

CAPÍTULO 2

MÉTODOS DE CÁLCULO DEL TENSOR GRADIENTE DE CAMPO ELÉCTRICO

2-1. MODELO DE CARGAS PUNTUALES

El tensor gradiente de campo eléctrico V_{ij} puede expresarse como

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{vol} \frac{\rho(\vec{r})(3x_i x_j - \delta_{ij} r^2)}{r^5} d\vec{r} \quad (2.1)$$

donde $\rho(\vec{r})$ representa la densidad de carga total en la posición \vec{r} del sólido y la integral se extiende a todo el volumen del mismo. De esta forma, conociendo $\rho(\vec{r})$, podemos calcular las componentes del tensor GCE en cualquier punto del sólido.

El modelo de cargas puntuales (PCM) es el modelo más simple que permite resolver la integral de la ecuación (2.1), para evaluar la contribución de la red cristalina a las componentes del tensor gradiente de campo eléctrico. La contribución de la red son las originadas en la densidad de carga del cristal, excluyendo la localizada dentro de la primera esfera de coordinación del núcleo sonda. En este modelo el sólido cristalino es visto como un arreglo puntual de iones con carga $N|e|$ situados en las posiciones atómicas en la red. En un cristal iónico N puede tomar valores positivos o negativos, según se trate de los cationes o de los aniones de la red. Para el caso de los óxidos binarios el anión es oxígeno, y por lo tanto el estado de oxidación o valencia nominal de cada ion es de $-2|e|$, y para los cationes $N = +2Y|e|/X$, de manera tal de asegurar la neutralidad eléctrica del cristal a través de la fórmula estequiométrica $R_X^{N+}O_Y^{2-}$, donde R representa a los cationes de la red. Con esta hipótesis, el problema se reduce a sumar las contribuciones al GCE en el origen de coordenadas de cada una de las cargas puntuales de la red. Al reemplazar la densidad de carga $\rho(\vec{r})$ por una distribución de cargas puntuales (cada una de ellas dada por $Z|e|\delta(\vec{r} - \vec{r}_{ion})$, siendo δ la delta de Dirac), la integral de la ecuación (2.1) se reduce a

$$V_{ij}^{red} = \frac{I}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k_{ion}} \frac{N_k |e| (3x_{ik}x_{jk} - \delta_{ij}r_k^2)}{r_k^5} \quad (2.2)$$

donde la sumatoria se extiende a todos los iones k de la red, excluyendo al núcleo sonda que, por simplicidad, se coloca en el origen de coordenadas. En la expresión anterior, x_{ki} , x_{kj} y r_k son las coordenadas y la distancia del ion $k^{ésimo}$ a la sonda, respectivamente.

Para realizar los cálculos dentro de este modelo, es necesario conocer los parámetros de red del cristal (a , b , c), los ángulos α , β y γ y las posiciones de todos los átomos en la celda unidad. Con estos datos podemos calcular, a partir de la ecuación (2.2), las componentes V_{ij} del tensor gradiente de campo eléctrico. Los cálculos que se presentan en este trabajo se realizaron con el programa GITSUM [GITSUM, 1988]. Este programa lee los parámetros de la red cristalina y las posiciones atómicas, generando la red por traslación de la celda unidad. Este proceso de construcción se realiza sólo dentro de una esfera de radio R , que funciona como radio de corte del cálculo. La matriz V_{ij} es construida por suma directa de las contribuciones de cada ion de acuerdo a la ecuación (2.2). Una subrutina del programa [EIGEN, 1962] se encarga de la diagonalización de la matriz, dando como resultado los ejes principales del tensor gradiente de campo eléctrico, sus elementos diagonales V_{ii} y el parámetro de asimetría η .

