

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
UNIDAD QUERETARO**

## **Estructura de bandas del Si y del SiO<sub>2</sub>**

Tesis que presenta

**Martha Eugenia Compeán Jasso**

para obtener el Grado de

Maestra en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

**CINVESTAV  
IPN  
ADQUISICION  
DE LIBROS**

**CINVESTAV I.P.N.  
SECCION DE INFORMACION  
Y DOCUMENTACION**

Coodirectores de Tesis:

Dr. Alberto Herrera Gómez

Dr. Rafael Baquero Parra

Santiago de Querétaro, Qro. Julio de 2004.

CLASSIF:	7A404.2 C66 2004
ACQUIS:	SSI-031
F:	1/02/05
F:	DON. - 2005

ID: 116140-1001

# Agradecimientos

A mis asesores:

Dr. Alberto Herrera Gómez y Dr. Rafael Baquero Parra

por su gran colaboración, apoyo y amistad.

A mis papás:

Ricardo y Martha

por su gran esfuerzo, paciencia y amor. Por darme la formación que tengo y convertirme en quien soy.

A mis hermanos:

Ricardo, Cliffor y Victor

por su apoyo, paciencia, amor y todas las cosas que hemos compartido.

A mi esposo:

Efrén

por su infinito amor, paciencia, confianza y gran comprensión.

A mis amigos, a todos y cada uno de ellos, en especial a Hugo Tototzintle por el gran apoyo, colaboración y paciencia.

Agradezco muy sinceramente a CONACYT por el gran apoyo brindado para poder realizar mis estudios de Maestría.

Al CINVESTAV-Querétaro por darme la oportunidad de desarrollarme profesionalmente.

Al personal del departamento de Física del CINVESTAV-Zacatenco por permitirme trabajar en sus instalaciones y por todo el apoyo brindado durante mi estancia en México, muy en especial a Alejandra García Sotelo y Diana García Sotelo.



# Resumen

El desarrollo de aparatos electrónicos de mayor calidad y sofisticación requiere fuertemente de estudios fundamentales. El óxido de silicio nitrurado ( $\text{SiO}_2\text{-N}$ ) es uno de los materiales que más se utiliza en la industria electrónica. A pesar del gran esfuerzo que se ha dedicado a su estudio, la compleja y variada estructura de este material ha impedido la predicción de muchas de sus propiedades básicas. Tal es el caso de la dependencia de su constante dieléctrica con la concentración de nitrógeno (N). Para realizar cálculos teóricos en esta dirección, es necesario contar con la estructura atómica del material. Fue hasta el año 2002 que se publicó el primer modelo estructural que reproduce algunas de las propiedades experimentales del  $\text{SiO}_2\text{-N}$ . En ese estudio se propone una estructura muy semejante a la del  $\text{SiO}_2$ , el material más estudiado en la literatura. En esta dirección se procedió a reproducir la estructura electrónica reportada en la literatura. Fue realmente sorprendente encontrar que no existe un consenso en la literatura sobre su estructura de bandas, específicamente en la banda de conducción, por lo cual tampoco en el ancho de la brecha prohibida.

La labor en esta tesis fue el desarrollo de una plataforma de cálculos basados en la técnica de Amarre Fuerte, que reprodujera los mejores reportes de la estructura de bandas del  $\text{SiO}_2$ , y que permitiera su expansión al problema más complejo del  $\text{SiO}_2\text{-N}$ . Primero se reprodujo la estructura de bandas del Si puro, de la cual sí existe consenso. En el caso del  $\text{SiO}_2$  el principal problema fue obtener una base adecuada con la cual poder reproducir las bandas reportadas, pues no se cuenta con información suficiente sobre el Hamiltoniano, ni existen suficientes parámetros de amarre fuerte para comparar entre ellos. En este documento se presentan las bases del método utilizado (amarre fuerte) para obtener la estructura de bandas, así como la formación del Hamiltoniano para el Si y el  $\text{SiO}_2$ , los cuales son válidos para cualquier material con la misma estructura cristalina. También se discute la confiabilidad del método y de los cálculos realizados.

## Abstract

The development of high quality electronic systems requires fundamental studies. The nitrided silicon oxide ( $\text{SiO}_2\text{-N}$ ) is one of the most employed materials in the electronic industry. Despite of the great effort dedicated to its study, the complexity and variety of the structure of this material has hindered the prediction of many of its basic properties. Such is the case of the dependence of its dielectric constant on the concentration of nitrogen (N). To carry out theoretical calculations in this direction, it is necessary to count with a model of the atomic structure of the material. It was not but until the year 2002 that a structural model was published that reproduced some of the  $\text{SiO}_2$  experimental properties. In that study, a very similar structure is proposed to the  $\text{SiO}_2$ , which is the most studied material in the literature. In this tenor, we proceeded to reproduce the electronic structure of  $\text{SiO}_2$  reported in the literature. It was really surprising to find a lack of consensus in the literature about its band structure, particularly on its conduction band and gap.

The work in this thesis was devoted to the development of a platform of calculations, based on Tight Binding, that were able to reproduce the best reports of the  $\text{SiO}_2$  band structure of the and that allows for its application on the more complex problem of the  $\text{SiO}_2\text{-N}$ . We first reproduced the band structure of pure Si, about which there is consensus. In the case of the  $\text{SiO}_2$ , the main problem was to obtain an adequate base capable to reproduce the bands reported in the literature, for which there was not sufficient information about the appropriate Hamiltonian. In addition, there were not sufficient tight-binding parameters to compare.

In this document it is presented the fundamentals of the method employed (Tight Binding), as well as the construction of the Hamiltonian for Si and  $\text{SiO}_2$ . The construction was such that they remain valid for any material with the same crystalline structure. Also it is discussed the soundness of the method and of the calculations.

# Tabla de Contenido

<b>CAPITULO 1</b> .....	<b>1</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
1.1 <i>Antecedentes</i> .....	1
1.2 <i>Motivación</i> .....	1
1.3 <i>Objetivo</i> .....	2
1.4 <i>Descripción de la Tesis</i> .....	2
<b>CAPITULO 2</b> .....	<b>5</b>
<b>ESTRUCTURA DE BANDAS: GENERALIDADES</b> .....	<b>5</b>
2.1 <i>Semiconductores y circuitos integrados</i> .....	5
2.2 <i>Bandas, enlaces, brecha y conducción</i> .....	7
2.3 <i>Estructura cristalina</i> .....	10
2.4 <i>Primera zona de Brillouin</i> .....	11
<b>CAPITULO 3</b> .....	<b>13</b>
<b>PLANTEAMIENTO DEL CÁLCULO DE AMARRE FUERTE</b> .....	<b>13</b>
3.1 <i>Teoría general</i> .....	13
3.2 <i>Método de Amarre Fuerte</i> .....	14
3.2.1 <i>Desarrollo teórico</i> .....	14
3.2.2 <i>Integrales de dos centros</i> .....	18
3.2.3 <i>Amarre fuerte: ¿Funciona?</i> .....	21
<b>CAPITULO 4</b> .....	<b>23</b>
<b>LA ESTRUCTURA DE BANDAS DEL Si: ANÁLISIS DETALLADO</b> .....	<b>23</b>
4.1 <i>Estructura cristalina del Si</i> .....	23
4.2 <i>Primera zona de Brillouin de la estructura FCC</i> .....	24
4.3 <i>Discusión de la literatura</i> .....	25
4.4 <i>Estructura de bandas del Si</i> .....	34
4.4.1 <i>Resultados obtenidos con primeros vecinos</i> .....	34
4.4.2 <i>Influencia de los segundos y terceros vecinos</i> .....	36
<b>CAPITULO 5</b> .....	<b>41</b>
<b>PROPIEDADES ESTRUCTURALES DEL SiO<sub>2</sub></b> .....	<b>41</b>
5.1 <i>Estructura cristalina del SiO<sub>2</sub></i> .....	41
5.2 <i>La primera zona de Brillouin del SiO<sub>2</sub></i> .....	46
<b>CAPITULO 6</b> .....	<b>47</b>
<b>ESTUDIO DE LA LITERATURA SOBRE BANDAS DEL SiO<sub>2</sub></b> .....	<b>47</b>

<b>CAPITULO 7 .....</b>	<b>53</b>
<b>HAMILTONIANO APROPIADO PARA EL SiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>53</b>
7.1 <i>Consideraciones generales</i> .....	53
7.2 <i>Elementos</i> .....	56
7.3 <i>La matriz</i> .....	57
7.4 <i>Programa para obtener las bandas</i> .....	58
7.5 <i>Resultados</i> .....	58
7.6 <i>Confiabilidad del cálculo</i> .....	60
<b>CAPITULO 8 .....</b>	<b>61</b>
<b>PERSPECTIVAS: EL SiO<sub>2</sub>-N.....</b>	<b>61</b>
<b>CAPITULO 9 .....</b>	<b>65</b>
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>65</b>
<b>APÉNDICE A.....</b>	<b>67</b>
<b>APÉNDICE B.....</b>	<b>71</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>79</b>

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1 Antecedentes

Es sorprendente que los avances tecnológicos continúen produciendo cambios drásticos en nuestra forma de vida. Continúa la gran competencia en la elaboración de aparatos electrónicos de menor tamaño y mejor funcionamiento. En éstos, los dieléctricos juegan un papel indispensable. A través del desarrollo de películas dieléctricas de espesor efectivo más pequeño, será posible realizar cambios cualitativos en la rapidez y posibilidades de operación de dispositivos. Hasta la fecha el silicio (Si) está presente cuando se habla de dieléctricos, como substrato o en la forma de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ). El  $\text{SiO}_2$  continúa teniendo un papel fundamental a pesar de que ha sido objeto de estudio por más de medio siglo, aún se desconocen muchas de sus propiedades cuyo entendimiento es necesario para el desarrollo de ciertos dispositivos. Parte de estos estudios son el tema de esta tesis.

Una gran limitación del  $\text{SiO}_2$ , consiste en que al disminuir el grosor de la película al orden de unos cuantos Angstroms pierde su condición de aislante eléctrico. Esto ocurre a través de la creación de defectos en el cristal, los cuales generan estados metálicos que permiten el paso de una corriente. La necesidad de mantener el espesor en el orden mencionado y de conservar simultáneamente la película aislante ha motivado estudios tanto teóricos como experimentales.

### 1.2 Motivación

En este sentido es que un grupo del CINVESTAV-Querétaro mantuvo una colaboración con *Applied Materials, Inc.*, quienes utilizan dieléctricos de  $\text{SiO}_2$  nitrurado desde hace tiempo. Un punto de interés común es el conocer la función dieléctrica en función de la concentración de nitrógeno (N). Este dato permitiría generar un criterio para decidir las cantidades ideales que deben utilizarse en la fabricación del material con las características

deseadas que permita una visión clara del efecto de las impurezas de N, esto sin recurrir a la experimentación basada en la prueba y error.

Pero para poder realizar cálculos teóricos sobre la dependencia de la constante dieléctrica con la concentración de N, es necesario contar con un modelo estructural del SiO<sub>2</sub>-N. El primer modelo estructural de este material fue propuesto por el Dr. Alberto Herrera et al., y está siendo base en el planteamiento de los cálculos. Como se describe en el Capítulo 8, la estructura del SiO<sub>2</sub>-N es muy semejante a la del SiO<sub>2</sub>, por lo que es necesario primero estudiar con detalle este último, siendo el cálculo de la estructura electrónica el objetivo de esta tesis.

### **1.3 Objetivo**

Obtener la estructura de bandas electrónica del SiO<sub>2</sub> en fase β-cristobalita creando una base firme para obtener futuras estructuras de bandas de materiales con una estructura cristalina similar.

### **1.4 Descripción de la Tesis**

Para el cálculo de la estructura de bandas del SiO<sub>2</sub> se realizaron las siguientes acciones:

- Cálculo de la estructura de bandas del Si.
- Análisis detallado de todos los trabajos que existen en la literatura (hasta donde se pudo encontrar) sobre ese tema incluyendo la consulta de las tablas de Landolt Börnstein para establecer los parámetros “oficiales” acertados para el Si.
- Comparación crítica de los resultados obtenidos en este trabajo y evaluación del uso del método empleado (amarre fuerte) como una posible forma de abordar el problema.
- Mismos objetivos pero para el SiO<sub>2</sub>.

También se discutió lo siguiente:

- Perspectivas: Planteamiento de una forma de abordar el problema de SiO<sub>2</sub>-N.
- Resultados previstos según los métodos que se emplean. Análisis breve de otras posibilidades.

- Conclusiones: Necesidades de establecer experimentalmente si la estructura cambia con el método de preparación o la localización de algunas bandas por medio de experimentos de óptica.

Estas acciones se distribuyen de la siguiente forma: En el Capítulo 2 se presenta el origen, características e importancia de la estructura de bandas de un material. En el Capítulo 3 se desarrolla la teoría del método de aproximación amarre fuerte que se utiliza en el cálculo de la estructura de bandas; ventajas, desventajas y trabajos que lo respaldan. En el Capítulo 4 se presenta un análisis detallado de las propiedades cristalinas del Si, una discusión de la bibliografía sobre la estructura de bandas, los problemas que se presentaron al realizar nuestros cálculos y finalmente se discuten los resultados presentando la confiabilidad del método. En el Capítulo 5 se presenta las propiedades estructurales del SiO<sub>2</sub> continuando en el Capítulo 6 con la discusión de la bibliografía, elaboración del Hamiltoniano adecuado, herramientas necesarias para el cálculo, resultados que se obtuvieron y confiabilidad del cálculo. En el Capítulo 8 se presentan las perspectivas de éste trabajo y por último las conclusiones en el Capítulo 9.



# Capítulo 2

## Estructura de bandas: Generalidades

### 2.1 Semiconductores y circuitos integrados

Un circuito integrado es una colección de transistores, diodos, resistencias y condensadores interconectados. En una buena cantidad de casos los circuitos se colocan sobre un sustrato de Si. Los circuitos más complejos contienen varios cientos de miles de componentes en un área menor a un centímetro cuadrado. Estos circuitos integrados los encontramos en los aparatos eléctricos que utilizamos a diario: televisión, hornos de microondas, radios, relojes, calculadoras, computadoras y otros aparatos no tan cotidianos pero que están presentes diariamente en lo que nos ha ofrecido la tecnología en estos tiempos como son robots, satélites, naves espaciales entre otras cosas. Al miniaturizar los circuitos integrados, sin perder las propiedades que los caracterizan, se obtienen varias ventajas, entre otras se tiene que:

- Los aparatos son cada vez más pequeños,
- Los costos se reducen
- Se mejora la calidad del producto
- Se aumenta la velocidad
- Se incrementa la precisión
- Se amplían las posibilidades de complejidad (memorias de más capacidad en un mismo espacio físico).

Un componente fundamental de un circuito integrado es el transistor, el cual es un dispositivo que actúa como amplificador de corriente o señales de voltaje y se usa como oscilador o dispositivo de conmutación<sup>1</sup>. El transistor es una estructura semiconductor que tiene un electrodo emisor que se emplea para inyectar portadores minoritarios excedentes al cristal semiconductor y un electrodo colector para recuperarlos. El dispositivo más importante para una gran cantidad de circuitos integrados tales como microprocesadores y

memorias semiconductoras, es el transistor llamado MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor). Estos dispositivos se han fabricado con diversos semiconductores como Ge, Si y GaAs, entre otros, así como con diferentes aislantes entre los cuales están el  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aunque la combinación que más se ha utilizado a lo largo del tiempo es  $\text{Si-SiO}_2^2$ .

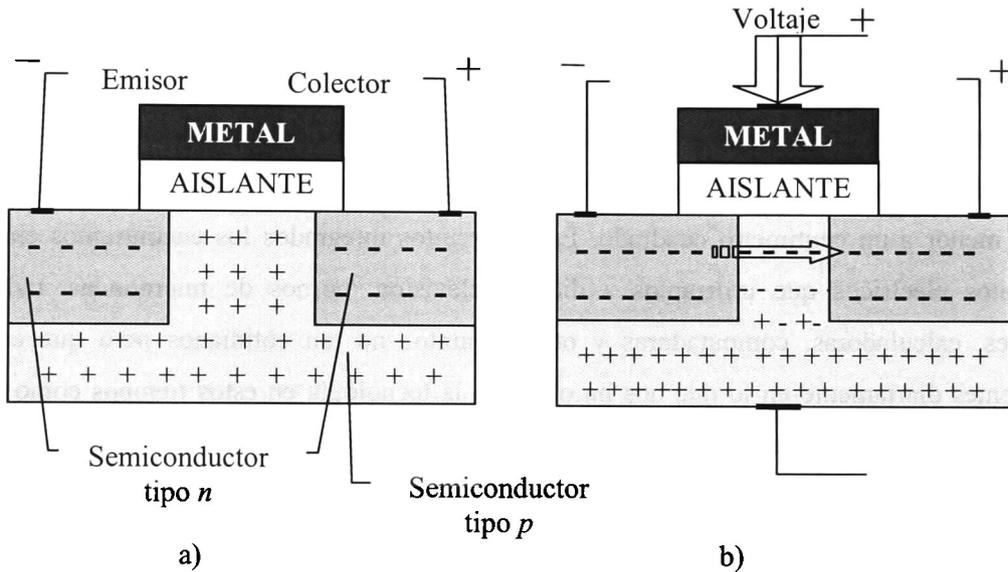


Figura 2.1 Diagrama esquemático de un transistor MOSFET, a) apagado y b) encendido.

El mosfet mostrado en la Figura 2.1 se utiliza como interruptor. Se le aplica una diferencia de voltaje entre los dos semiconductores tipo n que obligará a los electrones libres a fluir del emisor al colector. Sin embargo, el semiconductor tipo p que tiene sólo una cantidad despreciable de electrones libres (producidos térmicamente), no permite el paso de los electrones siendo la corriente resultante despreciable. Este es el estado apagado (Figura 2.1 a).

Para conseguir una corriente del emisor al colector, es necesario; aparte de la diferencia de potencial entre los semiconductores tipo n, aplicar un voltaje positivo lo suficientemente grande en el metal y negativo en el semiconductor tipo p para inducir cargas negativas por debajo del aislante. Esas cargas son electrones que después de llenar los huecos en el semiconductor tipo p, alcanzan a poblar un poco la banda de conducción. En otras

palabras, cuando se aplica un voltaje más positivo en el metal, se puede crear una línea delgada de electrones libres en el semiconductor tipo p a lo largo del camino del emisor al colector como se ilustra en la Figura 2.1 b). La capa de electrones libres creada en el semiconductor tipo p enseguida del aislante actúa como un semiconductor tipo n. Por esta razón, la capa del material p que toca al aislante se llama capa de inversión tipo n. Cuando el mosfet se encuentra en este estado se dice que está encendido.

Para que el mosfet trabaje adecuadamente es importante que el aislante no permita el paso de electrones, necesitando un grosor determinado por el tipo de material, el voltaje aplicado y los requerimientos del dispositivo a fabricar. Mientras más potencial soporta el aislante, mayor capacidad tendrá el transistor, si el aislante es más delgado y soporta el mismo potencial o uno mayor, el mosfet podrá ser más compacto. Esto es obviamente deseable.

Este transistor también puede estar formado de dos áreas semiconductoras tipo *p* y una tipo *n*, en forma inversa a la mostrada en la figura; para obtener un flujo de corriente es necesario invertir el voltaje aplicado entre el metal y el semiconductor tipo n.

## **2.2 Bandas, enlaces, brecha y conducción**

Los materiales (metales, aislantes y semiconductores) contienen electrones repartidos en *bandas de energía* separadas por regiones en las que no existen estados electrónicos. Éstas son regiones no permitidas a las que se les llama *brechas prohibidas*. Un ejemplo es la diferencia de energía entre el punto más bajo de la banda de conducción y el más elevado de la banda de valencia. Esta brecha es característica para cada material.

Un semiconductor es un material que tiene la banda de valencia completamente llena y la banda de conducción completamente vacía a 0 K y es posible mover el nivel de Fermi a lo largo de todo el ancho de la brecha prohibida, a diferencia del aislante que no permite tan fácilmente cambiar el nivel de Fermi. Cuando el nivel de Fermi en un semiconductor está a la mitad de la brecha prohibida se comporta como aislante.

A través de impurificar a los semiconductores se puede controlar el número de electrones libres para conducción de corriente eléctrica en la banda de conducción. Cambiando el carácter de la impurificación, es posible generar estados electrónicos vacíos en la banda de

valencia, los cuales permiten que esta banda contribuya al flujo de corriente eléctrica a través del mecanismo de *conducción por huecos*. Sin embargo, su conductividad eléctrica es casi siempre mucho menor que la de un metal y depende enormemente de la temperatura.

Un elemento semiconductor es el Si que tiene 14 protones en el núcleo y 14 electrones como se ilustra en la Figura 2.2 . De acuerdo con la mecánica cuántica, el primer orbital contiene 2 electrones, el segundo 8 y el tercero, en este caso concreto, contiene los 4 electrones restantes que son llamados electrones de valencia.

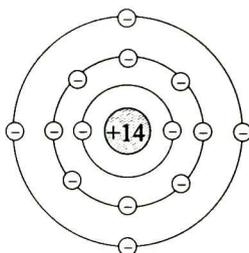


Figura 2.2 Representación de un átomo de Si.

Cuando los átomos de Si se combinan para formar un sólido, cada átomo comparte sus electrones de valencia con los átomos de Si vecinos, de tal manera que la órbita de valencia queda completamente llena con ocho electrones, tal como se muestra en la Figura 2.3 . Este tipo de enlace suele ser muy estable y es llamado enlace covalente, muy a menudo es formado por los elementos de las columnas III, IV y V de la tabla periódica. Por lo general, los cristales covalentes son materiales duros, quebradizos y de energías de enlace bastante elevadas, con puntos de fusión y ebullición elevados.

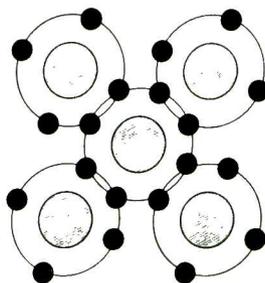


Figura 2.3 El enlace covalente.

El hueco se comporta como una carga positiva y tiene la misma masa efectiva de un electrón sólo que con signo negativo, lo cual cambia el signo de la velocidad, experimentando una aceleración en una dirección opuesta a la de la fuerza aplicada<sup>1</sup>. El hueco atraerá cualquier electrón de sus vecinos inmediatos para capturarlo, en la presencia de un campo eléctrico, los huecos se mueven en la dirección del campo con la misma magnitud de la velocidad que tuviera un electrón si ocupara un estado de energía vacío, mientras que los electrones de conducción se mueven en la dirección opuesta al campo, teniendo entonces, la presencia de una corriente eléctrica. Esto es provocado por ser el hueco, la ausencia de un electrón.

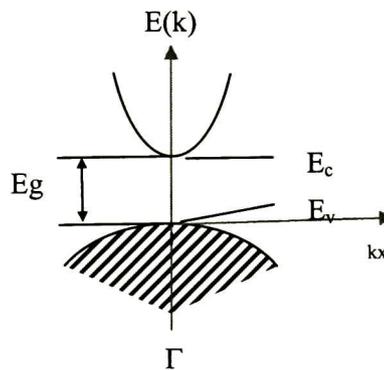


Figura 2.4 Bandas en el espacio recíproco.

Es necesario mencionar que la ecuación de Schrödinger se resuelve en el espacio recíproco o de las  $k$ 's. El resultado se presenta en la forma de una estructura de bandas que tiene la forma de la Figura 2.4 . La banda sombreada se llama de valencia y la superior es la banda de conducción. La diferencia en energía, entre el punto mas bajo de la banda de conducción y el punto más alto de la banda de valencia, es el ancho de la brecha prohibida ( $E_g$ ).

El número de electrones de conducción y el número de huecos debe elevarse al incrementarse la temperatura y, por tanto, la conductividad eléctrica también aumenta.

