}_{i=1}^M]. \quad (4.1.7)$$

Esta debe ser consistente con el principio de exclusión de Pauli y, por tratarse de fermiones, debe ser también antisimétrica ante el intercambio de coordenadas

$$\Psi[x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_M] = -\Psi[x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_M], \quad (4.1.8)$$

por lo que se define a partir de orbitales de un solo electrón $\psi_j[x_i]$ en forma de un determinante de Slater normalizado:

$$\Psi[\{x_i\}_{i=1}^M] := \frac{1}{\sqrt{M!}} \begin{vmatrix} \psi_1[x_1] & \psi_2[x_1] & \cdots & \psi_M[x_1] \\ \psi_1[x_2] & \psi_2[x_2] & \cdots & \psi_M[x_2] \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1[x_M] & \psi_2[x_M] & \cdots & \psi_M[x_M] \end{vmatrix}. \quad (4.1.9)$$

Así, la función de onda cumple con el principio de exclusión ya que se anula si los orbitales de dos electrones son iguales (esto es, si dos electrones tienen los mismos números cuánticos), pues se tendrán dos columnas iguales en el determinante. También es antisimétrica, ya que intercambiar dos electrones de posición equivale a intercambiar dos renglones del determinante.

Ahora que se tiene una expresión para Ψ , la energía electrónica

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (4.1.10)$$

puede escribirse como

$$E = 2 \sum_{i=1}^M I_{i,i} + \sum_{i=1}^{M/2} \sum_{j=1}^{M/2} (2J_{i,j} - K_{i,j}), \quad (4.1.11)$$

donde las integrales $I_{i,i}$ representan la energía de un solo electrón dentro del campo electrostático de los núcleos sin interactuar con otros electrones, $J_{i,i}$ son llamadas integrales de Coulomb, y $K_{i,i}$ son integrales de intercambio, y se definen como

$$I_{i,i} = \langle \psi_i[x_1] | \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{n=1}^N \frac{z_n}{|r_1 - R_n|} \right) | \psi_i[x_1] \rangle, \quad (4.1.12)$$

$$J_{i,i} = \langle \psi_i[x_1] \psi_j[x_2] | \frac{1}{|r_1 - r_2|} | \psi_i[x_1] \psi_j[x_2] \rangle, \quad (4.1.13)$$

$$K_{i,i} = \langle \psi_i[x_1] \psi_j[x_2] | \frac{1}{|r_1 - r_2|} | \psi_i[x_2] \psi_j[x_1] \rangle. \quad (4.1.14)$$

Los orbitales $\{\psi_i\}_{i=1}^M$ son determinados aplicando el principio variacional a la ecuación (4.1.10), obteniendo

$$\hat{F}[x_1] \psi_i[x_1] = \varepsilon_i \psi_i[x_1], \quad (4.1.15)$$

donde ε_i es la energía del orbital, y el operador de Fock \hat{F} se define como

$$\hat{F}[x_1] = \hat{f}[x_1] + \sum_{j=1}^{M/2} (2\hat{J}_j[x_1] - \hat{K}_j[x_1]) \quad (4.1.16)$$

con

$$\hat{f}[x_1] = -\frac{1}{2}\nabla_{x_1}^2 - \frac{z_n}{|r_1 - R_n|}, \quad (4.1.17)$$

$$\hat{J}_j[x_1] = |\psi_j[x_2]|^2 \int \frac{1}{|r_1 - r_2|} dr_2, \quad (4.1.18)$$

$$\hat{K}_j[x_1]\Phi[x_1] = \psi_j[x_1] \int \frac{\psi_j^*[x_2]\Phi[x_2]}{|r_1 - r_2|} dr_2. \quad (4.1.19)$$

Aquí Φ representa cualquier función sobre la que actúe el operador \hat{K}_j .

La ecuación (4.1.16) no puede ser resuelta directamente, ya que el operador de Fock depende de la solución misma, por lo que se resuelve iterativamente a partir de una aproximación inicial de los orbitales solución.

4.2 Teoría de funcional de la densidad (DFT)

El método DFT (*Density Functional Theory* por sus siglas en inglés) es un método alternativo de calcular la energía del hamiltoniano electrónico, pero sin calcular la función de onda dependiente de los M electrones, sino usando la densidad electrónica ρ que depende de sólo tres coordenadas espaciales:

$$\rho[r] = M \langle \Psi | \delta[r - r_i] | \Psi \rangle, \quad (4.2.1)$$

donde r_i es cualquiera de las M variables espaciales de Ψ (por simplicidad, no se mencionará explícitamente su dependencia con los espines).

El hamiltoniano electrónico es igual al derivado para Hartree-Fock de la ecuación (4.1.2):

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{v}_{ext} + \hat{V}_{ee}, \quad (4.2.2)$$

donde \hat{T} es el operador de energía cinética y tanto el potencial externo

$$\hat{v}_{ext} = -\sum_{i=1}^M \sum_{n=1}^N \frac{z_n}{|r_i - R_n|}, \quad (4.2.3)$$

debido a los N núcleos, como el operador de repulsión electrón-electrón

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^M \frac{1}{|r_i - r_j|}, \quad (4.2.4)$$

son operadores multiplicativos al aplicarlos a una función de onda (como en la ecuación (4.1.5)). La energía de la ecuación de Schrödinger puede ser escrita como

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int v_{ext} [r] \rho[r] dr + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle. \quad (4.2.5)$$

A partir de esta ecuación y usando el principio variacional, Hohenberg y Kohn demostraron en 1964 un teorema (Hohenberg *et al.*, 1964), el cual establece que existe una relación biyectiva entre la densidad ρ y el potencial externo v_{ext} debido a los N núcleos. Esto implica que la energía E es un funcional de la densidad electrónica del estado base, esto es, para un potencial externo v dado

$$E = E_v[[\rho]], \quad (4.2.6)$$

donde el símbolo $[[]]$ denota una dependencia funcional.

Hohenberg y Kohn también derivaron un segundo teorema que provee de un principio variacional para la energía. Este establece que, para cualquier densidad prueba

ρ^P , la energía obtenida de la ecuación (4.2.5) es una cota superior para la energía exacta del estado base:

$$E \leq E_v[[\rho^P]]. \quad (4.2.7)$$

Asumiendo ahora, de acuerdo con el procedimiento de Kohn-Sham (Seminario *et al.*, 1998) modificado, un hamiltoniano con un parámetro λ

$$\hat{H}_\lambda = \hat{T} + v_\lambda + \lambda V_{ee}, \quad (4.2.8)$$

su eigenfunción también estará parametrizada por λ , y deberá denotarse por $|\Psi_\lambda\rangle$. El parámetro λ puede variar entre 0 y 1; el caso $\lambda=0$ corresponde a un sistema ideal de electrones que no interactúan, y el caso $\lambda=1$ corresponde al sistema real. Además, el potencial v_λ (para ambos casos) está restringido de forma que siempre arroje una densidad $\rho[r]$ del sistema real (lo cual es posible de acuerdo con el teorema de Hohenberg y Kohn). Por lo tanto, el sistema ideal con $\lambda=0$ tiene la densidad del sistema real bajo un potencial efectivo v_{ef} .

La energía del hamiltoniano de la ecuación (4.2.8) puede ser escrita como

$$\begin{aligned} E_\lambda &= \langle \Psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle = \langle \Psi_\lambda | v_\lambda | \Psi_\lambda \rangle + \langle \Psi_\lambda | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} | \Psi_\lambda \rangle \\ &= \int v_\lambda[r] \rho[r] dr + \langle \Psi_\lambda | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} | \Psi_\lambda \rangle. \end{aligned} \quad (4.2.9)$$

Derivando la ecuación (4.2.9) e integrándola con respecto a λ de 0 a 1 arrojará, en el lado izquierdo, la diferencia entre la energía E del sistema real y la energía E_s del sistema ideal sin interacción electrónica. Esta última puede ser expresada como la suma de su parte cinética T_s y su parte potencial V_s proveniente de la interacción entre los núcleos y los electrones. Usando el teorema de Hellmann-Feynman (Feynman, 1939)

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle \quad (4.2.10)$$

en el lado derecho de (4.2.9), se llega a

$$\begin{aligned} E - (T_s + V_s) &= \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle d\lambda \\ &= \langle \Psi_\lambda | v_{ext} | \Psi_\lambda \rangle - \langle \Psi_\lambda | V_s | \Psi_\lambda \rangle + \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} \langle \Psi_\lambda | \lambda V_{ee} | \Psi_\lambda \rangle d\lambda \end{aligned} \quad (4.2.11)$$

y, despejando E y realizando algunas manipulaciones algebraicas se obtiene:

$$E[[\rho]] = \int v_{ext}[r]\rho[r]dr + T_s + \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} \langle \Psi_\lambda | \lambda V_{ee} | \Psi_\lambda \rangle d\lambda, \quad (4.2.12)$$

donde la integral sobre λ aún no se puede resolver analíticamente. Ahora, por conveniencia, se separa esta última integral en la energía de interacción electrón-electrón clásica $V_{clás}$ y la energía E_{ic} de intercambio-correlación:

$$\begin{aligned} \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} \langle \Psi_\lambda | \lambda V_{ee} | \Psi_\lambda \rangle d\lambda &= V_{clás} + E_{ic} [[\rho]] \\ &= \frac{1}{2} \iint \frac{\rho[r_1]\rho[r_2]}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{ic} [[\rho]]. \end{aligned} \quad (4.2.13)$$

La energía total del sistema electrónico puede escribirse ahora como

$$E[[\rho]] = \int v_{ext}[r]\rho[r]dr + T_s + V_{clás} [[\rho]] + E_{ic} [[\rho]]. \quad (4.2.14)$$