Es posible incluir en este cálculo la contribución al GCE originada por el carozo electrónico del átomo-sonda. El carozo se verá deformado por el campo generado por la distribución de iones presentes en la red. Esta contribución puede ser calculada utilizando el “factor de antiapantallamiento de Sternheimer (γ_∞)” [Sternheimer, 1953]. Este factor da cuenta del hecho que la intensidad de la interacción cuadrupolar nuclear producida por un GCE externo a la sonda se ve modificada (en la mayoría de los casos amplificada) por los electrones ligados al núcleo en cuestión. El factor γ_∞ es negativo para la mayoría de los iones con capa cerrada, y su valor (para átomos medianos y pesados) oscila entre -10 y -80. El factor de antiapantallamiento de Sternheimer depende sólo de la estructura electrónica del átomo-sonda y es independiente de la magnitud o simetría del campo externo. El valor

calculado para el Cd^{+2} es $\gamma_{\infty} = -29,27$, mientras que para el Ta^{+5} , $\gamma_{\infty} = -61,42$ [Feiock, 1969]. Considerando este término, el GCE en el sitio del átomo-sonda viene dado por

$$V_{ij} = (1 - \gamma_{\infty}) V_{ij}^{red} . \quad (2.3)$$

la frecuencia cuadrupolar ω_Q y el parámetro de asimetría η se relacionan con las componentes V_{ii} a través de:

$$\omega_Q = \frac{eQ}{40\hbar} (1 - \gamma_{\infty}) V_{33}^{red} \quad (2.4)$$

y

$$\eta = \frac{V_{11}^{red} - V_{22}^{red}}{V_{33}^{red}} \quad (2.5)$$

siendo Q el momento cuadrupolar nuclear del núcleo-sonda.

Este modelo (basado en sumas de red y factores de apantallamiento) no tiene en cuenta el hecho que la sonda sea un átomo nativo de la estructura o una impureza sustitucional, en consecuencia, el reemplazo de un átomo nativo por una impureza en este modelo no altera la magnitud del GCE, ni su simetría.

2-2. TEORÍA DE LA FUNCIONAL DENSIDAD Y EL MÉTODO FP-LAPW

TEORÍA DE LA FUNCIONAL DENSIDAD

Basados en la teoría de Thomas-Fermi-Dirac, la cual es un modelo semiclásico para átomos pesados aislados en términos de la densidad electrónica $\rho(r)$ del estado fundamental, Hohenberg y Kohn demostraron que la energía total E del estado fundamental de un sistema de electrones interactuantes en un potencial externo, puede expresarse como una funcional de la densidad electrónica $\rho(r)$ [Hohenberg 1964]

$$E = E[\rho(r)] \quad (2.6)$$

y que la densidad correcta es aquella que minimiza a $E[\rho(r)]$.

Esto se conoce como Teorema de Hohenberg y Kohn y es la base de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT). La utilidad de esta teoría depende de las aproximaciones que se hagan para calcular $E[\rho(r)]$ ya que el Teorema no permite determinar su forma.

Estas aproximaciones consisten en escribir a la funcional $E[\rho(r)]$ como la energía total de Hartree más un término de correlación e intercambio $E_{xc}[\rho(r)]$ [Hohenberg, 1964]

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{en}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{nn}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.7)$$

donde $T[\rho]$ es la energía cinética, $E_{en}[\rho(r)]$ es la energía de interacción coulombiana entre los electrones y los núcleos, $E_{nn}[\rho(r)]$ corresponde a la interacción entre núcleos y $E_H[\rho(r)]$ es la componente de Hartree de la energía electrón – electrón:

$$E_H[\rho(r)] = \frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (2.8)$$

Para el término de correlación e intercambio vamos a suponer que $E_{xc}[\rho(r)]$ puede escribirse en términos de una densidad local de energía de correlación e intercambio $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$ en la forma

$$E_{xc} = \int \epsilon_{xc}[\rho(r)] \rho(r) d^3r \quad (2.9)$$

esto se conoce como Aproximación de Densidad Local (LDA). En general se elige a $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$ de forma de reproducir la energía del gas de electrones [Perdew, 1992].

Existe otra aproximación conocida como Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) la cual es un refinamiento de la LDA. En esta aproximación $E_{xc}[\rho(r)]$ tiene la misma forma que (2.9), pero acá ϵ_{xc} depende de la densidad y de la magnitud de su gradiente, $\epsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$ [Perdew, 1996].

