

## Calculo de Parámetros Electrónicos Para el Grafito Bernal

Claudia Villaquirán<sup>a\*</sup>, Marisol Gómez<sup>b</sup>, Ney Luiggi<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Grupo CYTEMA, Departamento de Física, Universidad del Cauca, Popayán, Colombia

<sup>b</sup> Grupo de Física de Metales, Departamento de Física, Núcleo de Sucre  
Universidad de Oriente, Apdo, Postal 299, Cumaná, Venezuela

Received: August 28, 2001; Revised: March 2, 2002

Using ab-initio calculation, we have computed different electronic parameters associated with the transport coefficients of graphite Bernal. Software CRYSTAL<sup>1</sup> was used with a Pople standard STO-21G\* basis set. Different hamiltonians were tested, choosing a restricted Hartree-Fock one, because it generated the best qualitative results. All graphites studied present a valence bandwidth near 0.60 a.u., in agreement with the literature. In hexagonal Bernal graphite the splitting of the valence  $\Pi$  band was accentuated, and  $E_{F-} = -0.00140$  a.u. The surface Fermi is located around the HKH edge of the first Brillouin zone. In general such surfaces present a central electron orbit of maximal size in the plane, which diminish in size when the z component of the  $\vec{k}$  vector moves in KH direction. Integrating on the surface Fermi calculates the time relaxation parallel and the time relaxation perpendicular and finally we evaluate the parallel and perpendicular resistivity.

**Keywords:** grafito, tiempo de relajación, superficie de Fermi, resistividad

### 1. Introduction

El grafito es un semimetal con estructura laminar formada por átomos de carbono. Su alta anisotropía está asociada con la hibridación de los orbitales atómicos  $sp^2$  ( $s-p_x-p_y$ ), lo cual conduce a la generación de un enlace covalente interplanar de los átomos de carbono en los planos grafíticos, mientras los orbitales  $p_z$  no hibridados proporcionan a la estructura un enlace débil entre sus capas.

La secuencia de empaquetamientos de capas de átomos de carbono permite diferenciar varios tipos de grafito: 1. grafito Hexagonal o Bernal, con una secuencia de capas de la forma ABABAB, siendo esta la estructura mas estable, con cuatro átomos por celda unitaria. 2. grafito Rombohedral, con una secuencia ABCABC entre capas y dos átomos por celda unitaria o seis por celda convencional, y 3. grafito hexagonal simple, el cual es una estructura de monocapas de átomos de carbono arregladas en dos dimensiones y cuyo empaquetamiento de capas es de la forma AAAAAA, con dos átomos por celda unitaria.

Mientras la estructura del grafito ha sido estudiada intensivamente<sup>2</sup>, algunos tópicos relacionados con la interacción entre capas y su efecto en las propiedades electrónicas constituyen aún materia de discusión<sup>3</sup>. Estas últimas han sido analizadas por medio de modelos parametrizados con simplificaciones teóricas que limitan la validez de los resultados obtenidos<sup>4</sup>.

Los cálculos ab-initio representan una alternativa válida para estudiar completamente esas propiedades, por esta razón nuestro propósito es aplicar el software CRYSTAL, el cual utiliza técnicas ab-initio para evaluar propiedades en sistemas periódicos. Crystal permite determinar una serie de parámetros que por si solos han sido motivo de numerosos estudios como estructuras de bandas electrónicas, energía de Fermi, matrices de Fock y solapamiento y energías de interacción, lo cual constituye el fundamento cuántico del presente trabajo.

### 2. Teoría

La ecuación de transporte de Boltzman nos conduce bajo la aproximación de existencia de un tiempo de relajación, a la definición del tensor conductividad eléctrica<sup>5</sup>.

$$\sigma_{ij}|_{\mu} = -\frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau(\vec{k}, E) v_i v_j \frac{df_o}{dE} \Big|_{\mu} d^3k \quad (1)$$

el subíndice  $\mu$  caracteriza huecos y electrones  $f_o$  es la función de distribución de Fermi-Dirac  $v_i$  y  $v_j$  son las componentes de la velocidad de los portadores sobre superficies de energía constante,  $\tau(\vec{k}, E)$  es el tiempo de relajación total.

La integración de (1) se hace sobre la cantidad de portadores mayoritarios o minoritarios, electrones o huecos

\*e-mail: gure@atenea.ucauca.edu.co

en la primera zona de Brillouin, con límites deducidos de la estructura de bandas. Escribiendo las velocidades paralela y perpendicular al plano como:

$$v_{||}^2 = v_x^2 + v_y^2 \quad (2)$$

$$v_{\perp} = v_z$$

Utilizando las relaciones (2) para la velocidad y reemplazando en (1) obtenemos las relaciones de la conductividad paralela y perpendicular al plano gráfico.

$$\sigma_{||} = \frac{e^2}{4\pi^3 KT\hbar} \sum_i \int_{ZB} \tau(\vec{k}, E) v_{||}^2 f_{\mu}(1-f_{\mu}) dS_f dE/v \quad (3)$$

$$\sigma_{\perp} = \frac{e^2}{4\pi^3 KT\hbar} \sum_i \int_{ZB} \tau(\vec{k}, E) v_{\perp}^2 f_{\mu}(1-f_{\mu}) dS_f dE/v$$

Debido al carácter cilíndrico de la superficie de Fermi, estas expresiones se pueden escribir en función de las coordenadas  $(\chi, \alpha, k_z)$  como

$$\sigma_{||} = \frac{e^2}{4\pi^3 KT\hbar} \sum_i \int_{ZB} \tau(\vec{k}, E) v_{||}^2 f_{\mu}(1-f_{\mu}) \chi d\alpha dk_z/v \quad (4)$$

$$\sigma_{\perp} = \frac{e^2}{4\pi^3 KT\hbar} \sum_i \int_{ZB} \tau(\vec{k}, E) v_{\perp}^2 f_{\mu}(1-f_{\mu}) \chi d\alpha dk_z/v$$

La suma en  $i$  corresponde a cada banda susceptible de participar en el proceso de conducción. La variable  $\chi = (k_x^2 + k_y^2)^{1/2}$  mide en el plano (0 0 1), la distancia entre la arista HKH y el respectivo punto  $(k_x, k_y)$  sobre la superficie de Fermi,  $\alpha$  es la variable angular tomada en el mismo plano (0 0 1), con origen en el punto de intercepción entre el segmento  $\Gamma A$  contenido en el plano y el punto HKH del mismo.

