

Capítulo N°2

Métodos de cálculo del tensor GCE

2-1 Modelo de cargas puntuales

El tensor gradiente de campo eléctrico V_{ij} en el origen de coordenadas puede expresarse como:

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

donde $\rho(\vec{r})$ representa la densidad de carga total en la posición \vec{r} del cristal y la integral se extiende a todo su volumen. Es decir que para determinar el tensor GCE en el sólido solo hace falta encontrar $\rho(\vec{r})$ en todo el cristal.

El modelo más simple que determina la densidad de carga $\rho(\vec{r})$, es el modelo de cargas puntuales (PCM por sus siglas en inglés, Point Charge Model), este modelo supone que el cristal está formado por cargas puntuales cuyas posiciones coinciden con los sitios atómicos de red. De esta manera, la integral (2.1) se transforma en una sumatoria debido a la suma de distribuciones delta de dirac de la densidad de carga. Cada sitio de red puede tener una carga $N e$, donde N es un número entero positivo o negativo según sea la carga del ión respectivo. En el caso particular de nuestro trabajo donde analizamos un monocristal de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, el oxígeno actúa como un anión con carga $-2e$, de modo que esta será la carga en los sitios O^{2-} y como el aluminio actúa con $+3e$ esta será la carga en los sitios de catión Al^{+3} . En general, para un cristal iónico de un óxido binario cuya fórmula estequiométrica sea $R_X^{N+} O_Y^{2-}$ la carga para los sitios de anión es $-2e$, mientras que para los sitios de catión es $N = +2eY / X$, de manera tal de asegurar la neutralidad eléctrica del cristal. Entonces, en el modelo PCM la forma general de la densidad de carga queda:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{k_{\text{ion}}} N_{k_{\text{ion}}} e \delta(\vec{r} - \vec{r}_{k_{\text{ion}}}) \quad (2.2)$$

Y reinsertando (2.2) en la expresión (2.1), se obtiene el tensor GCE en el marco del modelo de cargas puntuales:

$$V_{ij}^{red} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k_{ion}} \frac{N_k |e| (3x_{ik}x_{jk} - \delta_{ij}r_k^2)}{r_k^5} \quad (2.3)$$

La sumatoria se extiende a todos los iones k de la red cristalina, excluyendo el núcleo sonda que por simplicidad se coloca en el origen de coordenadas. En (2.3) x_{ik}, x_{jk}, r_k simbolizan coordenadas y distancia del ión k -ésimo al átomo sonda, respectivamente.

Conociendo los parámetros de red del cristal (a, b, c), los ángulos α, β, γ y las posiciones de todos los átomos en la celda unidad, la red cristalina queda completamente determinada. De este modo se puede calcular cada componente V_{ij} del tensor GCE en cada sitio de la red a partir del modelo PCM. 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. Luego de la construcción de la red, el programa toma una esfera de radio R , donde dicho parámetro es el radio de corte del cálculo. El programa calcula cada elemento de matriz V_{ij} sumando directamente las contribuciones de cada ión de acuerdo a la ecuación (2.3). Una subrutina del programa [EIGEN, 1962] diagonaliza la matriz del tensor, dando como resultado los ejes principales del tensor gradiente de campo eléctrico, sus elementos diagonales V_{ii} y el parámetro de asimetría η .

Cabe aclarar que al excluir el átomo sonda en la sumatoria (2.3), no se tiene en cuenta la influencia del carozo electrónico de dicho átomo sobre el valor del tensor GCE. Se puede incluir la contribución del carozo al GCE introduciendo en el cálculo un factor que depende del átomo sonda y se denomina “factor de antiapantallamiento de Sternheimer (γ_∞)”, [Sternheimer, 1953]. Como 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 sonda, entonces, este factor tiene

en cuenta esta modificación. 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. Debemos destacar que este factor, calculado así por Sternheimer, depende sólo de la estructura electrónica del átomo-sonda y es independiente de la magnitud o simetría del campo externo y de su interacción con el resto de los iones de la red. Es decir, este factor supone que los electrones de carozo mantienen su simetría de carga esférica frente al GCE, sin tener en cuenta la polarización que puedan sufrir como consecuencia de su interacción con resto de los iones y electrones de la red. El valor reportado 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:

$$V_{ij} = (1 - \gamma_\infty) V_{ij}^{red} \quad (2.4)$$

En la expresión (2.4) el primer término representa el gradiente en el sitio del núcleo sonda calculado a partir de la ecuación (2.3) del modelo PCM y el segundo término es la contribución de los electrones de carozo al GCE con las hipótesis de Sternheimer.