Para determinar la densidad $\rho(r)$ del estado fundamental que minimiza a $E[\rho(r)]$,

Kohn y Sham demostraron que su valor está dado por la solución autoconsistente del conjunto de ecuaciones conocidas como ecuaciones de Kohn y Sham

$$(T + V_{en}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r))\vartheta_i(r) = \varepsilon_i \vartheta_i(r) \quad (2.10)$$

donde $\rho(r)$ viene dada por una suma de Fermi sobre los estados ocupados

$$\rho(r) = \sum_{oc} \vartheta_i^*(r) \vartheta_i(r) \quad (2.11)$$

donde ϑ_i y ε_i son las autofunciones y autovalores de la ecuación de Schrödinger de partícula independiente, T es el operador de energía cinética, V_{en} es el potencial coulombiano de los núcleos, V_H es el potencial de Hartree y V_{xc} es el potencial de intercambio y correlación, donde estos dos últimos dependen de $\rho(r)$ en la forma

$$V_H(r) = e^2 \int d^3 r' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad (2.12)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad (2.13)$$

De esta forma, dada una densidad se obtienen los potenciales, los cuales permiten obtener los orbitales ϑ_i a partir de la ecuación (2.10), y con ellos se calcula una nueva densidad usando la ecuación (2.11). Con esta nueva densidad se repite el proceso iterativamente hasta lograr una solución autoconsistente dentro de la convergencia deseada.

Como veremos a continuación, en el método Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW), empleado para resolver las ecuaciones de Kohn y Sham, las funciones ϑ_i son expandidas en una cierta base $\{\Phi\}$ en la forma

$$\vartheta_i(\vec{r}) = \sum_{\alpha} C_{i,\alpha} \Phi_{\alpha}(\vec{r}) \quad (2.14)$$

en donde de esta forma los coeficientes $C_{i,a}$ son las únicas variables del problema.

MÉTODO FP-LAPW

Como dijimos anteriormente el método FP-LAPW permite resolver las ecuaciones de Kohn y Sham, introduciendo una base adecuada al problema, el cual es una modificación del método Augmented Plane Wave (APW) desarrollado por Slater [Slater 1937].

El método APW se basa en considerar dos regiones, una próxima a los núcleos atómicos en donde el potencial y las autofunciones varían fuertemente y son esencialmente esféricas, y la otra es la región entre los átomos donde el potencial y las autofunciones se comportan suavemente.

Para el caso de un sólido cristalino, la celda unidad puede dividirse en esferas no superpuestas centradas en los sitios atómicos (I), y en la región intersticial (II) como se muestra en la figura 2.1.

En cada una de las regiones se utilizan bases diferentes:

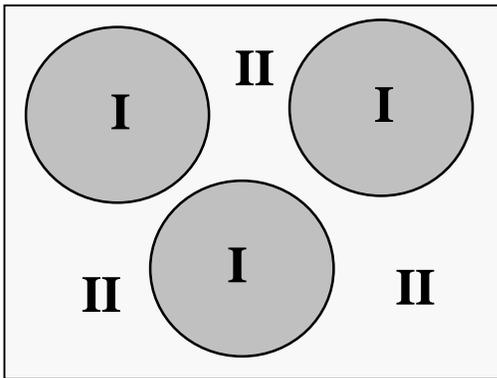


Figura 2.1: Partición de la celda unidad en esferas atómicas (I) e intersticio (II).

Región (I): se utilizan las funciones ϑ_i que son soluciones de la ecuación de Schrödinger en coordenadas esféricas

$$\vartheta(\bar{r}) = \sum_{l,m} A_{l,m} u_l(r) Y_{l,m}(\bar{r}) \quad (2.15)$$

donde $u_l(r)$ es la solución regular de la ecuación radial de Schrödinger

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad (2.16)$$

Región (II): se utiliza una expansión en ondas planas

$$\vartheta(\bar{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\bar{G}} C_{\bar{G}} e^{i(\bar{G} + \bar{k})\bar{r}} \quad (2.17)$$

donde \bar{G} son los vectores de la red recíproca y \bar{k} es el vector de onda dentro de la primera zona de Brillouin.