La expresión analítica de la energía (ecuación (4.2.14)) es exacta, y fue derivada directamente a partir de la ecuación de Schrödinger sin haber usado aproximaciones. En ésta, los potenciales v_{ext} y $V_{clás}$ son conocidos, la densidad electrónica es definida como una densidad prueba, y T_s se puede obtener de manera exacta usando la función de onda del sistema ideal. La única cantidad desconocida en esta ecuación es el funcional E_{ic} . Si se conociera su forma exacta entonces DFT sería un método exacto. Sin embargo, en la

práctica el funcional es representado por medio de aproximaciones. Una vez conocido éste, la energía total E puede minimizarse con respecto a la densidad ρ , dando lugar a las ecuaciones de Kohn-Sham, que pueden resolverse de forma auto-consistente para cada electrón.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext} + v_{clás} + v_{ic} \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (4.2.15)$$

donde $v_{clás}$ y v_{ic} son los potenciales correspondientes, respectivamente, a la energía clásica de repulsión de Coulomb entre los electrones y a la energía de intercambio-correlación.

$$v_{clás}[r] = \int \frac{\rho[r']}{|r-r'|} dr', \quad (4.2.16)$$

$$v_{ic}[r] = \frac{\delta E_{ic}[\rho[r]]}{\delta \rho[r]}. \quad (4.2.17)$$

Los orbitales Kohn-Sham en este procedimiento son las soluciones del sistema ideal de electrones que sienten el potencial efectivo v_{ef} tal que, cuando es aplicado a un sistema ideal ($\lambda=0$ en la ecuación (4.2.8)), arrojará la misma densidad que el sistema real ($\lambda=1$).

$$v_{ef} = v_{ext} + v_{clás} + v_{ic}, \quad (4.2.18)$$

por lo tanto

$$E_s = \sum_{i=1}^M \varepsilon_i = T_s + V_s = \sum_{i=1}^M \langle \varphi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \varphi_i \rangle + \int v_{ef}[r] \rho[r] dr, \quad (4.2.19)$$

donde E_s , T_s y V_s son las energías total, cinética y potencial del sistema ideal, respectivamente (debe notarse que aún no se ha dicho nada sobre la forma de E_{ic} o v_{ic} , que determinan a v_{ef}).

La función de onda de este sistema es exactamente el determinante compuesto por los orbitales φ_i

$$\Psi_s[r_1, r_2, \dots, r_M] = \det|\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_M|. \quad (4.2.20)$$

Debe notarse, sin embargo, que Ψ_s no es la función de onda del sistema real, ni tampoco las φ_i están relacionadas con electrones reales, excepto por el hecho de que arrojan la misma densidad a través de la suma

$$\rho[r] = \sum_{i=1}^M |\varphi_i[r]|^2. \quad (4.2.21)$$

La energía total para el sistema real será evaluada de la ecuación (4.2.14), donde deben usarse aquellos orbitales que den la energía mínima. En la mayoría de los casos, éstos corresponden a los de las energías más bajas.

Como ya se mencionó, lo único que falta ahora para poder aplicar la teoría del funcional de la densidad (DFT) es conocer la forma de la energía de intercambio-correlación E_{ic} . En este trabajo estará separado en una parte de intercambio E_i y otra de correlación E_c .

$$E_{ic} = E_i + E_c, \quad (4.2.22)$$

o bien, directamente para las ecuaciones de Kohn-Sham (4.2.15):

$$v_{ic} = v_i + v_c. \quad (4.2.23)$$

Se escoge como aproximación de v_c la parametrización de Perdew-Zunger (Perdew, 1981) de los resultados de Ceperley (Ceperley, 1978) de la energía de correlación del gas de electrones libres.

$$v_c = A \ln[r_s] + B + Cr_s \ln[r_s] + Dr_s, \quad (4.2.24)$$

donde r_s es el radio de Wigner-Seitz.

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3}. \quad (4.2.25)$$

Los parámetros A , B , C y D son, en unidades atómicas:

$$A = 0.0311, \quad B = -0.048, \quad C = 0.0020, \quad D = -0.0116. \quad (4.2.26)$$

4.3 Estructura de bandas

La energía de un electrón en un cristal no es constante dentro de la celda unitaria. Por el contrario, puede presentar grandes variaciones debido a la interacción de la partícula con los otros componentes del cristal. Así, si se observa su comportamiento a lo largo de una línea en una región del cristal, se verá una línea curva, llamada banda.

Las bandas de los electrones de un cristal están agrupadas en ciertas regiones separadas por otras regiones de energías para las que no existen ondas que sean soluciones a la ecuación de Schrödinger (Figura 4 en la siguiente sección). Estas regiones cuánticamente prohibidas son llamadas brechas de energía o simplemente regiones prohibidas.

El origen de las brechas de energía puede visualizarse tratando a los electrones como ondas viajeras dentro del potencial generado por los núcleos de la red (Kittel, 1986) como el de la Figura 2.

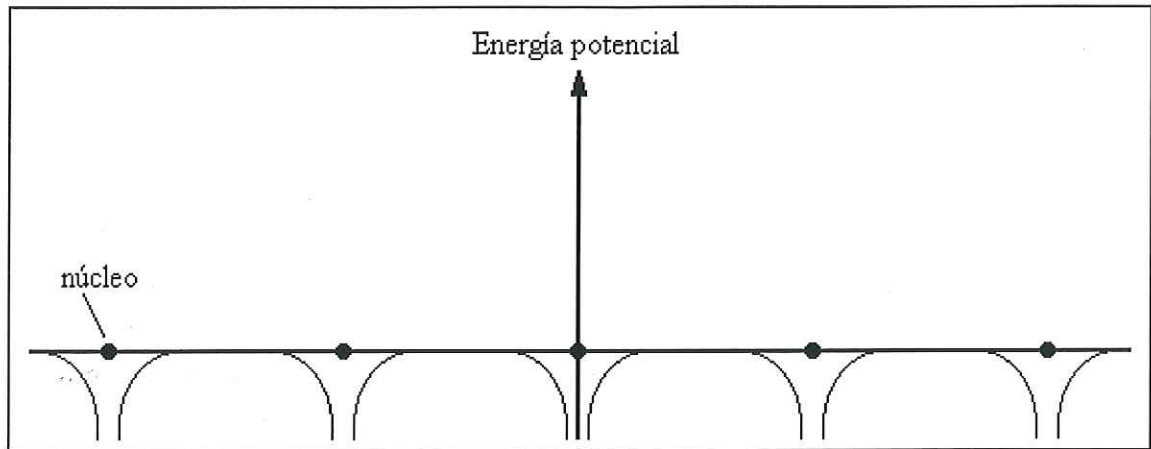


Figura 2. Potencial periódico en una dimensión generado por núcleos que atraen a electrones que viajan a través de una red lineal.

Estas ondas pueden difractarse, y pueden llegar a cancelarse si cumplen la condición de reflexión de Bragg.

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2, \quad (4.3.1)$$

donde \vec{k} es el vector de onda de la onda electrónica y \vec{G} es un vector de la red recíproca, la cual se encuentra en un espacio abstracto, y sus vectores generadores se construyen a partir de los vectores generadores de la red cristalina (en el espacio real)

\vec{a}_1 , \vec{a}_2 y \vec{a}_3 :

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)} \quad (4.3.2)$$

de forma que, siendo n_1 , n_2 y n_3 enteros,

$$\vec{G} = n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3. \quad (4.3.3)$$

Cabe mencionar que la estructura de las bandas se representa como gráficas de la energía de cada orbital en función de la posición en el espacio recíproco (vector de onda), pero dentro de una región llamada “primera zona de Brillouin” (Figura 3). Esta está contenida entre los planos perpendiculares a los vectores de onda que cumplan la condición de Bragg para los primeros valores de n_1 , n_2 y n_3 .

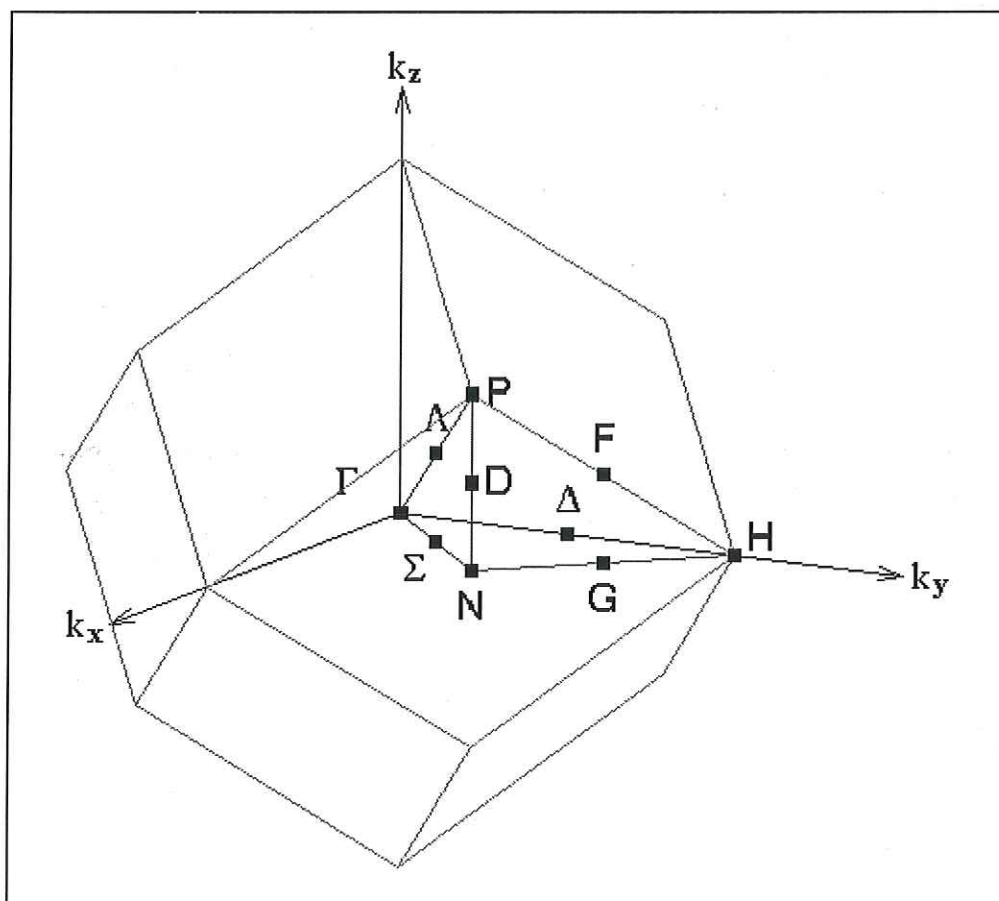


Figura 3. Representación en el espacio recíproco de la primera zona de Brillouin del Mg_3N_2 y sus puntos principales de alta simetría H, Γ , P y N, a lo largo de los cuales se calcula la estructura de bandas más adelante.