Para la evaluación de las integrales (4) se debe hallar la expresión para el tiempo de relajación y la velocidad de los portadores. La teoría cuántica introduce la definición del tiempo de relajación como:

$$\tau^{-1}(\vec{k}) = \int (1 - \cos\theta) P_{\vec{k}\vec{k}'} d^3k \quad (5)$$

donde  $P_{\vec{k}\vec{k}'}$  es la probabilidad de transición del estado  $k$  al estado  $k'$ , y su forma es:

$$P_{\vec{k}\vec{k}'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle X|H|X'\rangle|^2 \delta(E(\vec{k}') - E(\vec{k}) \pm \hbar\omega_q) \quad (6)$$

$(1 - \cos\theta)$  representa la transferencia de momento en el proceso de dispersión considerado para un electrón de vector de onda  $\vec{k}$  incidente y un vector de onda  $\vec{k}'$  dispersado,

$\theta$  es el ángulo formado entre ellos.

Para temperaturas entre 25 K y 300 K la dispersión de electrones por fonones acústicos es dominante<sup>6</sup>, por lo tanto, se puede agrupar los modos de vibración, en paralelo y perpendicular al plano gráfico. Introduciendo las probabilidades de transición asociadas a cada modo, tenemos:

$$\tau_{||}^{-1}(\vec{k}) = \int P_{||}(1 - \cos\theta) dS' \quad (7)$$

$$\tau_{\perp}^{-1}(\vec{k}) = \int P_{\perp}(1 - \cos\theta) dS'$$

### Interacción electrón-fonón

En la literatura<sup>7</sup> la interacción electrón-fonón ha sido considerada de diversas maneras, siendo las aproximaciones de ión-rígido y ión deformable las de mayor utilización en el estudio de propiedades en metales. En un trabajo anterior Luiggi y Barreto<sup>4</sup>, basado en la teoría fenomenológica de Ono *et al.*<sup>6</sup>, consideraron la interacción electrón fonón a través de un modelo de ión-rígido, pero en vez de considerar de manera explícita el potencial de deformación asociado con las vibraciones de la red, suponen que la interacción entre electrones y fonones desplaza los núcleos atómicos una distancia  $\delta\vec{r}$  de su posición de equilibrio. La función de onda total característica  $|X\rangle$ , puede entonces escribirse como el producto de la función de onda electrónica deformada  $|\Psi(\vec{k}, \vec{r} + \delta\vec{r})\rangle$  y la función fonónica  $|\xi_f\rangle$ . La forma fenomenológica de definir la función de onda electrónica en el trabajo de Luiggi y Barreto<sup>4</sup> hace recaer todo el peso de la deformación en el prefactor exponencial de dicha función, conduciendo al desplazamiento rígido de los orbitales atómicos a través de la red de grafito. Este comportamiento, realmente, es típico de metales pero no de sistemas similares a semiconductores fuertemente dopados como es el caso de semimetales.

En el presente trabajo, los elementos matriciales de la ecuación (6) los escribimos

$$\langle X|H|X'\rangle = \langle \xi_f, \Psi(\vec{k}, \vec{r}) | H | \Psi(\vec{k}, \vec{r} + \delta\vec{r}) \xi_f' \rangle \quad (8)$$

donde  $|\Psi(\vec{k}, \vec{r})\rangle$  esta definido por

$$\Psi_j(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_{\omega} a_{\omega,j}(\vec{k}) \phi_{\omega}(\vec{r}, \vec{k}) \quad (9)$$

con

$$\phi_{\omega}(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu} \phi_{\omega}(\vec{r} - \vec{R}_{\mu}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\mu}} \quad (10)$$

Si cada átomo  $\mu$  debido al efecto de las vibraciones de red, es desplazado en  $\delta\vec{r}$  de su posición de equilibrio, la

función de Bloch  $\phi_\omega(\vec{k}, \vec{r})$  se escribe

$$\phi_\omega(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu} \varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_{\mu} - \delta \vec{R}_{\mu}) \exp i [\vec{k} \cdot (\vec{R}_{\mu} + \delta \vec{R}_{\mu})] \quad (11)$$

Para pequeños desplazamientos, hacemos desarrollos simultáneos tanto de los orbitales atómicos  $\varphi_{\mu}$  como de la exponencial de Bloch, despreciando en ambos casos los términos de segundo, la función de onda toma la forma

$$\begin{aligned} \phi_\omega(\vec{k}, \vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu} \left[ \varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_{\mu}) + \delta \vec{R}_{\mu} \cdot \frac{\partial \varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_{\mu})}{\partial \delta \vec{R}_{\mu}} \right] \cdot (1 + \vec{k} \cdot \delta \vec{R}_{\mu}) + \exp i \vec{k} \cdot \vec{R}_{\mu} \\ \phi_\omega(\vec{k}, \vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu} \left[ \varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_{\mu}) \cdot \exp i \vec{k} \cdot \vec{R}_{\mu} + i \sum_{\mu} \vec{k} \cdot \delta \vec{R}_{\mu} \varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_{\mu}) \exp i \vec{k} \cdot \vec{R}_{\mu} + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\mu} \delta \vec{R}_{\mu} \cdot \frac{\partial \varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_{\mu})}{\partial \delta \vec{R}_{\mu}} \exp i \vec{k} \cdot \vec{R}_{\mu} + i \sum_{\mu} (\vec{k} \cdot \delta \vec{R}_{\mu}) \left( \frac{\partial \varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_{\mu})}{\partial \delta \vec{R}_{\mu}} \right) \exp i \vec{k} \cdot \vec{R}_{\mu} \right] \quad (12) \end{aligned}$$

El primer término está asociado a la red estática, el segundo contiene el efecto de la interacción electrón-fonón, considerando el desplazamiento rígido de los iones y por supuesto de los orbitales  $\varphi_{\mu}$ , el tercer término considera el efecto de deformación de los orbitales, mientras que el último término considera el efecto combinado de deformación y desplazamiento, el cual por ser de segundo orden en  $\delta \vec{R}$  se considera despreciable.