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

$$\omega_Q = \frac{eQ}{40h} (1 - \gamma_\infty) V_{ZZ}^{red} \quad ; \quad \eta = \frac{V_{XX}^{red} - V_{YY}^{red}}{V_{ZZ}^{red}} \quad , \quad (2.5)$$

siendo Q el momento cuadrupolar nuclear del núcleo-sonda en su estado intermedio I de la cascada γ - γ .

Por último, este modelo no tiene en cuenta el hecho que la sonda sea un átomo nativo de la estructura o una impureza debido a que se basa en sumas de red y solo considera la contribución al GCE de parte de los electrones de la sonda (a través del factor de Sternheimer), y los supone no interactuantes con el resto de los electrones del cristal. Es decir, bajo estas hipótesis, el único efecto de los electrones que posee el átomo localizado en dicho sitio es apantallar o antiapantallar el GCE. Por lo tanto, este modelo

no incluye posibles relajaciones que pueda introducir el átomo sonda, ni tampoco la aparición de estados de impureza por debajo de la banda conducción o por encima de la banda de valencia, ni la interacción de los electrones del átomo-sonda con su entorno.

2-2 Teoría de la Funcional Densidad

En la actualidad, los cálculos basados en el formalismo de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT) son de gran utilidad en la Física de la Materia Condensada, y en particular, en la física de los materiales y sus aplicaciones, ya que permite obtener la densidad electrónica a partir de cálculos de primeros principios (o ab initio).

En el año 1927, siguiendo los trabajos pioneros de Hartree, en forma independiente Thomas [Thomas, 1926] y Fermi [Fermi, 1928] construyeron un modelo semiclásico para átomos pesados aislados en términos de la densidad electrónica $\rho(r)$ del estado fundamental. Esta teoría fue generalizada por Dirac [Dirac, 1930] razón por la cual se la conoce como “Teoría de Thomas-Fermi-Dirac” y es la precursora de la actual DFT.

En 1964, partiendo de la “Teoría de Thomas-Fermi-Dirac”, Hohenberg y Kohn demostraron que la energía total E de un sistema de electrones interaccionando entre sí y en presencia de potencial coulombiano creado por los núcleos localizados en los sitios atómicos de una red, puede expresarse como una funcional de la densidad electrónica $\rho(r)$ [Hohenberg, 1964]:

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad , \quad (2.6)$$

Hohenberg y Kohn demostraron además que la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ correcta del estado fundamental es aquella que minimiza $E[\rho(\vec{r})]$. Esto se conoce como Teorema de Hohenberg y Kohn y es la base de la DFT.

El teorema demuestra que la densidad del estado fundamental es la que minimiza la energía pero no da información de las características de la densidad, solo da cuenta del carácter de potencial externo que tiene el potencial coulombiano de los núcleos, y de la misma forma, el potencial de interacción entre los electrones, por ende no permite obtener la forma de $E[\rho(r)]$. Es por esto que no se evalúa la utilidad de dicha teoría sino la utilidad de los diferentes métodos de cálculo basados en la DFT, es decir, cuán buenas

sean las predicciones dependerá de cuán buenas sean las aproximaciones del método. En la práctica, estas aproximaciones se realizan escribiendo la funcional desconocida $E[\rho(r)]$ como la suma de la energía total de Hartree $E_H[\rho(\vec{r})]$ y un término llamado *de correlación e intercambio*, $E_{xc}[\rho(r)]$ [Hohemberg, 1964]:

$$E[\rho(\vec{r})] = E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad , \quad (2.7)$$

donde la energía de Hartree viene dada por:

$$E_H[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{en}[\rho(\vec{r})] + E_{nn}[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad , \quad (2.8)$$

$T[\rho(\vec{r})]$ representa la energía cinética de los electrones, $E_{en}[\rho(\vec{r})]$ es la energía coulombiana de interacción entre los electrones y los núcleos, $E_{nn}[\rho(\vec{r})]$ es la energía de interacción entre los núcleos y $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$ es la energía de interacción electrón-electrón cuya forma explícita es:

$$E_{ee}[\rho(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.9)$$

En la expresión (2.8) se utilizó la aproximación de Born-Openheimer para separar la energía cinética del sistema en la energía de los electrones y la de los núcleos [Kittel, 1996], despreciando esta última frente a la contribución de los electrones. Para el término de correlación e intercambio se utiliza la Aproximación de Densidad Local (LDA). Esta aproximación supone que $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ se puede escribir en términos de una densidad local $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ en la forma:

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3r \quad (2.10)$$

Por lo general se elige $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ de manera que reproduzca la energía de un gas de electrones [Perdew, 1992].