Retomando el tema de las bandas, las funciones de onda para un valor de \vec{k} que cumple con la condición de reflexión para n_1 , n_2 y n_3 dados, no son ondas viajeras sino estacionarias. Estas pueden representarse como la suma de dos ondas viajeras que se desplazan en dirección opuesta, o bien, como la suma de dos combinaciones lineales de ellas. Estas dos ondas (también estacionarias) distribuirán la carga electrónica de forma distinta y, puesto que la energía (en particular la energía potencial) depende de la posición (ecuación (4.2.2) y Figura 2), la energía será diferente para cada una de las dos funciones de onda. En consecuencia, en ese valor de \vec{k} existirán dos valores permitidos de energía, separados por una región prohibida.

4.4 Masa efectiva

En un cristal los electrones de la banda de conducción se mueven bajo la influencia de las fuerzas internas ejercidas sobre ellos por los iones de la red, y por posibles fuerzas externas inducidas por campo eléctrico E aplicado. Sin embargo, puede discutirse el movimiento en términos de sólo la fuerza externa si se introduce el término de masa efectiva m^* .

Para los propósitos de este trabajo se demostrará a continuación que la masa efectiva depende inversamente de la segunda derivada de la energía ϵ del electrón con el vector de onda k .

Se sabe que la ecuación de movimiento de una partícula dentro de un campo eléctrico E^{ce} es

$$qE^{ce} = m^* \frac{dv}{dt}, \quad (4.4.1)$$

donde m^* es la masa efectiva y v es la velocidad del electrón. Sin embargo, si se describe el movimiento del electrón en términos de un grupo de ondas viajeras, la velocidad de grupo es

$$g = \frac{d\omega}{dk}. \quad (4.4.2)$$

Para un electrón libre

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (4.4.3)$$

y utilizando la relación de Einstein-de Broglie $\varepsilon = \hbar\omega$ se obtiene que

$$\omega[k] = \frac{\hbar k^2}{2m}. \quad (4.4.4)$$

Entonces:

$$g = \frac{d}{dk} \left[\frac{\hbar k^2}{2m} \right] = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m} = v, \quad (4.4.5)$$

así que la velocidad de grupo es igual a la velocidad semi-clásica del electrón.

Por otra parte, el trabajo $\delta\varepsilon$ hecho sobre el electrón por el campo eléctrico E^{ce} en el intervalo δt es

$$\delta\varepsilon = qE^{ce} v \delta t = qE^{ce} g \delta t, \quad (4.4.6)$$

donde se usó (4.4.5). Pero también

$$\delta\varepsilon = \hbar \delta\omega = \hbar \frac{d\omega}{dk} \delta k = \hbar g \delta k. \quad (4.4.7)$$

Igualando ambas expresiones se obtiene

$$\hbar \frac{dk}{dt} = qE^{ce}. \quad (4.4.8)$$

Tomando ahora la derivada temporal de la velocidad de grupo

$$g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d\varepsilon}{dk}, \quad (4.4.9)$$

entonces:

$$\frac{dg}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 \varepsilon}{dk dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 \varepsilon}{dk^2} \frac{dk}{dt} \quad (4.4.10)$$

Sustituyendo $\frac{dk}{dt}$ de (4.4.10) en (4.4.8) y usando (4.4.5) se llega a

$$qE^{ce} = \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \varepsilon}{dk^2} \right)^{-1} \frac{dv}{dt} \quad (4.4.11)$$

de la cual, comparando con (4.4.1), se deduce la expresión para la masa efectiva

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 \varepsilon}{dk^2} \right)^{-1} \quad (4.4.12)$$

Así, la masa efectiva está determinada por las propiedades electrónicas de la red, ya que ellas determinan la forma de $\varepsilon[k]$.

Las energías de los electrones de conducción están por arriba de la energía de Fermi ε_F , que corresponde a la energía máxima que pueden tener los electrones de la banda de valencia. Los niveles de conducción están ocupados por electrones provenientes de algunas de las bandas de valencia más cercanas a las bandas de conducción. Se dice que las bandas que cedieron sus electrones están ocupadas por huecos.

De éstas, la banda de valencia de energía mayor en el centro de la celda (punto Γ) del espacio recíproco se encuentra degenerada en dos bandas (Figura 4). De ellas, la de menor curvatura arrojará un valor de $\frac{d^2 \varepsilon}{dk^2}$ menor que la otra y, por lo tanto, tendrá una masa efectiva mayor. A esta banda se le asocia entonces con “huecos pesados” y, a la otra, con “huecos ligeros”.

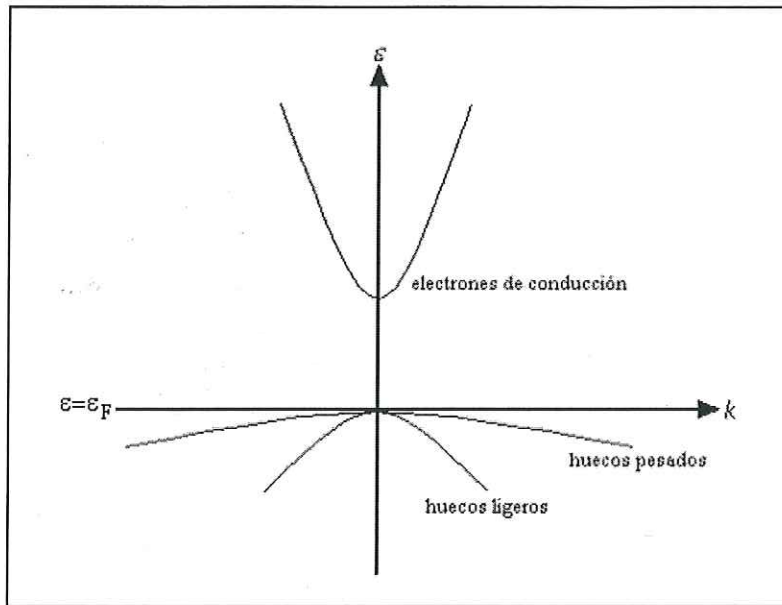


Figura 4. Diagrama simplificado de la estructura de bandas alrededor del origen y la frontera entre las energías de enlace ($\epsilon < \epsilon_F$) y las de conducción ($\epsilon > \epsilon_F$). Sólo se presentan las dos bandas de valencia de mayor energía y la banda de conducción de menor energía.

Si una banda es simétrica, las relaciones entre la energía ϵ_e de un electrón y la energía ϵ_h de un hueco en ella, y sus vectores de onda k_e y k_h son:

$$\epsilon_h[k_h] = -\epsilon_e[k_e], \quad (4.4.13)$$

$$k_h = -k_e. \quad (4.4.14)$$

Entonces la masa efectiva m_h^* de un hueco en una banda con la ausencia de un electrón de energía $\epsilon_e[k_e]$ es

$$\begin{aligned} m_h^* &= \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 \epsilon_h[k_h]}{dk_h^2}} = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 \epsilon_h[k_h]}{dk_e^2} \left(\frac{d^2 k_e}{dk_h^2} \right)^2} = \\ &= \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 (-\epsilon_e[k_e])}{dk_e^2} (-1)^2} = -\frac{\hbar^2}{\frac{d^2 \epsilon_e[k_e]}{dk_e^2}} = -m_e^*. \end{aligned} \quad (4.4.15)$$

La masa efectiva de un hueco se calcula como el negativo de la masa efectiva de un electrón que estuviese en la misma banda.

5 Programa CRYSTAL98

Este capítulo sirve de transición entre la teoría del capítulo 4 y los resultados en el capítulo 6, ya que la sección 5.1 concluye lo que queda pendiente de la metodología para tener toda la información del sistema y poder comenzar los cálculos, y la sección 5.2 presenta el archivo que se le da como entrada al programa CRYSTAL98.

5.1 Optimización de las bases

Ahora sólo falta definir la forma de los orbitales de un solo electrón ψ_j del determinante del determinante de Slater que constituye la función de onda en la ecuación (4.1.9). Estos M orbitales son llamados orbitales cristalinos, y son una combinación lineal de funciones base $\tilde{\chi}_a$ conocidas (Towler, 2000).

$$\psi_i = \sum_a \tilde{\chi}_a C_{a,i}. \quad (5.1.1)$$

En este caso dichas funciones base son funciones de Bloch, que son una combinación de una función localizada χ'_a y todas sus imágenes periódicas, todas ellas moduladas por un factor de fase que depende del vector de onda k .

$$\tilde{\chi}_a[r, k] = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_t \chi'_a[r - r_a - t] e^{ik \cdot t}. \quad (5.1.2)$$

Aquí χ'_a se refiere a la a -ésima función atómica (en la posición r_a en la celda de la posición cero) localizada en la celda unitaria del cristal descrita por el vector de traslación t de la red. A las funciones atómicas también se les llama orbitales atómicos.

Dado que el vector de onda k es una variable continua, el conjunto base de funciones de Bloch es, en principio, infinito. Sin embargo, en la práctica el problema es resuelto en un conjunto finito de puntos k y los resultados son interpolados.

Así, la base mono-electrónica de funciones de Bloch y funciones atómicas determina los orbitales mono-electrónicos los cuales, a su vez, determinan la función de onda. Si la base mono-electrónica fuese completa, en principio sería posible obtener una función de onda exacta. Desgraciadamente tal base completa sería infinita y, por lo tanto, debe ser truncada en la práctica. Este truncamiento es la fuente de incertidumbre más importante en cálculos de este tipo, pero este error puede minimizarse optimizando las bases, como se detalla más adelante.