## 2.3 Estructura cristalina

La estructura cristalina de un material es una característica determinante de su clasificación, por ejemplo, un material con estructura de diamante generalmente es un semiconductor, como por ejemplo, el Si, Ge, GaAs, InSb, etc. Se entiende por cristal a la repetición de un arreglo de átomos en todo el espacio. Una *red* es una distribución periódica regular de puntos en el espacio, y una *estructura cristalina* se forma de una base de átomos de forma idéntica en composición, distribución y orientación, ubicada en cada uno de los puntos de la red.

Existen 14 formas de acomodar los puntos en las redes cristalinas, de tal modo que todos los puntos de dichas redes tengan exactamente el mismo medio circundante. Estas estructuras son conocidas como redes de Bravais y se muestran en la Figura 2.5 .

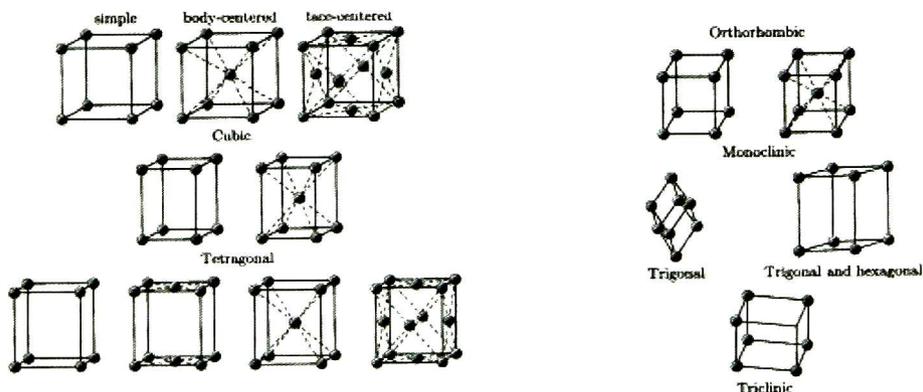


Figura 2.5 Las 14 redes de Bravais.

La red de Bravais se compone de todos los puntos con vectores posición  $\mathbf{R}$  de tal forma que:

$$\text{Ec. 2.1} \quad \bar{\mathbf{R}} = n_1 \bar{\mathbf{a}}_1 + n_2 \bar{\mathbf{a}}_2 + n_3 \bar{\mathbf{a}}_3$$

dónde  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  y  $\mathbf{a}_3$  son tres vectores no coplanares y las  $n_i$  toman valores en todo el conjunto de los números enteros. Los vectores  $\mathbf{a}_i$  son llamados vectores primitivos de la red.

## 2.4 Primera zona de Brillouin

Se asocia a toda estructura cristalina la red cristalina en el espacio real y la red recíproca en el espacio de las  $\mathbf{k}$  o espacio recíproco. Un espectro de difracción de un cristal es un mapa de la red recíproca del cristal, mientras que una imagen microscópica es un mapa de la estructura cristalina en el espacio real. Estas dos redes están relacionadas por los vectores que se obtienen de la Ec. 2.2

$$\text{Ec. 2.2} \quad \vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$$

equivalente para  $\vec{b}_2$  y  $\vec{b}_3$ . Cualquier punto arbitrario de la red recíproca está dado por la Ec. 2.3:

$$\text{Ec. 2.3} \quad \vec{k} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3$$

dónde  $k_i$  son números enteros.

Debido a que la energía de un material es medida en el espacio recíproco, la estructura de bandas es necesario calcularla en un pequeño volumen de la red recíproca en la que se encuentren todas las propiedades del cristal, este pequeño volumen se llama la primera zona de Brillouin y es diferente para cada estructura cristalina. Se forma como a continuación se describe.

La primera zona de Brillouin es el volumen más pequeño que está completamente encerrado por planos que cortan perpendicularmente en el punto medio a los vectores de la red recíproca dibujados desde el origen a los puntos vecinos de la red. Con la repetición de la primera zona de Brillouin se puede cubrir todo el espacio del cristal. Es importante destacar que dentro de esta zona se pueden describir todos los estados electrónicos diferentes que existen en el cristal, así como todas sus propiedades en base a la estructura de bandas definida sólo aquí.

La estructura de bandas se acostumbra calcularla a lo largo de ciertas líneas dentro de la primera zona de Brillouin que unen los llamados puntos de alta simetría. Allí vale estrictamente la teoría de grupos y por ello los entes matemáticos utilizados (matrices, por

ejemplo) presentan propiedades en esos valores de  $k$  que se pueden asociar directamente con las simetrías del cristal. Mas adelante volveremos a esto.

## Capítulo 3

### Planteamiento del cálculo de Amarre Fuerte

En este capítulo se desarrolla detalladamente la teoría del método de amarre fuerte (Tight-Binding), así como la formación de los elementos de la matriz del Hamiltoniano<sup>3, 4, 5, 6, 7</sup>.

#### 3.1 Teoría general

Muchas de las propiedades de un material se explican por comportamiento electrónico del mismo, es decir por su estructura de bandas. Para obtener esta estructura de bandas existen métodos empíricos y métodos de primeros principios (*ab-initio*). Los últimos son más exactos pero a veces tan complejos que no resulta posible hacer un cálculo en tiempo razonable.

Para casos complejos, el amarre fuerte resulta útil. Entre los métodos de primeros principios están el método de Hartree Fock (no muy aproximado), la aproximación del funcional de la densidad que es un planteamiento de gran originalidad (Kohn Sham) para facilitar la solución de la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, una gran desventaja de los cálculos de primeros principios es que, en muchos casos dan un valor erróneo para el ancho de la brecha prohibida en la estructura de bandas. Suelen también requerir tiempo de cómputo considerable, pues las integrales que deben resolverse pueden volverse muy complicadas dependiendo de la estructura del material y, en ocasiones, pueden volverse imposibles de resolver. Sin embargo, hay que decir que en la literatura internacional, trabajos de primeros principios son los más usados sobre todo para metales y, en menor grado, para semiconductores muy complicados. Con anterioridad, el método de aproximación *Amarre Fuerte* da un valor muy aproximado de la estructura de bandas y dependiendo de la estructura y el material, el tiempo de cálculo es menor con respecto a otros métodos debido a que en lugar de resolver analíticamente las integrales que se obtienen, se sustituyen por constantes que se pueden variar hasta ajustar los datos

calculados con los datos obtenidos experimentalmente, por lo que se conoce como un método semi-empírico. Además, el método de aproximación de amarre fuerte nos ayuda a entender las interacciones entre los átomos del material que dan origen a la estructura de bandas electrónicas debido a que es un método de aproximación que consiste en hacer una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) de los distintos átomos que componen el cristal.

## 3.2 Método de Amarre Fuerte

### 3.2.1 Desarrollo teórico

Este método parte del orbital atómico (mostrados en la Figura 3.1 ) en un átomo del cristal con posición  $R_i$  cuya función de onda atómica (solución hidrogenoide de la ecuación de Schrödinger) es:

$$\text{Ec. 3.4} \quad \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_i),$$

dónde  $n$  representa al orbital atómico del átomo considerado ( $s, p, d$  ó  $f$ ).

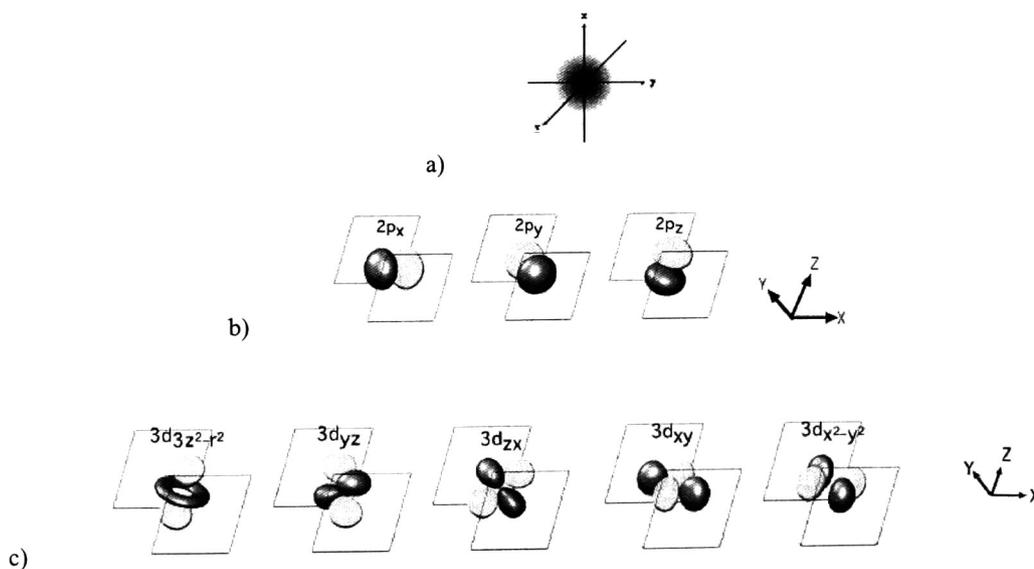


Figura 3.1 a) Orbital  $s$ , b) los tres orbitales  $p$ , c) cinco orbitales  $d$ .

Se hace una combinación lineal de todas las funciones que describen todos los átomos con orbital  $n$  y posición  $R_i$  en todas las celdas unitarias del cristal:

$$\text{Ec. 3.5} \quad \Phi_n(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_i)$$

donde  $N$  son los átomos en el cristal,  $\vec{k}$  es el vector de propagación y  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i}$  está relacionado con el operador de traslación; es el que nos permite hacer una traslación en la red y localizarnos en un punto idéntico al original (simetría de traslación).

Los estados  $\Phi$  no son ortonormales, para lo cual recurrimos al teorema de Löwdin<sup>3</sup>, realizando otro cambio de base:

$$\text{Ec. 3.6} \quad \Psi_\alpha(\vec{r}) = \sum_n \left( \Delta^{-1/2} \right)_{\alpha,n} \Phi_n(\vec{r})$$

donde  $(\Delta^{-1/2})_{\alpha,n}$  es un elemento de matriz la cual conserva la simetría de los orbitales  $\varphi_n$  de la Ec. 3.4 y este término contiene la superposición de los orbitales de los átomos.  $\Psi_\alpha(\vec{r})$  es ortonormal cuando hablamos de dos estados electrónicos diferentes de todo el cristal.

Para introducir una función en la ecuación de Schrödinger, es necesario realizar una combinación lineal de Ec. 3.6 exigiendo que sea solución de la ecuación de Schrödinger, encontrando así la siguiente función:

$$\text{Ec. 3.7} \quad \Gamma_p(\vec{r}) = \sum_\alpha C_{p,\alpha} \Psi_\alpha(\vec{r})$$

para un valor dado de  $p$  y  $\alpha$ ,  $C_{p,\alpha}$  es constante y  $\Gamma$  es ortonormal.

La Ec. 3.7 se sustituye en la ecuación de Schrödinger:

$$\text{Ec. 3.8} \quad \hat{H}\Gamma_p(\vec{r}) = E_p \Gamma_p(\vec{r}),$$

$\hat{H}$  es el Hamiltoniano que describe el cristal, se multiplica por el conjugado de  $\Psi_\beta$  e integrando en todo el espacio se obtiene que:

$$\text{Ec. 3.9} \quad \int \Psi_\beta^*(\vec{r}) \hat{H}\Gamma_p(\vec{r}) d\nu = E_p \int \Psi_\beta^*(\vec{r}) \Gamma_p(\vec{r}) d\nu$$

sustituyendo la Ec. 3.7 se obtiene:

$$\text{Ec. 3.10} \quad \sum_\alpha C_{p,\alpha} \int \Psi_\beta^*(\vec{r}) \hat{H}\Psi_\alpha(\vec{r}) d\nu = E_p \sum_\alpha C_{p,\alpha} \int \Psi_\beta^*(\vec{r}) \Psi_\alpha(\vec{r}) d\nu$$

la integral de la derecha es diferente de cero únicamente cuando  $\alpha=\beta$  (por ortogonalidad de estados), por lo tanto:

$$\text{Ec. 3.11} \quad \sum_{\alpha} C_{p,\alpha} \int \Psi_{\beta}^*(\vec{r}) \hat{H} \Psi_{\alpha}(\vec{r}) dV = E_p C_{p,\beta}$$

renombrando la integral de Ec. 3.11 como se define en la Ec. 3.12:

$$\text{Ec. 3.12} \quad H_{\beta,\alpha} = \int \Psi_{\beta}^*(\vec{r}) \hat{H} \Psi_{\alpha}(\vec{r}) dV$$

la Ec. 3.11 queda como:

$$\text{Ec. 3.13} \quad \sum_{\alpha} C_{p,\alpha} H_{\beta,\alpha} = E_p C_{p,\beta}$$

si se expresa en forma matricial, se tiene que:

$$\text{Ec. 3.14} \quad E_p \mathbf{C} = \mathbf{H} \mathbf{C}$$

despejando:

$$\text{Ec. 3.15} \quad (\mathbf{H} - E_p \mathbf{I}) \mathbf{C} = \mathbf{0}$$

Debido a que  $\mathbf{H}$  tiene la propiedad de ser una matriz hermítica, los valores propios son reales y el vector propio es ortogonal<sup>6</sup>. Esto representa un conjunto de ecuaciones simultáneas, homogéneas y lineales, teniendo únicamente soluciones no triviales cuando:

$$\text{Ec. 3.16} \quad \det(\mathbf{H} - E_p \mathbf{I}) = 0$$

donde  $\mathbf{I}$  es la matriz unitaria y la Ec. 3.16 es familiar al álgebra, es la llamada ecuación secular; de donde se obtienen directamente los valores propios de energía al resolver la ecuación.

Es necesario entonces, calcular todos los elementos del Hamiltoniano  $\mathbf{H}$ , con la Ec. 3.12.

Sustituyendo la Ec. 3.6 y Ec. 3.5 se tiene que:

$$\text{Ec. 3.17} \quad H_{\beta,\alpha} = \sum_m \sum_n \int \left( \Delta^{-1/2} \right)_{\beta,m}^* \Phi_m^*(\vec{r}) \hat{H} \left( \Delta^{-1/2} \right)_{\alpha,n} \Phi_n(\vec{r}) dV$$

entonces:

$$\text{Ec. 3.18} \quad H_{\beta,\alpha} = \frac{1}{N} \sum_{m,n} \sum_{j,i} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \int \left( \Delta^{-1/2} \right)_{\beta,m}^* \varphi_m^*(\vec{r} - \vec{R}_j) \hat{H} \left( \Delta^{-1/2} \right)_{\alpha,n} \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_i) dV$$

quedando como:

$$\text{Ec. 3.19} \quad H_{\beta,\alpha} = \frac{1}{N} \sum_{m,n} \sum_{j,i} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \int \left( \Delta^{-1/2} \right)_{\beta,m}^* \varphi_m^*(\vec{r} - \vec{R}_j) \hat{H} \left( \Delta^{-1/2} \right)_{\alpha,n} \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_i) dV$$

Debido a la periodicidad del cristal (infinito) si nos posicionamos en el átomo  $R_{j-1}$  y sumamos en todos los átomos con posición  $R_i$  obtenemos el mismo resultado que si nos posicionamos en el átomo  $R_{j-2}$  y sumamos para todo  $R_i$  y lo mismo sucede para cualquier átomo en  $R_j$ . Así que se puede eliminar la sumatoria en  $j$  multiplicando por el factor  $N$ ; el número de átomos en el cristal, quedando la Ec. 3.19 como:

$$\text{Ec. 3.20} \quad H_{\beta,\alpha} = \sum_i e^{i\vec{k}\cdot(R_i-R_j)} \int \sum_m \left( \left( \Delta^{-1/2} \right)_{\beta,m}^* \varphi_m^*(\vec{r}-\vec{R}_j) \right) \text{H} \sum_n \left( \left( \Delta^{-1/2} \right)_{\alpha,n} \varphi_n(\vec{r}-\vec{R}_i) \right) d\mathbf{v}$$

si renombramos la sumatoria como:

$$\text{Ec. 3.21} \quad \psi_\beta = \sum_m \left( \left( \Delta^{-1/2} \right)_{\beta,m} \varphi_m(\vec{r}-\vec{R}_i) \right)$$

entonces obtenemos que:

$$\text{Ec. 3.22} \quad H_{\beta,\alpha} = \sum_i e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i-\vec{R}_j)} \int \psi_\beta^*(\vec{r}-\vec{R}_j) \text{H} \psi_\alpha(\vec{r}-\vec{R}_i) d\mathbf{v}$$

Aquí es donde se hace la aproximación de la integral sustituyéndola por una constante.

$$\text{Ec. 3.23} \quad E_{\beta,\alpha} = \int \psi_\beta^*(\vec{r}-\vec{R}_j) \text{H} \psi_\alpha(\vec{r}-\vec{R}_i) d\mathbf{v}$$

Este tipo de integrales son conocidas como **integrales de tres centros** debido a que involucran tres átomos, uno donde se localiza  $\psi_\beta$ , el de  $\psi_\alpha$  y el tercero que es donde se localiza un potencial con simetría esférica incluido en el Hamiltoniano.

Colocando en el origen el átomo  $j$ , por conveniencia, obtenemos:

$$\text{Ec. 3.24} \quad E_{\beta,\alpha} = \int \psi_\beta^*(\vec{r}) \text{H} \psi_\alpha(\vec{r}-\vec{R}_i) d\mathbf{v}$$

Se puede resolver la integral o sustituir por un valor que se obtenga de métodos teóricos o experimentales, por lo que el método de amarre fuerte es calificado como semi-empírico.

La Ec. 3.24 puede escribirse entonces como:

$$\text{Ec. 3.25} \quad H_{\beta,\alpha} = \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} E_{\beta,\alpha}(\vec{R}_i)$$

El vector posición es de la forma:

$$\text{Ec. 3.26} \quad \vec{R}_i = a_1 a \hat{x} + a_2 a \hat{y} + a_3 a \hat{z}$$

con  $a$  como la constante de red de la celda unitaria del cristal (supuesto cúbico por sencillez),  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$  son la fracción de la celda unitaria a la cual se encuentra el átomo  $i$  a lo largo de los diferentes ejes.

### 3.2.2 Integrales de dos centros

Los orbitales de diferentes átomos forman combinaciones de enlaces y anti-enlaces, por ejemplo, los orbitales  $p$  forman enlaces  $\pi$  porque cada uno tiene un momento angular de uno alrededor del eje molecular, Figura 3.2 b), mientras que los estados  $\sigma$  no tienen momento angular alrededor de los ejes moleculares, tal es el caso del enlace de dos orbitales  $s$ , Figura 3.2 a).

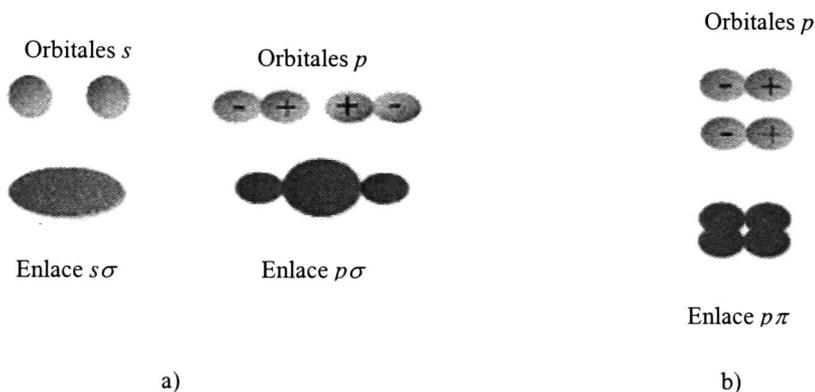


Figura 3.2 a) Enlaces  $\sigma$  formados con orbitales  $s$  y orbitales  $p$  y b) enlace  $\pi$ .

Al considerar las simetrías de la estructura cristalina, algunas integrales pueden ser expresadas en función de otras reduciendo la cantidad de parámetros y facilitando los cálculos. Las integrales de tres centros se calculan mediante una transformación a integrales de dos centros tomando en cuenta que la contribución principal del Hamiltoniano es debida a la energía potencial producida por los orbitales localizados en los dos átomos en cuestión, despreciando las contribuciones de las interacciones en las cuales intervienen tres átomos.

En la aproximación de dos centros se considera el sistema con dos átomos separados por una distancia fija, como si fuera una molécula diatómica y se hace una rotación de coordenadas para hacer coincidir el eje polar con el de la molécula ( $\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$ ), la expresión de

estos orbitales atómicos en el nuevo sistema de coordenadas conduce a la simplificación de las integrales de energía originales a expresiones en donde sólo están involucrados dos átomos. En el caso particular de la integral representada por  $E_{x,y}$  significa que la función  $\psi_\beta$  es una función con propiedades de simetría del orbital  $p_x$  y  $\psi_\alpha$  es una función con simetría  $p_y$ . Esta integral puede ser escrita en términos de dos integrales: entre un orbital  $p\sigma$  del primer átomo y un  $p\sigma$  del segundo; así como un  $p\pi$  del primero y también del segundo. El primero es simbolizado por  $(pp\sigma)$  y el segundo por  $(pp\pi)$ , donde  $\sigma$  y  $\pi$  representan el momento angular 0 y 1 respectivamente. Es posible encontrar las equivalencias de las integrales de tres centros a la de dos escribiendo los orbitales atómicos como un producto de una función de distancia radial y una función de armónicos esféricos<sup>4</sup>.

El intercambio del orden de los índices no tiene efecto si la suma de las paridades de los dos momentos angulares de los orbitales,  $\beta$  y  $\alpha$ , es par (como es el caso de un orbital  $p$  con  $p$ ), pero cambia de signo si la suma de las paridades es impar; por ejemplo, en el caso de un orbital  $s=0$  con uno  $p=1$ . En la Tabla 3.1 se listan todas las combinaciones de las funciones  $s$ ,  $p$  y  $d$ . No hay que olvidar que los parámetros son dependientes entre sí, conservan las propiedades de los orbitales atómicos y se determinan ajustando la brecha de energía prohibida en los puntos de alta simetría de la zona de Brillouin para obtener la estructura de bandas correcta.

Los elementos de la matriz del Hamiltoniano entre los orbitales atómicos, expresados en integrales de dos centros, están en términos de los cosenos directores con los que se expresa la distancia que hay entre el átomo del estado  $\beta$  al átomo del estado  $\alpha$  ( $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ ) y están dados por  $l$ ,  $m$  y  $n$  que se expresan en la Ec. 3.27.

$$\text{Ec. 3.27} \quad l = \frac{a_1}{\sqrt{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2}}, \quad m = \frac{a_2}{\sqrt{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2}}, \quad n = \frac{a_3}{\sqrt{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2}}$$

donde  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$  están definidos en la Ec. 3.26.