El efecto global de la interacción electrón-fonón se reduce a la consideración de los elementos matriciales del Hamiltoniano entre funciones de onda, de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \langle \psi_i(\vec{r}, \vec{k}) | H | \psi_j(\vec{r}, \vec{k}') \rangle &= \sum_{\omega, \omega'} a_{\omega, j}^*(\vec{k}) a_{\omega, i}(\vec{k}') \langle \phi_\omega(\vec{r}, \vec{k}) | H | \phi_{\omega'}(\vec{r}, \vec{k}') \rangle \\ \text{con} \\ \langle \phi_\omega(\vec{r}, \vec{k}) | H | \phi_{\omega'}(\vec{r}, \vec{k}') \rangle &= N^{-1} \sum_{\mu, \mu'} \exp i (\vec{k} \cdot \vec{R}_{\mu} - \vec{k}' \cdot \vec{R}_{\mu'}) \left\{ [1 + (\vec{k} \cdot \delta \vec{R}_{\mu} - \vec{k}' \cdot \delta \vec{R}_{\mu'})] \right. \\ &\quad \left. \langle \varphi_\omega(\vec{r} - \vec{R}_{\mu}) | H | \varphi_{\omega'}(\vec{r} - \vec{R}_{\mu'}) \rangle + \delta \vec{R}_{\mu} \cdot \left\langle \varphi_\omega(\vec{r} - \vec{R}_{\mu}) \left| \frac{\partial \varphi_{\omega'}(\vec{r} - \vec{R}_{\mu'})}{\partial \delta \vec{R}_{\mu'}} \right. \right\rangle + \right. \\ &\quad \left. + \delta \vec{R}_{\mu'} \cdot \left\langle \frac{\partial \varphi_\omega(\vec{r} - \vec{R}_{\mu})}{\partial \delta \vec{R}_{\mu}} \right| H | \varphi_{\omega'}(\vec{r} - \vec{R}_{\mu'}) \right\rangle \left. \right\} \quad (13) \end{aligned}$$

Esta relación se puede reescribir en función del vector traslación de la red

$$\vec{T}_{\mu\mu'} = \vec{R}_{\mu} - \vec{R}_{\mu'} \quad (14)$$

Centrándonos en un átomo de tipo  $j$

$$\begin{aligned} \langle \phi_\omega(\vec{r}, \vec{k}) | H | \phi_{\omega'}(\vec{r}, \vec{k}') \rangle &= N^{-1} \sum_{\mu, \mu'} \exp i (\vec{k} \cdot \vec{T}_{\mu\mu'}) \left\{ [1 + (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \delta \vec{R}_{\mu}] \cdot \langle \varphi_\omega(\vec{r} - \vec{R}_{\mu}) | H | \varphi_{\omega'}(\vec{r} - \vec{R}_{\mu'}) \rangle \right. \\ &\quad \left. + \delta \vec{R}_{\mu} \cdot \left\langle \varphi_\omega(\vec{r} - \vec{R}_{\mu}) \left| \frac{\partial \varphi_{\omega'}(\vec{r} - \vec{R}_{\mu'})}{\partial \delta \vec{R}_{\mu'}} \right. \right\rangle + \left\langle \frac{\partial \varphi_\omega(\vec{r} - \vec{R}_{\mu})}{\partial \delta \vec{R}_{\mu}} \right| H | \varphi_{\omega'}(\vec{r} - \vec{R}_{\mu'}) \right\rangle \left. \right\} \quad (15) \end{aligned}$$

El átomo  $j$  está fijo mientras que el índice correspondiente al átomo  $i$  corre sobre todos los átomos.

El efecto de la deformación debido a la interacción electrón-fonón lo conseguimos al introducir  $\delta \vec{R}_{\mu}$  como un operador fonónico que actúa sobre la función fonónica  $|\xi_j\rangle$ , en la ecuación anterior, la expresión para  $\delta \vec{R}_{\mu}$  está dada por<sup>5</sup>

$$\delta \vec{R}_{\mu} = \sum_{q, p} \left[ \frac{\hbar}{2 N M \omega_p(\vec{q})} \right]^{1/2} \exp(i \vec{q} \cdot \vec{R}_{\mu}) [a^*(-\vec{q}_p) + a(\vec{q}_p)] \hat{e}_p(\vec{q}_p) \quad (16)$$

donde  $\vec{q}$  es el vector de onda fonónico,  $p$  fija el tipo de modo vibracional,  $\hat{e}_p(\vec{q})$  es el vector de polarización fonónico,  $a^+$  y  $a$  son los operadores bosónicos de creación y aniquilación, los cuales conducen a elementos matriciales no nulos si las funciones de onda fonónicas  $|\xi_j\rangle$  sobre las cuales actúan, caracterizan estados fonónicos cuya ocupación difiere de un fonón. La ecuación (8) toma la forma

$$\begin{aligned} \langle X | H | X' \rangle &= \sum_{p, q} \left[ \frac{\hbar}{2 N M \omega_p(\vec{q})} \right]^{1/2} \left\{ -i \langle \Psi_{\vec{k}} | H | \Psi_{\vec{k}'} \rangle (\vec{k} - \vec{k}') \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial}{\partial \vec{R}_{\mu}} \cdot \langle \varphi_\omega(\vec{r} - \vec{R}_{\mu}) | H | \varphi_{\omega'}(\vec{r} - \vec{R}_{\mu'}) \rangle - \langle \varphi_\omega(\vec{r} - \vec{R}_{\mu}) | H \left| \frac{\partial \varphi_{\omega'}(\vec{r} - \vec{R}_{\mu'})}{\partial \delta \vec{R}_{\mu'}} \right. \right\rangle \left. \right\} \quad (17) \end{aligned}$$

$n_{q, p}$  es el número de fonones, definidos según la estadística de Bose, considerando que sólo fonones acústicos participan en la dispersión, la ecuación anterior se transforma en

$$\langle X | H | X' \rangle = \left\{ \left[ \frac{\hbar n_{q_1}}{2 N M \omega_{q_1}} \right]^{1/2} q_{1\parallel} + \left[ \frac{\hbar n_{q_\perp}}{2 N M \omega_{q_\perp}} \right]^{1/2} q_{\perp} \right\} \quad (18)$$

Cada uno de los términos en los elementos matriciales permitirán introducir las características paralela y perpendicular de los modos vibracionales.

#### Método de evaluación de las resistividades

Las ecuaciones (4) representan integrales sobre la superficie de Fermi en el espacio de los vectores de onda incidentes, cuya evaluación requiere del conocimiento del

integrando sobre dicha superficie, en primer lugar el tiempo de relajación, a su vez, es una integral sobre dicha superficie pero no corresponde al barrido de los vectores de onda dispersados luego de ser afectados por el potencial asociado a la interacción electrón fonón.