Aún queda por escoger la forma de las funciones atómicas. Estas se expresan como combinaciones lineales de n_G funciones de tipo gaussiano (GTF) G normalizadas y con el mismo centro:

$$\chi_a^l[r - r_a - t] = \sum_j^{n_G} d_j G[\alpha_j; r - r_a - t], \quad (5.1.3)$$

donde d_j son los coeficientes de la expansión, y α_j son los exponentes de las gaussianas. Los orbitales atómicos pertenecientes a un átomo dado están agrupados en capas. La capa puede contener todos los orbitales atómicos con los mismos números cuánticos n y ℓ (por ejemplo capas 3s, 2p o 3d), o bien todos los orbitales atómicos con el mismo número cuántico principal n si el número de GTFs y los exponentes correspondientes son iguales para todos ellos.

Estos dos conjuntos de valores (coeficientes y exponentes) son definidos a la entrada del programa CRYSTAL98 para cada elemento presente en la red. En la

literatura se encuentran tablas con valores para las bases de la mayoría de los elementos, que son el resultado de cálculos realizados para átomos o moléculas, por lo que deben ser optimizados para cristales, buscando que se minimice la energía total del sistema. Esto se hace mediante el método variacional: sus valores se modifican con pequeños incrementos o decrementos y, dependiendo de si disminuye la energía total, se acepta el cambio. La optimización sólo es necesaria para las capas más externas de cada átomo. Aún así, este procedimiento también asegura que se reduzca la incertidumbre que resulta del truncamiento de la base. Los coeficientes optimizados utilizados en este trabajo se muestran en el archivo de entrada en la siguiente sección.

También es necesario optimizar el volumen de la celda para encontrar el parámetro de red que arroje la energía mínima y, de esa forma, asegurar que el sistema se encuentre en un estado relajado. Esto también se lleva a cabo utilizando el método variacional.

5.2 Descripción del archivo de entrada

A continuación se presentan los comandos y parámetros del archivo de entrada utilizado para realizar los cálculos, así como su significado.

Archivo de entrada	Descripción
Nitruro de Magnesio (Mg ₃ N ₂)	Título
CRYSTAL	Tipo de material
0 0 0	0→ usar grupo espacial secuencial (1 a 230); 0→ sólo para celdas hexagonales; 0→ el origen del marco de referencia del cristal es derivado del símbolo del grupo espacial
206	Grupo espacial
9.897311	Parámetro de red en Ångströms
3	Número de átomos no equivalentes que generan la

7 .25 .25 .25 7 .96951 0.0 .25 12 .3890 .1520 .3823 END	celda primitiva a través de operaciones de simetría: Z=7 (N) y coordenadas relativas en la celda Z=7 (N) y coordenadas relativas en la celda Z=12 (Mg) y coordenadas relativas en la celda Fin de la sección de geometría del material Ahora se especifica el conjunto base de los dos elementos del cristal: N y Mg Z=7 (nitrógeno) 7 capas: 1ª capa: 0→ valores no predeterminados; 0→ capa tipo s; 6→ número de GTFs; 2→ carga electrónica; 1→ factor de escalamiento
7 7 0 0 6 2 1	1ª gaussiana: exponente y coeficiente 2ª gaussiana: exponente y coeficiente 3ª gaussiana: exponente y coeficiente 4ª gaussiana: exponente y coeficiente 5ª gaussiana: exponente y coeficiente 6ª gaussiana: exponente y coeficiente
5909.44 0.002004 887.451 0.015310 204.790 0.074293 59.8376 0.253364 19.9981 0.600576 2.68600 0.245111 0 0 1 2 1	2ª capa: 0→ valores no predeterminados; 0→ capa tipo s; 1→ número de GTFs; 2→ carga electrónica; 1→ factor de escalamiento
7.19270 1.000000 0 0 1 0 1	1ª gaussiana: exponente y coeficiente 3ª capa: 0→ valores no predeterminados; 0→ capa tipo s; 1→ número de GTFs; 0→ carga electrónica; 1→ factor de escalamiento
0.70000 1.000000 0 0 1 0 1	1ª gaussiana: exponente y coeficiente 4ª capa: 0→ valores no predeterminados; 0→ capa tipo s; 1→ número de GTFs; 0→ carga electrónica; 1→ factor de escalamiento
0.21330 1.000000 0 2 4 3 1	1ª gaussiana: exponente y coeficiente 5ª capa: 0→ valores no predeterminados; 2→ capa tipo p; 4→ número de GTFs; 3→ carga electrónica; 1→ factor de escalamiento
26.7860 0.018257 5.95640 0.116407 1.70740 0.390111 0.53140 0.637221 0 2 1 0 1	1ª gaussiana: exponente y coeficiente 2ª gaussiana: exponente y coeficiente 3ª gaussiana: exponente y coeficiente 4ª gaussiana: exponente y coeficiente 6ª capa: 0→ valores no predeterminados; 2→ capa tipo p; 1→ número de GTFs; 0→ carga electrónica; 1→ factor de escalamiento
0.23000000000654 0.1 0 3 1 0 1	1ª gaussiana: exponente y coeficiente 7ª capa: 0→ valores no predeterminados; 3→ capa tipo d; 1→ número de GTFs; 0→ carga electrónica; 1→ factor de escalamiento

0.330000000000 1.0 12 5 0 0 6 2 1	1 ^a gaussiana: exponente y coeficiente Z=12 (magnesio) 5 capas: 1 ^a capa: 0→ valores no predeterminados; 0→ capa tipo s; 6→ número de GTFs; 2→ carga electrónica; 1→ factor de escalamiento
11722.8 0.00197783 1759.93 0.01511400 400.846 0.07391080 112.807 0.24919100 35.9997 0.48792800 12.1828 0.31966200 0 1 6 8 1	1 ^a gaussiana: exponente y coeficiente 2 ^a gaussiana: exponente y coeficiente 3 ^a gaussiana: exponente y coeficiente 4 ^a gaussiana: exponente y coeficiente 5 ^a gaussiana: exponente y coeficiente 6 ^a gaussiana: exponente y coeficiente 2 ^a capa: 0→ valores no predeterminados; 1→ capa tipo sp; 6→ número de GTFs; 8→ carga electrónica; 1→ factor de escalamiento
189.180 -0.00323717 0.0049813 45.2119 -0.04100790 0.0349888 14.3563 -0.11260000 0.1407250 5.13886 0.14863300 0.3336420 1.90652 0.61649700 0.4449400 .705887 0.36482900 0.2692540 0 1 2 2 1	1 ^a gaussiana: exponente, coeficiente s, coeficiente p 2 ^a gaussiana: exponente, coeficiente s, coeficiente p 3 ^a gaussiana: exponente, coeficiente s, coeficiente p 4 ^a gaussiana: exponente, coeficiente s, coeficiente p 5 ^a gaussiana: exponente, coeficiente s, coeficiente p 6 ^a gaussiana: exponente, coeficiente s, coeficiente p 3 ^a capa: 0→ valores no predeterminados; 1→ capa tipo sp; 2→ número de GTFs; 2→ carga electrónica; 1→ factor de escalamiento
0.611349 -0.361101 0.0242633 0.141841 1.215050 0.9866730 0 1 1 0 1	1 ^a gaussiana: exponente, coeficiente s, coeficiente p 2 ^a gaussiana: exponente, coeficiente s, coeficiente p 4 ^a capa: 0→ valores no predeterminados; 1→ capa tipo sp; 1→ número de GTFs; 0→ carga electrónica; 1→ factor de escalamiento
0.300 1.000 1.000 0 3 1 0 1	1 ^a gaussiana: exponente, coeficiente s, coeficiente p 5 ^a capa: 0→ valores no predeterminados; 3→ capa tipo d; 1→ número de GTFs; 0→ carga electrónica; 1→ factor de escalamiento
0.378 1.000 99 0 PRINTOUT BASISSET END END DFT B3LYP BASIS 3	1 ^a gaussiana: exponente y coeficiente Fin de las bases Salida extendida Imprimir el conjunto base Fin de la salida extendida Fin de la sección de entrada de las bases Sección de DFT Hamiltoniano y funcionales predeterminados Usar conjunto base auxiliar para ajustar el potencial de intercambio-correlación Conjunto base predeterminado de 12 GTFs tipo s

END	Fin de la sección de DFT
TOLINTEG	Criterio de truncamiento para las integrales bielectrónicas
7 7 7 7 14	Umbral de traslape para las integrales de Coulomb; umbral de penetración para las integrales de Coulomb; umbral de traslape para las integrales de intercambio HF; pseudo traslape para las integrales de intercambio HF; pseudo traslape para las integrales de intercambio HF
END	Fin de la entrada de información general
8 4 12	Inicia la sección de SCF
LEVSHIFT	Muestreo de la red recíproca
5 0	Desplazamiento de las energías en cada ciclo 5→ desplazamiento de $-0.5u.a.$; 0→ no conservar el desplazamiento
FMIXING	Mezclar las energías del ciclo anterior con las actuales para acelerar la convergencia
30	Mezclar 30% de ellas (con 70% de las actuales)
END	Fin de la sección de parámetros opcionales
END	Fin de la sección de SCF
END	Fin del archivo

6 RESULTADOS

En la sección 6.1 de este capítulo, a través del valor optimizado del parámetro de red, se muestra la confiabilidad de los cálculos de la estructura de bandas (sección 6.2) y de las masas efectivas (sección 6.3).

6.1 Parámetro de red

Expandiendo y contrayendo el sistema al variar el parámetro de red, se calculó la energía total para nueve valores distintos de volumen de la celda primitiva. Estos datos fueron ajustados a la ecuación de estado de Murnaghan (Murnaghan, 1944), la cual relaciona la energía E del sistema con el volumen V en términos de la energía mínima E_0 , el volumen del sistema relajado V_0 , un parámetro B igual a $V_0 E''[V_0]$ y un segundo parámetro (adimensional) B' entre 2 y 6.

$$E[V] = E_0 - V_0 \frac{B}{B'-1} + \frac{B}{B'} V + \frac{BV_0^{B'}}{B'(B'-1)} V^{1-B'}. \quad (6.1.1)$$

Los valores de la ecuación ajustada son: $E_0 = -5678.8962$ u.a., $V_0 = 484.7543 \text{ \AA}^3$, $B = 0.03109765$ u.a. \AA^{-3} , $B' = 3.99720$. La curva y los datos se muestran en la Figura 5.