Tabla 3.1 Integrales de energía para cristales en términos de integrales de dos centros para los orbitales  $s$ ,  $p$  y  $d$  en función de los cosenos directores.<sup>3</sup>

$E_{s,s}$	$(ss\sigma)$
$E_{s,x}$	$l(sp\sigma)$
$E_{x,x}$	$l^2(pp\sigma) + (1-l^2)(pp\pi)$
$E_{x,y}$	$lm(pp\sigma) - lm(pp\pi)$
$E_{x,z}$	$ln(pp\sigma) - ln(pp\pi)$
$E_{s,xy}$	$\sqrt{3}lm(sd\sigma)$
$E_{s,x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}(l^2-m^2)(sd\sigma)$
$E_{s,3x^2-r^2}$	$[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](sd\sigma)$
$E_{x,xy}$	$\sqrt{3}l^2m(pd\sigma) + m(1-2l^2)(pd\pi)$
$E_{x,yz}$	$\sqrt{3}lmn(pd\sigma) - 2lmn(pd\pi)$
$E_{x,zz}$	$\sqrt{3}l^2n(pd\sigma) + n(1-2l^2)(pd\pi)$
$E_{x,x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}l(l^2-m^2)(pd\sigma) + l(1-l^2+m^2)(pd\pi)$
$E_{y,x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}m(l^2-m^2)(pd\sigma) - m(1+l^2-m^2)(pd\pi)$
$E_{x,x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}n(l^2-m^2)(pd\sigma) - n(l^2-m^2)(pd\pi)$
$E_{x,3x^2-r^2}$	$l[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](pd\sigma) - \sqrt{3}ln^2(pd\pi)$
$E_{y,3x^2-r^2}$	$m[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](pd\sigma) - \sqrt{3}mn^2(pd\pi)$
$E_{z,3x^2-r^2}$	$n[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](pd\sigma) + \sqrt{3}n(l^2+m^2)(pd\pi)$
$E_{xy,xy}$	$3l^2m^2(dd\sigma) + (l^2+m^2-4l^2m^2)(dd\pi) + (n^2+l^2m^2)(dd\delta)$
$E_{xy,yz}$	$3lm^2n(dd\sigma) + ln(1-4m^2)(dd\pi) + ln(m^2-1)(dd\delta)$
$E_{xy,zz}$	$3l^2mn(dd\sigma) + mn(1-4l^2)(dd\pi) + mn(l^2-1)(dd\delta)$
$E_{xy,x^2-y^2}$	$\frac{3}{2}lm(l^2-m^2)(dd\sigma) + 2lm(m^2-l^2)(dd\pi) + \frac{1}{2}lm(l^2-m^2)(dd\delta)$
$E_{yx,x^2-y^2}$	$\frac{3}{2}mn(l^2-m^2)(dd\sigma) - mn[1+2(l^2-m^2)](dd\pi) + mn[1+\frac{1}{2}(l^2-m^2)](dd\delta)$
$E_{zx,x^2-y^2}$	$\frac{3}{2}nl(l^2-m^2)(dd\sigma) + nl[1-2(l^2-m^2)](dd\pi) - nl[1-\frac{1}{2}(l^2-m^2)](dd\delta)$
$E_{xy,3x^2-r^2}$	$\sqrt{3}lm[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](dd\sigma) - 2\sqrt{3}lmn^2(dd\pi) + \frac{1}{2}\sqrt{3}lm(1+n^2)(dd\delta)$
$E_{yx,3x^2-r^2}$	$\sqrt{3}mn[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](dd\sigma) + \sqrt{3}mn(l^2+m^2-n^2)(dd\pi) - \frac{1}{2}\sqrt{3}mn(l^2+m^2)(dd\delta)$
$E_{zx,3x^2-r^2}$	$\sqrt{3}ln[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](dd\sigma) + \sqrt{3}ln(l^2+m^2-n^2)(dd\pi) - \frac{1}{2}\sqrt{3}ln(l^2+m^2)(dd\delta)$
$E_{x^2-y^2,x^2-y^2}$	$\frac{3}{4}(l^2-m^2)^2(dd\sigma) + [l^2+m^2 - (l^2-m^2)^2](dd\pi) + [n^2 + \frac{1}{4}(l^2-m^2)^2](dd\delta)$
$E_{x^2-y^2,3x^2-r^2}$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}(l^2-m^2)[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)](dd\sigma) + \sqrt{3}n^2(m^2-l^2)(dd\pi) + \frac{1}{4}\sqrt{3}(1+n^2)(l^2-m^2)(dd\delta)$
$E_{3x^2-r^2,3x^2-r^2}$	$[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)]^2(dd\sigma) + 3n^2(l^2+m^2)(dd\pi) + \frac{3}{4}(l^2+m^2)^2(dd\delta)$

Los términos que no aparecen en la tabla pueden ser encontrados permutando tanto los índices de la integral ( $E_{\beta,\alpha}$ ) respetando la paridad, así como ciclando los cosenos directores ( $n$ ,  $l$  y  $m$ ), de esta forma se reduce en gran cantidad el número de integrales necesarias y el tiempo de cálculo.

Por ejemplo,

$$E_{s,z} = n(sp\sigma)$$

$$E_{s,xz} = \sqrt{3}nl(sd\sigma)$$

$$E_{z,yz} = \sqrt{3}n^2m(pd\sigma) + m(1-2n^2)(pd\pi)$$

$$E_{zx,zx} = 3n^2l^2(dd\sigma) + (n^2 + l^2 - 4n^2l^2)(dd\pi) + (m^2 + n^2l^2)(dd\delta)$$

$$E_{zx,yz} = 3n^2lm(dd\sigma) + lm(1-4n^2)(dd\pi) + lm(n^2-1)(dd\delta)$$

### 3.2.3 Amarre fuerte: ¿Funciona?

El método de amarre fuerte tiene peculiaridades que han conducido a resultados interesantes. El cálculo de estados de superficie<sup>9</sup> en los semiconductores es uno de ellos. El estudio de las características de las estructuras de bandas de semiconductores II-VI por el método de amarre fuerte<sup>10</sup> condujo al descubrimiento de una solución nueva de la ecuación de Schrödinger para semiconductores, son llamados, en inglés, Frontier Induced Semi-Infinite Medium (FISIM) states<sup>11</sup>. Se trata de estados sin dispersión inducida por la ruptura de la simetría en las fronteras. La existencia de estos estados ha sido establecida incluso en sistemas clásicos<sup>12</sup>. Algunos ejemplos que ilustran el alcance del amarre fuerte son:

- Relacionar el comportamiento de la reacción catalítica que descompone el ciclo hexeno en benceno con la estructura electrónica del dominio de superficie<sup>13</sup>. Se trata de reacciones químicas propiciadas por una capa de platino (Pt) sobre oro (Au).
- Calcular, en forma muy precisa, los momentos magnéticos de metales de transición sobre sustratos de metales nobles,<sup>14, 15, 16</sup> comparándose muy bien los resultados obtenidos con el experimento.
- La estructura de bandas de materiales complicados como perrosquitas<sup>17</sup> y calcopiritas<sup>18</sup>,<sup>19</sup> han sido obtenidas con éxito por el método de amarre fuerte.

La conclusión de todo lo anterior es que existe una gama de resultados con un grado de exactitud comprobada que permite asegurar que el uso experto del método de amarre fuerte da resultados que respaldan su validez.

Lo anterior justifica el uso de este método como una primera forma de abordar el complejo problema que motivó este trabajo. Por esa razón lo hemos usado en esta tesis. A continuación se presentan los resultados que aquí se obtuvieron para el Si, que se

analizaron en detalle y son comparados con todos los trabajos que han aparecido en la literatura hasta donde se tiene conocimiento.

## Capítulo 4

### La estructura de bandas del Si: Análisis detallado

El Si es de los elementos más abundantes en la corteza terrestre y es en la actualidad el material semiconductor más utilizado tecnológicamente.

#### 4.1 Estructura cristalina del Si

El Si presenta la estructura cristalina de diamante que se muestra en la Figura 4.1 (a) que se compone de dos estructuras cúbicas centradas en las caras (FCC) desplazadas un cuarto de la diagonal principal de la celda unitaria, la red de Bravais es FCC y su base se compone de dos átomos idénticos, el posicionado en el origen y un primer vecino como se muestra en la parte (b) de la figura.

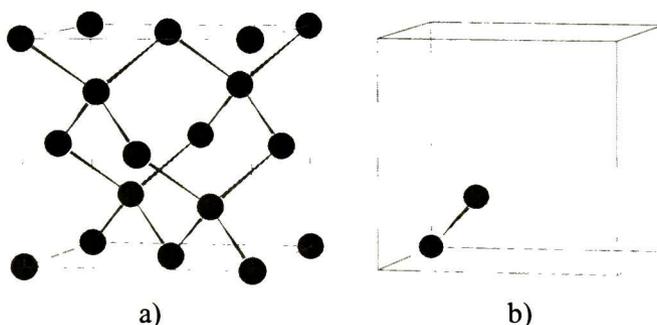


Figura 4.1 a) Estructura cristalina de diamante y b) base de átomos.

La celda unitaria contiene ocho átomos, cada átomo tiene cuatro primeros vecinos formando los enlaces tetraédricos característicos de la estructura de diamante. La constante de red es de  $5.431 \text{ \AA}$  y la mínima distancia entre silicios vecinos es de  $2.35 \text{ \AA}$ <sup>20</sup>.

Los vectores primitivos de esta estructura son (Ec. 4.28):

$$\text{Ec. 4.28} \quad \bar{a}_1 = \frac{a}{2} \hat{x} + \frac{a}{2} \hat{y}, \quad \bar{a}_2 = \frac{a}{2} \hat{x} + \frac{a}{2} \hat{z}, \quad \bar{a}_3 = \frac{a}{2} \hat{y} + \frac{a}{2} \hat{z}$$

de tal forma que cualquier punto arbitrario de la red que compone todo el cristal está dado por los vectores primitivos en la Ec. 2.1.

## 4.2 Primera zona de Brillouin de la estructura FCC

Los vectores primitivos de la red recíproca están dados sustituyendo los vectores primitivos del espacio real (Ec. 4.28) en la Ec. 2.2, y son los que se muestran a continuación:

$$\text{Ec. 4.29} \quad \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \hat{x} + \frac{2\pi}{a} \hat{y} - \frac{2\pi}{a} \hat{z}, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \hat{x} - \frac{2\pi}{a} \hat{y} + \frac{2\pi}{a} \hat{z}, \quad \vec{b}_3 = -\frac{2\pi}{a} \hat{x} + \frac{2\pi}{a} \hat{y} + \frac{2\pi}{a} \hat{z}$$

La primera zona de Brillouin de una estructura FCC es la mostrada en la Figura 4.2 que se obtiene siguiendo la construcción ya descrita.

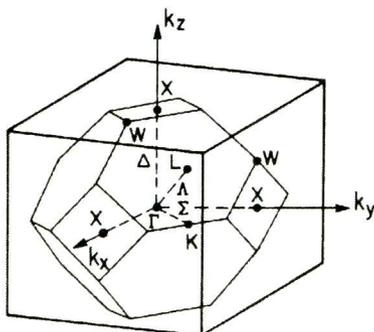


Figura 4.2 Primera zona de Brillouin de la estructura FCC y puntos de alta simetría.

Las letras griegas marcan los puntos de alta simetría ya mencionados. Las posiciones son:

Tabla 4.1 Posición de los puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin de una estructura  $\beta$  cristobalita.

Puntos de alta simetría	Coordenadas en el espacio recíproco ( $\vec{k}$ )
$\Gamma$	(0,0,0)
K	( $3\pi/2a, 3\pi/2a, 0$ )
W	( $2\pi/a, \pi/a, 0$ )
X	( $2\pi/a, 0, 0$ )
U	( $2\pi/a, \pi/2a, \pi/2a$ )
L	( $\pi/a, \pi/a, \pi/a$ )

Es obvio que se puede llegar a X directamente ó partiendo de  $\Gamma$  pasando por K. Por esa razón se usan letras para definir los caminos. Si se va de  $\Gamma$ -X directo, entonces el camino se denota por  $\Delta$ . De  $\Gamma$ -K, el camino es  $\Sigma$ , etc.

### **4.3 Discusión de la literatura**

A continuación se presenta brevemente trabajos con cálculo de estructuras de bandas de Si con estructura cristalina diamante y la Tabla 4.2, dónde se presentan resultados de la brecha prohibida de los trabajos más recientes del Si calculada con diferentes métodos por diferentes autores.

Tabla 4.2 Breve descripción de trabajos reportados sobre propiedades estructurales de Si.

Nota: T = Cálculo teórico  
E = Medición experimental.

	Autor	Año	T/E	Método	Propiedades calculadas	Brecha	
						( $\Gamma$ )	Ind.
1	M. T. Yin y Marvin Cohen <sup>21</sup>	1982	T	Aproximación de pseudo potencial	Propiedades estructurales estática, estabilidad del cristal, transformación de fase inducida por presión y estructura electrónica		0.48
2	J. R. Chelikowsky, T. J. Wagener, J. H. Weaver y A. Jin <sup>22</sup>	1989	T E	EPM comparado con fotoemisión inversa	Estructura de bandas y densidad de estados		0.9
3	J. E. Ortega y F. J. Himpsel <sup>23</sup>	1993	E	Foto emisión inverso	Estructura de bandas de Si (100)		1.25
4	Daniel Sánchez-Portal, Emilio Artacho y José M. Soler <sup>24</sup>	1995	T	PW-LCAO (base sp, doble base y spd)	Estructura de bandas y densidad de carga		1.6, 0.7, 0.7
5	M. Alouani y J. M. Wills <sup>25</sup>	1996	T	FP-LMTO	Propiedades ópticas, y electrónicas, estructura electrónica y función dieléctrica bajo presión hidrostática	(3.2), (4.3)	0.5, 0.34
6	D. M. Bylander y Leonard Kleinman <sup>26</sup>	1997	T	GGAx <sub>c</sub> , KLI-LDA, KLI-GGA	Propiedades electrónicas y físicas	(2.65), (2.87), (2.63)	0.8, 0.9, 0.49
7	G. L. Zhao, D. Bagayoko, y T. D. Williams <sup>27</sup>	1998	T	LCAO-LDA	Estructura electrónica, transiciones ópticas		1.02
8	B. Arnaud y M. Alouani <sup>28</sup>	1999	T	Aproximación GW (FP-PAW)	Estructura de bandas		0.88
9	Carsten Kentsch, Michael Kutschera, Martin Weinelt, Thomas Fauster y Michael Rohlfing <sup>29</sup>	2001	E	Fotoemisión de dos fotones	Estructura de bandas del Si (100)		1.26
10	Bradley A. Foreman <sup>30</sup>	2002	T	Simetría local de norma en teoría de amarre fuerte	Función dieléctrica, estructura de bandas, densidad de estados		1.0
11	Sergey V. Faleev, Mark van Schilfgaarde y Takao Kotani <sup>31</sup>	2003	T	Método FP-LMTO con aproximaciones scGW y GW-LDA	Estructura de bandas		0.92, 1.14
12	Bing Wang y M. Stott <sup>32</sup>	2003	T	LDA pseudopotencial local y no local de primeros principios	Longitud de enlace, constante de red y estructura de bandas.	(2.2), (2.5)	0.0, 0.6
13	Shailesh Shunkla, Deepak Kumar, Nitya Nath Shukla y Rajendra Prasad <sup>33</sup>	2004	T	WIEN (FP-LAPW)	Transición de metal-aislante, estructura de bandas y propiedades dieléctricas.		0.6

Algunos de los primeros cálculos realizados para el Si, obteniendo buenos resultados y quedando como base para cálculos de últimos años, se presentan a continuación. Uno de

ellos es el método empírico del pseudopotencial utilizado por Chelikowsky, Chadi y Cohen<sup>34</sup> (1973) con el que calculan la estructura de bandas de varios materiales con estructura zinc-blenda y diamante usando mediciones experimentales para obtener los parámetros teóricos, pero tuvieron la necesidad de incluir un pseudopotencial no local para tener consistencia con lo experimental. Encontraron que para el cálculo de la estructura de bandas del Si no es necesario introducir la masa efectiva para obtener resultados que concuerden con lo experimental. Chelikowsky y Cohen<sup>35</sup> (1976) reportaron la estructura de bandas de varios semiconductores, entre otras cosas, utilizando ahora un esquema empírico de pseudopotencial no local logrando dejar la estructura de bandas del Si como referencia para cálculos posteriores, aunque el valor de la brecha directa en  $\Gamma$  es grande (3.4 eV) con respecto al valor real ( $\approx 2.0$  eV). El resultado que obtuvieron para el Si es prácticamente el mismo que reportaron en 1973 y comprobaron que la interacción del spin modifica muy poco el resultado, pudiendo despreciarlo. Sin embargo, con este método encontraron mejoras en otros materiales donde los resultados, sobre todo en la banda de valencia, se ajustan más a los experimentales.

Froyen y Harrison<sup>36</sup> encuentran parámetros LCAO de los estados  $s$  y  $p$  de estructuras como son la cúbica simple, FCC, BCC y diamante. Harrison<sup>4</sup> los ajusta y generaliza para obtener los parámetros universales en términos de los cuales todos los elementos del Hamiltoniano, entre los estados  $s$ ,  $p$  y  $d$  pueden ser estimados. Estos parámetros los presenta en la Tabla del Estado Sólido de los Elementos, una ventaja es que dependen únicamente de la distancia entre los átomos y es posible obtener una muy buena aproximación de la estructura de bandas de varios materiales.

Louie introduce los orbitales  $d$  como perturbaciones en el cálculo de Si, pues muestra que los orbitales adicionales pueden ser añadidos como perturbaciones al conjunto base, corrigiendo los errores principales en las bandas de energía del amarre fuerte con un incremento mínimo en el tamaño del Hamiltoniano<sup>37</sup>. El método es aplicable a problemas que involucran un gran número de átomos por celda unitaria y utilizan los orbitales Gaussianos en un alcance de 5 vecinos. La estructura de bandas del Si es muy parecida a la reportada por Chelikowsky y Cohen<sup>35</sup> excepto en un pequeño segmento de la tercer banda

de conducción en el tramo de K a  $\Gamma$ , pero se obtiene el mismo valor de la brecha prohibida en ambos trabajos (3.4 eV). Esta aproximación es aplicada en la teoría elemental del amarre fuerte por Harrison<sup>38</sup> (1981) para hacer un ajuste en sus parámetros universales. Calcula unas bandas para el Si considerando los orbitales s y p a primeros vecinos, así como un segundo cálculo en donde introduce un tercer orbital,  $s^*$ , que simula los orbitales  $d$  y los compara con las bandas de energía obtenidas por Chelikowsky y Cohen (1976).

Yin y Cohen<sup>21</sup> demostraron que además de las propiedades estructurales estáticas (como la constante de red, energía cohesiva y modulo volumétrico), se pueden describir la estabilidad del cristal y la presión inducida para la transformación de fase en sólidos con el método del pseudopotencial con el formalismo funcional de la densidad. La transformación de fase se lleva a cabo con un decaimiento de volumen del 22.7% en el diamante cúbico con una presión aplicada de 125 Kbar, encontrando otras estructuras, tetragonal  $\beta$ -molde ( $\beta$ -tin) y la diamante hexagonal bajo cierto tratamiento. El ancho de la brecha prohibida es indirecto de 0.48 eV entre  $\Gamma$  y X lo cual queda muy por debajo del valor experimental a diferencia de todas las otras propiedades calculadas que dan valores muy aproximados a lo experimental.

Chelikowsky, Wagener, Weaver y Jin<sup>22</sup> calculan la densidad de estados y la estructura de bandas con el método pseudopotencial empírico (EPM) comparando la energía de los puntos de alta simetría con mediciones experimentales de rayos X y fotoemisión inversa. Las discrepancias comienzan en las bandas de conducción de altas energías (~10 eV sobre la banda de valencia), donde los experimentos predicen bandas que no aparecen en el cálculo. El ancho de la brecha prohibida es indirecto entre el punto  $\Gamma$  y X con un valor de un poco menos de 0.8 eV, por tal, la estructura de bandas calculada por el método del pseudopotencial empírico (EPM) no concuerda con lo experimental, ya que el cálculo teórico sólo fue ajustado para que concordara en los datos ópticos.

Ortega y Himpsel<sup>23</sup> reportaron mediciones de fotoemisión inversa para tres semiconductores, entre ellos el Si. El ancho de la brecha prohibida es de 1.25 eV con el punto de la banda de conducción más baja en X y el punto más alto de la banda de valencia

en  $\Gamma$ . Este valor difiere de lo que obtuvieron Kentsch, Kutschera, Weinelt, Fauster y Rohlfing<sup>29</sup> por 0.01 eV ocho años después, resultando ser un dato muy confiable.

Sánchez, Artacho y Soler<sup>24</sup> presentan una proyección del método que une los esquemas de ondas planas (PW) y el LCAO. Utilizan una base mínima (orbitales s y p) con la cual obtienen un ancho de la brecha prohibida de 1.6 eV, el cual está por arriba de lo experimental en  $\sim 0.4$  eV. Para mejorar la calidad de las bandas hacen dos cosas, incrementan el número mínimo de orbitales, particularmente en el Si, resultando dos orbitales s y dos p. La otra es polarizar la base introduciendo el orbital d. El ancho de la brecha prohibida disminuye sobrepasando el valor experimental, por lo tanto, no mejora en nada la brecha de estos resultados, los valores son 0.7 eV tanto para la doble base sp como para la base spd.

Alouani y Wills<sup>25</sup> reportan cálculos de propiedades ópticas y estructuras de bandas de semiconductores bajo presión hidrostática en un rango de 0 a 12 GPa. Usan el método FP-LMTO con la aproximación de la densidad local, el conjunto de orbitales base usado para calcular las propiedades estructurales del Si, son el 3s, 3p y 3d. Para el Ge y el GaAs es muy buena aproximación, sin embargo, no cuentan con datos experimentales para el Si bajo presión hidrostática con los cuales comparar, reportando entonces que la brecha directa incrementa linealmente con la presión y se rige por la ecuación  $E_o(P) = 3.273 + 100.8P + 0.05P^2$ , mientras que el ancho de la brecha prohibida indirecta disminuye, provocando, para el Si en particular, que la función dieléctrica sea casi constante en función de la presión.

Bylander y Kleinman<sup>26</sup> han construido un pseudopotencial que reduce los errores inherentes en pseudopotenciales ordinarios cuando se usa junto con un potencial de intercambio (xc) no local. Calculan propiedades electrónicas y físicas usando la aproximación exacta de Krieger, Li e Iafrate (KLI) para el potencial de intercambio exacto de Kohn-Sham junto con la corrección de la aproximación de la densidad local (LDA), con y sin la corrección de gradiente generalizado (GGA) de Perdew y Wang (KLI-LDA y KLI-GGA). Introducen un gran conjunto de ondas planas e incluyen las correcciones del GGA que reduce las discrepancias de los resultados por aproximadamente 30% para el caso del

Ge, pero en el Si sucede lo contrario, los valores del ancho de la brecha prohibida que se obtienen del GGA-xc, del KLI-LDA y del KLI-GGA no concuerdan con lo experimental, así como tampoco el valor de la brecha en el punto  $\Gamma$ , mejorándose sólo la energía cohesiva. El ancho de la brecha prohibida es un poco menos de 0.8 eV, 0.93 eV y 0.49 eV para el GGA-xc, KLI-LDA y el KLI-GGA respectivamente, siendo mejor aproximación de las tres la KLI-LDA, aunque no muy confiable.

Zhao, Bagayoko y Williams<sup>27, 39</sup> utilizan un procedimiento computacional para calcular la estructura electrónica del Si empleando un potencial de la densidad local y el formalismo de la combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO-LDA). Consideran innecesario introducir la interacción spin-órbita y el conjunto base para el cálculo son los orbitales atómicos 1s, 2s, 3s, 4s, 2p, 3p y 3d, dónde el 4s y 3d son usados para aumentar el conjunto base para explicar la redistribución de la carga. El ancho de la brecha prohibida está entre el punto  $\Gamma$  y X con un valor de 1.02 eV, muy aproximado a los valor experimental presentados. Hay que considerar que tanto este cálculo como muchos otros concuerdan en la banda de valencia tanto en forma como en el ancho que es de  $12.5 \pm 0.6$  eV, siendo 12.1 eV el ancho de la banda de valencia que presentan en este cálculo.

Arnaud y Alouani<sup>28</sup> implementaron la aproximación GW basado en el método del potencial total de todos los electrones de la onda proyectada aumentada (FP-PAW). La aproximación GW mejora la estructura de bandas de los semiconductores, pero no siempre da el valor correcto de la brecha, sin embargo, el ancho de la brecha prohibida que obtienen con la aproximación que implementaron, sigue sin acercarse a lo experimental, el valor que obtienen es de 0.88 eV concordando únicamente con el carácter indirecto entre los puntos de alta simetría  $\Gamma$  y X.