Existe otra aproximación conocida como Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA), que básicamente establece que $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ depende de la densidad $\rho(\mathbf{r})$ y de la magnitud del gradiente de la densidad $|\nabla\rho(\mathbf{r})|$, esto es $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}),|\nabla\rho(\mathbf{r})|]$ [Perdew,1996].

Kohn y Sham demostraron a partir de la teoría variacional, que la funcional $E[\rho(\mathbf{r})]$ se hace mínima para la densidad de estados calculada con las funciones de onda electrónicas que son soluciones de las ecuaciones de Kohn y Sham:

$$(T+V(\mathbf{r}))\mathcal{G}_i(\mathbf{r})=(T+V_{en}(\mathbf{r})+V_H(\mathbf{r})+V_{xc}(\mathbf{r}))\mathcal{G}_i(\mathbf{r})=\varepsilon_i\mathcal{G}_i(\mathbf{r}) \quad , \quad (2.11)$$

donde \mathcal{G}_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 de interacción coulombiana entre electrones y núcleos, V_H es el potencial de Hartree y V_{xc} es el potencial de correlación e intercambio, cuyas formas funcionales son:

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

La forma explícita de la densidad electrónica viene dada por una suma de Fermi sobre los estados ocupados:

$$\rho(\mathbf{r})=\sum_i\mathcal{G}_i^*(\mathbf{r})\mathcal{G}_i(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

De este modo vemos que dada una densidad $\rho(\mathbf{r})$, con ésta se calculan los potenciales de interacción (2.12) y luego los orbitales $\mathcal{G}_i(\mathbf{r})$ con (2.11), para nuevamente obtener $\rho(\mathbf{r})$ a partir de (2.13), y así iterativamente hasta lograr una autoconsistencia cuyo error sea menor que el que se pretende para los autovalores de energía. Cabe aclarar que si bien el cálculo puede realizarse con poca dispersión en las determinaciones de las funciones de onda y por ende en la densidad y en la energía, esto no tiene ninguna relación con la capacidad que tiene el método en predecir los resultados experimentales. Esta capacidad está relacionada con las aproximaciones y suposiciones que se hagan

sobre el potencial $V(\vec{r})$ y con la base de funciones de onda que se elija para desarrollar los orbitales $\mathcal{G}_i(\vec{r})$.

A continuación, describiremos el método Full-Potential Linearized - Augmented Plane Wave (FP-LAPW) utilizado para resolver las ecuaciones de Kohn y Sham. En dicho método, las funciones de onda $\mathcal{G}_i(\vec{r})$ se desarrollan en una base particular $\{\Phi\}$:

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

2-3 Método FP-LAPW

El método FP-LAPW es una modificación del método APW (Augmented Plane Wave) desarrollado por Slater [Slater, 1937]. En este apartado procederemos cronológicamente, es decir, describiremos el método APW de Slater y, posteriormente, introduciremos las modificaciones hechas por Andersen [Andersen, 1975], quien propuso la versión lineal del método (LAPW) aproximando las funciones no lineales del determinante secular con un desarrollo en serie quedándose con los términos de orden cero y uno.

En el método APW se consideran dos regiones, una región esférica centrada en los entornos de los sitios atómicos donde el potencial y las funciones de onda varían fuertemente, y la otra es la región intersticial donde el potencial y las autofunciones se comportan suavemente. El radio de las esferas centradas en los sitios atómicos se elige de modo tal que dichas esferas no se superpongan. Esto se esquematiza en la Figura 2.1.

