

## Zonas de Brillouin del grafito

A. Velázquez-Arriaga, P. Rosendo-Francisco\* y J. López-Lemus\*\*  
Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México, Av.  
Instituto Literario 100, Toluca 50000, México,  
e-mail: \*rosendop@uaemex.mx, \*\*jllemus@uaemex.mx

Recibido el 29 de enero de 2009; aceptado el 21 de mayo de 2009

La celda unitaria de un cristal de grafito se analiza usando el principio básico de oscilador armónico. Para este propósito, consideramos a los átomos que conforman la celda unitaria hexagonal unidos por pequeños resortes. Se establece la ecuación de movimiento de dicha celda para obtener la frecuencia normal de vibración del sistema ( $\omega$ ) en términos del vector de onda ( $k$ ) y la distancia interatómica. Con estos datos se generan las zonas de Brillouin y se determinan los puntos silla en los contornos de energía, que son característicos de un sistema periódico. Por medio de un modelo simple, las zonas de Brillouin y los patrones de los contornos de energía se han reproducido para una hoja de grafito sin perder generalidades o propiedades del cristal. Este análisis fue llevado a cabo de una manera simple y con alto grado de eficiencia en comparación con otras teorías más elaboradas.

*Descriptores:* Zonas de Brillouin; puntos silla; grafito; contornos de energía; celda hexagonal.

The unit cell of a graphite crystal is analyzed by using the basic principle of the harmonic oscillator. For this purpose, we consider the atoms that conform the hexagonal unit cell, connected by small springs. The equation of motion of such cell is established in order to obtain the vibration natural frequency of the system ( $\omega$ ) in terms of the wave vector ( $k$ ) and the interatomic distance. With these data the Brillouin zones are generated and the seat points in the energy contours, which are a characteristic of a periodic system, are determined. By means of a simple model, the Brillouin zones and the patterns of the energy contours have been reproduced for a graphite sheet, without losing generalities or crystal properties. This analysis was carried out in a simple way with high grade of efficiency in comparison with other more elaborated theories.

*Keywords:* Brillouin zones; seat points; graphite; energy contours; hexagonal cell.

PACS: 61.50.Ah; 71.20.-b

### 1. Introducción

La constante búsqueda por la obtención de nuevos materiales que hagan más eficientes los dispositivos electrónicos y optoelectrónicos para aplicaciones inmediatas, ha iniciado el desarrollo de sofisticados métodos de producción de películas delgadas y ultradelgadas de alta pureza y calidad cristalina con estructuras bien definidas en tamaño y geometría [1]. Los métodos de procesamiento a escala submicroscópica han conducido al desarrollo de estructuras cuyas dimensiones están en el rango de milésimas a décimas de un micrómetro, *i.e.* dimensiones nanométricas ( $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ ) [2]. Estas nanoestructuras han dado lugar al descubrimiento de nuevos fenómenos en la física y a la producción de dispositivos cuyas propiedades están enteramente dominadas por los fenómenos que describe la mecánica cuántica. Esto es debido a que los portadores de carga (electrones y huecos) se encuentran confinados en regiones que son del mismo orden que la extensión de su función de onda [3]. Las propiedades electrónicas, ópticas, eléctricas, magnéticas, etc., adquieren gran importancia porque son afectadas de forma sustancial por las variaciones que pueden sufrir en su microestructura ocasionadas por efectos cuánticos y termodinámicos [4].

El estudio de propiedades características de materiales nanoestructurados y su explicación fundamentada en las teorías y leyes físicas es un tópico de mucho interés actual, básicamente porque las investigaciones en esta área están orientadas hacia la búsqueda de un modelo universal que per-

mita la simulación de nuevos materiales y prediga los resultados que se obtienen mediante la experimentación [1], tal es el caso del desarrollo de la mecánica cuántica, la cual explica detalladamente las propiedades físicas a nivel atómico y, en consecuencia, muchos fenómenos del estado sólido que se utilizan para la explicación y predicción de las propiedades de varios materiales [5]. En este sentido, los cálculos tradicionales y muy puntuales tienden a ser sustituidos por otros menos empíricos y de mayor alcance como lo son los cálculos *ab-initio* de dichas propiedades [1].