Kentsch, Kutschera, Weinelt, Fauster y Rohlfing<sup>29</sup> estudian la estructura electrónica de bandas de valencia y de conducción, para el Si en la superficie (100), en forma experimental con fotoemisión de dos fotones cubriendo un gran rango de energía. También usan cálculos teóricos para la banda de valencia máxima ya que no se identifica directamente de los espectros de fotoemisión. El ancho de la brecha prohibida que reportan,

1.26 eV, ha sufrido una incorporación de correcciones de cuasipartícula en la aproximación de la teoría funcional de la densidad.

Foreman<sup>30</sup> usa la teoría de norma dónde incorpora campos electromagnéticos dentro de la teoría de amarre fuerte que se deriva de la simetría de norma local y es invariante a ella. En el cálculo utiliza 15 orbitales base por átomo para proveer una descripción satisfactoria de las bandas de valencia y conducción de baja energía. Tratan la teoría de amarre fuerte como un sistema fundamental de la mecánica cuántica, no como una aproximación derivada de la ecuación de Schrödinger (como se presentó anteriormente) y para los cálculos realizados de Si se ha despreciado el efecto del spin. En la estructura de bandas se presentan errores cualitativos a partir de los 9 eV; en las bandas de conducción de altas energías; lo cual no fue corregido debido a que Foreman no encontró la forma de hacerlo sin afectar la calidad del resto de las bandas. La aproximación con las estructuras obtenidas por Chelikowsky y Cohen (1976)<sup>35</sup> es muy buena para la banda de valencia y la banda de conducción de baja energía, pues en las bandas de altas energías hay discrepancias tanto en forma como en energía. El ancho de la brecha prohibida que encontraron es indirecta entre  $\Gamma$  y X de aprox. 1 eV.

Faleev, Mark van Schilfgaarde y Takao Kotani<sup>31</sup> construyen dos nuevas aproximaciones a partir de la aproximación GW que considera la función de Green y un potencial W basado en el método FP-LMTO (potencial total-combinación lineal de orbitales tipo molde para mantecados), estas aproximación son la GW autoconsistente (scGW) y la GW corregida con la aproximación de densidad local (GW-LDA). Para el caso del scGW se obtiene el ancho de la brecha prohibida  $\sim 0.3$  eV por debajo del valor experimental, mientras que la aproximación GW-LDA da un valor de 1.14 eV que da un valor mucho más exacto.

Bing Wang y Stott<sup>32</sup> proponen un esquema para generar pseudopotenciales locales de primeros principios basado en la resolución de la ecuación inversa de Kohn-Sham usando la densidad del cálculo pseudopotencial no local y lo aplican a los elementos del grupo IV de la tabla periódica dónde se encuentra el Si. El pseudopotencial da muy buenos resultados en longitud de enlace y constantes de red, la estructura de bandas y las diferencias de energía son menos aproximadas que las obtenidas del pseudopotencial no local a lo que

obtuvo Yin y Cohen en 1982<sup>21</sup>. El ancho de la brecha prohibida que obtienen con el pseudopotencial local es prácticamente cero en  $\Gamma$  y X (carácter indirecto), mientras que con el no local es entre  $\Gamma$  y X de 0.6 eV.

Shailesh Shunkla, Deepak Kumar, Nitya Nath Shukla y Rajendra Prasad<sup>33</sup> estudian la transición de aislante a metal por expansión de la constante de red al expandirse de 13 a 15% dónde el ancho de la brecha prohibida en  $\Gamma$  se cierra en todos los casos. El estudio es en términos de argumentos basados en la simetría y simples consideraciones del método de amarre fuerte. Presentan la estructura de bandas del Si para cuatro diferentes constantes de red, manteniendo la estructura diamante en forma hipotética. El ancho de la brecha prohibida para la constante de red en equilibrio es indirecta de aproximadamente 0.6 eV entre el punto  $\Gamma$  a X, volviéndose directa al realizar una expansión y así, hasta obtener cero en la brecha.

Podemos observar entonces, que en el Si el ancho de la brecha prohibida experimental es de 1.25 y 1.26 eV, así también se ha encontrado como parámetro base que a temperatura ambiente, el ancho de la brecha prohibida es 1.12 eV<sup>40</sup>, que concuerda con los experimentos. El carácter es indirecto, dónde el punto más bajo es en aproximadamente 85% del camino de  $\Gamma$  a X; como lo reportan la mayoría de los trabajos publicados. Esto es respaldado por las tablas de Landolt Börnstein que presentan un ancho de brecha prohibida de 1.17 eV. Todos los trabajos que se presentaron contienen una muy buena aproximación de la banda de valencia, tanto en forma como en el ancho, pero únicamente tres de los trabajos que aquí se presentan, obtienen un ancho de brecha prohibida que se puede considerar correcta.

El desdoblamiento del spin orbita es muy pequeño (0.044 eV) en comparación con otros semiconductores como el CdTe que es  $\sim 1$  eV<sup>9</sup>, por lo que es posible no considerarlo y no afectará considerablemente en los cálculos de la estructura de bandas del Si.

Entre los parámetros base del Si<sup>40</sup> se ha encontrado la dependencia del ancho de la brecha prohibida con respecto a la temperatura que está dada por:

$$\text{Ec. 4.30} \quad E_g = 1.17 - 4.73 \times 10^{-4} T^2 / (T + 636)$$

y la dependencia de la brecha en el punto  $\Gamma$  es dada por la siguiente ecuación:

$$\text{Ec. 4.31} \quad E_g = 4.34 - 3.91 \times 10^{-4} T^2 / (T + 125).$$

Estas dependencias se pueden observar gráficamente en la Figura 4.3 .

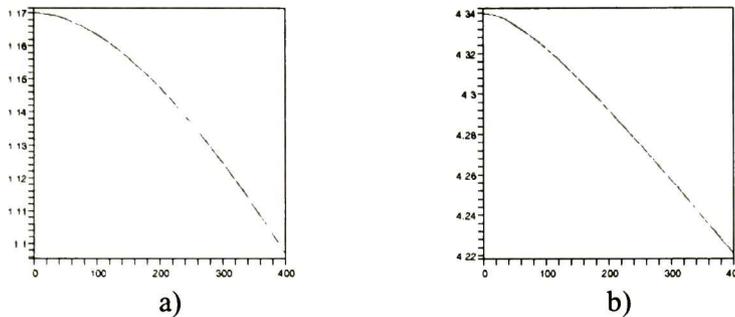


Figura 4.3 Dependencia de la temperatura del a) ancho de brecha prohibida y b) brecha en el punto  $\Gamma$ .

Esto es una buena aproximación con lo que reporta Rolan Pässler<sup>41</sup> como se puede observar en la Figura 4.4 . Él muestra que en semiconductores el ancho de la brecha prohibida está en función de la temperatura por medio de la formula de Varshni que, para el Si en particular, está dada por:

$$\text{Ec. 4.32} \quad E_g(T) = 1.17 - 3.23 \times 10^{-4} \times 446 \left\{ \frac{1 - 3(0.51)^2}{e^{(446/T)} - 1} + \frac{3(0.51)^2}{2} \times \left[ \sqrt{1 + \frac{\pi^2}{3(1 + (0.51)^2)} \left( \frac{2T}{446} \right)^2} + \frac{3(0.51)^2 - 1}{4} \left( \frac{2T}{446} \right)^3 \right] - 1 \right\} \left[ \frac{8}{3} \left( \frac{2T}{446} \right)^4 + \left( \frac{2T}{446} \right)^6 \right]$$

En la Figura 4.4 se presenta la dependencia del ancho de la brecha prohibida con respecto al cambio de la temperatura tanto con la aproximación como con la fórmula de Varshni.

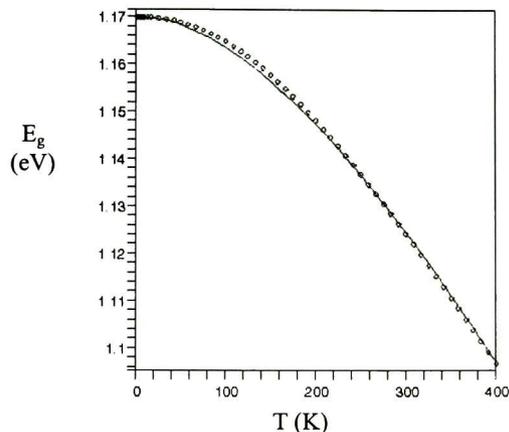


Figura 4.4 Dependencia del ancho de la brecha prohibida en función de la temperatura con la fórmula de Varshni con la línea punteada (Ec. 4.32) y aproximación base para el Si con la línea sólida (Ec. 4.30).

Por lo tanto, es posible utilizar cualquiera de las dos formulas dadas por Ec. 4.30 y Ec. 4.32, para el Si en particular para encontrar el ancho de la brecha prohibida en función de la temperatura.

## 4.4 Estructura de bandas del Si

Por muchos años se ha estudiado la estructura de bandas del Si calculada con diversos métodos, tal es el caso de algunos de los trabajos más sobresalientes presentados en la sección anterior.

### 4.4.1 Resultados obtenidos con primeros vecinos.

En esta sección se presenta el cálculo de la estructura de bandas del Si realizado por el método de amarre fuerte utilizando los parámetros universales de Harrison<sup>4</sup> que se encuentran en la Tabla del Estado Sólido de los Elementos. En el cálculo se considera la interacción de los orbitales *s* y *p*. Está hecho considerando una red FCC dónde en cada punto se introduce una base de dos átomos tal como se muestra en la Figura 4.1 b), esto es totalmente equivalente a la estructura diamante. El primer cálculo está hecho con un alcance de primeros vecinos. Así se obtiene un Hamiltoniano de 8X8 que resulta en ocho bandas de energía. La estructura de bandas se presenta en la Figura 4.5 (a).

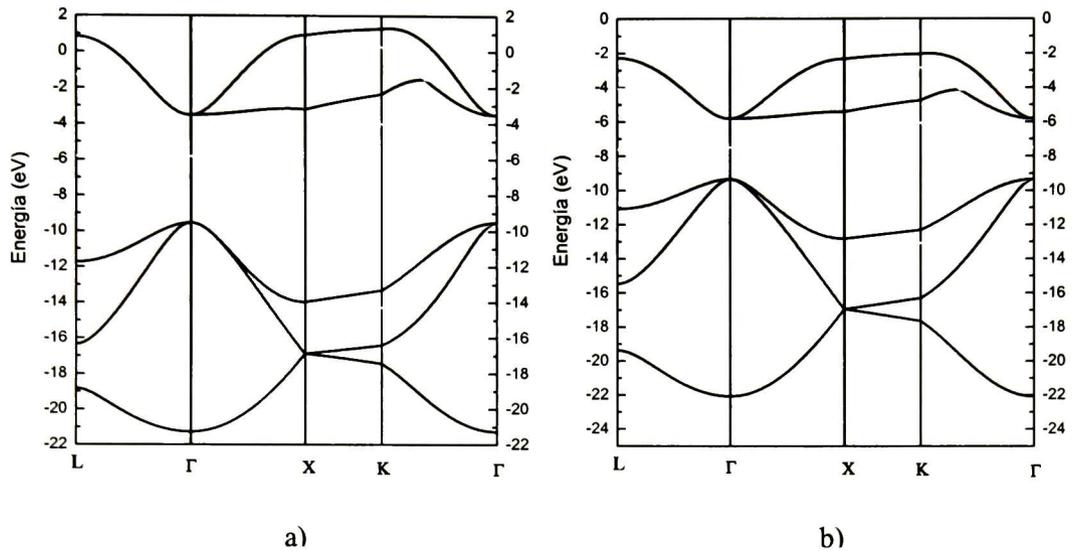


Figura 4.5 Estructura de bandas electrónica del Si calculada con el método de amarre fuerte usando a) los parámetros universales de la Tabla del Estado Sólido de los Elementos de Harrison<sup>4</sup> y b) los parámetros universales ajustados de Harrison<sup>38</sup>.

La banda de valencia de este cálculo coincide con lo reportado en la literatura. Sin embargo, la banda de conducción no tiene la forma correcta, pues la brecha prohibida que se mide experimentalmente es indirecta y no es posible cambiarla con los parámetros utilizados hasta el momento y con el poco alcance del cálculo. Esta estructura de bandas concuerda con lo que obtuvo Harrison<sup>4</sup>.

Harrison realizó un ajuste en sus parámetros para sólidos covalentes, los cuales utilizamos para encontrar alguna mejoría en las bandas de Si, Figura 4.5 b). El cálculo es el mismo que se describe anteriormente y la estructura de bandas que se obtiene es idéntica a la reportada por Harrison<sup>38</sup>. El cambio que hay entre ambas estructuras es mínimo; se reduce el ancho de la brecha, incrementa la energía de todas las bandas; principalmente la de las bandas de valencia, pero no cambia el carácter ni la forma de la banda de conducción.

Si se desea obtener únicamente la banda de valencia, basta con estos cálculos y con esta estructura de bandas, pues coincide con los reportes experimentales, así como con otros métodos de cálculo, pero para la banda de conducción y la brecha, estos resultados no son útiles.

Con el mismo cálculo se obtuvo la estructura de bandas con los parámetros reportados por Papaconstantopoulos<sup>42</sup> utilizando el mismo alcance de primeros vecinos. La estructura de bandas no da buenos resultados tampoco con este método que no se obtiene ni la brecha ni la forma de las bandas de valencia y conducción comparando con resultados anteriores.

Con los cálculos hechos hasta el momento, no es posible cambiar el carácter de la brecha prohibida de directo a indirecto, debido a la poca cantidad de parámetros de amarre fuerte utilizados, por lo cual, es necesario hacer una mejor aproximación incrementando el alcance del cálculo a segundos y terceros vecinos. Otra forma de mejorar el cálculo es introducir los orbitales d como tales, o simularlos con un orbital s\* como lo realizó Harrison<sup>38</sup>. Pero el resultado no es tampoco satisfactorio ya que la forma de la parte baja de la banda de conducción no concuerda totalmente con el comportamiento descrito en los trabajos reportados más recientemente.

#### **4.4.2 Influencia de los segundos y terceros vecinos**

##### ***Parámetros de Harrison***

Al incrementar el alcance a segundos vecinos con los parámetros de Harrison ajustados<sup>38</sup>, la estructura de bandas se deforma tanto en la banda de conducción como en la de valencia comparando con el cálculo anterior y con lo reportado en la literatura. Al incluir el tercer vecino el comportamiento general no cambia esencialmente. De aquí concluimos que no es posible obtener la estructura de bandas del Si con la banda de conducción correcta con base en los parámetros ajustados de Harrison, independientemente de si la base es s y p ó s, p y s\*. Por esa razón, para describir adecuadamente el Si en la aproximación de amarre fuerte, es necesario utilizar otros parámetros reportados, ó calcularlos en su totalidad con algún programa de optimización como podría ser el método de mínimos cuadrados.

##### ***Parámetros de Papaconstantopoulos***

De manera contraria a lo que ocurre con los parámetros de Harrison, la estructura de bandas que se obtuvo con los parámetros de Papaconstantopoulos<sup>42</sup> mejora al aumentar el alcance a segundos vecinos. Se obtiene una mayor dispersión de las bandas de conducción como se muestra en la Figura 4.6, recuperando el carácter indirecto de la brecha prohibida.

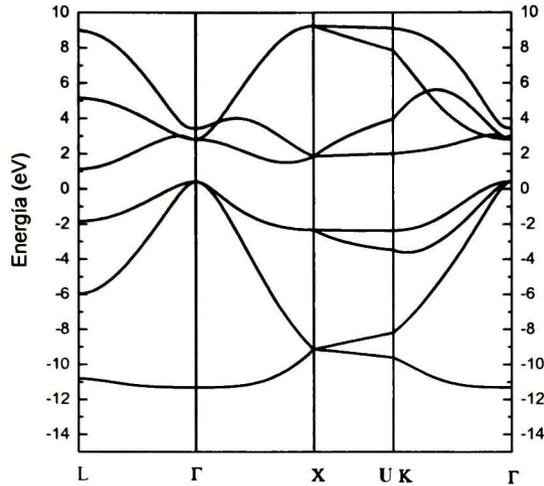


Figura 4.6 Estructura de bandas del Si con estructura diamante calculada por el método de aproximación de amarre fuerte con los parámetros de Papaconstantopoulos en un alcance de segundos vecinos.

Se puede observar que el punto más bajo de la banda de conducción se localiza en el punto L y el punto mas alto de la banda de valencia está en el punto  $\Gamma$ . Sin embargo, la parte baja de la banda de valencia pierde la forma correcta en comparación con las bandas reportadas en artículos recientes y que sí se obtiene con los parámetros ajustados de Harrison. Debe agregarse que al incluir el alcance a segundos vecinos con los parámetros de Papaconstantopoulos, el cálculo mejora por mucho con respecto al primer cálculo realizado con estos mismos parámetros en alcance de primeros vecinos.

En busca de mejorar el resultado procedemos a incluir los terceros vecinos usando una base s, p y los parámetros dados por Papaconstantopoulos. El resultado de la estructura de bandas aparece en la Figura 4.7 .

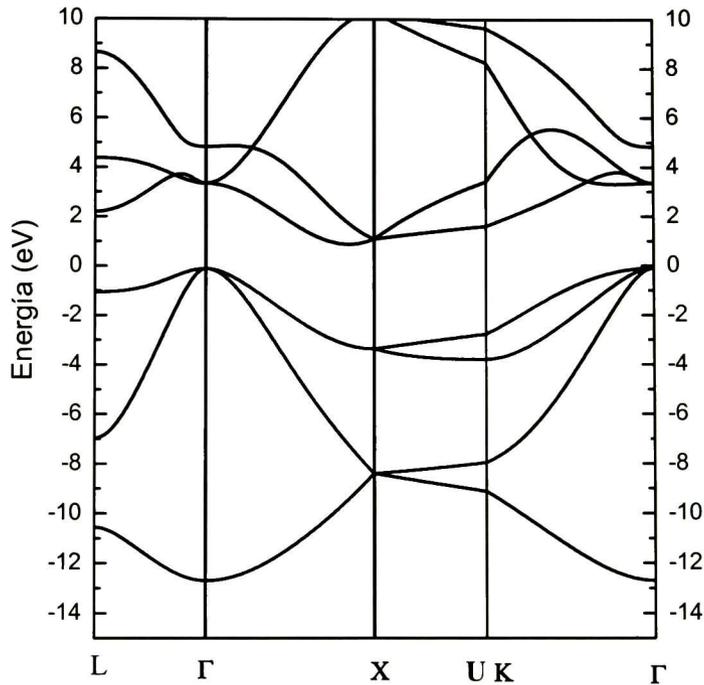


Figura 4.7 Estructura de bandas del Si con estructura diamante obtenida con cálculos de amarre fuerte con parámetros de Papaconstantopoulos en un alcance a terceros vecinos.

La mejoría del cálculo con un alcance hasta terceros vecinos en lugar de segundos o primeros, es bastante considerable. La banda de valencia cumple en forma y energía con lo reportado en la literatura y datos experimentales, como son el ancho de 12.6 eV que está dentro del rango permitido para esta banda,  $12.5 \pm 0.6$  eV. En la banda de conducción se obtiene más dispersión en las bandas y se observa que el ancho de la brecha prohibida es de carácter indirecto entre el punto  $\Gamma$  y X con un valor de 1.01 eV, lo cual constituye una muy buena aproximación a los datos experimentales, 1.26 eV<sup>28</sup> y 1.25<sup>23</sup>.

La cantidad de parámetros utilizados para encontrar la estructura de bandas con el método de amarre fuerte, tomando una base s y p, con alcance a primeros, segundos y terceros vecinos es 6, 11 y 18 respectivamente, de los cuales, sólo dos son parámetros en-sitio (on-site), uno correspondiente al orbital s y el otro al orbital p.

La conclusión fundamental de esta parte de la tesis es que una elección adecuada de parámetros de amarre fuerte (Papaconstantopoulos) tomando una base s y p, y considerando

un alcance a terceros vecinos, resulta en una descripción correcta de las bandas de Si en comparación con cálculos y experimentos recientes. Este estudio servirá de criterio para encontrar una descripción correcta del SiO<sub>2</sub> y para planear una forma apropiada de enfrentar el cálculo del SiO<sub>2</sub>-N.



# Capítulo 5

## Propiedades estructurales del SiO<sub>2</sub>

En la naturaleza el Si se encuentra en forma combinada con otros elementos, muy a menudo con oxígeno y lo encontramos en rocas y arena. Por su importancia tecnológica se ha estudiado muy ampliamente tanto teórica como experimentalmente. Se desarrollaron nuevas estructuras cristalinas que sólo se forman bajo condiciones controladas de laboratorio y han resultado de gran utilidad en la investigación, así como estructuras cristalinas idealizadas que sólo pueden existir teóricamente. La aplicación del óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) como aislante es muy amplia en el área eléctrica, entre otras aplicaciones como anteriormente se mencionó.

### 5.1 Estructura cristalina del SiO<sub>2</sub>

El SiO<sub>2</sub> lo podemos encontrar amorfo ó cristalino, teniendo una gran variedad de estructuras. En el diagrama de fases de la Figura 5.1<sup>43</sup> se pueden observar temperaturas y presiones de algunas de las fases principales estables del SiO<sub>2</sub>.

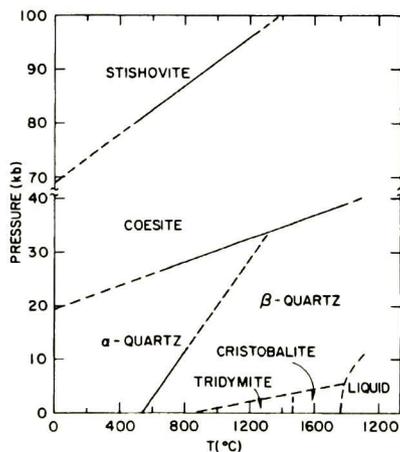


Figura 5.1 Diagrama de fases del SiO<sub>2</sub><sup>43</sup>.

En este diagrama de fases se puede observar que, a baja temperatura y baja presión, el SiO<sub>2</sub> presenta la fase  $\alpha$  cuarzo con simetría hexagonal. Estas simetrías se pueden identificar en las redes de Bravais de la Figura 2.5 . Si se aumenta la presión se obtiene coesita con simetría monoclinica. La podemos tener tanto en bajas como en altas temperaturas. Si la presión es muy alta, cambia su estructura a de stishovita con simetría tetragonal. En el diagrama de fases se observa que a bajas presiones se encuentra más variedad de estructuras a diferentes temperaturas.

A presión ambiente la fase del  $\alpha$  cuarzo cambia a  $\beta$  cuarzo al aumentar la temperatura manteniendo la misma simetría, pero sufre una reducción en la constante de red. Con una mayor temperatura se tiene la fase tridimita de simetría hexagonal, a 1500°C se tiene cristobalita alcanzando el punto de fusión aproximadamente en los 1800°C. Dentro de la fase cristobalita se puede obtener la fase  $\alpha$  con simetría tetragonal y la fase  $\beta$  que es la fase más simple del SiO<sub>2</sub> con estructura cúbica, que se forma en la parte de temperatura más alta del diagrama de fase en esta región.

El material y la estructura cristalina que se estudia en este trabajo es la del SiO<sub>2</sub> en la fase  $\beta$ -cristobalita ideal mostrada en la Figura 5.2 , debido a la gran similitud con la estructura del SiO<sub>2</sub> nitrurado mostrado en la Figura 8.1 . Posteriormente se hablará de su importancia. Es importante destacar, sin embargo, que los estudios previos de la estructura de bandas del SiO<sub>2</sub>  $\beta$ -cristobalita no concuerdan por completo entre sí. Este trabajo pretende generar la base para el estudio de cualquier otro material con una estructura similar a ésta.

La celda unitaria de esta estructura cúbica se muestra en la Figura 5.2 b); contiene 24 átomos-base; 16 átomos de O y 8 de Si; la constante de red  $a$  es de 7.16 Å<sup>44</sup>, la distancia de enlace del Si-O es de 1.55 Å. El ángulo formado por los átomo Si-O-Si que se utilizará es de 180°, es decir que se considerará una estructura ideal  $\beta$ -cristobalita, ya que el ángulo reportado en la literatura varía de 137° a 180°<sup>45</sup>, dependiendo de la preparación de la muestra.