Para evaluar los tiempos de relajación tomamos las siguientes relaciones

$$\begin{aligned}\bar{k} &= \langle \chi \cos \alpha, \chi \sin \alpha, k_z \rangle \\ \bar{k}' &= \langle \chi' \cos \alpha', \chi' \sin \alpha', k'_z \rangle \\ \bar{q} &= \bar{k} - \bar{k}' \\ \cos \theta &= \frac{k_z k'_z + \chi \chi' (\cos \alpha \cos \alpha' + \sin \alpha \sin \alpha')}{kk'} \\ q_{||}^2 &= \chi'^2 + \chi^2 - 2\chi\chi'(\cos \alpha \cos \alpha' + \sin \alpha \sin \alpha') \\ q_{\perp}^2 &= (k'_z - k_z)^2\end{aligned}\quad (19)$$

Haciendo uso de las relaciones (5), (18) y (19), se puede escribir el tiempo de relajación como

$$\begin{aligned}\tau_{||}^{-1} &= \frac{3\Omega}{M\pi^2} \int_0^{\pi/3} \int_0^{\pi/c_0} \frac{q_{||}^2 \chi' n_{||} (1 - \cos \theta) |\langle \Psi_{\bar{k}} | H | \Psi_{\bar{k}'} \rangle|^2 d\alpha' d\bar{k}'_z}{\omega_{||} |\bar{v}_{\bar{k}} E|} \\ \tau_{\perp}^{-1} &= \frac{3\Omega}{M\pi^2} \int_0^{\pi/3} \int_0^{\pi/c_0} \frac{q_{\perp}^2 \chi' n_{\perp} (1 - \cos \theta) |\langle \Psi_{\bar{k}} | H | \Psi_{\bar{k}'} \rangle|^2 d\alpha' d\bar{k}'_z}{\omega_{\perp} |\bar{v}_{\bar{k}} E|}\end{aligned}\quad (20)$$

La integración se realiza sobre la superficie de Fermi, que hemos calculado para cada uno de los grafitos.

Los elementos matriciales  $|\langle \Psi_{\bar{k}} | H | \Psi_{\bar{k}'} \rangle|^2$ , son hallados por medio de la expresión

$$\varepsilon_{\bar{k}} = \frac{H_{\bar{k}\bar{k}'}}{S_{\bar{k}\bar{k}'}} = \frac{\langle \Psi_{\bar{k}} | H | \Psi_{\bar{k}'} \rangle}{\langle \Psi_{\bar{k}} | \Psi_{\bar{k}'} \rangle}\quad (21)$$

Como hemos dicho anteriormente, vamos a considerar la dispersión de electrones por fonones acústicos. La relación de dispersión, considerando los modos paralelo y perpendicular al plano, correspondientes a las ramas acústicas longitudinales y transversales ha sido calculada teniendo en cuenta las siguientes expresiones:

$$\omega_{||} = \left( \frac{k a_o^2}{M} \right)^{1/2} \left[ \frac{k + 18\mu}{8(k + 6\mu)} \right]^{1/2} q_{||}\quad (22)$$

$$\omega_{\perp} = \left( \frac{k a_o^2}{M} \right)^{1/2} \left[ \frac{3\mu}{2(k + 6\mu)} \right]^{1/2} q_{\perp}$$

con

$$k = 6,71 \times 10^5 \text{ dina/cm}$$

$$\mu = 6,71 \times 10^5 \text{ dina/cm}$$

Las componentes de la velocidad de los portadores en cada punto, se puede evaluar mediante:

$$v_i = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_i}\quad (23)$$

Una vez realizados los cálculos de los tiempos de relajación y las componentes de las velocidades sobre cada superficie de energía constante, se calcula la conductividad utilizando las expresiones (3). La resistividad paralela y perpendicular al plano basal gráfico se evalúa mediante las siguientes relaciones

$$\rho_{||} = \sigma_{||}^{-1}\quad (24)$$

$$\rho_{\perp} = \sigma_{\perp}^{-1}$$

### 3. Cálculo de estructura de bandas

Para calcular la estructura de bandas es necesario elegir un Hamiltoniano donde CRYSTAL genere un buen conjunto de datos y donde el nivel de Fermi presente un buen valor de acuerdo a la literatura. Diversas combinaciones de potencial de correlación y de intercambio fueron ensayados, y se obtuvo un mejor conjunto de datos utilizando un Hamiltoniano Hartree-Fock restringido. El nivel de Fermi para el grafito Bernal concuerda con el reportado por la literatura<sup>4</sup>.

CRYSTAL genera las bandas de energía electrónica como una salida del programa. En la entrada del mismo se fijan las direcciones en términos de los vectores recíprocos, generándose  $E(\bar{k})$  en las direcciones de alta simetría del cristal.

Las bandas de energía son halladas dentro del esquema autoconsistente de Hartree-Fock restringido a capas electrónicas cerradas. Los resultados obtenidos se discuten subsecuentemente.

En la Fig. 1 mostramos la estructura de bandas  $E$  vs.  $\bar{k}$  para diferentes direcciones de alta simetría de la primera zona de Brillouin. En la figura se muestra la estructura de bandas para el grafito Bernal, evidenciándose las cuatro bandas  $\Pi$  en torno a la energía de Fermi en la dirección  $K\Gamma M$ . Si bien la profundidad de banda en cada caso es consistente con la literatura, la banda  $\sigma$  inferior es totalmente

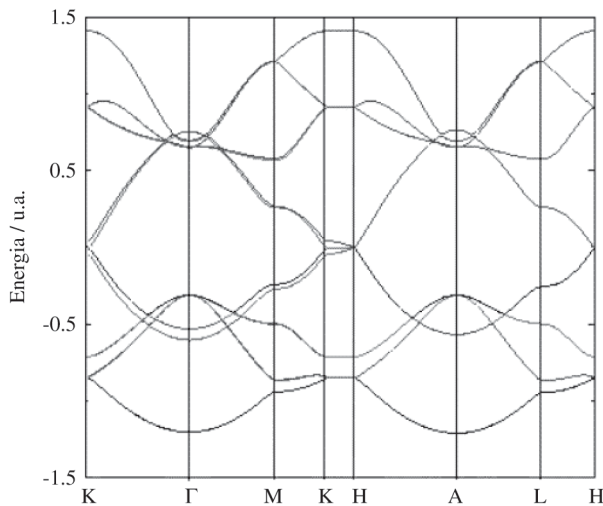


Figura 1. Estructura de bandas para el grafito Bernal.