El arreglo cristalino que presentan las nanoestructuras son completamente regulares, por ejemplo, los nanotubos de carbono, los cuales pueden considerarse como láminas de grafito enrolladas en forma de tubos, o los fullerenos, en donde los átomos de carbono se ordenan formando hexágonos y pentágonos en una estructura tridimensional cerrada [6]. El grafito es un semimetal con estructura laminar, su estructura cristalina está conformada por átomos de carbono, los cuales forman láminas paralelas una encima de la otra. En una lámina o capa, cada átomo de carbono está enlazado a otros tres con un ángulo de  $120^\circ$ , formando hexágonos cuyos lados miden  $1.42\text{Å}$ . La distancia entre las láminas es de  $3.35\text{Å}$ , lo que indica que sólo hay interacciones débiles entre ellas. Por ello es que las capas se pueden deslizar fácilmente entre sí; de aquí que una de las propiedades que muestra el grafito es el ser untuoso al tacto y un buen lubricante. Las láminas suelen estar acomodadas de dos formas: una estructura con forma

hexagonal, donde los átomos del carbono están a la misma altura en dos capas alternadas, o en una estructura de forma romboédrica, cada tres láminas [7].

A pesar de que la estructura del grafito ha sido estudiada intensivamente, algunos tópicos relacionados con la interacción entre capas y su efecto en las propiedades electrónicas constituyen aún materia de discusión [8]. Estas últimas han sido analizadas por medio de modelos parametrizados con simplificaciones teóricas que limitan la validez de los resultados. El primero en describirlo utilizando la aproximación *tight-binding* fue Wallace en 1947 [9], considerando la interacción de los orbitales  $p_z$  a vecinos más cercanos descuidando la superposición entre las funciones de onda de los diferentes átomos; Saito *et al.* [10] realizaron otra aproximación, en la cual consideraron el solapamiento entre las funciones base incluyendo las interacciones entre los vecinos más cercanos dentro de una lámina. Esta misma aproximación se ha aplicado a nanotubos de carbono [11], tal y como lo hizo Reich haciendo la consideración hasta terceros vecinos para investigar la dispersión de las bandas electrónicas de los orbitales  $\pi$  y  $\pi^*$  [12]. A diferencia de los trabajos descritos anteriormente, aquí se propone un modelo simple como lo es el oscilador armónico para obtener hasta la segunda zona de Brillouin y los contornos de energía de una celda hexagonal para una lámina y posteriormente la de un cristal de grafito, en donde se considera que los átomos están unidos mediante resortes ideales.

Es bien sabido que algunas de las características fundamentales de un cristal, además de las ópticas y de transporte, son las vibracionales y elásticas. Y precisamente en este trabajo obtenemos resultados que tienen que ver con este tipo de características, en particular se obtienen las zonas de Brillouin, las cuales nos representan el intervalo adecuado donde se presenta la dinámica del electrón con las energías aceptables del sistema. A partir de ellas es posible determinar los puntos silla y por ende el *gap* del material. La energía del *gap* entre las bandas de valencia y de conducción son de importancia fundamental en las propiedades de un sólido, ya que algún cambio en el *gap* altera significativamente las propiedades físicas y químicas del material. Esto ocurre cuando el tamaño de un sólido es reducido a escala nanométrica [13]. Por ello es importante entender la dinámica del electrón dentro de una nanoestructura.

## 2. Aproximación mediante un oscilador armónico

En esta sección se muestra el modelo teórico utilizado para obtener la frecuencia natural de vibración de una onda elástica en función del vector de onda ( $k$ ) y de la constante de restitución del resorte por las vibraciones elásticas en un cristal de grafito. La celda unitaria utilizada a temperatura ambiente es tal que nos forma un hexágono, el origen del eje de coordenadas se encuentra en el centro de éste y los átomos idénticos de masa se encuentran en las aristas del mismo, la distancia

entre átomos en una lámina es de  $1.42\text{\AA}$  y entre placas de  $6.7\text{\AA}$  (estructura con forma hexagonal) [14].