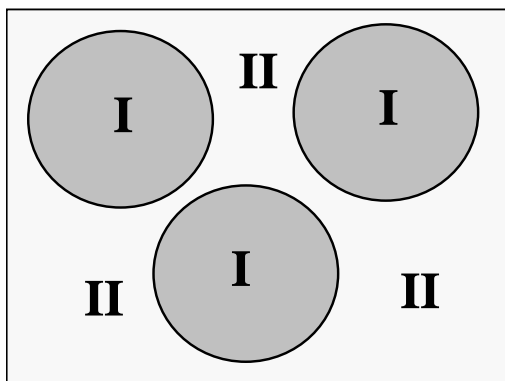


Figura 2.1: esquema de las regiones definidas en el método APW

En la región I se utiliza como base de funciones de onda $\{\Phi\}$ para el desarrollo de las autofunciones $\mathcal{G}_i(\vec{r})$, funciones de onda en coordenadas esféricas, soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\mathcal{G}_i(\vec{r}) = \sum_{l,m} A_{l,m} u_l(r) Y_{l,m}(\hat{r}) \quad (2.15)$$

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

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

mientras que en la región II se utiliza un desarrollo en ondas planas:

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

donde \vec{G} son los vectores de red recíproca y \vec{k} es un vector de onda que se mantiene dentro de la primera zona de Brillouin. Debido a que en la región II las ondas planas no son solución del potencial cristalino sino que son solución de la ecuación de Schrödinger de partícula libre, el número de términos del desarrollo (2.17) debe ser tal que $\mathcal{G}(\vec{r})$ sea muy próxima a la solución real del problema, con menos de 10 términos se obtiene una solución cualitativamente buena, y con aproximadamente 100 ondas planas el desarrollo resulta satisfactoriamente bueno.

La continuidad de las funciones $\mathcal{G}(\vec{r})$ en los bordes de las esferas se logra desarrollando las ondas planas de la región II en funciones esféricas de Bessel la parte radial y en esféricos armónicos la parte angular. De este modo se consigue escribir los coeficientes A_{lm} en términos de los coeficientes de Fourier $C_{\vec{G}}$:

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

Estos son los coeficientes variacionales en el método APW. Las funciones de ondas para cada \vec{G} que consisten en ondas planas en el intersticio y ligadas en el borde de cada esfera de forma tal de asegurar la continuidad con las funciones radiales (las que satisfacen la ecuación de Schrödinger radial en la región I), son las llamadas funciones APW.

Las funciones APW son solución de la ecuación radial de Schrödinger en la región I sólo para la energía E_l . Es por esto que las APW pierden libertad variacional, debido que E_l debe ser igual a la energía de cada banda, lo que implica que los cálculos deben realizarse (para cada punto k de la primer zona de brillouin) para cada banda de energía, lo cual es sumamente costoso en cuanto a tiempo computacional. En el método FP-LAPW, las funciones de la base en el interior de las esferas atómicas son combinaciones lineales de las funciones $u_l(r)Y_{l,m}(\bar{r})$ y de sus derivadas con respecto a la energía ϵ . Las funciones u_l se definen exactamente igual que en el caso del método APW satisfaciendo (2.16), con E_l fijo. Mientras que las funciones \mathcal{U}_l satisfacen:

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

Estas funciones que se definen de forma tal de asegurar la continuidad con las funciones de onda plana y sus derivadas en los bordes de las esferas atómicas, son las funciones LAPW. En términos de esta base, las autofunciones son:

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

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

La primera de las expresiones en (2.20) corresponde a la solución en la región I y la segunda expresión a la región II, ambas regiones esquematizadas en la Figura 2.1.

Los coeficientes $B_{l,m}$ que multiplican a \mathcal{U}_l en (2.20) son análogos a los $A_{l,m}$. Por lo que las funciones LAPW son ondas planas en el intersticio al igual que las APW. En la esfera atómica, las funciones LAPW tienen un mayor grado de libertad variacional que las funciones APW. Esto se debe a que si E_l difiere del valor de la banda de energía ϵ en

una cantidad $|\varepsilon - E_l|$, una combinación lineal reproducirá las funciones radiales APW de una dada banda de energía:

$$u_l(\varepsilon, r) = u_l(E_l, r) + (\varepsilon - E_l)u_l'(r) + O\left(\left(u_l(\varepsilon - E_l)\right)^2\right), \quad (2.21)$$

donde $O((\varepsilon - E_l)^2)$ denota el error, que es de orden dos en $|\varepsilon - E_l|$, cometido al realizar la aproximación lineal (2.21) para $u_l(\varepsilon, r)$. Así, para una dada base, el método APW da exactamente la autofunción correcta. En el caso del FP-LAPW, al realizar la aproximación (2.21) se introduce un error en la autofunción del orden de $(\varepsilon - E_l)^2$, y como la energía $E \propto |\mathcal{G}(\mathbf{r})|^2$ dicho error se transforma en errores del orden de $(\varepsilon - E_l)^4$ en la energía de la banda. Debido a este error de orden cuatro, las funciones LAPW forman una buena base en un rango relativamente amplio de energías, de modo tal que todas las bandas de valencia pueden ser tratadas con un único conjunto de parámetros E_l .