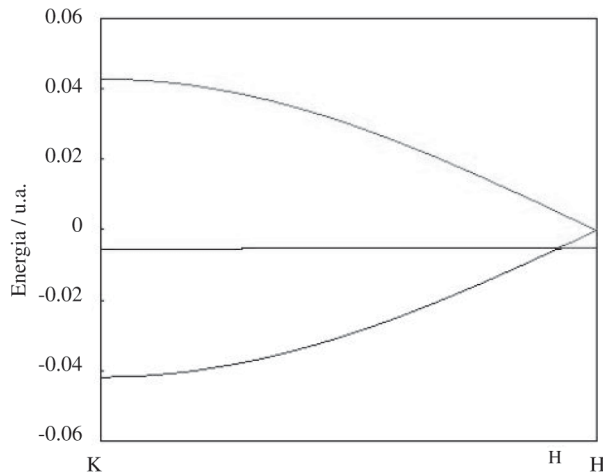


Figura 2. Estructura de bandas para el grafito Bernal, en la arista HK.

degenerada en esa dirección, ligeramente diferente a lo reportado por Charlier *et al.*<sup>8</sup> quienes logran levantar la degeneración de esa banda en el punto  $\Gamma$ .

En la Fig. 2 mostramos el comportamiento de dicha estructura en la arista HK, donde se evidencian las cuatro bandas  $\Pi$ , siendo la banda central doblemente degenerada. La energía de Fermi corta la banda  $\Pi$  inferior claramente, reforzando el carácter semimetálico.

#### 4. Cálculo de superficie de Fermi

Hasta ahora autores<sup>9,10</sup> que evalúan propiedades de transporte no han considerado en detalle la superficie de Fermi debido a la complicación computacional que este cálculo representa. En lugar de ello consideran superficies cilíndricas y otros simplemente la ignoran.

Uno de nuestros objetivos es hacer un estudio completo de la superficie de Fermi con la intención de considerar sus detalles para la evaluación de la resistividad. CRYSTAL no genera esta superficie por lo tanto hemos desarrollado una metodología para lograrlo<sup>11</sup>.

En todas las figuras graficamos  $k_x$  contra  $k_y$  para un  $k_z$  fijo. En centro de cada una de las superficies (semicilíndricas) de Fermi calculadas está ubicado en el punto  $(1/3, 1/3, k_z)$ , donde la coordenada  $k_z$  se va moviendo desde K ( $k_z = 0$ ) hasta H ( $k_z = 1/2$ ),  $k_z$  en unidades de  $\frac{2\pi}{c_o}$ .

Para hallar los valores de  $k_x$  y  $k_y$  se calculan las bandas de energía para cada  $k_z$  y teniendo el valor de la energía de Fermi, el punto de corte se halla por interpolación, de igual forma se hizo fijando cada plano  $k_z$  hasta llegar al punto H; de esta forma construimos la superficie de Fermi.

Las coordenadas de los quince planos en los cuales se fraccionó la primera zona de Brillouin están en unidades de

$$\frac{2\pi}{a_o} \text{ para } k_x \text{ y } k_y, \text{ en unidades de } \frac{2\pi}{c_o} \text{ para } k_z.$$

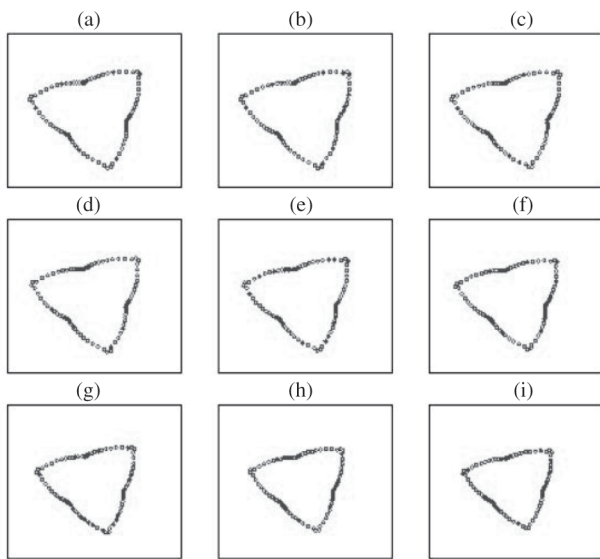
La superficie de Fermi para el grafito ABABAB, o Bernal, es mostrada en las Figs. 3 y 4 para los planos  $k_z$  desde 0 a  $8/30$  y de  $9/30$  a  $15/30$  respectivamente. Notamos en estas gráficas dos comportamientos diferentes por encima del plano  $11/30$ , ya que la inflexión que aparece en la dirección  $\Gamma K$  desaparece y la forma lobular existente debido a la concavidad hacia adentro se transforma en una concavidad hacia fuera. El carácter trigonal reportado coincide con el reportado en referencias<sup>3,8</sup>. La curva (r) muestra la proyección de toda la superficie en el plano  $(0\ 0\ 1)$  donde se evidencia el comportamiento señalado y ratifica la existencia de una interacción fuerte entre átomos de planos adyacentes, es decir un valor  $\gamma_3$  en el modelo SWMcC importante.

#### 5. Cálculo de las velocidades electrónicas

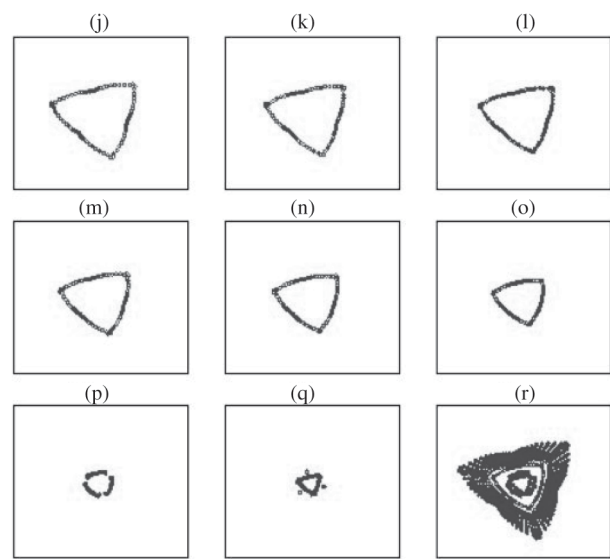
El cálculo de las velocidades electrónicas se realizó mediante la evaluación de la ecuación (23). Utilizando los datos correspondientes a la estructura de bandas para cada una de las estructuras cristalinas, y un algoritmo de interpolación<sup>12</sup> obtenemos numéricamente las velocidades electrónicas sobre la superficie de Fermi.