El movimiento vibratorio dentro de un cristal ha sido estudiado por el estado sólido para materiales con estructura cristalina cúbica simple como el Si y Ge; en donde se considera como primera aproximación que los átomos se encuentran ligados mediante osciladores armónicos a fuerzas restrictivas que obedecen la ley de Hooke, los cuales sólo pueden vibrar alrededor de sus posiciones de equilibrio. Además se sabe que la respuesta elástica del cristal es una función lineal de las fuerzas, lo cual es equivalente a la hipótesis de que la energía elástica es una función cuadrática del desplazamiento relativo de dos puntos cualesquiera del cristal. Las fuerzas entre los átomos circunvecinos son las de la ley de Hooke. Se supone también, que las únicas interacciones de fuerzas significativas, son las que se ejercen directamente entre los átomos más cercanos. Aplicando las ideas mencionadas anteriormente, se determina la expresión de la ecuación de movimiento para los átomos que conforman la celda hexagonal de un cristal de grafito, la fuerza neta que actúa sobre el  $nlm$ -ésimo átomo se puede expresar en términos de la extensión de dos resortes que lo unen a sus átomos adyacentes. Así, la fuerza  $F_{nlm}$  toma la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{nlm} = & \beta \left[ (\mathbf{u}_{n,l+1,m} - \mathbf{u}_{n,l,m}) + \left( \mathbf{u}_{n+\frac{\sqrt{3}}{2},l+\frac{1}{2},m} - \mathbf{u}_{n,l,m} \right) \right. \\ & + \left( \mathbf{u}_{n+\frac{\sqrt{3}}{2},l-\frac{1}{2},m} - \mathbf{u}_{n,l,m} \right) - (\mathbf{u}_{n,l,m} - \mathbf{u}_{n,l-1,m}) \\ & \left. - \left( \mathbf{u}_{n,l,m} - \mathbf{u}_{n-\frac{\sqrt{3}}{2},l-\frac{1}{2},m} \right) - \left( \mathbf{u}_{n,l,m} - \mathbf{u}_{n-\frac{\sqrt{3}}{2},l+\frac{1}{2},m} \right) \right] \\ & + \alpha [(\mathbf{u}_{n,l,m+1} - \mathbf{u}_{n,l,m}) - (\mathbf{u}_{n,l,m-1} - \mathbf{u}_{n,l,m})], \quad (1) \end{aligned}$$

donde  $\mathbf{u}_{n,l,m}$ ,  $\mathbf{u}_{n,l+1,m}$ ,  $\mathbf{u}_{n+(\sqrt{3}/2),l+1/2,m}$ , ... representan el desplazamiento real de los  $nlm$ ,  $n(l+1)m$ ,  $(n+\sqrt{3}/2)(l+1/2)m$ , ...-ésimo átomos, respectivamente, desde su posición de equilibrio (en los vértices del hexágono),  $\beta$  es la constante de restitución del resorte en el plano  $XY$  y  $\alpha$  en dirección del eje  $Z$ , y expresan la proporcionalidad existente entre la fuerza requerida para producir un desplazamiento atómico y el desplazamiento propiamente dicho; es decir, la constante de la fuerza entre átomos correspondientes a vecinos más próximos y será diferente en el caso de ondas longitudinales y transversales.

Se proponen soluciones de forma que todos los desplazamientos tengan la dependencia temporal y frecuencia  $\omega$ . Entonces, la solución periódica tiene la siguiente forma:

$$\mathbf{u}_{n,l,m} = A \exp[-i(2k_x na + 2k_y la + 2k_z mc - \omega t)]. \quad (2)$$

La ecuación de onda, para cada átomo dentro de la celda es

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_{n,l+1,m} = & A \exp[-i(2k_x na + 2k_y(l+1)a \\ & + 2k_z mc - \omega t)] \end{aligned}$$

$$\mathbf{u}_{n+\frac{\sqrt{3}}{2}, l+\frac{1}{2}, m} = A \exp \left[ -i(2k_x \left( n + \frac{\sqrt{3}}{2} \right) a + 2k_y \left( l + \frac{1}{2} \right) a + 2k_z mc - \omega t) \right], \text{ etc.,} \quad (3)$$

donde  $k_x, k_y, k_z$  son las componentes del vector de onda a lo largo del eje  $X, Y, Z$ , respectivamente.