Para asegurar la continuidad de las funciones $\vartheta(r)$ en los bordes de las esferas, en este método se definen los coeficientes $A_{l,m}$ en términos de los $C_{\bar{G}}$, esto se logra a partir de la expresión en armónicos esféricos de las ondas planas y haciendo coincidir los coeficientes de componentes l,m en los bordes de las esferas. De esta forma los coeficientes $A_{l,m}$ quedan [Singh, 1994]

$$A_{l,m} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(E_l, R_i)} \sum_{\bar{G}} C_{\bar{G}} J_l(|\bar{G} + \bar{k}| R_i) Y_{l,m}^*(\bar{k} + \bar{G}) \quad (2.18)$$

donde estos son los coeficientes variacionales en el método APW. Las funciones APW son las funciones individuales de ondas planas en los intersticios y ligadas de forma tal de asegurar la continuidad en los bordes de las esferas.

En el método APW las funciones son soluciones de la ecuación radial de Schrödinger solo para la energía E_l , de esta forma el cálculo debe realizarse para diferentes valores de E_l , con lo que se pierde libertad variacional. En el método FP-LAPW no existe este inconveniente, debido al hecho de que las funciones de la base son ahora combinaciones lineales de las funciones $u_l(r) Y_{l,m}(\bar{r})$ y de sus derivadas con respecto a la energía \dot{u}_l , donde $u_l(r)$ son exactamente iguales a las del método APW, mientras que las \dot{u}_l satisfacen

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad (2.19)$$

Estas funciones ligadas a las soluciones de onda plana, de forma tal de asegurar la continuidad en los bordes de las esferas, son las funciones LAPW.

En términos de esta base las autofunciones en las dos regiones son

Región (I):

$$\vartheta(\bar{r}) = \sum_{l,m} [A_{l,m} u_l(r, E_l) + B_{l,m} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{l,m}(\bar{r}) \quad (2.20)$$

Región (II):

$$\vartheta(\bar{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\bar{G}} C_{\bar{G}} e^{i(\bar{G} + \bar{k})\bar{r}} \quad (2.21)$$

Al igual que en el método APW, las funciones en los intersticios son ondas planas, mientras que en las esferas atómicas las funciones LAPW tienen un mayor grado de libertad variacional.

Veamos ahora como obtener las propiedades de los sistemas de interés suponiendo que hemos resuelto las ecuaciones DFT, es decir conocemos la densidad del estado fundamental. En este método el potencial (o análogamente la densidad de carga) se expande en ambas regiones en la forma [Blaha, 1988]

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{l,m} V_{l,m}(r) Y_{l,m}(\bar{r}) & (I) \\ \sum_K V(K) \exp(iK\bar{r}) & (II) \end{cases} \quad (2.22)$$

De esta manera, al no realizarse aproximaciones de forma para el potencial, el método recibe el nombre de Full-Potential (FP), logrando esto que el método FP-LAPW sea ideal para calcular el GCE ya que es una magnitud que depende muy sensiblemente de pequeñas asimetrías en la densidad de carga.

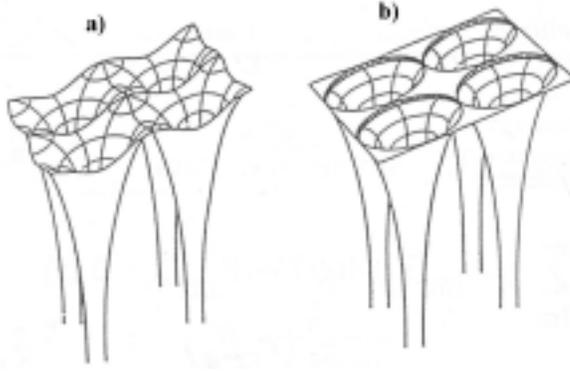


Figura 2.2: Potencial $V(r)$ para el caso de una red cuadrada bidimensional. a) “Full-potential”; b) Aproximación “muffin-tin”

Anteriormente no se utilizaba la expansión (2.22), sino una aproximación denominada muffin-tin, la cual consiste en tomar solo los términos $l = m = K = 0$ en (2.22). Esto equivale a tomar un promedio esférico para el potencial en interior de las esferas atómicas, sin dependencia angular, y un promedio volumétrico en los intersticios, como se muestra en la figura 2.2. Esta aproximación es muy buena para estructuras compactas (F.C.C. – H.C.P.), aceptable para las B.C.C. y pierde confiabilidad para estructuras abiertas, asimétricas o de baja coordinación.