En la Fig. 5 se muestran las velocidades calculadas para el grafito Bernal en el plano  $k_z = 7/30$ ; en la figura se muestra  $v_x$  contra  $k_x$ ,  $v_y$  contra  $k_x$  y  $|\bar{v}|$  contra  $k_x$ ,  $k_z$  en unidades de  $\frac{2\pi}{c_o}$ .

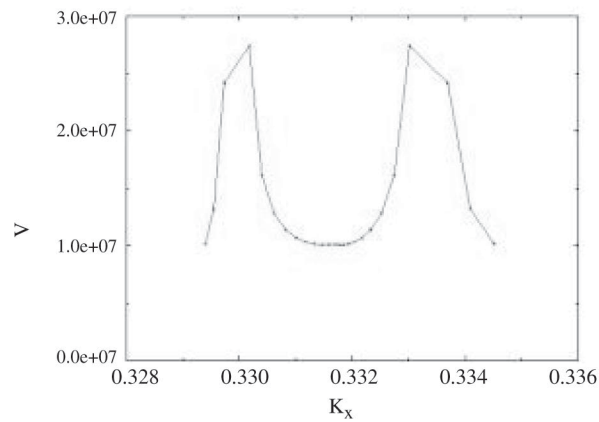
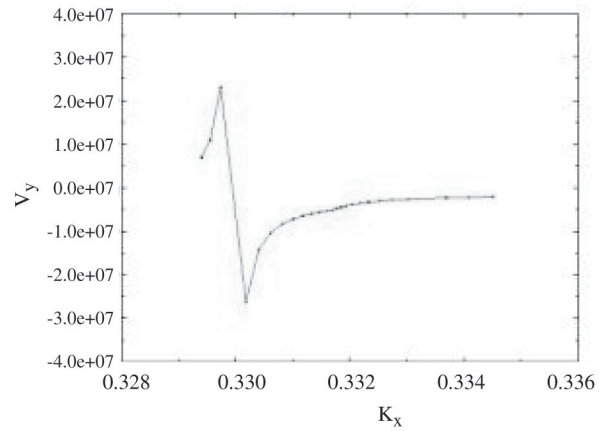
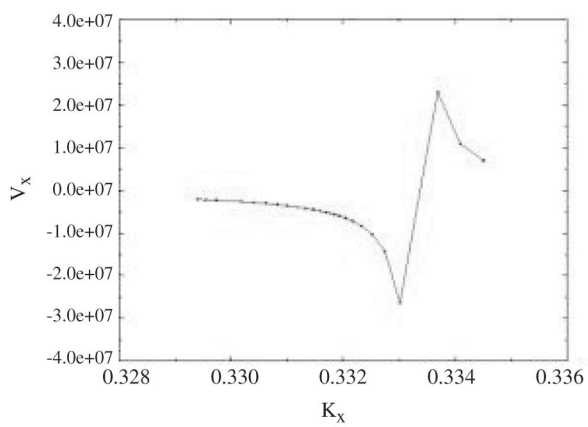
De estas gráficas podemos notar que el orden de magnitud obtenido es acorde con lo esperado mientras que



**Figura 3.** Superficie de Fermi para el grafito ABABAB, para diferentes planos  $kz$ . Desde (a)  $kz = 0$  a (i)  $kz = 8/30$ .



**Figura 4.** Superficie de Fermi para el grafito ABABAB, para diferentes planos  $kz$ . Desde (j)  $kz = 9/30$  a (q)  $kz = 1/2$ . En (r) se muestra la superficie completa.



**Figura 5.** Velocidades electrónicas para el grafito Bernal en  $kz=7/30$ .

cualitativamente, las velocidades  $v_x$  y  $v_y$  son complementarias, con discontinuidades producto de la forma misma de la superficie de Fermi. Estas discontinuidades se presentan básicamente en los vértices trigonales debido a la coincidencia de mas de un plano de Bragg.

### 6. Cálculo del tiempo de relajación

Para calcular el tiempo de relajación evaluamos las integrales (20), correspondientes al tiempo de relajación paralelo y perpendicular, cálculo necesario para evaluar la resistividad.

Para realizar las integrales definimos como lo dice la ecuación (19) un vector, cuyo origen está en el punto K de la primera zona de Brillouin, este punto es el centro de la superficie de Fermi en el plano  $k_z = 0$ . Para cada plano se integró en 1/6 de la superficie de Fermi, lo que corresponde a  $0 < \alpha < \pi/3$  en la ecuación (20). La evaluación de los modos de vibración está descrita por las relaciones (22).

El comportamiento del tiempo de relajación paralelo es mostrado en la Fig. 6, mostramos dicho tiempo de relajación para diferentes temperaturas. El comportamiento general es crecer hasta un máximo y luego decrecer. El punto de

este máximo se ubica en la vecindad de la depresión de la superficie. El efecto de la temperatura es disminuir el valor del tiempo de relajación en la medida que ella crece, producto de la variación de la amplitud de vibración y de la densidad de modos fonónicos participantes. La variación de  $\tau_{||}$  máximo se ubica entre  $1.9 \cdot 10^{-13}$  y  $1.6 \cdot 10^{-14}$  s cuando vamos de  $T = 25$  K a 300 K.

En la Fig. 7 mostramos nuestros resultados para el tiempo de relajación perpendicular  $\tau_{\perp}$ , cuyo comportamiento tanto cualitativo como cuantitativo es similar al anterior.