Suponiendo que hemos resuelto las ecuaciones derivadas de la DFT, podremos calcular la densidad electrónica del estado fundamental. En este método, como es de esperar tanto el potencial como la densidad electrónica se expanden en ondas planas en la región II y en esféricos armónicos en la región I [Blaha, 1988]:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} V_{l,m}(r) Y_{l,m}(\hat{r}) & (I) \\ \sum_{\mathbf{K}} V(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} & (II) \end{cases} \quad (2.22)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} \rho_{l,m}(r) Y_{l,m}(\hat{r}) & (I) \\ \sum_{\mathbf{K}} \rho(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} & (II) \end{cases}$$

De esta manera, al no realizarse aproximaciones de forma sobre el potencial y la densidad electrónica es por esto que recibe el nombre de “Full - Potential” (FP), el

método FP-LAPW logra ser ideal para calcular el GCE puesto que es una magnitud muy sensible a pequeñas asimetrías en la densidad de carga.

Esta aproximación es más realista que la que se usaba con anterioridad, la aproximación “muffin-tin”, la cual supone que el potencial en los intersticios tiene un valor constante corresponde a $l = m = K = 0$ en (2.22) y simetría esférica en la región I. Esto conlleva a que dicho potencial no tenga derivada en la frontera de las dos regiones, esto se esquematiza en la figura 2.2. La aproximación “muffin-tin” resulta ser muy buena para estructuras compactas (fcc o hcp), aceptable para las bcc y pierde confiabilidad para estructuras abiertas, asimétricas o de baja coordinación.

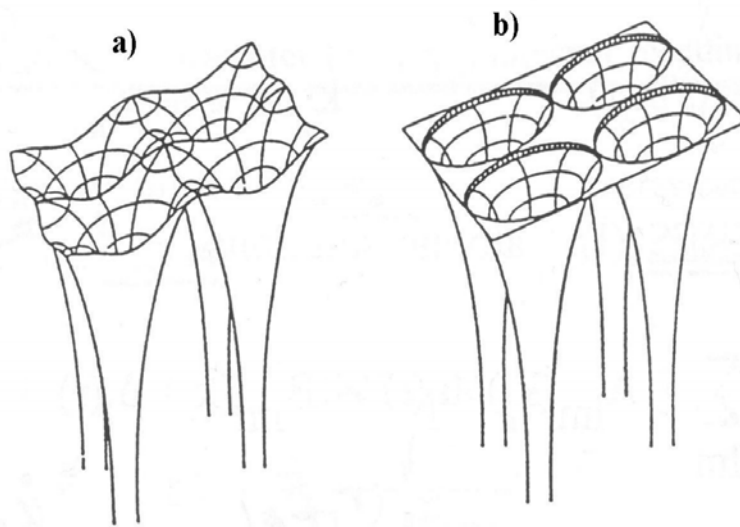


Figura 2.2: potencial $V(r)$ correspondiente a una red cuadrada bidimensional. (a) FP-LAPW. (b) “muffin-tin”

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

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

El potencial se calcula a partir de la densidad electrónica del sistema y ésta se determina vía las funciones LAPW que son solución del problema. Los coeficientes V_{lm} del desarrollo del potencial se obtienen a través de la solución del problema de condiciones de contorno [Weinert, 1981].