El valor optimizado de V_0 correspondiente al estado relajado del sistema equivale al parámetro de red $a = 9.897311 \text{ \AA}$. Este valor está sólo 0.67% por debajo del valor experimental de 9.964 \AA (Paszkowicz *et al.*, 1999), por lo que las propiedades calculadas con él en este trabajo son una buena aproximación a las que presenta el nitruro de magnesio.

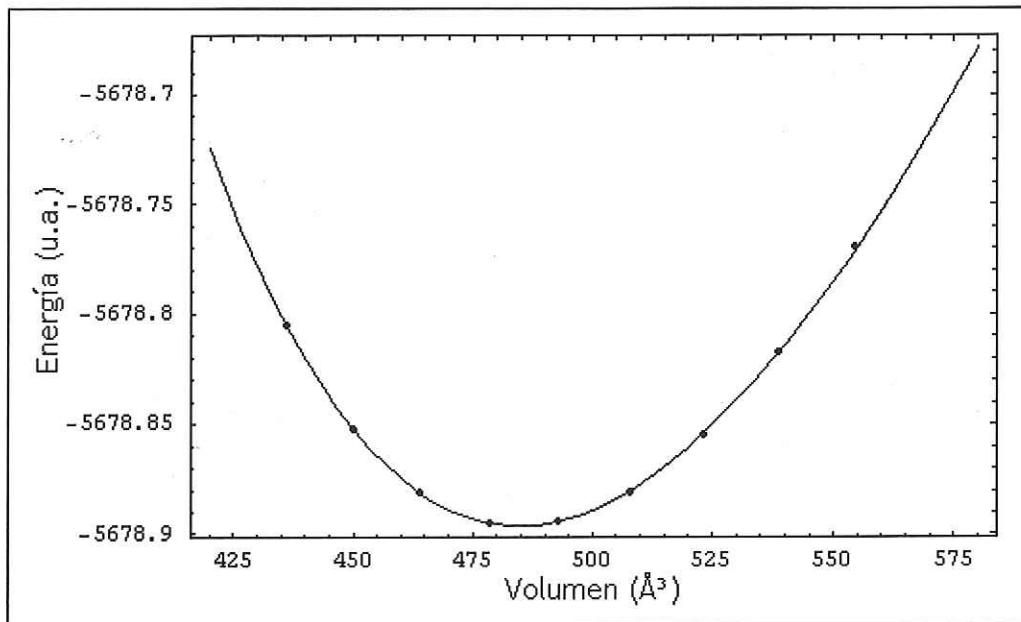


Figura 5. Curva de la ecuación de estado de Murnaghan ajustada a los nueve puntos calculados de la energía total para un volumen dado de la celda primitiva.

6.2 Cálculo de la estructura de bandas

En la Figura 6 se muestra la estructura de bandas del nitruro de magnesio calculada en 100 puntos entre el punto Γ (0 0 0) y los puntos H ($\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$), P ($\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$) y N (0 0 $\frac{1}{2}$) de la primera zona de Brillouin.

La energía de Fermi (energía máxima que pueden tener los electrones de valencia) es $\varepsilon_F = -4.9835$ eV.

El tamaño de la brecha energética, es decir, la separación entre la banda de valencia y la banda de conducción es de 3.47 eV. Este valor está por encima de los cálculos reportados: 2.26 eV (Moreno *et al.*, 2000) y 2.8 eV (Fang *et al.*, 1999).

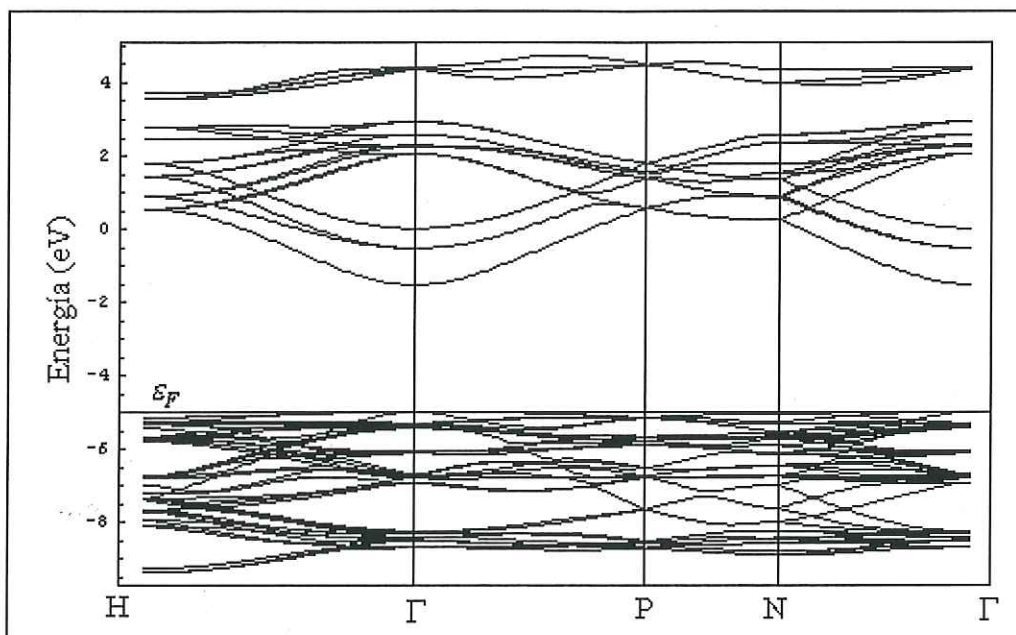


Figura 6. Estructura de las bandas cercanas a la energía de Fermi ε_F (todas las de valencia y algunas de conducción) del Mg_3N_2 en las direcciones $\text{H}-\Gamma-\text{P}-\text{N}-\Gamma$ de la primera zona de Brillouin. La línea horizontal sobre las bandas de valencia representa la energía de Fermi.

Sin embargo, el valor aquí calculado coincide con el hecho conocido de que el tamaño de la brecha energética disminuye junto con el peso atómico, como se muestra en la Tabla II (Reckeweg *et al.*, 2003) para nitruros formados con distintos elementos del grupo IIA, que es el grupo al que pertenece el magnesio.

Tabla II. Tamaños de la brecha energética para algunos nitruros de elementos del grupo IIA.

Compuesto	Valores experimentales (eV)	Valores teóricos (eV)
$\alpha\text{-Be}_3\text{N}_2$	3.8	3.35; 5.2
CaMg_2N_2	3.25	2.27; 2.05
Mg_3N_2	2.80	1.63; 1.85
$\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$	1.9; 1.55	1.26; 1.17

Para poder visualizar mejor las bandas estudiadas en este trabajo, éstas se presentan nuevamente en la Figura 7. Aquí son etiquetadas como A (penúltima banda de

valencia), B (última banda de valencia) y C (primera banda de conducción). La banda A corresponde a los huecos ligeros y la banda B corresponde a los huecos pesados.

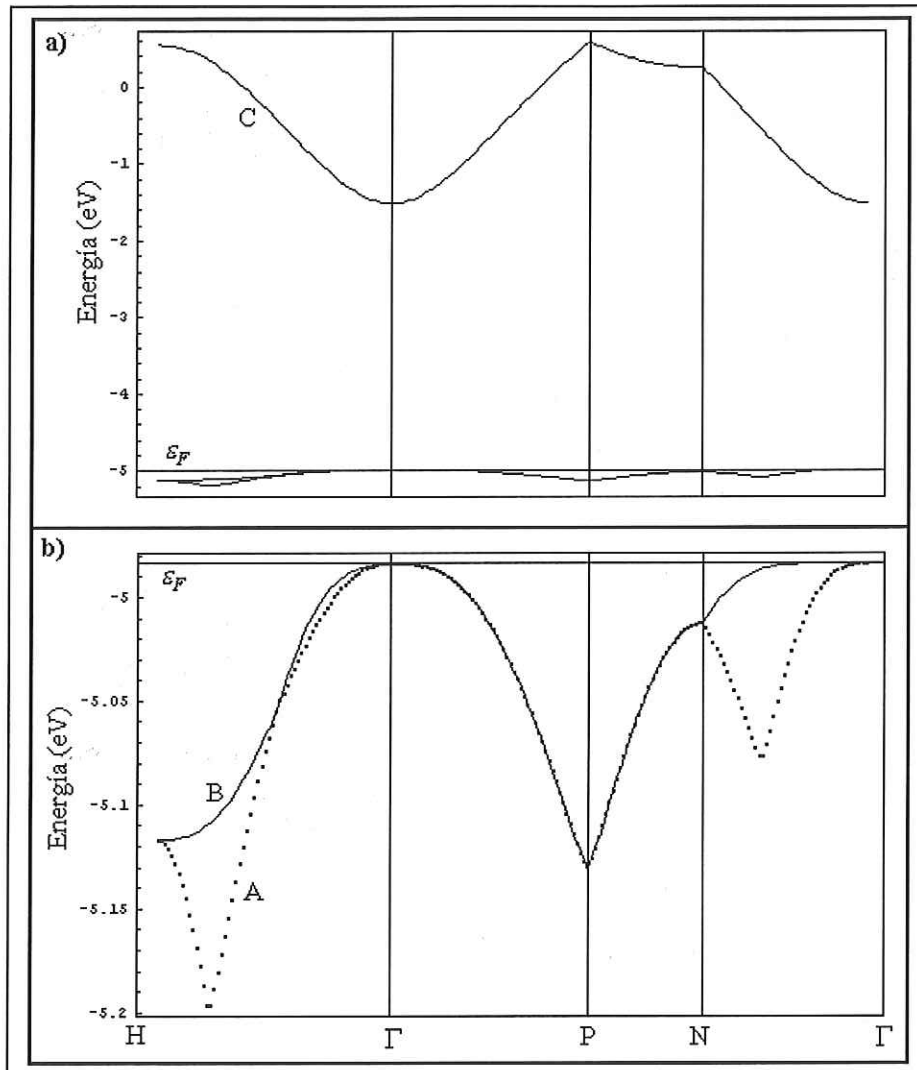


Figura 7. a) gráfica de las bandas A, B y C, en las direcciones H- Γ -P-N- Γ de la primera zona de Brillouin b) acercamiento sobre las dos bandas de valencia A (línea punteada) y B (línea continua).