### 7. Cálculo de la resistividad

La resistividad eléctrica se calcula mediante la relación (4). De los parámetros allí definidos sólo nos falta evaluar el número de estados ocupados en los diferentes tipos de grafito en función de la temperatura. Usamos la siguiente relación:

$$N = \int_0^{\mu} n(E) f(E) dE \tag{25}$$

donde  $f(E)$  es la función de distribución de Fermi-Dirac. En la Tabla 1 mostramos los resultados obtenidos, los

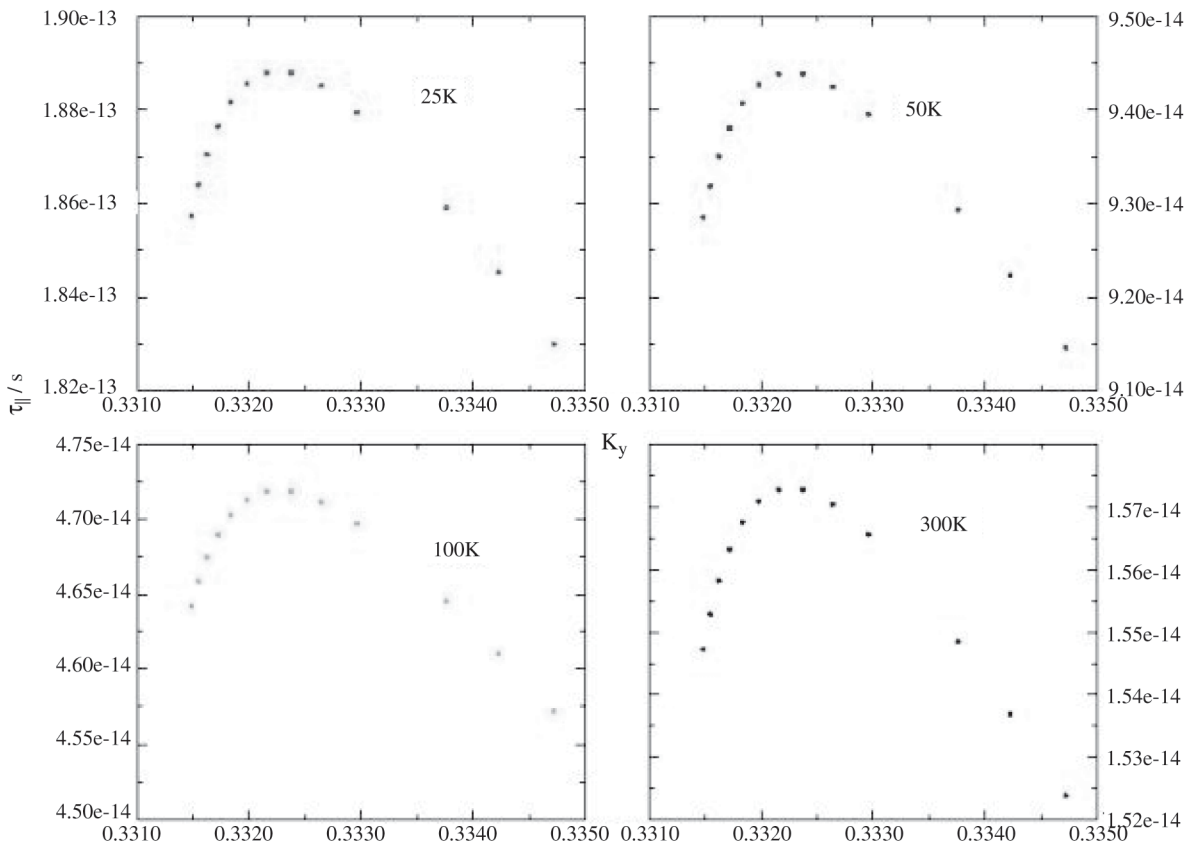


Figura 6. Tiempo de relajación paralelo en segundos contra  $k_y$  en unidades de  $\pi/a$  para el grafito Bernal.

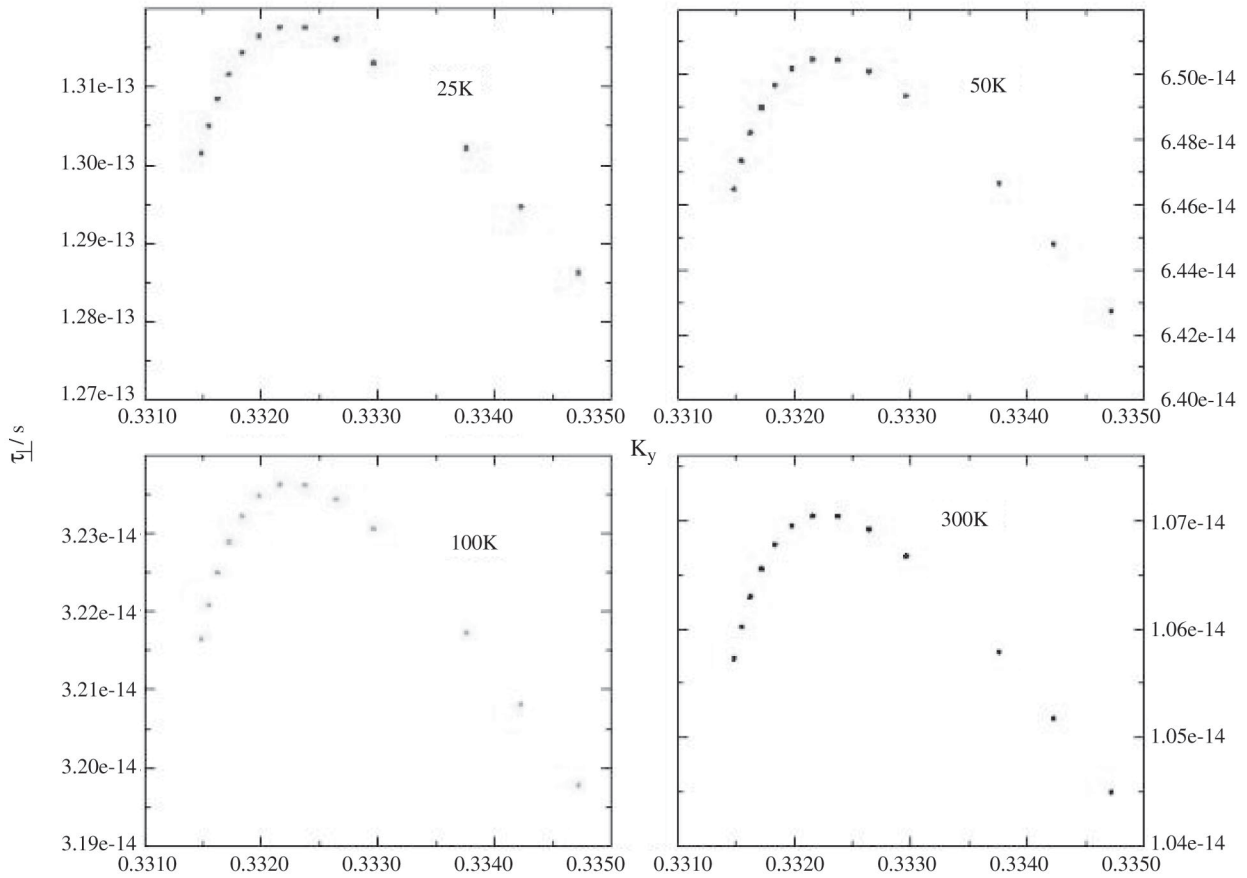


Figura 7. Tiempo de relajación perpendicular contra  $k_y$  en unidades de  $\pi/a$  para el grafito Bernal.

cuales están dentro de la magnitud esperada. El número de estados ocupados aumenta ligeramente cuando la temperatura crece. Finalmente en la misma tabla mostramos los valores de  $\rho_{||}$  y  $\rho_{\perp}$  calculados.