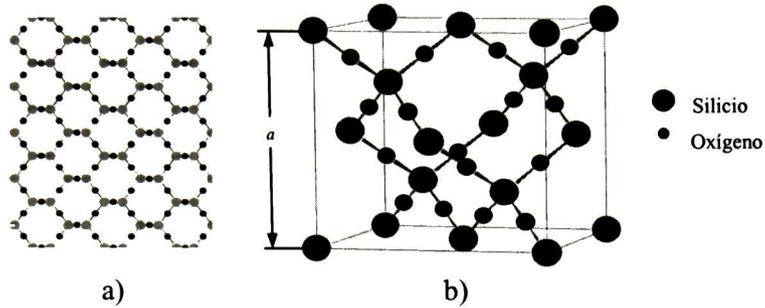


Figura 5.2 Estructura cristalina  $\beta$ -cristobalita a) en dos dimensiones y b) tridimensional.

Como se puede observar en la Figura 5.2 b), la estructura  $\beta$ -cristobalita se compone de una estructura diamante de átomos de Si (Figura 4.1), en la cual, entre los primeros vecinos, se coloca un átomo de O, de tal manera que el Si se enlaza tetraédricamente con cuatro oxígenos que a su vez cada uno de ellos se enlazan a dos átomos de Si.

Las posiciones de los átomos base de la celda unitaria las encontramos en la Tabla 5.1 y están en unidades de la constante de red de la celda unitaria,  $a$ , a partir de la posición del  $Si_1$  colocado en el origen por conveniencia. Esta base junto con una red de Bravais cúbica da como resultado el cristal.

Tabla 5.1 Posición de los átomos que contiene la celda unitaria de la estructura  $\beta$ -cristobalita en unidades del parámetro de red  $a$ .

	Átomo	x	y	z
1	Si <sub>1</sub>	0	0	0
2	Si <sub>2</sub>	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
3	O <sub>1</sub>	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$
4	O <sub>2</sub>	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{1}{8}$
5	O <sub>3</sub>	$\frac{3}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{3}{8}$
6	O <sub>4</sub>	$\frac{1}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$
7	Si <sub>1</sub>	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
8	Si <sub>2</sub>	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$
9	O <sub>1</sub>	$\frac{5}{8}$	$\frac{5}{8}$	$\frac{1}{8}$
10	O <sub>2</sub>	$\frac{7}{8}$	$\frac{7}{8}$	$\frac{1}{8}$
11	O <sub>3</sub>	$\frac{7}{8}$	$\frac{5}{8}$	$\frac{3}{8}$
12	O <sub>4</sub>	$\frac{5}{8}$	$\frac{7}{8}$	$\frac{3}{8}$
13	Si <sub>1</sub>	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
14	Si <sub>2</sub>	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$
15	O <sub>1</sub>	$\frac{5}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{5}{8}$
16	O <sub>2</sub>	$\frac{7}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{5}{8}$
17	O <sub>3</sub>	$\frac{7}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{7}{8}$
18	O <sub>4</sub>	$\frac{5}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{7}{8}$
19	Si <sub>1</sub>	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
20	Si <sub>2</sub>	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$
21	O <sub>1</sub>	$\frac{1}{8}$	$\frac{5}{8}$	$\frac{5}{8}$
22	O <sub>2</sub>	$\frac{3}{8}$	$\frac{7}{8}$	$\frac{5}{8}$
23	O <sub>3</sub>	$\frac{3}{8}$	$\frac{5}{8}$	$\frac{7}{8}$
24	O <sub>4</sub>	$\frac{1}{8}$	$\frac{7}{8}$	$\frac{7}{8}$

Si tomamos de la Figura 5.2 b) dos átomos de Si, uno del vértice y el más cercano junto con los cuatro oxígenos que lo rodean, podemos reproducir el cristal trasladándolo a través de los puntos de una red FCC. Por lo tanto, la mínima cantidad de átomos que reproducen el cristal son los indicados en la Figura 5.3 .

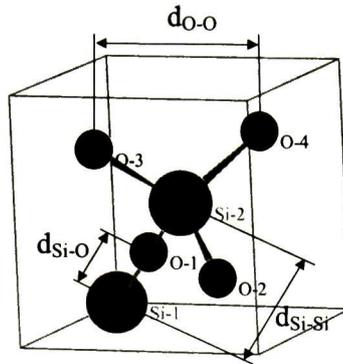


Figura 5.3 Base de átomos para reproducir todo el cristal de SiO<sub>2</sub> con una red FCC, dónde se presenta la octava parte de la constante de red,  $d_{\text{Si-O}}=0.217a=1.55 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{O-O}}=0.354a=2.54 \text{ \AA}$  y  $d_{\text{Si-Si}}=0.433a=3.10 \text{ \AA}$ .

Se pueden tomar éstos átomos como base en una red FCC, debido a que los vectores primitivos de la estructura  $\beta$ -cristobalita son idénticos a los de la estructura diamante y los de una estructura FCC que se muestran en la Ec. 4.28 con dos y un átomo base respectivamente diferenciándose también por la constante de red. En la Tabla 5.2 se muestra las distancias relativas de los diferentes átomos más cercanos entre sí. Considerando primeros vecinos aquéllos átomos que están a una distancia de  $0.707a$  correspondientes a átomos del mismo tipo ( $\text{Si}_1\text{-Si}_1$ ), por lo tanto, todos aquéllos átomos que queden a una distancia menor son parte del alcance a primeros vecinos. La Figura 5.3 nos ayuda a ubicar los átomos que se presentan a la distancia especificada en la siguiente tabla.

Tabla 5.2 Distancias relativas entre primeros vecinos en unidades del parámetro de red  $a$ .

	Si <sub>1</sub>	Si <sub>2</sub>	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	O <sub>4</sub>
Si <sub>1</sub>	0.707	0.433	0.217	0.217	0.217	0.217
Si <sub>2</sub>		0.707	0.217	0.217	0.217	0.217
O <sub>1</sub>			0.707	0.354	0.354	0.354
O <sub>2</sub>				0.707	0.354	0.354
O <sub>3</sub>					0.707	0.354
O <sub>4</sub>						0.707

## 5.2 La primera zona de Brillouin del SiO<sub>2</sub>

La primera zona de Brillouin de una estructura  $\beta$ -cristobalita es igual, en forma, a la de una estructura FCC; por tener los mismos vectores primitivos en función de  $a$ ; por lo tanto, es igual a la que presenta el Si en la Figura 4.2 y su diferencia está en el tamaño, ya que es inversamente proporcional a la constante de red. La posición de los puntos de alta simetría en el espacio recíproco se presenta en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3 Posición de los puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin de una estructura  $\beta$  cristobalita.

Puntos de alta simetría	Coordenadas en el espacio recíproco ( $\vec{k}$ )
$\Gamma$	(0,0,0)
K	( $3\pi/2a, 3\pi/2a, 0$ )
W	( $2\pi/a, \pi/a, 0$ )
X	( $2\pi/a, 0, 0$ )
U	( $2\pi/a, \pi/2a, \pi/2a$ )
L	( $\pi/a, \pi/a, \pi/a$ )

## Capítulo 6

### Estudio de la literatura sobre bandas del SiO<sub>2</sub>

El SiO<sub>2</sub> es un material que ha sido muy estudiado a lo largo de los años, sin embargo, la estructura de bandas ha resultado ser diferente de un cálculo a otro, ya sea por discrepancias en el valor de la brecha ó el número y ubicación en energía de las bandas.

En las tablas de Landolt Börnstein<sup>20</sup> se encuentra que el ancho de la brecha prohibida es de 8.8 eV que fue calculada en 1982 por Nicollian y Brews<sup>46</sup>, tomándose como dato de referencia de este material y resulta ser un valor muy aproximado a lo que se reporta en la literatura de los cálculos experimentales que se describen en esta sección.

En la Tabla 1.1 se presentan algunos de los trabajos más relevantes dónde calculan la estructura de bandas del SiO<sub>2</sub> en la fase β-cristobalita, presentándose el valor de la brecha prohibida y los métodos de cálculo utilizados.

*Tabla 1.1 Trabajos publicados con la estructura de bandas del SiO<sub>2</sub> en fase β-cristobalita.*

Nota: T = Cálculo teórico  
E = Cálculo experimental.

	Autor	Año	T/E	Método	Propiedades calculadas	Brecha (eV)
1	Schneider y Fowler <sup>47</sup>	1976	T E	Mezcla de bases y Reflectividad óptica	Estructura de bandas, XPS, UPS	8.0 8.9
2	Pantelides y Harrison <sup>43</sup>	1976	T	LCAO Fotoemisión y Reflectividad óptica	Estructura de bandas de la banda de valencia, densidad de estados, XPS, UPS	9.0
3	Ciraci y Batra <sup>48</sup>	1977	T	Amarre fuerte extendido (ETB)	Estructura de bandas, densidad de estados y densidad de carga	9.8
4	Schneider y Fowler <sup>49</sup>	1978	T E	Mezcla de bases y Reflectividad óptica	Estructura de bandas, XPS, UPS	8.0 8.9
5	Ciraci y Ellialtioglu <sup>50</sup>	1982	T	Amarre fuerte empírico	Estructura de bandas, densidad de estados de volumen y superficie	9.4
6	Li y Ching <sup>45</sup>	1985	T	OLCAO	Estructura de bandas, densidad de estados	8.51
7	Xu y Ching <sup>44</sup>	1991	T	OLCAO	Estructura de bandas, densidad de estados, distribución de carga de valencia, función dieléctrica	6.79
8	Demkov, Ortega, Sankey y Grumbach <sup>51</sup>	1995	T	Energía total en primeros principios	Estructura de bandas (estructura hexagonal)	~15
9	Gnani, Reggiani, Colle y Rudan <sup>52</sup>	2000	T	CRYSTAL98 HF y DFT	Estructura de bandas, densidad de estados	17.59 6.63
10	Gnani, Reggiani y Rudan <sup>53</sup>	2002	T	CRYSTAL98 HF y DFT	Estructura de bandas, densidad de estados	17.59 6.63

**Schneider y Fowler**<sup>47</sup> calculan la estructura de bandas del SiO<sub>2</sub> en la fase β cristobalita con el método bases mezcladas (mixed-basis) que utiliza sumas de Bloch y combinaciones simétricas de ondas planas. El potencial del cristal lo toman como una suma de potenciales atómicos del Si y O que obtienen resolviendo la ecuación de Hartree-Fock-Slater. La estructura de bandas que presentan es en los puntos Γ, X y L de la primera zona de Brillouin. La matriz de mayores dimensiones que diagonalizaron fue de 70X70. Los tres puntos más altos de la banda de valencia que calcularon, son disminuidos 2 eV en energía en el punto Γ para que el cálculo concuerde con lo experimental. El ancho de la brecha prohibida que reportan es de 8.0 eV, de carácter directo, que comparan con el valor experimental por fotoconductividad de 8.9 eV obtenida por Distefano y Eastman<sup>54</sup> en 1971.

**Pantelides y Harrison**<sup>43</sup> en 1976 calculan la estructura de bandas basándose en el modelo LCAO (combinación lineal de orbitales atómicos) con la ayuda de la aproximación orbital-enlace. Toman como base de átomos dos moléculas de SiO<sub>2</sub> con el híbrido sp<sup>3</sup> para los silicios y los tres estados 2p para los átomos de O, obteniendo una matriz de 20X20, por lo tanto 20 bandas de energía; 12 bandas de valencia y 8 de conducción. Reportan un ancho de brecha prohibida de 9.0 eV, sin embargo, presentan únicamente la banda de valencia que va de -12 a 0 eV. El valor de la brecha es muy aproximado a lo que se reporta experimentalmente aunque no se puede observar el comportamiento de la banda de conducción.

En 1977 **Ciraci y Batra**<sup>48</sup> calculan la estructura de bandas con el método de amarre fuerte extenso (ETB) donde el potencial lo introducen como un orbital tipo Gaussiano. Las funciones de onda que construyen son de una combinación lineal de 142 orbitales Gaussianos tipo s y p debido a que el orbital d no es importante para la banda de valencia y la banda de conducción de baja energía. El valor de la brecha prohibida que encontraron es de 9.8 eV de carácter directo, el ancho de la banda de valencia es de 10.8 eV. Las bandas de valencia de menor energía son muy similares a lo obtenido por Pantelides y Harrison<sup>43</sup> a diferencia de las bandas de valencia de alta energía que difieren tanto en número como en forma.

**Schneider y Fowler**<sup>49</sup> en 1978 utilizan los cálculos de las energías en los puntos de alta simetría que obtuvieron anteriormente<sup>47</sup> y forman las bandas con unas curvas suaves que intersécten los puntos calculados, de tal forma que concuerden con una estructura de bandas reportada anteriormente<sup>55</sup>. Encuentran que la masa efectiva del hueco ligero y el hueco pesado es de 2.6 y 6.1 veces la masa del electrón, respectivamente. El método de bases mezcladas para el cálculo de la banda de energía es una interpretación consistente con diversos experimentos realizados, sin embargo fue necesario hacer un cambio en las energías de algunas bandas como se menciona en su artículo anterior.

**Ciraci y Ellialtıođlu** en 1982<sup>50</sup> encuentran la estructura de bandas del SiO<sub>2</sub> en la fase β-cristobalita ideal utilizando el método de amarre fuerte empírico basado en el formalismo de Slater y Koster. Las integrales de energía las obtienen en parámetros de dos centros que

obtienen con cálculos de primeros principios y realizan un ajuste en las energías de los puntos de alta simetría que calculan para que concuerde con las energías conocidas hasta ese momento. No utilizan el orbital d del átomo de Si para el cálculo de la estructura de bandas, debido a que no afecta significativamente en un muy amplio rango de energía, únicamente los orbitales que consideran son el s y el p tanto para el Si como para el O. El ancho de la banda de valencia que reportan es ~21 eV y la brecha prohibida es de 9.4 eV.

En 1985 *Li y Ching*<sup>45</sup> utilizan el método de combinación lineal de orbitales atómicos ortogonalizados (OLCAO) para encontrar la estructura de bandas de diversas fases cristalinas del SiO<sub>2</sub>, entre las cuales está la β-cristobalita ideal. Trabajan con orbitales tipos Gaussianos; como Ciraci y Batra; en una aproximación con un alcance de hasta cinco vecinos, pero su cálculo no es autoconsistente. Para las diversas estructuras del SiO<sub>2</sub> con coordinación 4:2, encuentran una correlación importante entre el ancho de la brecha prohibida que disminuye al incrementarse la longitud de enlace, y aumenta proporcionalmente con el ángulo formado por Si-O-Si. Para la fase β-cristobalita la estructura de bandas se compone por más de 50 bandas y encuentran un ancho de brecha prohibida de 8.51 eV con carácter directo en el punto Γ; el valor más cercano a lo experimental de todos los trabajos presentados.

En 1991 *Xu y Ching*<sup>44</sup> presentan la estructura de bandas de la β-cristobalita y otras fases cristalinas del SiO<sub>2</sub>, calculada con el método OLCAO, utilizando los orbitales 3d, 4s y 4p para el Si, mientras que para el O son el 3s y 3p. La brecha prohibida que reportan es directa de 6.79 eV, siendo el mayor valor de todas las estructuras estudiadas en ese trabajo, quedando por debajo del valor experimental (8.9 eV<sup>54</sup>). A diferencia de lo que reportan Li y Ching, quienes llegan a la conclusión de que no hay correlación aparente entre el ancho de la brecha prohibida con el ángulo promedio Si-O-Si de los diferentes cristales de SiO<sub>2</sub>, pero si concuerdan con la relación de la brecha y la longitud de enlace de los átomos, además encuentran dependencia entre la brecha y la densidad de masa del cristal (a mayor densidad, menor brecha).

*Demkov, Ortega, Sankey y Grumbach*<sup>51</sup> en 1995 desarrollaron un método de energía total de primeros principios para obtener la estructura de bandas del SiO<sub>2</sub> en tres fases diferentes,

entre las cuales está la  $\beta$  cristobalita con simetría hexagonal, esta simetría no concuerda con la cuadrada que se ha reportado en los diversos trabajos dónde presentan la estructura de bandas de esta fase. El ancho de la brecha prohibida que obtienen es de  $\sim 15$  eV de carácter directo, muy por arriba del valor experimental. La estructura de bandas que obtienen está formada por un poco más de veinte bandas.

En el 2000 **Gnani, Reggiani, Colle y Rudan**<sup>52</sup> calculan la estructura de bandas del  $\text{SiO}_2$ , entre otras cosas, con dos métodos de primeros principios; la técnica de Hartree Fock (HF) y la teoría funcional de la densidad (DFT) que han sido implementados en un código de programación llamado CRYSTAL98 que trabaja con un conjunto base de funciones Gaussianas. El ancho de la brecha prohibida que obtienen para el método HF y DFT es 17.59 y 6.63 eV respectivamente. Son 11 las bandas que componen la estructura de bandas, seis para la banda de valencia y cinco para la banda de conducción.

En el 2002 **Gnani, Reggiani y Rudan**<sup>53</sup> estudian diversos tetraedros de  $\text{SiO}_4$  entre los que se encuentra la fase  $\beta$ -cristobalita. Obtienen un modelo de transporte, la densidad de estados y la velocidad de grupo a partir de la estructura de bandas que reportaron en el artículo mencionado anteriormente<sup>52</sup>. Las estructuras de bandas calculadas con HF y DFT son similares entre si, sólo que las bandas de DFT están por debajo en energía que las de HF, sin olvidar que la brecha prohibida no concuerda en nada con lo experimental para ninguno de los dos métodos.

Las estructuras de bandas que reportan en los artículos presentados en este trabajo, en general tienen cuatro bloques de bandas, de las cuales, tres pertenecen a la banda de valencia. En todos los trabajos se encuentra una gran diferencia entre las bandas de conducción; tanto en forma como en energía; mientras que la banda de valencia, en particular los dos bloques de menor energía, son similares en la mayoría de los artículos presentados.

Lo reportado por Gnani, Reggiani, Colle y Rudan<sup>52</sup> difiere por completo tanto en la banda de valencia como en la de conducción con respecto a los otros trabajos. Li y Ching<sup>45</sup> presentan más de 50 bandas encontrando discrepancias entre las bandas de cada bloque, por otro lado, el bloque de más alta energía de la banda de valencia contiene más de 15 bandas

en menos de 2 eV, por lo cual no es posible distinguir la forma de cada banda. Ciraci y Ellialtıođlu<sup>50</sup> presentan la estructura de bandas calculada con el método de amarre fuerte obteniendo un valor aceptable de la brecha prohibida (9.5 eV), así como la forma de las bandas comparadas con las estructuras de bandas reportadas por diferentes autores.

El ancho de la brecha prohibida que se reporta en los diferentes trabajos es muy variada, estos valores van desde 6.63 a 8.51 eV, energías por de bajo del valor experimental (8.9 eV), mientras que sobrepasándolo se encuentran valores que van desde 9 a 17.59 eV como se puede observar fácilmente de la Tabla 1.1. Los métodos con los cuales se obtuvieron los valores más próximos a la brecha experimental, son el LCAO presentado por Pantelides y Harrison en 1976, y el método OLCAO reportado en 1985 por Li y Ching.

Como conclusión tenemos que el método LCAO desarrollado por Pantelides y Harrison<sup>43</sup> es el más cercano al valor de la brecha prohibida seguido por Li y Ching con el método OLCAO<sup>45</sup> y el método de amarre fuerte desarrollado por Ciraci y Ellialtıođlu<sup>50</sup> con un error de ~1, 4 y 6% respectivamente, teniendo el método de amarre fuerte dentro de los métodos más próximos en lo que al valor de la brecha prohibida se refiere, así como en la estructura de bandas en general.

# Capítulo 7

## Hamiltoniano apropiado para el SiO<sub>2</sub>

### 7.1 Consideraciones generales

Cuando los átomos se acercan demasiado los niveles energéticos se desdoblán formando bandas y conservando el número de estados electrónicos, estos estados son los valores propios encontrados al resolver la ecuación secular (Ec. 3.16). Si se considera que un sólido podría contener  $10^{23}$  átomos y que cada átomo puede tener los orbitales atómicos  $s$ ,  $p$ ,  $d$  y  $f$  dependiendo del material con el que se esté trabajando, el sistema que se obtendrá podría tener del orden de  $10^{23}$  ecuaciones volviéndose imposible resolverlo. Debido a que se está trabajando con materiales cristalinos se cuenta con simetrías del cristal y periodicidad en los átomos, es posible hacer una gran aproximación reduciendo en gran cantidad el número de ecuaciones con las que es necesario trabajar para obtener el comportamiento de todo el cristal.

Con la Ec. 3.25 es posible calcular todos los elementos del Hamiltoniano y se establece la base de átomos más conveniente para los cálculos del Hamiltoniano que reproduzcan el cristal, que para el caso del SiO<sub>2</sub> se utilizarán cuatro átomos de O y cinco átomos de Si; uno central y cuatro que lo rodean, siendo los átomos que se encuentran en la octava parte de la celda unitaria (Figura 7.1 ), de tal forma que sólo se tenga un término en cada uno de los elementos de Hamiltoniano.

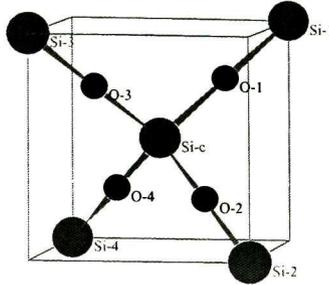


Figura 7.1 Octava parte de la celda unitaria y átomos a utilizar para formar el Hamiltoniano.

Los átomos de Si se etiquetan como  $Si_1$ ,  $Si_2$ ,  $Si_3$ ,  $Si_4$  y  $Si_c$  y los cuatro átomos de oxígeno como  $O_1$ ,  $O_2$ ,  $O_3$  y  $O_4$ . Los orbitales considerables en el cálculo son para el Si, el  $3s$  y  $3p$  ( $3p_x$ ,  $3p_y$  y  $3p_z$ ) mientras que para el O son el  $2s$  y los tres orbitales  $2p$ . De esta manera se obtiene una matriz de  $36 \times 36$  elementos (cuatro orbitales de cada uno de los nueve átomos de la base), por lo tanto, 36 bandas de energía. Esta matriz se puede representar por un arreglo de  $9 \times 9$  sub-matrices como se muestra en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1 Matriz de interacción del Hamiltoniano.