6.3 Cálculo de la masa efectiva

Las bandas A, B y C, las cuales aparecen en la Figura 7, fueron recalculadas sobre las direcciones de Γ a H, P y N. A estos datos se les ajustaron polinomios de

segundo orden en la región donde se obtuviera el mejor ajuste. Tanto los puntos como las curvas se muestran de la Figura 8 a la Figura 16.

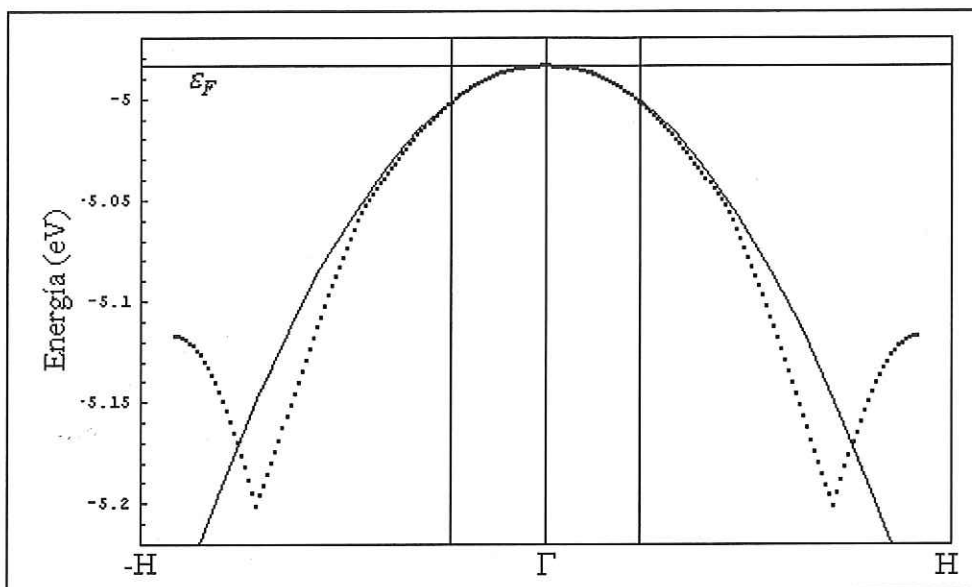


Figura 8. Banda A (electrones de valencia) del Mg_3N_2 en la dirección $-\text{H}-\Gamma-\text{H}$. Los puntos son los datos calculados, y la línea continua es el polinomio cuadrático ajustado en la región entre las líneas verticales alrededor de Γ .

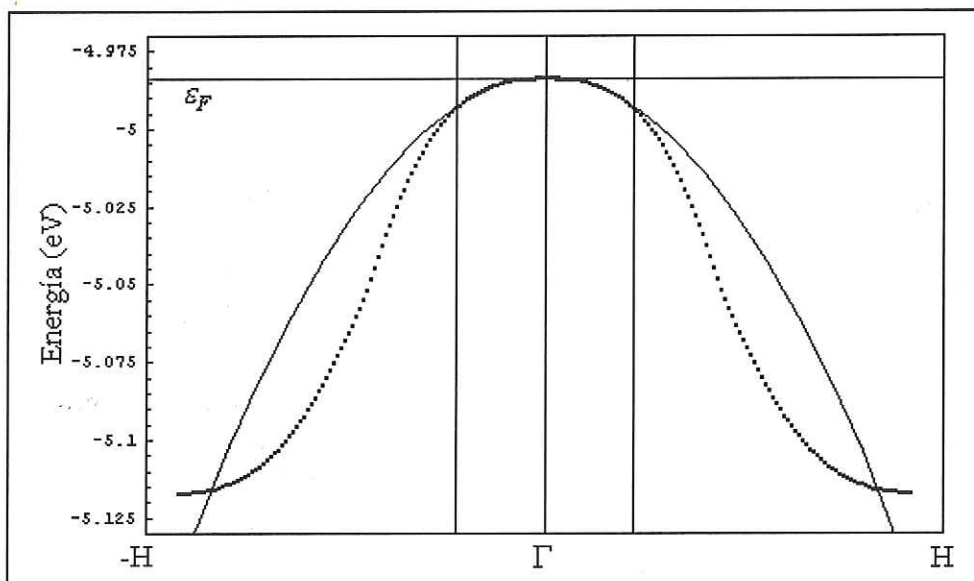


Figura 9. Banda B (electrones de valencia) del Mg_3N_2 en la dirección $-\text{H}-\Gamma-\text{H}$. Los puntos son los datos calculados, y la línea continua es el polinomio cuadrático ajustado en la región entre las líneas verticales alrededor de Γ .

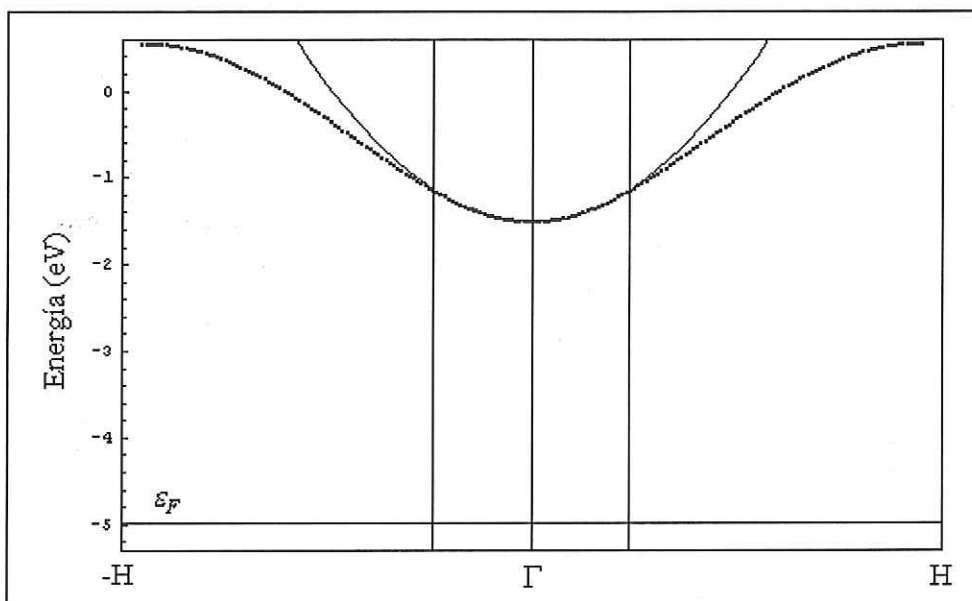


Figura 10. Banda C (electrones de conducción) del Mg_3N_2 en la dirección $-\text{H}-\Gamma-\text{H}$. Los puntos son los datos calculados, y la línea continua es el polinomio cuadrático ajustado en la región entre las líneas verticales alrededor de Γ .

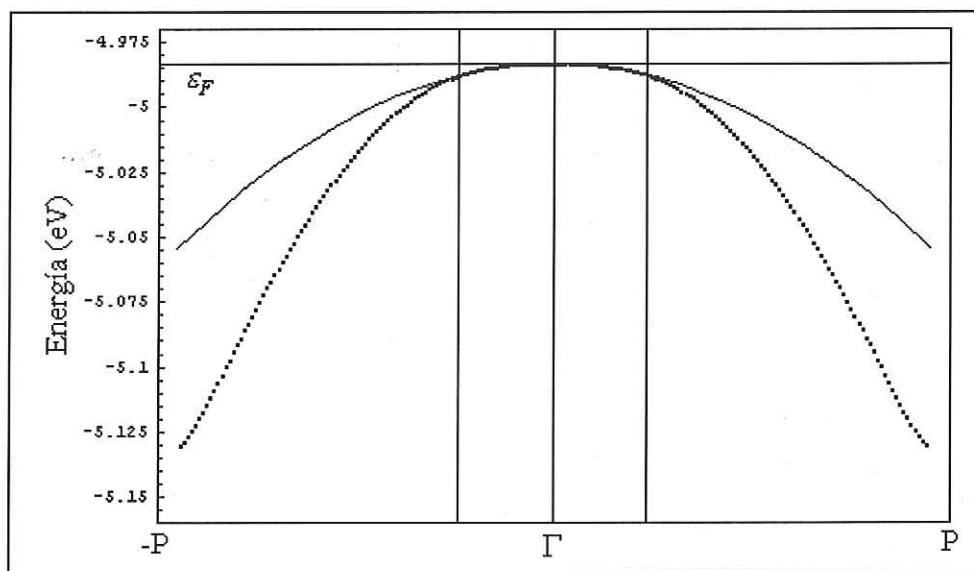


Figura 11. Banda A (electrones de valencia) del Mg_3N_2 en la dirección $-\text{P}-\Gamma-\text{P}$. Los puntos son los datos calculados, y la línea continua es el polinomio cuadrático ajustado en la región entre las líneas verticales alrededor de Γ .