A partir del potencial autoconsistente podemos determinar las componentes del tensor GCE diagonalizado, en la forma [Blaha, 1989]

$$\begin{aligned}
 V_{zz} &= \left[\frac{5}{4\pi} \right]^{1/2} 2 \lim_{r \rightarrow 0} (V_{20}(r)) \\
 V_{yy} &= \left[\frac{5}{4\pi} \right]^{1/2} \lim_{r \rightarrow 0} (-V_{22}(r)\sqrt{3} - V_{20}(r)) \\
 V_{xx} &= \left[\frac{5}{4\pi} \right]^{1/2} \lim_{r \rightarrow 0} (V_{22}(r)\sqrt{3} - V_{20}(r)).
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

donde a su vez el potencial puede ser calculado a partir de la densidad total de carga del sistema, incluyendo las cargas nucleares. Los coeficientes V_{lm} del desarrollo del potencial se obtienen gracias a solución del problema de contorno [Weinert, 1981].

Otras magnitudes que pueden determinarse son las fuerzas sobre los átomos que componen el sólido, con el fin de determinar las posiciones de equilibrio. Una forma de obtener estas posiciones es “mapeando” la superficie de energía, calculadas con DFT, en

función de las posiciones atómicas, con el fin de obtener el mínimo. El inconveniente de este procedimiento es que se vuelve ineficiente a medida que aumenta el número N de átomos de la celda unidad, ya que el número de dimensiones de la superficie de energía aumenta como N^2 , con lo que el número de cálculos aumenta considerablemente. Si en lugar de esto se calculan las fuerzas sobre cada átomo y se desplazan a éstos de acuerdo a estas fuerzas hasta que sean nulas (o menor a un dado valor de tolerancia), el número de cálculos disminuye considerablemente. Estas fuerzas sobre los átomos se calculan a partir de

$$F_i = - \frac{dE_{total}}{d\vec{r}_i} \quad (2.24)$$

METODOLOGÍA DEL CÁLCULO FP-LAPW PARA EL CASO DE IMPUREZAS EN SEMICONDUCTORES

Para tratar el problema de impurezas en TiO_2 , se simula la dilución de la impureza empleando el método de “supercelda”, el cual consiste en reemplazar 1 átomo de Ti en una supercelda de 72 átomos de TiO_2 (repetición traslacional de la celda unidad, como se

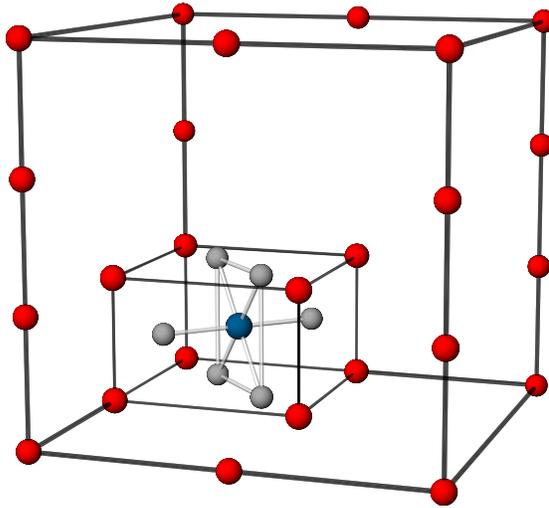


Figura 2.3: Supercelda empleada en los cálculos ($a' = 2a$, $b' = 2b$ y $c' = 3c$). Por simplicidad sólo mostramos los oxígenos primeros vecinos (esferas grises) a la impureza (esfera azul) y algunos de los Ti (esferas rojas).

muestra en la figura 2.3) por un átomo de la impureza deseada. Posteriormente se calcula el potencial autoconsistente y la densidad de carga $\rho(r)$ en esta supercelda con la implementación WIEN97 [Blaha 1990] del método FP-LAPW.