$Si_c-Si_c$	$Si_c-Si_1$	$Si_c-Si_2$	$Si_c-Si_3$	$Si_c-Si_4$	$Si_c-O_1$	$Si_c-O_2$	$Si_c-O_3$	$Si_c-O_4$
$Si_1-Si_c$	$Si_1-Si_1$	$Si_1-Si_2$	$Si_1-Si_3$	$Si_1-Si_4$	$Si_1-O_1$	$Si_1-O_2$	$Si_1-O_3$	$Si_1-O_4$
$Si_2-Si_c$	$Si_2-Si_1$	$Si_2-Si_2$	$Si_2-Si_3$	$Si_2-Si_4$	$Si_2-O_1$	$Si_2-O_2$	$Si_2-O_3$	$Si_2-O_4$
$Si_3-Si_c$	$Si_3-Si_1$	$Si_3-Si_2$	$Si_3-Si_3$	$Si_3-Si_4$	$Si_3-O_1$	$Si_3-O_2$	$Si_3-O_3$	$Si_3-O_4$
$Si_4-Si_c$	$Si_4-Si_1$	$Si_4-Si_2$	$Si_4-Si_3$	$Si_4-Si_4$	$Si_4-O_1$	$Si_4-O_2$	$Si_4-O_3$	$Si_4-O_4$
$O_1-Si_c$	$O_1-Si_1$	$O_1-Si_2$	$O_1-Si_3$	$O_1-Si_4$	$O_1-O_1$	$O_1-O_2$	$O_1-O_3$	$O_1-O_4$
$O_2-Si_c$	$O_2-Si_1$	$O_2-Si_2$	$O_2-Si_3$	$O_2-Si_4$	$O_2-O_1$	$O_2-O_2$	$O_2-O_3$	$O_2-O_4$
$O_3-Si_c$	$O_3-Si_1$	$O_3-Si_2$	$O_3-Si_3$	$O_3-Si_4$	$O_3-O_1$	$O_3-O_2$	$O_3-O_3$	$O_3-O_4$
$O_4-Si_c$	$O_4-Si_1$	$O_4-Si_2$	$O_4-Si_3$	$O_4-Si_4$	$O_4-O_1$	$O_4-O_2$	$O_4-O_3$	$O_4-O_4$

Cada sub-matriz especificada en la matriz de interacción (Tabla 7.1) está compuesta de las interacciones que ocurren únicamente entre los dos tipos de átomos especificados con sus respectivos orbitales atómicos. En la Tabla 7.2 se muestra una sub-matriz de la Tabla 7.1, desarrollada con los respectivos orbitales que la componen. Cada elemento de la matriz de interacción de la Tabla 7.2 contiene la información de la estructura cristalina  $\beta$  cristobalita por la posición relativa de los átomos con respecto a los demás y la cantidad de vecinos con

los que tienen alguna interacción como se verá en el momento de formar cada uno de los elemento del sistema.

Tabla 7.2 Interacción de los orbitales de la sub-matriz Si<sub>2</sub> con O<sub>2</sub>.

		O <sub>2</sub>			
		s	p <sub>x</sub>	p <sub>y</sub>	p <sub>z</sub>
Si <sub>2</sub>	s	(s   s)	(s   p <sub>x</sub> )	(s   p <sub>y</sub> )	(s   p <sub>z</sub> )
	p <sub>x</sub>	(p <sub>x</sub>   s)	(p <sub>x</sub>   p <sub>x</sub> )	(p <sub>x</sub>   p <sub>y</sub> )	(p <sub>x</sub>   p <sub>z</sub> )
	p <sub>y</sub>	(p <sub>y</sub>   s)	(p <sub>y</sub>   p <sub>x</sub> )	(p <sub>y</sub>   p <sub>y</sub> )	(p <sub>y</sub>   p <sub>z</sub> )
	p <sub>z</sub>	(p <sub>z</sub>   s)	(p <sub>z</sub>   p <sub>x</sub> )	(p <sub>z</sub>   p <sub>y</sub> )	(p <sub>z</sub>   p <sub>z</sub> )

Debido a que la interacción de los orbitales disminuye al aumentar la distancia que los separa, el problema se simplifica considerablemente, despreciando aquellos términos en los que la contribución de la interacción sea muy pequeña comparada con los átomos más cercanos, así que en el caso del SiO<sub>2</sub> β-cristobalita, solo es necesario tomar un alcance de hasta primeros vecinos. No se debe olvidar que para una aproximación más exacta, el alcance de las interacciones entre átomos vecinos de cada elemento del Hamiltoniano deberá ser el mayor posible, sin embargo se puede llegar a una muy buena aproximación, dependiendo del sistema, con un alcance de primeros o hasta segundos vecinos.

A lo largo de toda la diagonal de la matriz; con las sub-matrices desarrolladas; se encontrarán los valores llamados on-site, que son la interacción del orbital α con él mismo en el mismo átomo, y por la conservación de la ortogonalidad de los orbitales y el alcance del cálculo, todos los elementos fuera de la diagonal de las sub-matrices que componen la diagonal de la matriz principal son cero.

Los elementos del Hamiltoniano quedan en función del vector de propagación de onda **k**, así que por cada valor dado, se obtienen los 36 valores de energía permitidos, por lo tanto, al desarrollar todos los estados **k** se obtiene la estructura de bandas de energía. Cabe mencionar que con el SiO<sub>2</sub> es posible hacer una generalización de los sólidos tetraédricos con diferentes átomos.

## 7.2 Elementos

Primeramente es necesario identificar cuales son los átomos que están interactuando entre si; todos los que se consideran dentro del alcance del cálculo; aquí se consideran la interacción entre los átomos más próximos (Si-O), hasta la interacción de dos O etiquetados diferente.

Desarrollando la Ec. 3.25 obtenemos todos los elementos del Hamiltoniano. Por ejemplo, para el elemento correspondiente a la interacción del orbital  $s$  del  $O_1$ , con el mismo orbital del mismo átomo se tiene que:

$$\text{Ec. 7.33} \quad H_{21,21} = e^{i\vec{k}\cdot(0)} E_{sO,sO}(0,0,0) = E_{sO,sO}(0,0,0)$$

sólo un elemento con un valor considerable para el resultado final. A este elemento se le llama parámetro en sitio (on-site) y representa una energía covalente. De este tipo de parámetros; en sitio; son todos los elementos de la diagonal del Hamiltoniano expandido, esto es, la diagonal de cada una de las sub-matrices que componen la diagonal principal de la matriz de la Tabla 7.1 (las sombreadas de un gris oscuro). El resto de los elementos de estas sub-matrices, son cero.

En el caso de la interacción entre los átomos distintos podemos ver el ejemplo del orbital  $s$  del  $O_1$  con el orbital  $s$  del  $O_2$ ; los cuales representan el mayor alcance del cálculo; para lo cual primero se debe ubicar el átomo  $O_2$  más cercano al  $O_1$  dentro de la base de átomos considerada (Figura 7.2 ).

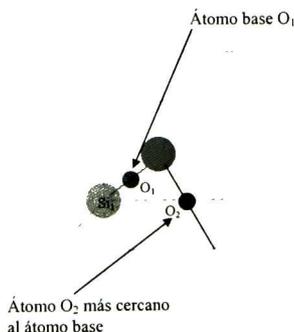


Figura 7.2 Interacción de los átomos  $O_1$  con  $O_2$  que intervienen en el Hamiltoniano.

De tal forma que el elemento del Hamiltoniano queda como se expresa en la Ec. 7.34:

$$\text{Ec. 7.34} \quad H_{21,25} = e^{\frac{2ai}{8}\vec{k}\cdot(\vec{x}-\vec{z})} E_{sO,sO} \left( \frac{2}{8} \frac{2}{8} 0 \right) = E_{sO,sO} \left( \frac{2}{8} \frac{2}{8} 0 \right) e^{\frac{2ai}{8}\vec{k}\cdot(\vec{x}-\vec{z})}$$

Para calcular todos los elementos de la matriz es necesario seguir el mismo procedimiento mostrado. Debido al alcance del cálculo y la simetría del cristal, existe una gran cantidad de sub-matrices dónde todos sus elementos son cero y están sombreados de gris claro en la Tabla 7.1, reduciéndose considerablemente el número de elementos que se deben calcular. De esos elementos, algunos son iguales entre sí, por la simetría del cristal y las propiedades de los orbitales como, por ejemplo, la interacción del orbital  $p_x$  del  $O_1$  con el orbital  $p_x$  del  $O_2$  es igual a la interacción de los orbitales  $p_y$  de los mismos átomos.

### 7.3 La matriz

Algunos de los elementos de la sub-matriz de la Tabla 7.2 se muestran a continuación en la Tabla 7.3.

Tabla 7.3 Algunos elementos matriciales del Hamiltoniano para una estructura  $\beta$ -cristobalita.

$(Si_2   O_2)$	Elemento del Hamiltoniano
$(s   s)$	$E_{sSi,sO} (111) e^{\frac{a}{8}i(-k_x - k_y + k_z)}$
$(s   p_x)$	$-E_{xSi,sO} (111) e^{\frac{a}{8}i(-k_x - k_y + k_z)}$
$(p_x   p_x)$	$E_{xSi,xO} (111) e^{\frac{a}{8}i(-k_x - k_y + k_z)}$
$(p_x   p_y)$	$-E_{xO,ySi} (111) e^{\frac{a}{8}i(-k_x - k_y + k_z)}$
$(p_x   p_z)$	$-E_{xO,ySi} (111) e^{\frac{a}{8}i(-k_x - k_y + k_z)}$

Debido a que el Hamiltoniano es una matriz hermítica, basta con calcular todos los elementos de la diagonal superior y de ahí obtener el valor de la diagonal inferior.

El programa utilizado dónde se incluyen todos los elementos del Hamiltoniano de la estructura  $\beta$ -cristobalita se presenta en los apéndices, así como los parámetros utilizados para el  $SiO_2$ .

## 7.4 Programa para obtener las bandas

La familiarización con un lenguaje de programación es necesaria. La obtención de la estructura de bandas a partir del Hamiltoniano desarrollado se realizó con un programa en el lenguaje de programación Fortran en el cual se introducen todos los elementos calculados y los parámetros de amarre fuerte. Se hace un barrido de  $\mathbf{k}$  en la celda irreducible de la primera zona de Brillouin siguiendo los puntos de alta simetría (Tabla 5.3). Se resuelve la ecuación secular Ec. 3.16 mediante una sub-rutina de diagonalización para encontrar los 36 valores propios de energía que se recopilan en un archivo adicional con su respectivo valor de  $\mathbf{k}$ . La subrutina de diagonalización de matrices complejas se obtiene de la librería SMATHS.LIB del lenguaje de programación Fortran. Al graficar la energía contra el vector de propagación se obtiene lo que es la estructura de bandas de energía.

La estructura de bandas se calculó para cada valor  $\mathbf{k}$  de la trayectoria que une los puntos L,  $\Gamma$ , X, W, K y  $\Gamma$  de la primera zona de Brillouin (Figura 4.2 y en la Tabla 5.3).

## 7.5 Resultados

Por la simetría de los orbitales y del cristal, los parámetros que se requieren para el cálculo son únicamente 12, de los cuales son 4 en sitio; 2 correspondientes a los átomos de Si y 2 para los oxígenos; uno para el orbital s y el otro para el p.

Una característica esencial en la estructura electrónica para los sólidos covalentes, como es el caso del  $\text{SiO}_2$ , es el cruce de los niveles de las bandas, como se puede observar en el bloque de bandas de valencia de más alta energía de la Figura 7.3. Esto es debido a que los estados de enlace y anti-enlace están igualmente ocupados, y solo puede pasar cuando los átomos están muy cercanos; cuando los niveles de enlace superior pueden sobrepasar o cruzar la energía de los bajos niveles de anti-enlace pudiendo resultar un enlace.

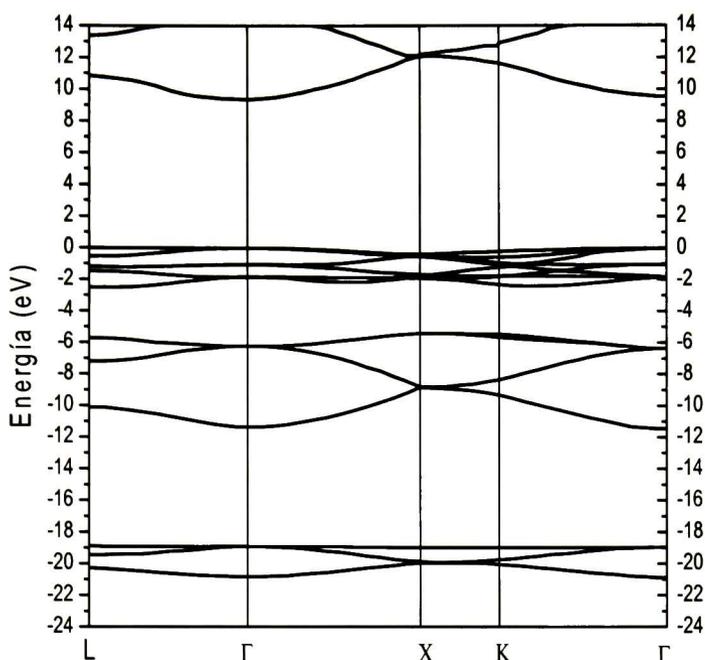


Figura 7.3 Estructura de bandas del SiO<sub>2</sub> en la fase β-cristobalita calculada con el método de amarre fuerte.

El ancho de la brecha prohibida es de carácter directo en el punto  $\Gamma$ , con un valor de 9.5 eV, pudiéndose reproducir las bandas de Ciraci y Ellialtıođlu<sup>50</sup>. Se tienen tres bloques de bandas de valencia, que van de 0 a -21 eV aproximadamente, presentando una gran cantidad de bandas degeneradas en el punto  $\Gamma$ . El bloque inferior de la banda de valencia tiene un grosor de ~2 eV, presentando dos bandas degeneradas en  $\Gamma$  y otras dos en X, al igual que el segundo bloque, sólo que éste con un ancho de un poco menos de 5 eV. El bloque superior de la banda de valencia tiene mayor densidad de bandas en un ancho de 2 eV. La banda de energía más baja de la banda de conducción está a partir de los 9.3 eV subiendo hasta los 12 eV en el punto X. La forma de las bandas en general, concuerdan con lo reportado en la literatura por diferentes autores<sup>43, 44, 45, 48, 51</sup>, cambiando las bandas en energía, sin embargo, presentan la misma cantidad de bloques de bandas y los de valencia son muy similares en los diferentes trabajos presentados en la literatura, a diferencia de los de conducción, que es dónde se encuentran mayores diferencias.

## 7.6 Confiabilidad del cálculo

El cálculo que se presenta da resultados confiables comparados con la literatura y dados los antecedentes (cálculo de las bandas del Si). Es bueno anotar que, como ya se comento, hay diferencias entre los resultados que se presentan en la literatura. La única forma de ganar más confiabilidad es por medio de experimentos ópticos en muestras muy puras en la fase  $\beta$ -cristobalita. La fuerza de la fase puede definirse en base al ángulo Si-O-Si que se mida que debe acercarse lo más posible a los  $180^\circ$ . Se sugiere que se realicen este tipo de experimentos.

## Capítulo 8

### Perspectivas: El SiO<sub>2</sub>-N

Cuando alguna impureza o imperfección se presenta en un material, las propiedades eléctricas se pueden ver afectadas drásticamente por mínimo que sea este defecto, tal es el caso de un dieléctrico que actualmente se está aplicando en la industria, que es una modificación del material aislante comúnmente utilizado, este dieléctrico es el SiO<sub>2</sub> sólo que nitrurado. No se tiene un estudio detallado del material, sin embargo se sabe que al nitrurarse el SiO<sub>2</sub> aumenta su constante dieléctrica lo cual resulta de gran interés para la investigación y para la tecnología y da una amplia área de estudio. Se ha encontrado que la estructura depende del proceso de nitruración<sup>56</sup> y por estudios de fotoemisión se ha determinado que este material se presenta como se muestra en la Figura 8.1

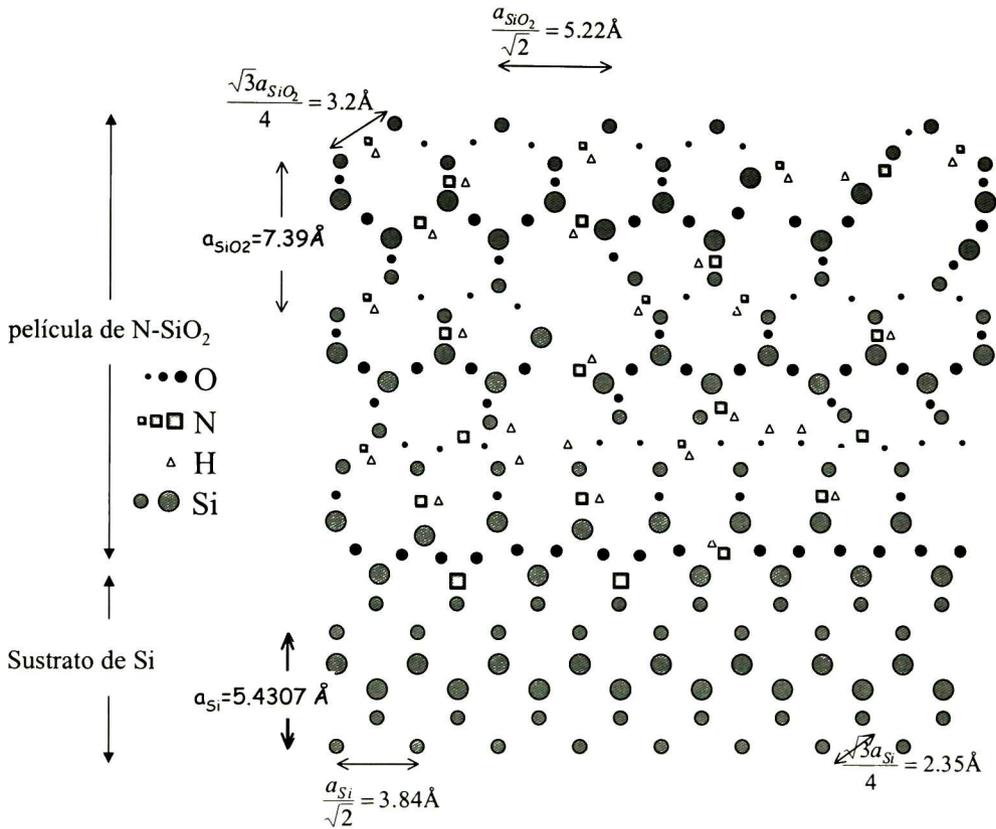


Figura 8.1 Representación diagramática de la estructura cristalina del SiO<sub>2</sub>-N.

Al asignar la representación diagramática del SiO<sub>2</sub>-N a una estructura cristalina ideal, se obtiene la estructura mostrada en la Figura 8.2. Se puede observar que tiene un gran parecido con la estructura del SiO<sub>2</sub> estudiada en este trabajo, presentando sus respectivas variantes, como son en algunos casos, la introducción de átomos de N en forma sustitucional al O (como se muestra en la Figura 8.2), también se tiene un N enlazado a un silicio con tres O (Si-[NO<sub>3</sub>]) ó dos átomos de N y dos de O enlazado a un Si (Si-[N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]) dependiendo de la concentración de nitrógeno.

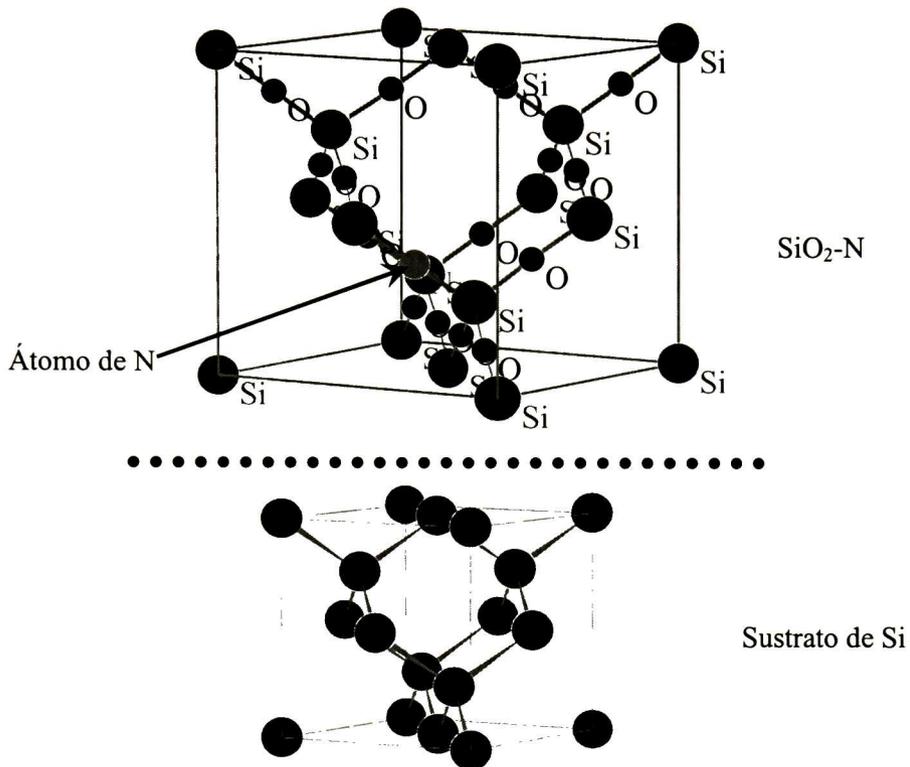


Figura 8.2 Estructura cristalina ideal semejante a la real del  $\text{SiO}_2\text{-N}$ .

Como puede verse en esta figura, las bases sobre las cuales se puede plantear un primer cálculo están bien sentadas.

Se trataría de partir de una estructura de bandas de  $\text{SiO}_2$  en la fase  $\beta$ -cristobalita e incorporar el efecto del N de acuerdo a las diferentes coordinaciones en que aparece en el diagrama de la Figura 8.1 . Existen varias técnicas como puede procederse para hacerlo.

La retroalimentación con datos experimentales se hace muy necesaria. Muy importante es saber si la estructura depende o no del proceso de crecimiento de este material y también de obtener resultados de experimentos de óptica realizados sobre muestras con una estructura cristalina bien caracterizada.

Esto será el objeto de trabajo futuro.



## Capítulo 9

### Conclusiones

Al comienzo de esta tesis se ha planteado, con toda claridad, la estrategia que se quiere seguir al abordar problemas de gran actualidad y utilidad industrial, en condiciones que obligan a trabajar lejos de la información suficiente y de primera mano. Este trabajo muestra que la estrategia utilizada permite abordar diversos problemas sacando el provecho adecuado en las circunstancias locales.

Los objetivos de esta tesis fueron establecer las bases sobre las cuales puede enfrentarse el reto de resolver la estructura electrónica de bandas de  $\text{SiO}_2\text{-N}$ . Las bases las constituyen el conocimiento detallado de los materiales involucrados y sus estructuras cristalinas, así como todo el trabajo de investigación relevante precedente. Además, el dominio de una técnica de cálculo que permite obtener resultados de una estructura fase compleja como el  $\text{SiO}_2\text{-N}$  en forma aceptablemente precisa, en tiempo adecuado, así como el ensayo sistemático del efecto en la estructura de bandas que al formar posibles cambios en la coordinación del N y de su posición en la red, puedan generar.

Entonces, se ha cumplido con el objetivo de esta tesis y se está listo para el reto que sigue.



# Apéndice A

Listado del código fuente escrito en el lenguaje de programación Fortran para calcular la estructura de bandas del Si con estructura cristalina de diamante con dos átomos de Si de base y los orbitales  $s$  y  $p$ .