En el caso del grafito Bernal las resistividades aumentan un orden de magnitud, estando el valor determinado para  $\rho_{||}$  por encima del valor medido. Creemos que hay una sobrevaloración de  $\rho_{\perp}$ , ya que su orden de magnitud es similar a  $\rho_{||}$ . Finalmente en la Fig. 8 mostramos el efecto de la temperatura sobre las resistividades, el cual en cada caso es creciente en perfecta concordancia con los resultados de Luiggi y Barreto<sup>3</sup>.

### 8. Conclusiones

El presente cálculo involucra una serie de conceptos físicos discutidos a lo largo del presente trabajo que por sí sólo pueden afectar el resultado final.

Todos los parámetros electrónicos son determinados por métodos ab-initio y por supuesto la bondad del método debe reflejarse en los resultados finales, siendo la función de onda

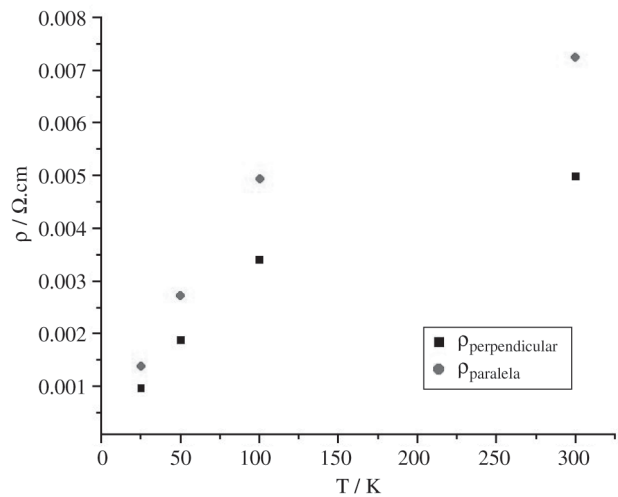


Figura 8. Resistividad paralela y perpendicular ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) en función de la temperatura (K) para el grafito Bernal.



de partida la responsable de todo el desarrollo posterior.

Si bien la estructura de bandas electrónica calculadas refleja la bondad del método, la superficie de Fermi, también producto del cálculo ab-initio, introduce algunos elementos que no hemos podido precisar totalmente básicamente debido a la gran cantidad de memoria involucrada. Igualmente podemos mantener el mismo criterio sobre las velocidades y densidades de estados.

El producto final del trabajo como lo es el cálculo de resistividades, determinando el efecto que la estructura cristalina tiene sobre ella, es logrado.

Varios aspectos novedosos son introducidos: el primero es el cálculo totalmente ab-initio de la superficie de Fermi, no reportado hasta ahora en la literatura. El segundo la consideración de forma diferente de la interacción electrón-fonón, donde cada contribución debido a las vibraciones fonónicas son consideradas.

La resistividad paralela calculada se adecua a la obtenida por otros autores, pero no así la resistividad perpendicular, los valores correspondientes a dichas resistividades se muestran en la Tabla 1. Nos aventuramos a pensar que la

responsabilidad de este comportamiento recae sobre los términos cruzados de la interacción electrón-fonón, la cual induce una mayor conectividad entre átomos de carbono de diferentes planos aumentando considerablemente la conductividad perpendicular. Evidentemente este efecto puede ser fácilmente comprobable.

## Bibliografía

1. Dovesi, R.; Saunders, V.R.; Roetti, C.; Causà, M.; Harrison, N.M.; Orlando, R.; Aprà, E. CRYSTAL 95 User's Manual, University of Torino, 1996
2. Charlier, J.C.; Gonze, X.; Michenaud, J.P. *Phys. Rev. B.*, v. 43, n. 6, p. 4579. 1991.
3. Haering, R. *Can. J. Phys.*, v. 36, p. 352, 1957.
4. Luiggi, N.; Barreto, W. *Phys. Rev. B.* v. 34, n. 4, p. 2863, (1986)
5. Nag, B.R. Theory of electrical transport in semiconductors (Pergamon), Press, 1972.
6. Ono, S.; Sugihara, K. *J. Phys. Soc., Japan*, v. 21, n. 5, p. 861-868, 1966.
7. Pietronero, L.; Strässler, S.; Zeller, H.Z. *Phys. Rev. B*, v. 22, n. 2, p. 904-910, 1980.
8. Charlier, J.C.; Gonze, X.; Michenaud, J.P. First-Principles study of the electronic properties of graphite, *Physical Review B*, v. 6, v. 43, 1990.
9. Wallace, P. *Phys. Rev.*, v. 71, p. 622, 1947.
10. López Cheng, J. Tesis de grado. Universidad de Oriente. Cumaná. Venezuela, 1981,
11. Villquirán, C.; Gómez, M.; Luiggi, N. Band structure and Fermi surface of Rombodredal ans simple graphites., *Phys. Stat. Sol. (b)*, v. 220, p. 691, 2000.
12. Burden, R.L.; Faires, J.D. Análisis Numérico, 113. Grupo editorial Iberoamérica, 1985.

**Tabla 1.** Tabla de resistividades eléctricas paralela y perpendicular para el grafito Bernal.

T (K)	Número de estados ocupados	$\rho_{\parallel}$ ( $\Omega$ . cm)	$\rho_{\perp}$ ( $\Omega$ . cm)
25	1.95488665E+25	9.70766E-04	1.38671E-03
50	2.0097609E+25	1.88889E-03	2.72445E-03
100	2.2293389E+25	3.40603E-03	4.93655E-03
300	4.5715030E+25	4.98317E-03	7.24577E-03