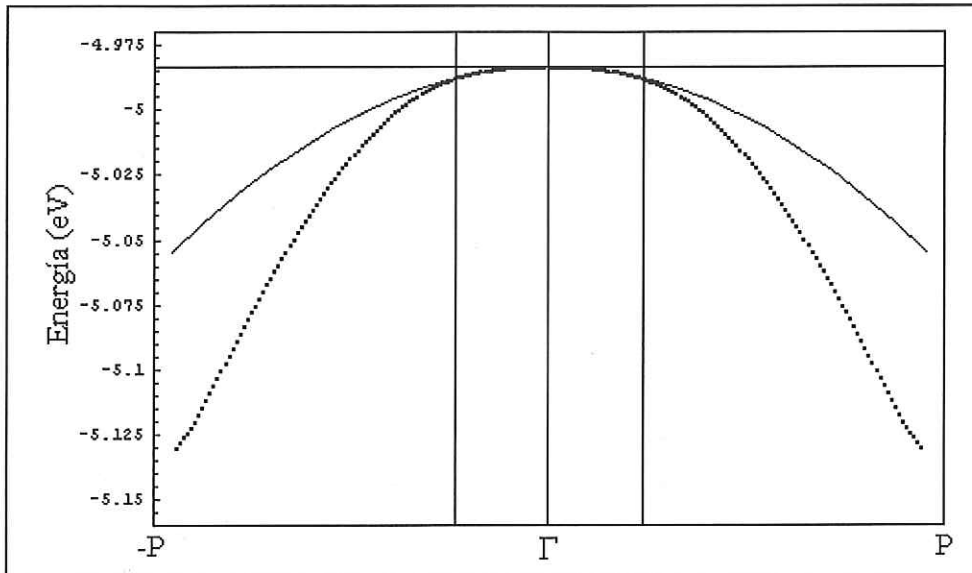


Figura 12. Banda B (electrones de valencia) del Mg_3N_2 en la dirección $-\text{P}-\Gamma-\text{P}$. Los puntos son los datos calculados, y la línea continua es el polinomio cuadrático ajustado en la región entre las líneas verticales alrededor de Γ .

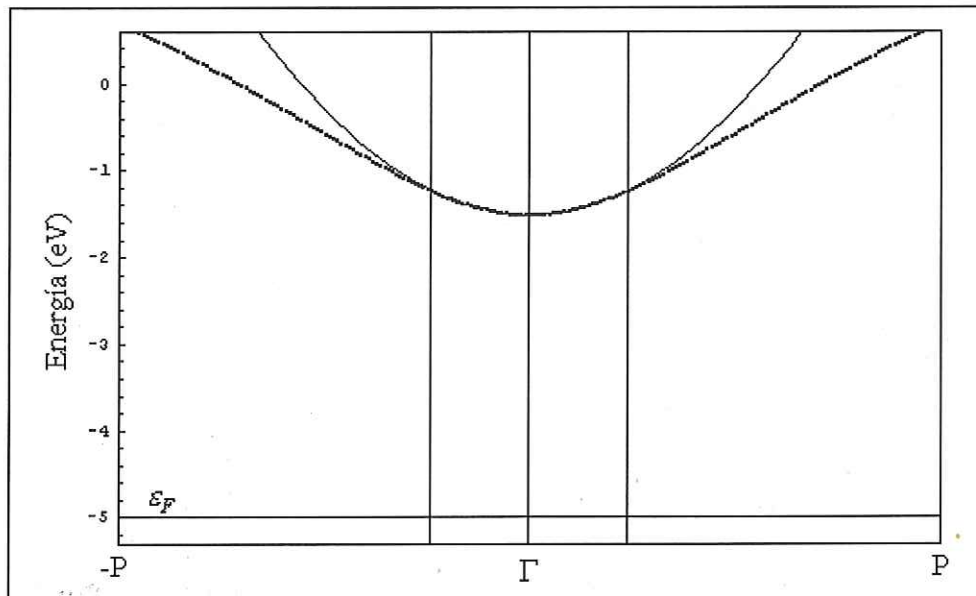


Figura 13. Banda C (electrones de conducción) del Mg_3N_2 en la dirección $-\text{P}-\Gamma-\text{P}$. Los puntos son los datos calculados, y la línea continua es el polinomio cuadrático ajustado en la región entre las líneas verticales alrededor de Γ .

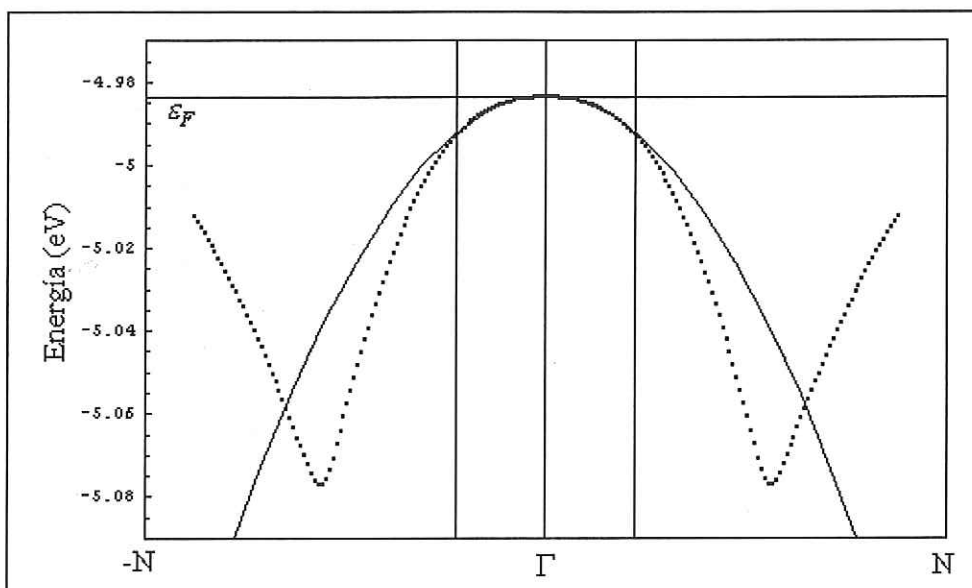


Figura 14. Banda A (electrones de valencia) del Mg_3N_2 en la dirección $-\text{N}-\Gamma-\text{N}$. Los puntos son los datos calculados, y la línea continua es el polinomio cuadrático ajustado en la región entre las líneas verticales alrededor de Γ .

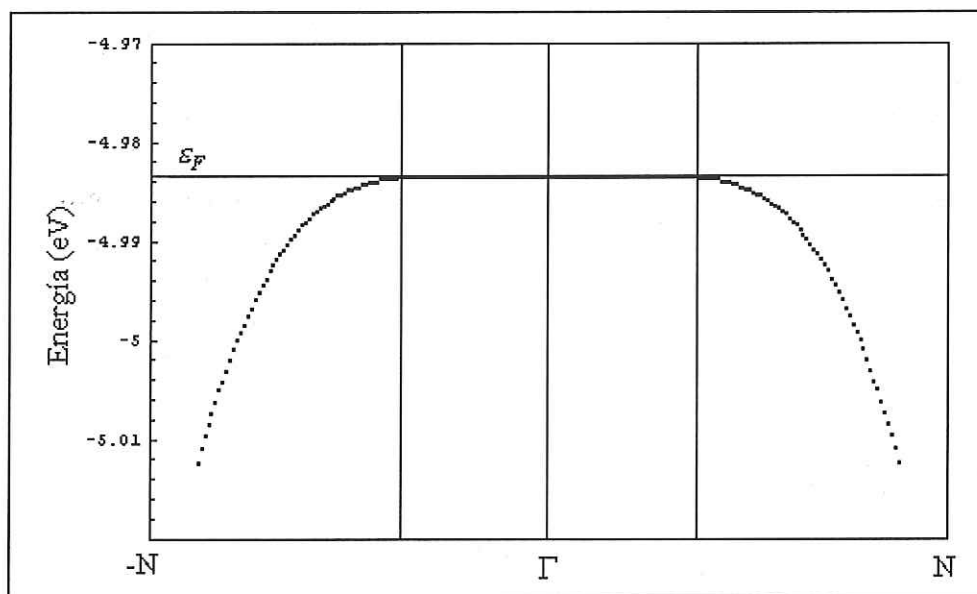


Figura 15. Banda B (electrones de valencia) del Mg_3N_2 en la dirección $-\text{N}-\Gamma-\text{N}$. Los puntos son los datos calculados y, en este caso, la banda es constante entre las líneas verticales alrededor de Γ .

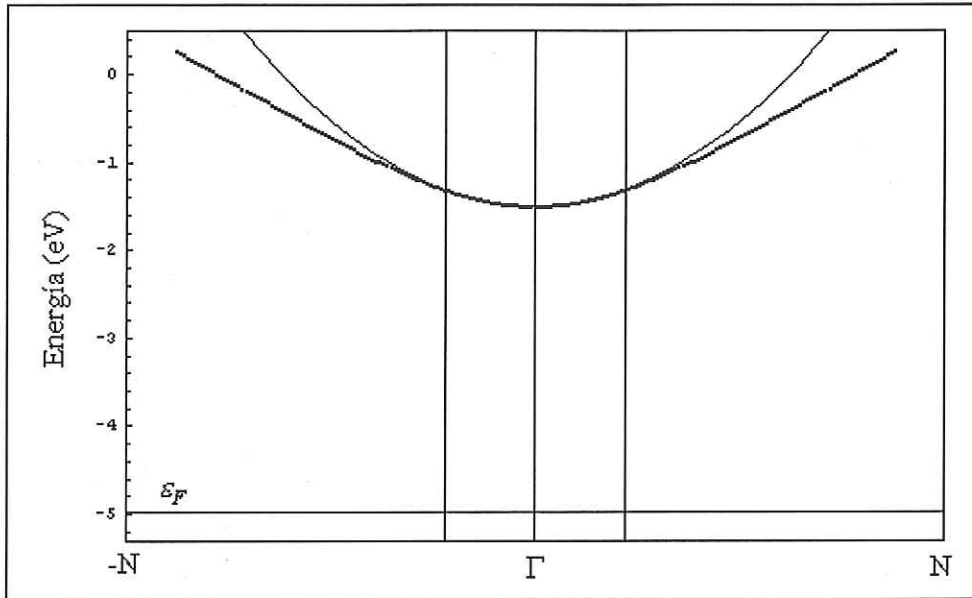


Figura 16. Banda C (electrones de conducción) del Mg_3N_2 en la dirección $-\text{N}-\Gamma-\text{N}$. Los puntos son los datos calculados, y la línea continua es el polinomio cuadrático ajustado en la región entre las líneas verticales alrededor de Γ .

Todas las masas efectivas calculadas alrededor del punto Γ fueron obtenidas a partir de la segunda derivada de los polinomios cuadráticos ajustados a las curvas obtenidas de $\varepsilon[k]$ de acuerdo con la ecuación (4.4.12). Estas se presentan en la Tabla III en unidades de la masa del electrón libre m_0 .