De acuerdo con la segunda ley de Newton, esta fuerza puede expresarse como el producto de la masa  $M$  del  $nlm$ -ésimo átomo por su aceleración, *i.e.*,

$$\mathbf{F}_{nlm} = \frac{d^2 \mathbf{u}_{n,l,m}}{dt^2} = -M\omega^2 \mathbf{u}_{n,l,m}. \quad (4)$$

Igualando (1) y (4) y sustituyendo (2) y (3) en la ecuación resultante, se obtiene la forma de la frecuencia natural de vibración del sistema:

$$\omega = \sqrt{\frac{2\beta}{M} (3 - \cos 2ak_y - 2 \cos \sqrt{3}ak_x \cos ak_y) - \frac{2\alpha}{M} (\cos 2ck_z - 1)}. \quad (5)$$

El límite de la primera zona de Brillouin se presenta en  $k = \pm\pi/a$ , entonces, es necesario utilizar tanto valores positivos como negativos de  $(\mathbf{k})$  para obtener las zonas de Brillouin, debido a que las ondas pueden propagarse hacia la derecha o hacia la izquierda.

Conforme  $k \Rightarrow \pi/a, \lambda \rightarrow 2\pi$  mediante la relación  $k = 2\pi/\lambda$ , en este caso la fase de vibración de los átomos adyacentes difieren en  $\pi$  radianes y la naturaleza del movimiento es sencillamente una onda estacionaria. Con el fin de identificar los puntos silla en las zonas de Brillouin, se procedió a evaluar la relación de dispersión en términos de  $\mathbf{k}$  y  $w$ . El dominio para el vector de onda es el intervalo  $-\pi/a$  hasta  $+\pi/a$  para la primera zona y para la segunda zona tenemos que la misma relación de dispersión se evalúa para valores del vector de onda que se encuentran contenidos en el intervalo de  $-2\pi/a$  hasta  $+2\pi/a$ .

### 3. Zonas de Brillouin en una lámina de grafito

Una vez obtenida la forma de la ecuación de la frecuencia, se analiza el comportamiento que presenta, primero para una celda de una lámina y posteriormente del cristal de grafito. Sin importar hacia donde se propague la onda en el cristal, la frecuencia es una cantidad esencialmente positiva. Al haber considerado soluciones de la forma (2) y (3) para relacionar  $w$  con  $\mathbf{k}$  mediante (5), se obtiene la relación de dispersión.

El arreglo de las posiciones atómicas utilizado permite proponer una solución de tipo sinusoidal de cualquier longitud de onda para la ecuación de movimiento. Para graficar las curvas de energía de la primera zona de Brillouin se procedió a evaluar la relación de dispersión en el intervalo de  $-\pi/a$  hasta  $+\pi/a$ , tal y como se ha mencionado en la sección anterior. Por otro lado, la segunda zona de Brillouin es obtenida mediante una traslación de  $2\pi/a$  sobre los ejes. Esto es debido a que el sistema es periódico e infinito (no consideramos efectos de borde). Por lo anterior, podemos mencionar que para realizar una interpretación de los niveles de energía en la segunda zona de Brillouin, es suficiente con considerar el conjunto de valores de  $w$  que describen a las vibraciones en la primera zona de Brillouin, ya que el patrón de los niveles

energéticos para la primer zona se repite en la segunda zona, y en zonas que están más allá de ésta. En este intervalo se puede entender que un movimiento vibratorio se presenta como ciertos desplazamientos posibles alrededor de las posiciones de equilibrio de cada punto reticular de la red. Sin embargo, cabe aclarar que el mismo desplazamiento de átomos que hay en esta zona, se localiza para un valor de  $\mathbf{k}$  mayor.