Otras magnitudes que pueden determinarse son las fuerzas sobre los átomos que componen el sólido, es decir, los gradientes de energía en función de las posiciones atómicas. Con el fin de determinar las posiciones de equilibrio, se “mapea” la superficie de energía calculada con DFT, en función de las posiciones atómicas y se minimiza dicha superficie. 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 cambio, se calculan las fuerzas sobre cada átomo y estos se desplazan hasta que se anulen dichas fuerzas, o hasta que sean menores que un valor dado de tolerancia, el número de cálculos disminuye considerablemente. Estas fuerzas sobre los átomos son:

$$\vec{F}_i = - \frac{dE_{total}}{d\vec{r}_i} \tag{2.24}$$

Cabe aclarar que haciendo cero las \vec{F}_i no estamos encontrando el mínimo de la energía total, sino que es el mínimo de la energía aproximada por un desarrollo de Taylor a primer orden en las posiciones atómicas.

2-4 Metodología del cálculo FP-LAPW para el caso de impurezas en semiconductores

Para calcular con el método FP-LAPW las componentes del tensor GCE en los sitios de impureza del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, simulamos la dilución de la impureza ^{181}Ta en el $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de la siguiente manera: la celda unidad del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ está constituida por 12 átomos de Al y 18 de O, aprovechando la simetría de la estructura, se utilizan cuatro aluminios, de los cuales, uno se reemplaza por Ta, luego por traslación espacial se construye la totalidad de la celda unidad, quedando ésta con tres átomos de Ta. En la figura 2.3 se muestra la celda empleada en el cálculo.

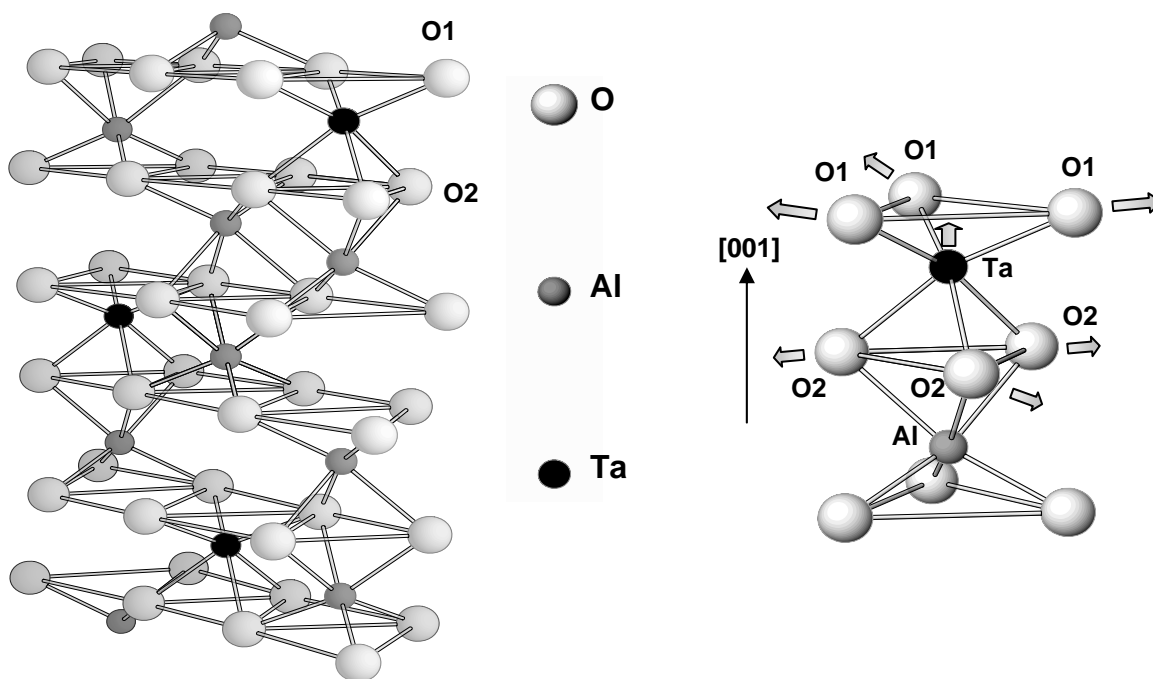


Figura 2.3: celda del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ utilizada en el cálculo FP-LAPW. Esquema de las relajaciones introducidas (predichas por FP-LAPW) por la sonda Ta al reemplazar un átomo de Al en el $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Como dijimos más arriba, al introducir la impureza Ta, los átomos pueden relajarse, esto se tiene en cuenta en el cálculo dando libertad a los oxígenos primeros vecinos (O1 y O2) del Ta.