Tabla III. Masas efectivas de los huecos ligeros, huecos pesados y electrones de conducción calculadas para el Mg_3N_2 en las direcciones $-\text{H}-\Gamma-\text{H}$, $-\text{P}-\Gamma-\text{P}$ y $-\text{N}-\Gamma-\text{N}$ de la primera zona de Brillouin.

masa efectiva	dirección $\Gamma-\text{H}$	dirección $\Gamma-\text{P}$	dirección $\Gamma-\text{N}$
m_{hl}^*/m_0	-5.633	-16.523	-5.613
m_{hp}^*/m_0	-9.618	-16.523	$\ll -1$
m_{ec}^*/m_0	0.267	0.264	0.256

La última banda de valencia no presenta desdoblamiento en la dirección de P, esto es, las bandas A y B son iguales en $-\text{P}-\Gamma-\text{P}$, por lo que la masa efectiva de los huecos ligeros es igual a la de los pesados. Por otra parte, al ser prácticamente constante

la banda B de valencia alrededor del punto Γ en la dirección de N, su segunda derivada con el vector de onda es casi nula y la magnitud de su masa efectiva es mucho mayor que la unidad. Esto implica que un campo eléctrico externo no ocasionará aceleración en ese electrón (Eisberg *et al.*, 1979).

Por lo anterior, tiene sentido el hecho de que las masas efectivas de los huecos pesados y ligeros son considerablemente mayores a la del electrón libre, lo cual ocasiona que los huecos en estas bandas sean difíciles de mover por el campo externo. Las masas efectivas de la banda de conducción, por su parte, son similares a los valores que comúnmente se reportan para materiales semiconductores (Rubio-Ponce *et al.*, 2003, Kittel, 1986), es decir, menores que la unidad. Esto implica que la aceleración producida por el campo externo sea mayor para los electrones de conducción que para los electrones libres (Eisberg *et al.*, 1979).

7 CONCLUSIONES

Los resultados aquí presentados son confiables debido a la concordancia del parámetro de red calculado con el que se ha medido experimentalmente. A pesar de que el valor de la brecha energética difiere de los valores reportados anteriormente para el nitruro de magnesio, sí se encuentra en el intervalo esperado, esto es, debajo del valor para el nitruro de berilio y por encima del valor para el nitruro de calcio.

Los huecos en las bandas de valencia del Mg_3N_2 son movidos con dificultad por un campo eléctrico externo y, de hecho, en la dirección $-N-\Gamma-N$ los huecos de la última banda de valencia no se mueven. Por su parte (y como es de esperarse para un semiconductor) los electrones de conducción son fácilmente acelerados por el campo externo.

Los valores de masas efectivas para el nitruro de magnesio son reportadas por primera vez, y fueron obtenidos por la aproximación semiclásica. Estos resultados podrían generalizarse ajustando a las bandas de interés polinomios de orden mayor sobre todo el intervalo de cada línea de alta simetría y, a partir de ellos, obtener una expresión analítica de las masas efectivas en función del vector de onda a lo largo de cada dirección. También, la masa efectiva es de hecho un tensor, así que la ecuación utilizada en este trabajo puede ser generalizada para tener en cuenta la anisotropía de la superficie de energía (Kittel, 1986).

Finalmente podemos decir que del análisis de los datos obtenidos para el nitruro de magnesio, se puede inferir que este material no es un semiconductor típico, y se

requerirá un estudio mucho más detallado para confirmar o modificar nuestros resultados. Recomendamos rehacer los cálculos con diferentes conjuntos base, así como diferentes funcionales de correlación e intercambio, para acotar los valores de las masas efectivas y de la banda prohibida.

8 BIBLIOGRAFÍA

1. Born, M., J. R. Oppenheimer. 1927. *Zur quantentheorie der molekeln*. Annalen der Physik. 84 (20):457-484 pp.
2. Bruls, R.J., H.T. Hintzen, y R. Metselaar. 1999. *Preparation and characterisation of MgSiN₂ powders*. Journal of Materials Science. 34:4519-4531 pp.
3. Ceperley, D. M. 1978. *Ground state of the fermion one-component plasma: a Monte Carlo study in two and three dimensions*. Physical Review B. 18:3126.
4. Eisberg, R., R. Resnick. 1979. *Física cuántica*. 1ª reimposición. Ed. Limusa. México. 534-538 pp.
5. Fang, C.M., R.A. de Groot, R.J. Bruls, H.T. Hintzen, y G. de With. 1999. *Ab initio band structure calculations of Mg₃N₂ and MgSiN₂*. Journal of Physics: Condensed Matter. 11 (25):4833-4842 pp.
6. Feynman, R. P. 1939. *Forces in molecules*. Physical Review 56 (4):340-343.
7. Fukunaga, O. 1984. J. Phys. Coll. 45:315.
8. Groen, W.A., M.J. Kraan y G. de With. 1993. *High-pressure phases of MgSiN from first-principles calculations*. J. Eur. Ceram. Soc. 12:413.
9. Hohenberg, P., W. Kohn. 1964. *Inhomogeneous electron gas*. Physical Review 136 (3B):B864-B871 pp.
10. Kittel, C. 1986. *Introduction to solid state physics*. 6ª edición. John Wiley & Sons. Nueva York. 160-163 pp.

11. Kobashi, M., N. Okayama y T. Choh. 1997. *Synthesis of AlN/Al alloy composites by in situ reaction between Mg_3N_2 and aluminum*. Materials Transactions, JIM 38:260.
12. Lorenz, H., T. Peun e I. Orgzall. 1997. *Kinetic and thermodynamic investigation of cBN formation in the system BN- Mg_3N_2* . Applied Physics A 65:487-495 pp.
13. Moreno, M. G., A. Reyes-Serrato y M. Ávalos. 2000. *Ab initio determination of the electronic structure of beryllium-, aluminum-, and magnesium-nitrides: A comparative study*. Physical Review B. 62 (8): 4890-4898 pp.
14. Murnaghan, F. D.. 1944. *The compressibility of media under extreme pressures*. Proceedings of the National Academy of Sciences USA. 30:244-247 pp.
15. Parkin, I. P. y A.M. Nartowski. 1998. *Solid state metathesis routes to group IIIa nitrides: comparison of Li_3N , NaN_3 , Ca_3N_2 and Mg_3N_2 as nitriding agents*. Polyhedron 17:2617-2622 pp.
16. Paszkowicz, W., M. Knapp, J.Z. Domagala, G. Kamler y S. Podsiadlo. 1999. *Thermal expansion of magnesium nitride*. HASYLAB Annual Report 1999.
17. Perdew, J. P. y A. Zunger. 1981. *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Physical Review B. 23 (10):5048-5079.
18. Reckweg, O., C. Lind, A. Simon, F. J. DiSalvo. 2003. *Rietveld refinement of the crystal structure of α - Be_3N_2 and the experimental determination of optical band gaps for Mg_3N_2 , Ca_3N_2 and $CaMg_2N_2$* . Verlag der Zeitschrift für Naturforschung. 58b:159-162 pp.

19. Rubio-Ponce, A., D. Olgún e I. Hernández-Calderón. 2003. *Calculation of the effective masses of II-VI semiconductor compounds*. Superficies y Vacío 16 (2):26-28 pp.
20. Saunders, V.R., R. Dovesi, C. Roetti, M. Causà, N.M. Harrison, R. Orlando y C.M. Zicovich-Wilson. 1998. *CRYSTAL98 user's manual*, University of Torino, Torino.
21. Saunders, V.R., R. Dovesi, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, N.M. Harrison, K. Doll, B. Civalleri, I. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunell. 2003. *CRYSTAL2003 user's manual*, University of Torino, Torino.
22. Seminario, J. M. y P. Politzer (editores). 1998. *Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry*. Elsevier. Amsterdam. 1-25 pp.
23. Suski, T., P. Perlin, A. Pietraszko, M. Leszczynski, M. Bockowski, I. Grzegory y S. Porowski. 1999. *(GaMg)N new semiconductor grown at high pressure of nitrogen*. Journal of Crystal Growth. 207, 27.
24. Towler, M. 2000. *An introductory guide to Gaussian basis sets in solid-state electronic structure calculations* en European Summer School "Ab initio modelling in solid-state chemistry". Torino, Italia. 2-4 pp.
25. von der Gönna, J., G. Will, G. Nover y K. D. Grevel. 2000. *Phase diagram and kinetic studies of the transformation of boron nitride*. High Pressure Res. Technol.

9 APÉNDICE I

Primeros vecinos de cada uno de los tres átomos irreducibles en la celda unitaria del nitruro de magnesio.

Tabla IV. Lista de primeros vecinos de los átomos N1 de la celda unitaria. Las posiciones relativas corresponden a los vecinos del átomo N1 irreducible en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$.

Distancia (Å)	Átomo vecino	x	y	z
2.021	Mg	0.115	0.355	0.120
2.021	Mg	0.355	0.120	0.115
2.021	Mg	0.120	0.115	0.355
2.021	Mg	0.385	0.145	0.380
2.021	Mg	0.145	0.380	0.385
2.021	Mg	0.380	0.385	0.145

Tabla V. Lista de primeros vecinos de los átomos N2 de la celda unitaria. Las posiciones relativas corresponden a los vecinos del átomo N2 irreducible en $(0.970, 0, \frac{1}{4})$.

Distancia (Å)	Átomo vecino	x	y	z
1.999	Mg	0.885	0.145	0.120
1.999	Mg	0.885	-0.145	0.380
2.014	Mg	0.855	-0.120	0.115
2.014	Mg	0.855	0.120	0.385
2.014	Mg	1.120	-0.115	0.145
2.014	Mg	1.120	0.115	0.355

Tabla VI. Lista de primeros vecinos de los átomos Mg de la celda unitaria. Las posiciones relativas corresponden a los vecinos del átomo Mg irreducible en $(0.385, 0.145, 0.380)$.

Distancia (Å)	Átomo vecino	x	y	z
1.999	N2	0.470	0	0.250
2.014	N2	0.250	0.030	0.500
2.021	N1	0.250	0.250	0.250
2.034	N2	0.500	0.250	0.530