La Fig. 1 corresponde a la primera zona de Brillouin de la celda de una lámina, en la cual la frecuencia máxima natural de vibración obtenida es de 0.78 MHz y la mínima de 0.02MHz. Se observa también la evolución de  $w$  respecto de  $\mathbf{k}$  que corresponde al comportamiento dinámico del sistema, según el cual, para ir de un mínimo a otro, es necesario pasar por un máximo relativo, y para ir de un máximo a otro es indispensable pasar por un mínimo relativo. Teniendo un poco de cuidado se puede denotar que el máximo relativo corresponde o coincide con el mínimo relativo, por lo cual tenemos un punto de inflexión o punto silla sobre dicha superficie.

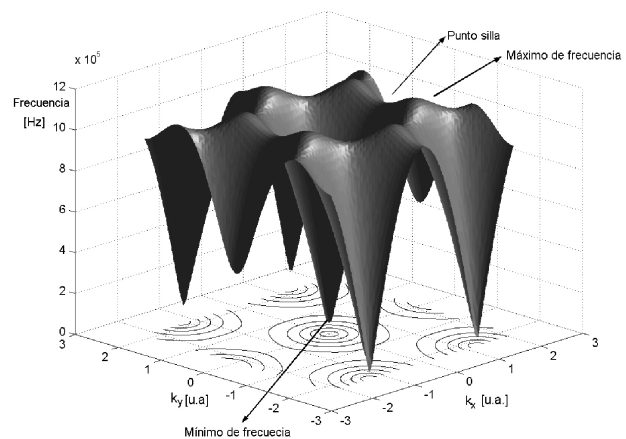


FIGURA 1. Relación de dispersión correspondiente a la lámina de grafito (primera zona de Brillouin). Los valores de la frecuencia están normalizados al valor máximo.

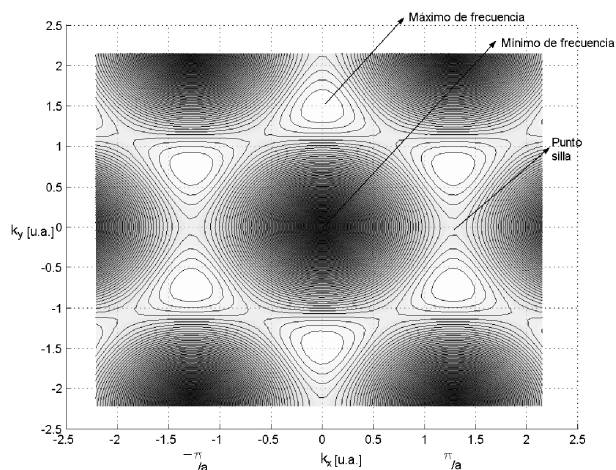


FIGURA 2. Contornos de energía constante correspondientes a la primera zona de Brillouin, para una lámina de grafito, sobre el plano  $k_x k_y$ .

La forma de la primera zona de Brillouin es un hexágono que se muestra en la Fig. 2, en donde los contornos de energía presentan una forma de estrella de seis picos, en la cual, los vértices internos dan forma al hexágono, cuyos lados se encuentran a una distancia perpendicular de  $1/2a$  del centro [9], conforme se va acercando al centro éste sufre una deformación hasta llegar a unas circunferencias concéntricas para los rangos de energía mínimos. Los máximos se encuentran en los picos de la estrella. Al pasar de un máximo a otro nos encontramos con los puntos silla que están en el rango de frecuencia de 0.74 MHz. Finalmente, mencionamos que una consecuencia inmediata de trabajar con un sistema periódico y homogéneo, es que el patrón de los contornos de energía mostrado para la primera zona de Brillouin (Fig.2), se repite para la segunda zona y así sucesivamente, ver Fig. 3. Lo que nos permite observar que mediante traslaciones del vector de onda (para valores distintos de  $k$ ), fuera del intervalo de la primera zona se tienen mismos valores para la frecuencia  $w$ .