Puesto que el ión Ta^{+5} es doble donador porque se lo introduce en un cristal de estequiometría $Al_2^{+3}O_3^{-2}$, en el cálculo se debe tener en cuenta el estado de carga del Ta en el semiconductor. Para considerar el estado de carga, reformulamos el cálculo primero reemplazando un Ta por un Al (celda neutra), y posteriormente, otro cálculo haciendo el mismo reemplazo pero removiendo dos electrones de la celda unidad para simular el estado ionizado (celda cargada).

Los cálculos se realizaron con el método FP-LAPW con la implementación del programa Wien 2K [Blaha, 1990]. El intercambio y la correlación se trataron con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) [Perdew, 1996].

Los radios utilizados para las esferas atómicas en el cálculo fueron 0.87; 1.03; y 0.74 Å para Al, Ta, y O, respectivamente. Para el parámetro RK_{max} , que es el que controla el tamaño del conjunto base para el cálculo, tomamos el valor 6. La integración en el espacio recíproco se hizo tomando 10 puntos k para Al_2O_3 puro, 12 puntos k para el cálculo de celda cargada y 23 puntos k para el caso de celda neutra.

Para obtener los desplazamientos de los O1 y O2 debido a las relajaciones, a partir del potencial autoconsistente se calcularon las fuerzas entre cada Ta y los ONN. Las posiciones de equilibrio del Ta y de los O1 y O2, se consigue con el esquema de amortiguamiento de Newton [Kohler, 1996], el procedimiento se repitió hasta que la fuerza sobre cada ión sea menor al valor de 0.025 eV/Å. En cada paso se obtuvieron las componentes V_{ii} del tensor GCE a partir de las componentes V_{2M} de la expansión armónica del potencial autoconsistente [Errico, 2002].

La parte derecha de la figura 2.3 muestra las relajaciones introducidas por el Ta, los oxígenos O2 relajan hacia fuera sobre el plano que forman manteniendo la simetría hexagonal, Los oxígenos O1 también hacia fuera sobre su plano, conservando la simetría, y con una pequeña componente sobre la dirección [001] hacia arriba, y el Ta sufre un desplazamiento también hacia arriba, esto se puede atribuir a la diferencia de radios iónicos entre el ión nativo Al^{+3} , 0.5Å y el ión de impureza Ta^{+5} , 0.73Å.

A modo de ejemplo de como analizar la composición del estado de impureza localizado en el nivel de Fermi, presentamos los resultados ya existentes obtenidos para el caso de TiO_2 dopado con Cd [Errico, 2003]. Los cálculos se realizaron en una supercelda de 72 átomos, esto se esquematiza en la figura 2.4.

La figura 2.5 muestra las densidades de estados parciales (PDOS) para los átomos de Cd, y los oxígenos primeros vecinos O1 y O2 para celda neutra (72A-SC(0)) y celda cargada (72^a-SC(-2)) [Errico, 2003].