El programa fue probado en una PC Pentium IV con Windows XP en el compilador Microsoft Visual Fortran 5.0 usando la librería SMATHS.LIB.

```
C *****
C *****Estructura diamante de silicio con los ***
C ***** parámetros de Harrison *****
C ***** Es necesaria la librería SMATHS.LIB *****
C *****
      INTEGER n                !n=Tamaño de la matriz
      PARAMETER (n=8)
      INTEGER m                !m=No.de intervalos de k.
      PARAMETER (m=100)
      COMPLEX H(n,n)          !H=Matriz del Hamiltoniano
      REAL E(n)               !E=Valores propios de energía
                                ! para cada valor de k
      REAL ky, kx, kz         !Componentes del vector k
      REAL kt                 !kt=|k|
      REAL ke                 !Intervalo de k
      EXTERNAL EVLHF          !Subrutina de Librería externa p/resolver H
C *****
C 9 format(25f9.4)           !Formato para escribir
   ¡las bandas en el archivo.
C *****
C * De Gamma a X *
C *****
      kx=0.0
      ky=0.0
      kz=0.0
      ke=2.0*3.1416/(m)
C Crear archivo para escribir los valores de E de Gamma a X
      OPEN(UNIT=1,FILE='GX.dat',STATUS='UNKNOWN')
C Ciclo para variar k en el camino de Gamma a X
      DO o=0,m,1
         kx=ke*o
         kt=sqrt(kx*kx+ky*ky+kz*kz)
C Llamada a la función ENERGIA para calcular
C los valores propios de cada k.
      E=ENERGIA(kx,ky,kz)
C *****
C Escritura de E en el archivo l=GX.dat
      WRITE(1,9) kt,e(1),e(2),e(3),e(4),e(5),e(6),e(7),e(8)
      ENDDO
      CLOSE (1)
      CLOSE (3)
C *****
C *** Aquí termina el cálculo de la estructura de bandas ***
C *****
C *** Funciones utilizadas *****
C *****
CONTAINS
C *****
C ***** Función de energía donde se *****
```

```

C      ***** y se obtienen los valores de E *****
C      *****
FUNCTION ENERGIA(kx,ky,kz)
  COMPLEX, DIMENSION (1:n,1:n) :: H
  REAL, DIMENSION(1:n) :: ENERGIA
  REAL kx, ky, kz

  H=(0.0,0.0)

C      Llamada a la funcion HAMILTONIANO para calcular la matriz.
      H=HAMILTONIANO(kx,ky,kz)

C      Llamando a la libreria para diagonalizar H.
      CALL EVLHF(n,H,n,ENERGIA)

      RETURN
      END FUNCTION
C      *****
C      ***** Función para formar el HAMILTONIANO *****
C      *****
FUNCTION HAMILTONIANO(kx,ky,kz)
  COMPLEX, DIMENSION (1:n,1:n) :: H
  COMPLEX, DIMENSION (1:n,1:n) :: HAMILTONIANO
  REAL kx, ky, kz
  COMPLEX e1, e2, e3, e4, g0, g1, g2, g3
  REAL d
  COMPLEX im

  im = (0.0,1.0)                               !Número imaginario.
  H=(0.0,0.0)
  HAMILTONIANO=(0.0,0.0)
C      *****
      e1=im/4.0*(kx+ky+kz)
      e2=im/4.0*(-kx-ky+kz)
      e3=im/4.0*(-kx+ky-kz)
      e4=im/4.0*(+kx-ky-kz)
      g0=exp(e1)+exp(e2)+exp(e3)+exp(e4)
      g1=exp(e1)-exp(e2)-exp(e3)+exp(e4)
      g2=exp(e1)-exp(e2)+exp(e3)-exp(e4)
      g3=exp(e1)+exp(e2)-exp(e3)-exp(e4)
C      *****
C      *Utilizando los parámetros del artículo PRB v24, #10, pp.5835, 1981.*
C      * para ser sustituidas por las integrales. *
C      *****
      Ess000=-14.79
      Ess111=-1.82
      Esx111=1.0/sqrt(3.0)*1.95
      Exx000=-7.58
      Exx111=(1.0/3.0*3.063+(1.0-1.0/3.0)*(-0.869))
      Exy111=(1.0/3.0*3.063-1.0/3.0*(-0.869))

C      Formacion de los elementos de la diagonal superior
C      de la matriz Hamiltoniana.

C      (orbital de atomo c o b|orbital atomo b o c)
      H(1,1)=Ess000                               !(sa|sa)
      H(1,2)=0.0                                 !(sa|xa)
      H(1,3)=0.0                                 !(sa|ya)
      H(1,4)=0.0                                 !(sa|za)
      H(1,5)=Ess111*g0                           !(sa|sb)
      H(1,6)=Esx111*g1                           !(sa|xb)
      H(1,7)=Esx111*g2                           !(sa|yb)
      H(1,8)=Esx111*g3                           !(sa|zb)

      H(2,2)=Exx000                               !(xa|xa)
      H(2,3)=0.0                                 !(xa|ya)
      H(2,4)=0.0                                 !(xa|za)
      H(2,5)=-H(1,6)                             !(xa|sb)
      H(2,6)=Exx111*g0                           !(xa|xb)
      H(2,7)=Exy111*g3                           !(xa|yb)
      H(2,8)=Exy111*g2                           !(xa|zb)

      H(3,3)=Exx000                               !(ya|ya)
      H(3,4)=0.0                                 !(ya|za)
      H(3,5)=-H(1,7)                             !(ya|sb)
      H(3,6)=H(2,7)                               !(ya|xb)
      H(3,7)=Exx111*g0                           !(ya|yb)

```

```

H(3,8)=Exy111*g1          !(ya|zb)
H(4,4)=H(3,3)             !(za|za)
H(4,5)=-H(1,8)            !(za|sb)
H(4,6)=H(2,8)             !(za|xb)
H(4,7)=H(3,8)             !(za|yb)
H(4,8)=Exx111*g0          !(za|zb)

H(5,5)=H(1,1)             !(sb|sb)
H(5,6)=0.0                 !(sb|xb)
H(5,7)=0.0                 !(sb|yb)
H(5,8)=0.0                 !(sb|zb)

H(6,6)=Exx000             !(xb|xb)
H(6,7)=0.0                 !(xb|yb)
H(6,8)=0.0                 !(xb|zb)

H(7,7)=Exx000             !(yb|yb)
H(7,8)=0.0                 !(yb|zb)

H(8,8)=Exx000             !(zb|zb)

C   Hermiticidad...
C   Aqui se da el valor de los elementos de la diagonal inferior
C   respetando las propiedades de la matriz Hermitica.
DO i=2, n
  k=i-1
  DO j=1, k
    H(i,j)=conjg(H(j,i))
  ENDDO
ENDDO
HAMILTONIANO=H

RETURN
C   Termina la función HAMILTONIANO.
ENDFUNCTION

END                               !Fin del programa.

```



## Apéndice B

Listado del código fuente escrito en el lenguaje de programación Fortran para calcular la estructura de bandas del SiO<sub>2</sub> con estructura cristalina  $\beta$ -cristobalita con dos moléculas de base y con los orbitales *s* y *p* para cada uno de los átomos.

El programa fue probado en una PC Pentium IV con Windows XP en el compilador Microsoft Visual Fortran 5.0 usando la librería SMATHS.LIB.

```
C *****
C ***** Estructura beta cristobalita del SiO2 *****
C ***** 5 Si y 4 O, interacción únicamente con*****
C ***** los átomos dentro de 1/8 de la celda *****
C ***** unitaria *****
C *****
C Definición de parámetros.
parameter (n=36) !Tamaño de la matriz
parameter (m=10) !No. de intervalos de k.
C Definición de variables
real ky, kx, kz !Componentes del vector k
real kt !Valor absoluto del vector k
real ke !Intervalo de k
real, dimension(1:n) :: E !Valores propios de energía p/ k
C Llamada de la función de la libreria externa para diagonalizar
EXTERNAL EVLHF, WRRRN
7 format(37f9.4) !Formato para enviar datos de salida
C *****
C * de L a Gamma *
C *****
kx=0.0
ky=0.0
kz=0.0
ke=3.1416/(m)
C Abre ó crea un archivo de datos LG.dat
OPEN(UNIT=1,FILE='LG.dat',STATUS='UNKNOWN')
C Comienza ciclo para dar diferentes valores de k en el camino de L a Gamma
do o=0,m,1
kx=3.1416-ke*o
ky=3.1416-ke*o
kz=3.1416-ke*o
kt=sqrt(kx*kx+ky*ky+kz*kz)
C Llama a la función Energía para calcular los valores propios de cada k.
E=energia(kx,ky,kz)
C Ordena los valores de energia.
do eei=1,n,1
do eej=eei+1,n,1
if (E(eei)>E(eej)) then
aux=E(eei)
E(eei)=E(eej)
E(eej)=aux
endif
enddo
enddo
C Escribe los valores propios de Energía en el archivo 1 con formato 7
write(1,7) kt,e(1),e(2),e(3),e(4),e(5),e(6),
> e(7),e(8),e(9),e(10),e(11),e(12),e(13),
> e(14),e(15),e(16),e(17),e(18),e(19),e(20),
> e(21),e(22),e(23),e(24),
> e(25),e(26),e(27),e(28),
```

```

>          e(29),e(30),e(31),e(32),e(33),e(34),e(35),e(36)
      enddo          !Termina el ciclo de variación de k
      CLOSE (1)      !Cierra el archivo de datos 1
C *****
C ***** Aquí se termina el programa principal *****
C ***** Para la estructura de bandas *****
C *****
C Funciones utilizadas, donde se forma el hamiltoniano
C y se obtienen los valores propios de energía
C *****
C
CONTAINS

FUNCTION energia(kx,ky,kz)
C Definición de variables
  complex, dimension (1:n,1:n) :: H
  real, dimension(1:n) :: energia
  real kx, ky, kz
  H=HAMILTONIANO(kx,ky,kz)

C Llamando a la subrutina para la diagonalizacion.
  CALL EVLHF (N, H, n, Energia)

  return
end FUNCTION

C *****
C ***** Función para formar el HAMILTONIANO *****
C *****
C
function HAMILTONIANO(kx,ky,kz)
C Definición de variables
  complex, DIMENSION (1:n,1:n) :: H
  complex, DIMENSION (1:n,1:n) :: HAMILTONIANO
  real kx, ky, kz
  complex im

C Definición de constantes.
  H=(0.0,0.0) !Hamiltoniano igualado a cero
  im = (0.0,1.0) !Número imaginario

C*****Parametros de dos centros *****
  e1=exp(im/8.0*(-kx+ky+kz)) !Sic-01
  e2=exp(im/8.0*(kx+ky-kz)) !Sic-02
  e3=exp(im/8.0*(kx-ky+kz)) !Sic-03
  e4=exp(im/8.0*(-kx-ky-kz)) !Sic-04
  e5=exp(im/8.0*(kx-ky-kz)) !Si1-01
  e6=exp(im/8.0*(-kx-ky+kz)) !Si2-02
  e7=exp(im/8.0*(-kx+ky-kz)) !Si3-03
  e8=exp(im/8.0*(kx+ky+kz)) !Si4-04
  g7=exp(im/4.0*(kx-kz)) !O1-02
  g1=exp(im/4.0*(kx-ky)) !O1-03
  g5=exp(im/4.0*(-ky-kz)) !O1-04
  g6=exp(im/4.0*(-ky+kz)) !O2-03
  g2=exp(im/4.0*(-kx-ky)) !O2-04
  g8=exp(im/4.0*(-kx-kz)) !O3-04

C*****Parametros de dos centros *****
  ss0=-0.4
  spS0=0.0
  ppS0 = 0.3
  ppP0 -0.3

  ss = -3.0
  spS = -6.4
  pSS = 6.4
  ppS = 5.8
  ppP = -1.4

  ssS=0.0
  spSS=0.0
  ppSS=0.0
  ppPS=0.0

C*****Energías en parámetros de tres centros *****
  Ess000=-16.0

```

```

Exx0000=-1.1
Ess0220=ss0
Esxo220=(1.0/sqrt(2.0))*spso
Exxo220=((1./sqrt(2.0))**2)*(pps0)+(1-(1.0/sqrt(2.0))**2)*(ppP0)
Exyo220=((1.0/sqrt(2.0))**2)*(pps0)-((1.0/sqrt(2.0))**2)*(ppP0)
Exx0022=(ppP0)

Ess111=(ss)
Esx111=(1.0/sqrt(3.0))*(spS)
Exx111=((1.0/sqrt(3.))**2)*(pps)+(1.-((1./sqrt(3.))**2))*(ppP)
Exy111=((1./sqrt(3.))**2)*(pps)-((1./sqrt(3.))**2)*(ppP)

Esss000=6.7
Exxs000=12.2

```

C\*\*\*\*\*

C       Formacion de los elementos de la diagonal superior  
c       del Hamiltonian.

```

H(1,1)=Esss000
H(1,2)=0.0
H(1,3)=0.0
H(1,4)=0.0
H(1,5)=0.0
H(1,6)=0.0
H(1,7)=0.0
H(1,8)=0.0
H(1,9)=0.0
H(1,10)=0.0
H(1,11)=0.0
H(1,12)=0.0
H(1,13)=0.0
H(1,14)=0.0
H(1,15)=0.0
H(1,16)=0.0
H(1,17)=0.0
H(1,18)=0.0
H(1,19)=0.0
H(1,20)=0.0
H(1,21)=Ess111*e1
H(1,22)=-Esx111*e1
H(1,23)=Esx111*e1
H(1,24)=Esx111*e1
H(1,25)=Ess111*e2
H(1,26)=Esx111*e2
H(1,27)=Esx111*e2
H(1,28)=-Esx111*e2
H(1,29)=Ess111*e3
H(1,30)=Esx111*e3
H(1,31)=-Esx111*e3
H(1,32)=Esx111*e3
H(1,33)=Ess111*e4
H(1,34)=-Esx111*e4
H(1,35)=-Esx111*e4
H(1,36)=-Esx111*e4

H(2,2)=Exxs000
H(2,3)=0.0
H(2,4)=0.0
H(2,5)=0.0
H(2,6)=0.0
H(2,7)=0.0
H(2,8)=0.0
H(2,9)=0.0
H(2,10)=0.0
H(2,11)=0.0
H(2,12)=0.0
H(2,13)=0.0
H(2,14)=0.0
H(2,15)=0.0
H(2,16)=0.0
H(2,17)=0.0
H(2,18)=0.0
H(2,19)=0.0
H(2,20)=0.0
H(2,21)=Esx111*e1
H(2,22)=Exx111*e1
H(2,23)=-Exy111*e1
H(2,24)=-Exy111*e1
H(2,25)=-Esx111*e2
H(2,26)=Exx111*e2
H(2,27)=Exy111*e2
H(2,28)=-Exy111*e2
H(2,29)=-Esx111*e3
H(2,30)=Exx111*e3
H(2,31)=-Exy111*e3
H(2,32)=Exy111*e3
H(2,33)=Esx111*e4
H(2,34)=Exx111*e4
H(2,35)=Exy111*e4
H(2,36)=Exy111*e4

H(3,3)=Exxs000
H(3,4)=0.0
H(3,5)=0.0
H(3,6)=0.0
H(3,7)=0.0
H(3,8)=0.0
H(3,9)=0.0
H(3,10)=0.0
H(3,11)=0.0
H(3,12)=0.0
H(3,13)=0.0
H(3,14)=0.0
H(3,15)=0.0
H(3,16)=0.0
H(3,17)=0.0
H(3,18)=0.0
H(3,19)=0.0
H(3,20)=0.0
H(3,21)=-Esx111*e1
H(3,22)=-Exy111*e1
H(3,23)=Exx111*e1
H(3,24)=Exy111*e1
H(3,25)=-Esx111*e2
H(3,26)=Exy111*e2
H(3,27)=Exx111*e2
H(3,28)=-Exy111*e2
H(3,29)=Esx111*e3
H(3,30)=-Exy111*e3
H(3,31)=Exx111*e3
H(3,32)=-Exy111*e3
H(3,33)=Esx111*e4
H(3,34)=Exy111*e4
H(3,35)=Exx111*e4
H(3,36)=Exy111*e4

H(4,4)=Exxs000
H(4,5)=0.0
H(4,6)=0.0
H(4,7)=0.0
H(4,8)=0.0
H(4,9)=0.0
H(4,10)=0.0
H(4,11)=0.0

```

H(4,12)=0.0  
 H(4,13)=0.0  
 H(4,14)=0.0  
 H(4,15)=0.0  
 H(4,16)=0.0  
 H(4,17)=0.0  
 H(4,18)=0.0  
 H(4,19)=0.0  
 H(4,20)=0.0  
 H(4,21)=-Esx111\*e1  
 H(4,22)=-Exy111\*e1  
 H(4,23)=Exy111\*e1  
 H(4,24)=Exx111\*e1  
 H(4,25)=Esx111\*e2  
 H(4,26)=-Exy111\*e2  
 H(4,27)=-Exy111\*e2  
 H(4,28)=Exx111\*e2  
 H(4,29)=-Esx111\*e3  
 H(4,30)=Exy111\*e3  
 H(4,31)=-Exy111\*e3  
 H(4,32)=Exx111\*e3  
 H(4,33)=Esx111\*e4  
 H(4,34)=Exy111\*e4  
 H(4,35)=Exy111\*e4  
 H(4,36)=Exx111\*e4

H(5,5)=EssS000  
 H(5,6)=0.0  
 H(5,7)=0.0  
 H(5,8)=0.0  
 H(5,9)=0.0  
 H(5,10)=0.0  
 H(5,11)=0.0  
 H(5,12)=0.0  
 H(5,13)=0.0  
 H(5,14)=0.0  
 H(5,15)=0.0  
 H(5,16)=0.0  
 H(5,17)=0.0  
 H(5,18)=0.0  
 H(5,19)=0.0  
 H(5,20)=0.0  
 H(5,21)=Ess111\*e5  
 H(5,22)=Esx111\*e5  
 H(5,23)=-Esx111\*e5  
 H(5,24)=-Esx111\*e5  
 H(5,25)=0.0  
 H(5,26)=0.0  
 H(5,27)=0.0  
 H(5,28)=0.0  
 H(5,29)=0.0  
 H(5,30)=0.0  
 H(5,31)=0.0  
 H(5,32)=0.0  
 H(5,33)=0.0  
 H(5,34)=0.0  
 H(5,35)=0.0  
 H(5,36)=0.0

H(6,6)=ExxS000  
 H(6,7)=0.0  
 H(6,8)=0.0  
 H(6,9)=0.0  
 H(6,10)=0.0  
 H(6,11)=0.0  
 H(6,12)=0.0  
 H(6,13)=0.0  
 H(6,14)=0.0  
 H(6,15)=0.0  
 H(6,16)=0.0  
 H(6,17)=0.0  
 H(6,18)=0.0  
 H(6,19)=0.0  
 H(6,20)=0.0  
 H(6,21)=-Esx111\*e5  
 H(6,22)=Exx111\*e5  
 H(6,23)=-Exy111\*e5

H(6,24)=-Exy111\*e5  
 H(6,25)=0.0  
 H(6,26)=0.0  
 H(6,27)=0.0  
 H(6,28)=0.0  
 H(6,29)=0.0  
 H(6,30)=0.0  
 H(6,31)=0.0  
 H(6,32)=0.0  
 H(6,33)=0.0  
 H(6,34)=0.0  
 H(6,35)=0.0  
 H(6,36)=0.0

H(7,7)=ExxS000  
 H(7,8)=0.0  
 H(7,9)=0.0  
 H(7,10)=0.0  
 H(7,11)=0.0  
 H(7,12)=0.0  
 H(7,13)=0.0  
 H(7,14)=0.0  
 H(7,15)=0.0  
 H(7,16)=0.0  
 H(7,17)=0.0  
 H(7,18)=0.0  
 H(7,19)=0.0  
 H(7,20)=0.0  
 H(7,21)=Esx111\*e5  
 H(7,22)=-Exy111\*e5  
 H(7,23)=Exx111\*e5  
 H(7,24)=Exy111\*e5  
 H(7,25)=0.0  
 H(7,26)=0.0  
 H(7,27)=0.0  
 H(7,28)=0.0  
 H(7,29)=0.0  
 H(7,30)=0.0  
 H(7,31)=0.0  
 H(7,32)=0.0  
 H(7,33)=0.0  
 H(7,34)=0.0  
 H(7,35)=0.0  
 H(7,36)=0.0

H(8,8)=ExxS000  
 H(8,9)=0.0  
 H(8,10)=0.0  
 H(8,11)=0.0  
 H(8,12)=0.0  
 H(8,13)=0.0  
 H(8,14)=0.0  
 H(8,15)=0.0  
 H(8,16)=0.0  
 H(8,17)=0.0  
 H(8,18)=0.0  
 H(8,19)=0.0  
 H(8,20)=0.0  
 H(8,21)=Esx111\*e5  
 H(8,22)=-Exy111\*e5  
 H(8,23)=Exy111\*e5  
 H(8,24)=Exx111\*e5  
 H(8,25)=0.0  
 H(8,26)=0.0  
 H(8,27)=0.0  
 H(8,28)=0.0  
 H(8,29)=0.0  
 H(8,30)=0.0  
 H(8,31)=0.0  
 H(8,32)=0.0  
 H(8,33)=0.0  
 H(8,34)=0.0  
 H(8,35)=0.0  
 H(8,36)=0.0

H(9,9)=EssS000  
 H(9,10)=0.0

H(9,11)=0.0  
 H(9,12)=0.0  
 H(9,13)=0.0  
 H(9,14)=0.0  
 H(9,15)=0.0  
 H(9,16)=0.0  
 H(9,17)=0.0  
 H(9,18)=0.0  
 H(9,19)=0.0  
 H(9,20)=0.0  
 H(9,21)=0.0  
 H(9,22)=0.0  
 H(9,23)=0.0  
 H(9,24)=0.0  
 H(9,25)=Ess111\*e6  
 H(9,26)=-Esx111\*e6  
 H(9,27)=-Eyx111\*e6  
 H(9,28)=Esx111\*e6  
 H(9,29)=0.0  
 H(9,30)=0.0  
 H(9,31)=0.0  
 H(9,32)=0.0  
 H(9,33)=0.0  
 H(9,34)=0.0  
 H(9,35)=0.0  
 H(9,36)=0.0  
  
 H(10,10)=Exxs000  
 H(10,11)=0.0  
 H(10,12)=0.0  
 H(10,13)=0.0  
 H(10,14)=0.0  
 H(10,15)=0.0  
 H(10,16)=0.0  
 H(10,17)=0.0  
 H(10,18)=0.0  
 H(10,19)=0.0  
 H(10,20)=0.0  
 H(10,21)=0.0  
 H(10,22)=0.0  
 H(10,23)=0.0  
 H(10,24)=0.0  
 H(10,25)=Esx111\*e6  
 H(10,26)=Exx111\*e6  
 H(10,27)=Eyx111\*e6  
 H(10,28)=-Eyx111\*e6  
 H(10,29)=0.0  
 H(10,30)=0.0  
 H(10,31)=0.0  
 H(10,32)=0.0  
 H(10,33)=0.0  
 H(10,34)=0.0  
 H(10,35)=0.0  
 H(10,36)=0.0  
  
 H(11,11)=Exxs000  
 H(11,12)=0.0  
 H(11,13)=0.0  
 H(11,14)=0.0  
 H(11,15)=0.0  
 H(11,16)=0.0  
 H(11,17)=0.0  
 H(11,18)=0.0  
 H(11,19)=0.0  
 H(11,20)=0.0  
 H(11,21)=0.0  
 H(11,22)=0.0  
 H(11,23)=0.0  
 H(11,24)=0.0  
 H(11,25)=Esx111\*e6  
 H(11,26)=Eyx111\*e6  
 H(11,27)=Exx111\*e6  
 H(11,28)=-Eyx111\*e6  
 H(11,29)=0.0  
 H(11,30)=0.0  
 H(11,31)=0.0  
 H(11,32)=0.0

H(11,33)=0.0  
 H(11,34)=0.0  
 H(11,35)=0.0  
 H(11,36)=0.0  
  
 H(12,12)=Exxs000  
 H(12,13)=0.0  
 H(12,14)=0.0  
 H(12,15)=0.0  
 H(12,16)=0.0  
 H(12,17)=0.0  
 H(12,18)=0.0  
 H(12,19)=0.0  
 H(12,20)=0.0  
 H(12,21)=0.0  
 H(12,22)=0.0  
 H(12,23)=0.0  
 H(12,24)=0.0  
 H(12,25)=-Esx111\*e6  
 H(12,26)=-Eyx111\*e6  
 H(12,27)=-Eyx111\*e6  
 H(12,28)=Exx111\*e6  
 H(12,29)=0.0  
 H(12,30)=0.0  
 H(12,31)=0.0  
 H(12,32)=0.0  
 H(12,33)=0.0  
 H(12,34)=0.0  
 H(12,35)=0.0  
 H(12,36)=0.0  
  