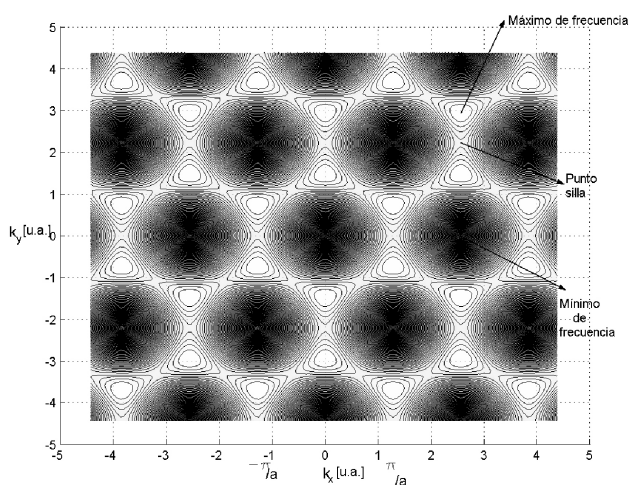


FIGURA 3. Contornos de energía constante correspondientes a la segunda zona de Brillouin, para una lámina de grafito, sobre el plano  $k_x k_y$ .

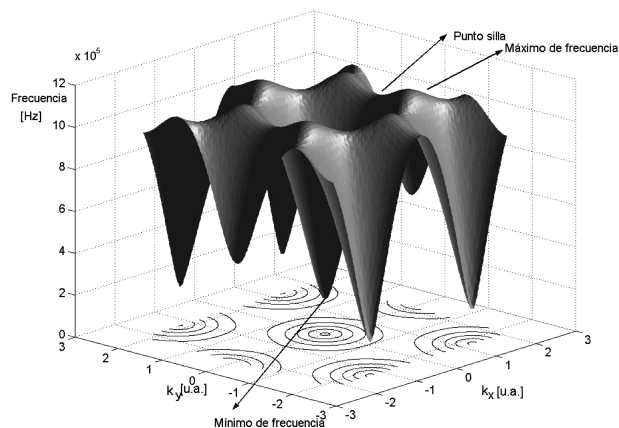


FIGURA 4. Relación de dispersión correspondiente a un cristal de grafito, utilizando la Ec. (5), en donde se ha incluido la contribución de  $k_z$ ; graficando  $k_x$  y  $k_y$  contra  $w$ , los valores de la frecuencia están normalizados al valor máximo.

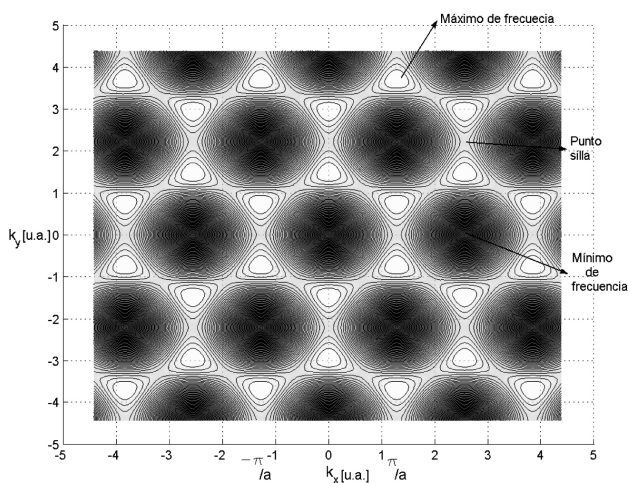


FIGURA 5. Contornos de energía constante correspondientes a la segunda zona de Brillouin, para un cristal de grafito, sobre el plano  $k_x k_y$ .

#### 4. Zonas de Brillouin en un cristal de grafito

La Fig. 4 muestra la contribución de la componente del vector de onda  $k_z$  en la ecuación de la frecuencia, el valor máximo de la frecuencia es de 0.82 MHz, y el mínimo de 0.032 MHz, por lo que al compararla con la Fig. 1 observamos que el comportamiento es el mismo y sólo los valores en donde se presentan los máximos y mínimos han cambiado. Los puntos silla se encuentran alrededor de 0.78 MHz. El patrón de los contornos de energía, en el caso del cristal de grafito, es igual al de una lámina, como se muestra en la Fig. 5, sin embargo, los contornos se hacen más anchos por haber considerado la contribución a lo largo del eje  $Z$ .