Los cálculos se realizan para el caso en que los átomos se encuentran relajados (posiciones de equilibrio), y para el caso en que no. Con el fin de obtener las posiciones atómicas de equilibrio, una vez obtenido el potencial autoconsistente se calcularon las fuerzas

cuánticas sobre los átomos, a partir de las cuales se desplazaron los átomos de acuerdo a un esquema de amortiguamiento de Newton [Kohler, 1996], obteniendo de esta forma nuevas posiciones para los mismos. Este procedimiento se repitió hasta que las fuerzas estuvieran por debajo de un cierto valor de tolerancia, que en este caso era de $0.025 \text{ eV}/\text{Å}$. La forma en que se relajan los átomos se esquematiza en la figura 2.4.

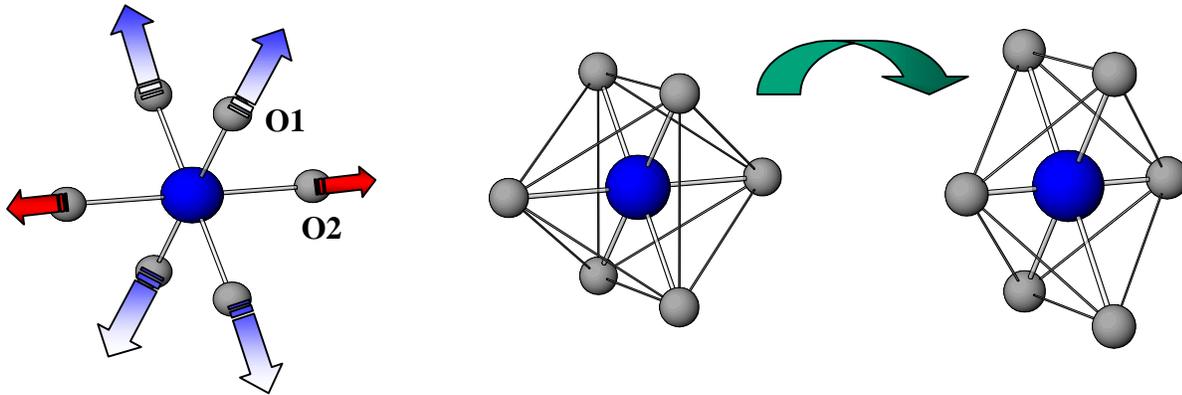


Figura 2.4: Esquema de las fuerzas que actúan sobre los 6 oxígenos NN al introducir una impureza (izquierda). Esquema de las deformaciones que producen estas fuerzas en el octaedro formado por los oxígenos para alcanzar la posición de equilibrio (derecha).

Un problema que se origina tanto para semiconductores como aisladores dopados, es estudiar la aparición de niveles de impureza en las cercanías del “gap” de energía del semiconductor y el estado de carga de la impureza. Esto fue estudiado por primera vez y en profundidad, en el caso de óxidos por Errico et al., quienes trataron el caso de $\text{TiO}_2:\text{Cd}$ [Errico,2002,2003]. Recientemente nuestro grupo también calculó el caso que nos ocupa en este trabajo, $\text{TiO}_2:\text{Ta}$, cuyos resultados serán analizados en el Capítulo 6.

Tanto para el caso en que los átomos se encuentran relajados, como para el que no, se realizaron los cálculos teniendo en cuenta el estado de carga de la impureza. Esto último quiere decir que se tendrá en cuenta la diferencia de carga que hay entre el Ti, que actúa como Ti^{4+} en TiO_2 , y las impurezas Cd y Ta, que actúan como Cd^{2+} y Ta^{5+} en sus óxidos más estables CdO y Ta_2O_5 respectivamente. De esta forma, cuando un Cd reemplaza a un Ti, el Cd comparte dos electrones más que en su óxido, lo que se conoce como impureza doblemente aceptora, mientras que en el caso del Ta éste comparte un electrón menos que en su óxido, lo que se conoce como impureza simplemente donora.

Para ambas impurezas se realizaron los cálculos en la celda neutra y cargada. La celda neutra se obtiene al reemplazar en la supercelda (eléctricamente neutra) un Ti neutro por un Cd o un Ta neutros, manteniendo a la supercelda neutra. La celda cargada se obtiene cuando se introducen dos electrones en la supercelda para el caso del Cd, y se quita uno para el caso del Ta, para ionizar estos defectos. Esta ionización puede ocurrir en el semiconductor real, cuando se eleva la temperatura o se cambia la concentración de impurezas donoras o aceptoras en el material, según sea el caso.