 H(13,13)=Esss000  
 H(13,14)=0.0  
 H(13,15)=0.0  
 H(13,16)=0.0  
 H(13,17)=0.0  
 H(13,18)=0.0  
 H(13,19)=0.0  
 H(13,20)=0.0  
 H(13,21)=0.0  
 H(13,22)=0.0  
 H(13,23)=0.0  
 H(13,24)=0.0  
 H(13,25)=0.0  
 H(13,26)=0.0  
 H(13,27)=0.0  
 H(13,28)=0.0  
 H(13,29)=Ess111\*e7  
 H(13,30)=-Esx111\*e7  
 H(13,31)=Esx111\*e7  
 H(13,32)=-Esx111\*e7  
 H(13,33)=0.0  
 H(13,34)=0.0  
 H(13,35)=0.0  
 H(13,36)=0.0  
  
 H(14,14)=Exxs000  
 H(14,15)=0.0  
 H(14,16)=0.0  
 H(14,17)=0.0  
 H(14,18)=0.0  
 H(14,19)=0.0  
 H(14,20)=0.0  
 H(14,21)=0.0  
 H(14,22)=0.0  
 H(14,23)=0.0  
 H(14,24)=0.0  
 H(14,25)=0.0  
 H(14,26)=0.0  
 H(14,27)=0.0  
 H(14,28)=0.0  
 H(14,29)=Esx111\*e7  
 H(14,30)=Exx111\*e7  
 H(14,31)=-Eyx111\*e7  
 H(14,32)=Eyx111\*e7  
 H(14,33)=0.0  
 H(14,34)=0.0

$H(14, 35)=0.0$   
 $H(14, 36)=0.0$   
 $H(15, 15)=\text{Exxs000}$   
 $H(15, 16)=0.0$   
 $H(15, 17)=0.0$   
 $H(15, 18)=0.0$   
 $H(15, 19)=0.0$   
 $H(15, 20)=0.0$   
 $H(15, 21)=0.0$   
 $H(15, 22)=0.0$   
 $H(15, 23)=0.0$   
 $H(15, 24)=0.0$   
 $H(15, 25)=0.0$   
 $H(15, 26)=0.0$   
 $H(15, 27)=0.0$   
 $H(15, 28)=0.0$   
 $H(15, 29)=-\text{Esx111}^*e7$   
 $H(15, 30)=-\text{Exy111}^*e7$   
 $H(15, 31)=\text{Exx111}^*e7$   
 $H(15, 32)=-\text{Exy111}^*e7$   
 $H(15, 33)=0.0$   
 $H(15, 34)=0.0$   
 $H(15, 35)=0.0$   
 $H(15, 36)=0.0$   
 $H(16, 16)=\text{Exxs000}$   
 $H(16, 17)=0.0$   
 $H(16, 18)=0.0$   
 $H(16, 19)=0.0$   
 $H(16, 20)=0.0$   
 $H(16, 21)=0.0$   
 $H(16, 22)=0.0$   
 $H(16, 23)=0.0$   
 $H(16, 24)=0.0$   
 $H(16, 25)=0.0$   
 $H(16, 26)=0.0$   
 $H(16, 27)=0.0$   
 $H(16, 28)=0.0$   
 $H(16, 29)=\text{Esx111}^*e7$   
 $H(16, 30)=\text{Exy111}^*e7$   
 $H(16, 31)=-\text{Exy111}^*e7$   
 $H(16, 32)=\text{Exx111}^*e7$   
 $H(16, 33)=0.0$   
 $H(16, 34)=0.0$   
 $H(16, 35)=0.0$   
 $H(16, 36)=0.0$   
 $H(17, 17)=\text{Esss000}$   
 $H(17, 18)=0.0$   
 $H(17, 19)=0.0$   
 $H(17, 20)=0.0$   
 $H(17, 21)=0.0$   
 $H(17, 22)=0.0$   
 $H(17, 23)=0.0$   
 $H(17, 24)=0.0$   
 $H(17, 25)=0.0$   
 $H(17, 26)=0.0$   
 $H(17, 27)=0.0$   
 $H(17, 28)=0.0$   
 $H(17, 29)=0.0$   
 $H(17, 30)=0.0$   
 $H(17, 31)=0.0$   
 $H(17, 32)=0.0$   
 $H(17, 33)=\text{Ess111}^*e8$   
 $H(17, 34)=\text{Esx111}^*e8$   
 $H(17, 35)=\text{Esx111}^*e8$   
 $H(17, 36)=\text{Esx111}^*e8$   
 $H(18, 18)=\text{Exxs000}$   
 $H(18, 19)=0.0$   
 $H(18, 20)=0.0$   
 $H(18, 21)=0.0$   
 $H(18, 22)=0.0$   
 $H(18, 23)=0.0$   
 $H(18, 24)=0.0$   
 $H(18, 25)=0.0$   
 $H(18, 26)=0.0$   
 $H(18, 27)=0.0$   
 $H(18, 28)=0.0$   
 $H(18, 29)=0.0$   
 $H(18, 30)=0.0$   
 $H(18, 31)=0.0$   
 $H(18, 32)=0.0$   
 $H(18, 33)=-\text{Esx111}^*e8$   
 $H(18, 34)=\text{Exx111}^*e8$   
 $H(18, 35)=\text{Exy111}^*e8$   
 $H(18, 36)=\text{Exy111}^*e8$   
 $H(19, 19)=\text{Exxs000}$   
 $H(19, 20)=0.0$   
 $H(19, 21)=0.0$   
 $H(19, 22)=0.0$   
 $H(19, 23)=0.0$   
 $H(19, 24)=0.0$   
 $H(19, 25)=0.0$   
 $H(19, 26)=0.0$   
 $H(19, 27)=0.0$   
 $H(19, 28)=0.0$   
 $H(19, 29)=0.0$   
 $H(19, 30)=0.0$   
 $H(19, 31)=0.0$   
 $H(19, 32)=0.0$   
 $H(19, 33)=-\text{Esx111}^*e8$   
 $H(19, 34)=\text{Exy111}^*e8$   
 $H(19, 35)=\text{Exx111}^*e8$   
 $H(19, 36)=\text{Exy111}^*e8$   
 $H(20, 20)=\text{Exxs000}$   
 $H(20, 21)=0.0$   
 $H(20, 22)=0.0$   
 $H(20, 23)=0.0$   
 $H(20, 24)=0.0$   
 $H(20, 25)=0.0$   
 $H(20, 26)=0.0$   
 $H(20, 27)=0.0$   
 $H(20, 28)=0.0$   
 $H(20, 29)=0.0$   
 $H(20, 30)=0.0$   
 $H(20, 31)=0.0$   
 $H(20, 32)=0.0$   
 $H(20, 33)=-\text{Esx111}^*e8$   
 $H(20, 34)=\text{Exy111}^*e8$   
 $H(20, 35)=\text{Exy111}^*e8$   
 $H(20, 36)=\text{Exx111}^*e8$   
 $H(21, 21)=\text{Esss0000}$   
 $H(21, 22)=0.0$   
 $H(21, 23)=0.0$   
 $H(21, 24)=0.0$   
 $H(21, 25)=\text{Esss0220}^*g7$   
 $H(21, 26)=\text{Esx0220}^*g7$   
 $H(21, 27)=0.0$   
 $H(21, 28)=-\text{Esx0220}^*g7$   
 $H(21, 29)=\text{Esss0220}^*g1$   
 $H(21, 30)=\text{Esx0220}^*g1$   
 $H(21, 31)=-\text{Esx0220}^*g1$   
 $H(21, 32)=0.0$   
 $H(21, 33)=\text{Esss0220}^*g5$   
 $H(21, 34)=0.0$   
 $H(21, 35)=-\text{Esx0220}^*g5$   
 $H(21, 36)=-\text{Esx0220}^*g5$   
 $H(22, 22)=\text{Exxs0000}$   
 $H(22, 23)=0.0$   
 $H(22, 24)=0.0$   
 $H(22, 25)=-\text{Esx0220}^*g7$   
 $H(22, 26)=\text{Exxs0220}^*g7$   
 $H(22, 27)=0.0$   
 $H(22, 28)=-\text{Exy0220}^*g7$   
 $H(22, 29)=-\text{Esx0220}^*g1$   
 $H(22, 30)=\text{Exxs0220}^*g1$   
 $H(22, 31)=-\text{Exy0220}^*g1$   
 $H(22, 32)=0.0$

H(22, 33)=0.0  
H(22, 34)=Exx0022\*g5  
H(22, 35)=0.0  
H(22, 36)=0.0

H(23, 23)=Exx0000  
H(23, 24)=0.0  
H(23, 25)=0.0  
H(23, 26)=0.0  
H(23, 27)=Exx0022\*g7  
H(23, 28)=0.0  
H(23, 29)=Esx0220\*g1  
H(23, 30)=-Exy0220\*g1  
H(23, 31)=Exx0220\*g1  
H(23, 32)=0.0  
H(23, 33)=Esx0220\*g5  
H(23, 34)=0.0  
H(23, 35)=Exx0220\*g5  
H(23, 36)=Exy0220\*g5

H(24, 24)=Exx0000  
H(24, 25)=Esx0220\*g7  
H(24, 26)=-Exy0220\*g7  
H(24, 27)=0.0  
H(24, 28)=Exx0220\*g7  
H(24, 29)=0.0  
H(24, 30)=0.0  
H(24, 31)=0.0  
H(24, 32)=Exx0022\*g1  
H(24, 33)=Esx0220\*g5  
H(24, 34)=0.0  
H(24, 35)=Exy0220\*g5  
H(24, 36)=Exx0220\*g5

H(25, 25)=Ess0000  
H(25, 26)=0.0  
H(25, 27)=0.0  
H(25, 28)=0.0  
H(25, 29)=Ess0220\*g6  
H(25, 30)=0.0  
H(25, 31)=-Esx0220\*g6  
H(25, 32)=Esx0220\*g6  
H(25, 33)=Ess0220\*g2  
H(25, 34)=-Esx0220\*g2  
H(25, 35)=-Esx0220\*g2  
H(25, 36)=0.0

H(26, 26)=Exx0000  
H(26, 27)=0.0  
H(26, 28)=0.0  
H(26, 29)=0.0  
H(26, 30)=Exx0022\*g6  
H(26, 31)=0.0  
H(26, 32)=0.0  
H(26, 33)=Esx0220\*g2  
H(26, 34)=Exx0220\*g2  
H(26, 35)=Exy0220\*g2  
H(26, 36)=0.0

H(27, 27)=Exx0000  
H(27, 28)=0.0  
H(27, 29)=Esx0220\*g6  
H(27, 30)=0.0  
H(27, 31)=Exx0220\*g6  
H(27, 32)=-Exy0220\*g6  
H(27, 33)=Esx0220\*g2  
H(27, 34)=Exy0220\*g2  
H(27, 35)=Exx0220\*g2  
H(27, 36)=0.0

H(28, 28)=Exx0000  
H(28, 29)=-Esx0220\*g6  
H(28, 30)=0.0  
H(28, 31)=-Exy0220\*g6  
H(28, 32)=Exx0220\*g6  
H(28, 33)=0.0  
H(28, 34)=0.0

H(28, 35)=0.0  
H(28, 36)=Exx0022\*g2

H(29, 29)=Ess0000  
H(29, 30)=0.0  
H(29, 31)=0.0  
H(29, 32)=0.0  
H(29, 33)=Ess0220\*g8  
H(29, 34)=-Esx0220\*g8  
H(29, 35)=0.0  
H(29, 36)=-Esx0220\*g8

H(30, 30)=Exx0000  
H(30, 31)=0.0  
H(30, 32)=0.0  
H(30, 33)=Esx0220\*g8  
H(30, 34)=Exx0220\*g8  
H(30, 35)=0.0  
H(30, 36)=Exy0220\*g8

H(31, 31)=Exx0000  
H(31, 32)=0.0  
H(31, 33)=0.0  
H(31, 34)=0.0  
H(31, 35)=Exx0022\*g8  
H(31, 36)=0.0

H(32, 32)=Exx0000  
H(32, 33)=Esx0220\*g8  
H(32, 34)=Exy0220\*g8  
H(32, 35)=0.0  
H(32, 36)=Exx0220\*g8

H(33, 33)=Ess0000  
H(33, 34)=0.0  
H(33, 35)=0.0  
H(33, 36)=0.0

H(34, 34)=Exx0000  
H(34, 35)=0.0  
H(34, 36)=0.0

H(35, 35)=Exx0000  
H(35, 36)=0.0

H(36, 36)=Exx0000

```

C *****
C Hermiticidad del Hamiltoniano (diagonal inferior)
do I=2, n
  K=I-1
  do j=1,K
    H(I,j)=conjg(H(j,I))
  enddo
enddo

HAMILTONIANO=H
end function          !Fin de la función

end

```

## Bibliografía

- <sup>1</sup> McKelvey, J.P., “Física del Estado Sólido y de Semiconductores”, Ed. Limusa, 1987.
- <sup>2</sup> S. M. Sze, “Physics of Semiconductor Devices”, Wiley-Interscience, segunda edición, 1981.
- <sup>3</sup> J. C. Slater, G. F. Koster, “Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem”, Phys. Rev. 94, 1498 Jun 15, 1954.
- <sup>4</sup> Walter A. Harrison, “Electronic structure and the properties of solids”.
- <sup>5</sup> Walter A. Harrison, “Solid State Theory”, Dover Publications, Inc. New York, 1971.
- <sup>6</sup> George Arfken, “Métodos matemáticos para físicos”, Ed. Diana, primera edición, abril 1981.
- <sup>7</sup> Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, “Solid State Physics”, 1976.
- <sup>8</sup> Charles Kittel, “Introduction to solid state physics”, 4ª ed., 1971.
- <sup>9</sup> D. Olguín, R. Baquero, “Origin of the -4.4 eV band in CdTe(100)”, Phys. Rev. B, V50, 1980, Jyk 1994.
- <sup>10</sup> D. Olguín, R. Baquero, “(001)-surface-induced bulk states and surface resonances in II-VI zinc-blende semiconductors”, Phys. Rev. B, V51, 16891, Jun 1995.
- <sup>11</sup> Olguin, Rodríguez y Baquero, EPJB 2003.
- <sup>12</sup> J. Flores, comunicación privada con Rafael Baquero.
- <sup>13</sup> Martín Yañez Limón, “Influencia de monocapas Au en la densidad de estados de las superficies (001) y (111) del platino”, Tesis de maestría, Física, CINVESTAV, 1993.
- <sup>14</sup> A. E. García, V. González-Robles, R. Baquero, “Ferromagnetism in 4d (Tc, Ru, Rh, Pd) and 5d (Ir, Pt) transition-metal monolayers on a Cu (001) substrate”, Phys. Rev. B, V59, 9392, Apr 1999.
- <sup>15</sup> L. M. García-Cruz, R. Baquero, Revista Mexicana de Física (en prensa).

- <sup>16</sup> L.M. García-Cruz, R. Baquero Parra, Phys. Rev. B enviado.
- <sup>17</sup> Alberto Rubio Ponce, “Escenarios activos en los materials superconductores 1-2-3”, Tesis de Doctorado, Física, CINVESTAV, 1999.
- <sup>18</sup> J. A. Rodríguez, “Estructura de bandas de las calcopiritas basadas en cobre”, Tesis de doctorado, Universidad Nacional de Colombia, Santafé de Bogota, Colombia, Feb 1999.
- <sup>19</sup> J. A. Rodríguez, L. Quiroga, A. Camacho, R. Baquero, “Electronic band structure of CuInSe<sub>2</sub> : Bulk and  $\bar{\Gamma}$ 112 $\bar{O}$  surface”, Phys. Rev. B, V59, 1555, Jan 1999.
- <sup>20</sup> W. Dítese, E. Doering, P. Glasow, W. Langheinrich, A. Ludsteck, H. Mader, A. Mühlbauer, W. v. Münch, H. Runge, L. Schleicher, M. Schnöller, M. Schulz, E. Sirtl, E. Uden, W. Zulehner, Herausgegeben von M. Schulz, H. Weiss, “Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology”, Group III: Crystal and Solid State Physics, V17, Semiconductors, Subvolume c: Technology of Si, Ge and SiC, Tokyo 1984.
- <sup>21</sup> M. T. Yin, Marvin L. Cohen, “Theory of static structural properties, crystal stability, and phase transformations: Application to Si and Ge”, Phys Rev. B, V26, 5668, Nov 1982.
- <sup>22</sup> J. R. Chelikowsky, T. J. Wagoner, J. H. Weaver, A. Jin, “Valence- and conduction-band densities of states for tetrahedral semiconductors: Theory and experiment”, Phys. Rev. B, V40, 9644, Nov 1989.
- <sup>23</sup> J. E. Ortega, F. J. Himpsel, “Inverse-photoemission study of Ge(100), Si(100), and GaAs(100): Bulk bands and surface states”, Phys. Rev. B, V47, 2130, Jan 1993.
- <sup>24</sup> Daniel Sánchez-Portal, Emilio Artacho, José M. Sóler, “Análisis of atomic-orbital basis sets from the projection of plane-wave results”, Cond-Mat. 9509053, V1, Sep 1995.
- <sup>25</sup> M. Alouani, J. M. Wills, “Calculated optical properties of Si, Ge, and GaAs Under hydrostatic pressure”, Cond-Mat. 9605005, V1, May 1996.
- <sup>26</sup> D. M. Bylander, Leonard Kleinman, “Gradient-corrected correlation with nearly exact Kohn-Sham exchange: Calculations for Si and Ge”, Phys. Rev. B, V55, Apr 1997.

- <sup>27</sup> G. L. Zhao, D. Bagayoko, T. D. Williams, "LDA Prediction of the electronic structures and optical transitions of silicon and diamond", <http://www.phys.subr.edu/r/paper3.pdf>.
- <sup>28</sup> Arnaud, M. Alouani, "Implementation of an all-electron GW Approximation using the Projector Augmented Wave method: I. Formulation and application to the electronic structure of semiconductors", *Cond-Mat.* 9911313, V3, Dec 1999.
- <sup>29</sup> Carsten Kentsch, Michael Kutschera, Martin Weinelt, Thomas Fauster, Michael Rohlfing, "Electronic structure of Si(100) surface studied by two-photon photoemission", *Phys. Rec. B*, V65, 035323, Dec 2001.
- <sup>30</sup> Bradley A. Foreman, "Consequences of local gauge symmetry in empirical tight-binding theory", *Cond-Mat.* 0204456, V1, Apr 2002.
- <sup>31</sup> Sergey V. Faleev, Mark van Schilfgaarde, Takao Kotani, "All-electron self-consistent GW approximation: Application to Si, MnO, and NiO", *Cond-Mat.* 0320677, V1, Oct 2003.
- <sup>32</sup> Bing Wang, M. J. Stott, "First-principles local pseudopotentials for group-IV elements", *Phys. Rev. B*, V68, 195102, Nov 2003.
- <sup>33</sup> Shailesh Shukla, Deepak Kumar, Nitya Nath Shukla, Rajendra Prasad, "Metal-insulator transitions in tetrahedral semiconductors under lattice change", *Cond-Mat.* 0402210, V1, Feb 2004.
- <sup>34</sup> J. Chelikowsky, D. J. Chadi, Marvin L. Cohen, "Calculated valence-band densities of states and photoemission spectra of diamond and zinc-blende semiconductors", *Phys. Rev. B* V8, 2786, Sept 1973.
- <sup>35</sup> James R. Chelikowsky and Marvin L. Cohen, "Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors", *Phys. Rev. B* V14, 556, Jul 1976.
- <sup>36</sup> Sverre Froyen, Walter A. Harrison, "Elementary prediction of linear combination of atomic orbitals matrix elements", *Phys. Rev. B*, V20, 2420, Sept 1979.

- <sup>37</sup> Steven G. Louie, “New localized-orbital method for calculating the electronic structure of molecules and solids: Covalent semiconductors”, Phys. Rev. V22, 1933, August 1980.
- <sup>38</sup> Harrison W. A., “New tight-binding parameters for covalent solids obtained using Louie peripheral states”, Phys. Rev. B, V24, 5835, Nov. 1981.
- <sup>39</sup> Elías López-Cruz, “Temperature dependence of the band gaps of red HgI<sub>2</sub>”, J. Appl. Phys. 65 (2), 874, Jan 1989.
- <sup>40</sup> Loffe Physico-Technical Institute, Rev. Jul 2003.  
<http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/bandstr.html#Basic>.
- <sup>41</sup> Roland Pässler, “Dispersion-related description of temperature dependencies of band gaps in semiconductors”, Phys. Rev. B, V66, 085201, Aug 2002.
- <sup>42</sup> Papaconstantopoulos, D.C., Handbook of Band Structure of Elemental Solid.
- <sup>43</sup> Sokrates T. Pantelides, Walter A. Harrison, “Electronic structure, spectra, and properties of 4:2-coordinated materials. Crystalline and amorphous SiO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub>”, Phys. Rev. B 13, 2667, March. 1976.
- <sup>44</sup> Yong-nian Xu, W. Y. Ching, “Electronic and optical properties of all polymorphic forms of silicon dioxide”, Phys. Rev. B 44, 11048 Nov. 1991.
- <sup>45</sup> Y. P. Li, W. Y. Ching, “Band structures of all polycrystalline forms of silicon dioxide”, Phys. Rev. B 31, 2172, Feb. 1985.
- <sup>46</sup> Ref. de<sup>20</sup>. Nicollian, E. H., Brews, J. R.: MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology, New York: J. Wiley 1982.
- <sup>47</sup> Philip M. Schneider, W. Beall Fowler, “Band Structure and Optical Properties of Silicon Dioxide”, Phys. Rev. Lett. V36, 425, Feb 1976.
- <sup>48</sup> S. Ciraci, I. P. Batra, “Electronic-energy-structure calculations of silicon and silicon oxide using the extended tight-binding method”, Phys. Rev. B 15,4923, May. 1977.

- <sup>49</sup> Philip M. Schneider, W. Beall Fowler, "One-electron energy band of silicon dioxide in the ideal  $\beta$ -cristobalite structure", Phys. Rev. B 18,7122, December 1978.
- <sup>50</sup> S. Ciraci, Ş. Ellialtıođlu. "Surface electronic structure of silicon dioxide", Phys. Rev. B V25, 4019, March 1982.
- <sup>51</sup> Alexander A. Demkov, José Ortega, Otto F. Sankey, Matthew P. Grumbach, "Electronic structure approach for complex silicas", Phys. Rev. B, V52, 1618, Jul 1995.
- <sup>52</sup> Elena Gnani, Susanna Reggiani, "Band-Structure Calculations Of SiO<sub>2</sub> by Means of Hartree-Fock and Density-Functional Techniques", IEEE, V47, No. 10, 1795, Oct 2000.
- <sup>53</sup> Elena Gnani, Susanna Reggiani, Massimo Rudan, "Density of states and group velocity of electrons in SiO<sub>2</sub> calculated from a full band structure", Phys. Rev. B, V66, 195205, Nov 2002.
- <sup>54</sup> Ref. de<sup>47</sup>. H. DiStefano, D. E. Eastman, Solid State Común, 8, 259, 1971.
- <sup>55</sup> J. C. Slater, "Quantum theory of Molecules and Solids, V1 1963, V2 1965, V4 1974. Referencia de<sup>49</sup>.
- <sup>56</sup> A. Herrera-Gómez, A. Hegedus, P.L. Meissner, "Chemical depth profile of ultrathin nitrided SiO<sub>2</sub> films.", Applied Physics Letters 15 Jul 2002.



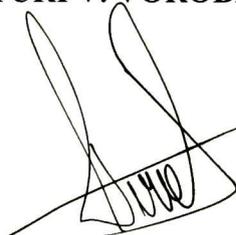
**EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE LA C. MARTHA EUGENIA COMPEÁN JASSO TITULADA: “ESTRUCTURA DE BANDAS DEL Si Y DEL SiO<sub>2</sub>”, FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS 7 DIAS DE JULIO DE 2004.**



**DR. JOSÉ MARTÍN YAÑEZ LIMÓN**



**DR. YURI V. VOROBIEV**



**DR. ALBERTO HERRERA GÓMEZ**



**DR. RAFAEL BAQUERO PARRA**



*CINVESTAV*  
*BIBLIOTECA CENTRAL*



SS1T000007494