El electrón, considerado como una onda, se difracta internamente en la red, siempre que su vector de cantidad de movimiento toque la frontera. Los puntos del espacio  $k$  que

quedan más allá de los límites de estas fronteras corresponden a los que están fuera de la banda de energía más baja, perteneciendo a otras bandas que se originan en estados atómicos de energía más alta que el estado base. Los límites de las regiones del espacio  $k$  ocupadas por las bandas más altas, se determinan mediante la orientación de las fronteras a lo largo de las cuales se pueden producir reflexiones de Bragg de orden más alto ( $n > 1$ ). Siempre existe un vacío de energía entre las bandas (discontinuidad), por ejemplo, cuando se cruza el borde de la región encerrada por las líneas  $k_x = \pm\pi/a$  y  $k_y = \pm\pi/a$ , límites de la primera zona de Brillouin. Debe ocurrir una discontinuidad de energía o un punto silla acompañada de una reflexión interna de Bragg en los límites de la primera zona (Fig. 4), la discontinuidad es consecuencia de la simetría de la red e independiente de la aproximación considerada. El interior de la región contiene la totalidad de estados pertenecientes a la banda de energía más baja.

## 5. Conclusiones

Mediante un modelo sencillo como lo es el oscilador armónico, se han reproducido los patrones de los contornos de

energía para una lámina de grafito sin perder generalidades ni propiedades del cristal. Parte de estos resultados han sido mostrados en trabajos anteriores, pero donde se ha empleado una metodología más elaborada, como por ejemplo, mediante la aproximación *tight binding*. Además se han podido localizar las posiciones de los puntos silla característicos de un sistema cristalino, de igual forma, los máximos y mínimos de la superficie de energía. Podemos mencionar que mediante la aproximación que usamos en este trabajo es posible reproducir los datos calculados para un nanotubo de carbono zig-zag, que es un trabajo que planteamos desarrollar en un futuro cercano.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo otorgado a través de los proyectos 2151/05 y 2625/08 en la UAEM. AVA también agradece el apoyo recibido por parte del CONACYT bajo la beca de posgrado. Los autores agradecen el apoyo técnico del Laboratorio de Supercomputo, FC-UAEM.

- 
1. M. Villaquirá Gómez y N. Luiggi, *Phys. Stat. Solidi (B)* **220** (2000) 691.
  2. P.M. Petroff y G. Medeiros-Ribeiro, *MRS*. **21** (1996) 50.
  3. I. Hernández-Calderón, M. Garcia-Rocha y P.D íaz-Arencibia, *Phys. Status Solidi (B)* **24** (2004) 558.
  4. J.C. Charlier, Gonze y X. Micheaud, *J.P. Phys. Rev. C* **43** (1991) 4579.
  5. M.L. Cohen, *Mat. Sci. & Eng.* **15** (2001) 1.
  6. S. Ijima, *Nature (London)*. **354** (1991) 56.
  7. A.A. Naudil y E.A. Albanesil, *ANALES AFA*. **16** (2004) 189.
  8. Y. Zhang, J.P. Small, M.E.S. Amori y P. Kim. *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 176803.
  9. P.R. Wallace, *Phys Rev* **71** (1947) 662.
  10. R. Saito, G. Dresselhaus y M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial, London, 1998).
  11. J. Maultzsch, *Vibrational properties of carbon nanotubes and graphite* (Tesis Doctoral, Berlin, 2004)
  12. S. Reich, J. Maultzsch y C. Thomsen, *Phys. Rew. B* **66** (2002) 035412.
  13. M. Ge, K. Sattler, J. Xhie y N.Venkateswaran, *Mat. Res. Soc* **270** (1991) 109.
  14. B.T. Kelly, *Physics of Graphite* (Applied Science, London, 1981).