Para analizar la composición del estado de impureza localizado en el nivel de Fermi, vamos a presentar los resultados ya existentes obtenidos para el caso de TiO_2 dopado con Cd [Errico, 2003]. Como se mencionó anteriormente, los cálculos se realizaron en la supercelda de 72 átomos. La figura 2.5 muestra las densidades de estados parciales (PDOS) para los átomos Cd, y los oxígenos primeros vecinos O1 y O2 en el caso de la celda cargada (72A-SC(0)) y neutra (72A-SC(-2)) [Errico, 2003].

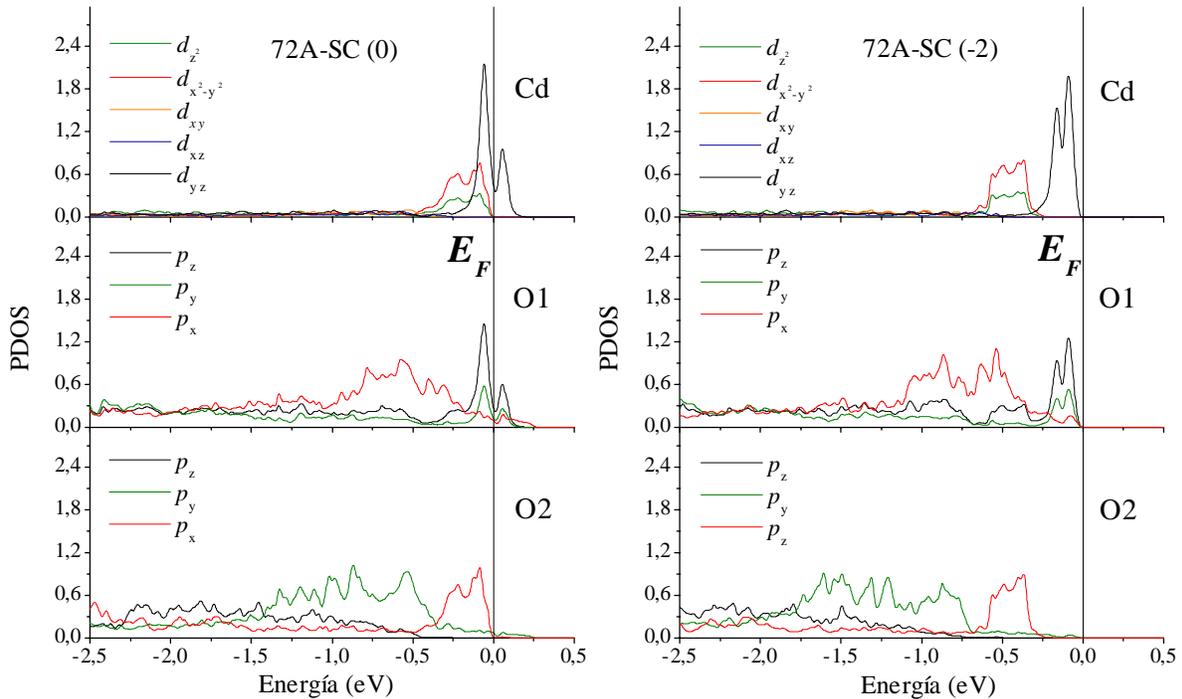


Figura 2.5: Densidades parciales de estados (PDOS) para los átomos Cd, O1 y O2, en los sistemas 72A-SC(0) (izquierda) y 72A-SC(-2) (derecha). La energía está referida al nivel de Fermi.

En la figura 2.5 puede verse como aparecen niveles de impureza en las proximidades de la energía de Fermi (E_f), con la diferencia que en el caso de la celda cargada, todos los niveles de impurezas quedan ocupados. Para el caso del Cd los niveles de impureza están relacionados esencialmente con orbitales de simetrías d_{z^2} , mientras que en el caso de los oxígenos O1 con los p_z y p_y , lo que muestra que los electrones que ionizan al Cd van a la ligadura Cd-O1. El llenado y vaciado de estos orbitales con una simetría particular presentes en el nivel de impurezas es el responsable de que el GCE cambie en módulo signo y dirección al tratar un caso u otro, como se verá en el Capítulo 6.