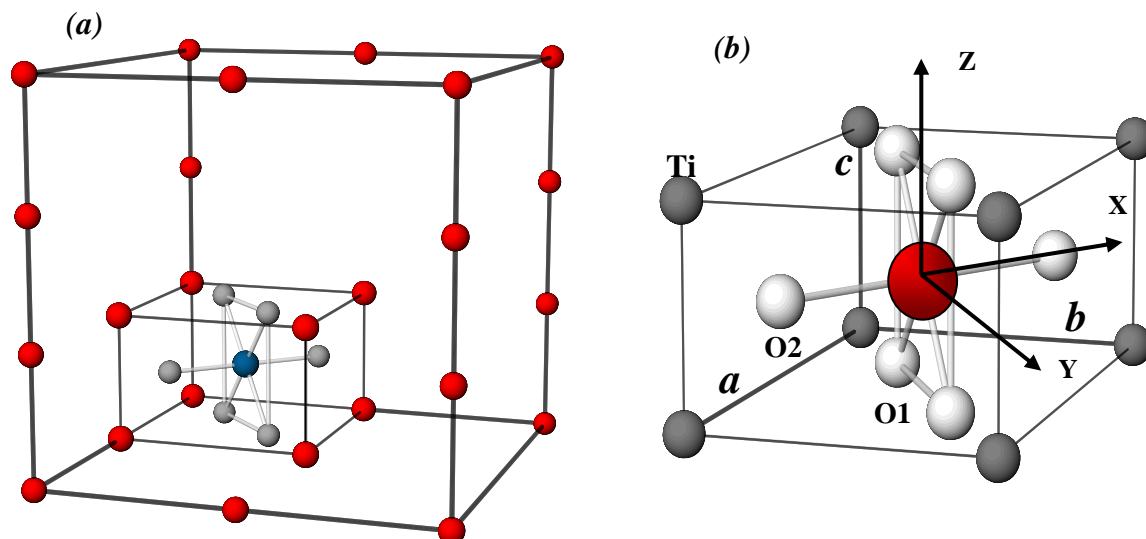


Figura 2.4: (a) Supercelda empleada en los cálculos de densidad de estados de TiO₂:Cd ($a' = 2a, b' = 2b$ y $c' = 3c$). Para simplificar solo se muestran los oxígenos primeros vecinos (esferas grises) a la impureza (esfera azul) y algunos de los TiO₂ (esferas rojas). (b) celda unidad del TiO₂ con su sistema de ejes cristalinos y constantes de red.

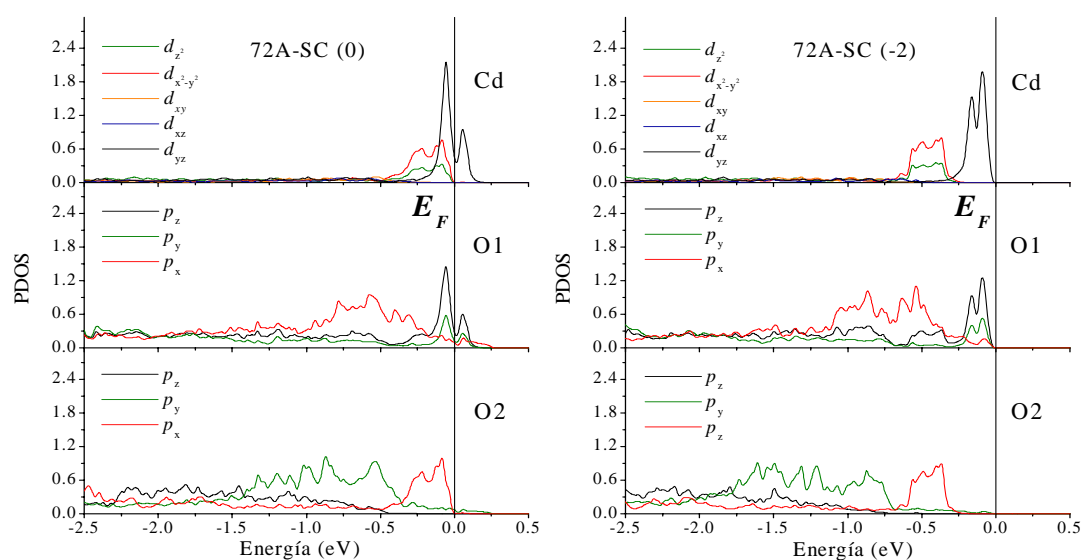


Figura 2.5: Densidades parciales de estados (PDOS) para Cd, O1 y O2, en los sistemas 72A-SC(0) (izquierda) y 72^a-SC(-2) (derecha). La energía se mide respecto del nivel de Fermi.

En la Figura 2.5 se ve claramente 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 Cd, los niveles de impureza están relacionados con orbitales de simetría d_{yz} , esto muestra que los electrones que ionizan al Cd van a la ligadura Cd-O1. El llenado y vaciado de estos orbitales de una determinada simetría en el nivel de impurezas, justifica que el GCE cambie de módulo, signo y dirección al tratar un tipo de celda o la otra. Esto se muestra en la Tabla 2.1.

SONDA			V_{33} [10^{21} V/m ²]	η	DIRECCIÓN DE V_{33}
<i>Cd</i>	FP-LAPW SIN RELAJACIONES ^[1]	Cd^0	-12.84	0.54	Z
		Cd_2^d	-6.57	1	Z
	FP-LAPW CON RELAJACIONES ^[1]	Cd^0	-7.16	0.91	Z
		Cd_2^d	+4.52	0.27	Z

Tabla 2.1: Valore de dirección, signo y magnitud de V_{33} y η obtenidos con el método de cálculo FP-LAPW (en la aproximación LDA) para el caso de celda sin y con relajaciones.

[1] L.A. Errico, G. Fabricius, and M. Rentería, Phys. Rev. B **67**, 144104 (2003).