

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

PROPIEDADES ELECTRONICAS, ESTRUCTURALES  
ESTATICAS Y DINAMICAS DE SEMICONDUCTORES  
BAJO PRESION

Tesis para optar al título de Dr. en Física

RICARDO ANTONIO CASALI

1988

A la memoria de mi padre

A mi madre

A María de los Angeles,

María Natalia y

Juliana ...

## AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer en primer lugar al Dr. C. Osvaldo Rodríguez, bajo cuya dirección he realizado este trabajo, por las constantes sugerencias, orientaciones y estímulos recibidos.

Agradezco a los Dres. Eitel L. Peltzer y Blanca y Osvaldo M. Cappannini, por el apoyo recibido, no sólo en detalles computacionales del trabajo, sino en la discusión de aspectos físicos referidos al mismo.

Además agradezco a todo el personal científico, técnico y administrativo del Instituto de Física de Líquidos y Sistemas Biológicos (IFLYSIB) y en especial al director, Dr. Antonio E. Rodríguez por su permanente apoyo.

Agradezco también a las siguientes Instituciones: al CONICET, por el apoyo económico brindado, a través del programa de Becas Internas; a la Universidad Nacional del Nordeste por la licencia con goce de haberes concedida; y al Servicio Electrónico de Datos del Ministerio de Economía de la Provincia de Buenos Aires, por las horas de cómputo cedidas.

Por último agradezco a mi esposa y dos hijas por el incondicional apoyo moral brindado durante todo el desarrollo de este trabajo de tesis.

## INDICE

página

### CAPITULO 1

Introducción .....	1
Referencias .....	14

### CAPITULO 2

2.1 El problema de muchos cuerpos .....	18
2.1.1 Teoría de la funcional de la densidad .....	24
2.2.1 Teorema de cancelación y orígenes de la teoría de pseudopotenciales .....	25
2.2.2 Pseudopotenciales que conservan la norma .....	28
Referencias .....	34

### CAPITULO 3

3.1 Formalismo en el espacio de los momentos .....	36
3.1.1 Energía total en el espacio directo .....	37
3.1.2 Energía total en el espacio de los momentos .....	40
3.1.4 Solución autoconsistente de las ecuaciones de Kohn y Sham .....	49
3.1.4 Densidad de energía y potencial de correlación del gas homogéneo de electrones interactuantes .....	51
3.2 Puntos especiales para la integraciones en la primera zona de Brillouin .....	52
Referencias .....	62

### CAPITULO 4

4.1 Introducción .....	64
4.2 Dispositivo experimental para el estudio de	

propiedades estáticas .....	66
4.3 Propiedades estructurales. Determinación de la constante de red de equilibrio, módulo de bulk, y derivada del módulo de bulk .....	72
4.4 Dependencia con la presión del factor de estructura $F(222)$ .....	83
4.5 Dependencia con la presión de los gaps de energía .....	87
4.5.1 El problema de la evaluación del gap de energía entre estados de valencia y conducción en semiconductores .....	87
4.5.2 Dependencia con la presión de los gaps de energía en la teoría de la funcional de la densidad .....	89
Referencias .....	96

## CAPITULO 5

5.1 Introducción .....	99
5.2 Determinación de las frecuencias fonónicas en puntos de alta simetría .....	101
5.2.1 Determinación de la frecuencia del modo normal centro de zona $TO(\Gamma)$ .....	104
5.2.2 Modos límites de zona $LO(X)$ y $LA(X)$ .....	107
5.2.3 Modos $TO(X)$ y $TA(X)$ en el límite de zona .....	111
5.3 Dependencia con la presión hidrostática de las frecuencias fonónicas: parámetros de Grüneisen .....	118
5.3.1 Cálculo de los parámetros de Grüneisen .....	120
5.4 Conclusiones finales .....	129
Referencias .....	133
Anexo 1 .....	135
Anexo 2 .....	138
Anexo 3 .....	142

## CAPITULO 1

### INTRODUCCION

Establecida firmemente la mecánica cuántica hacia fines de la década del 1920, principalmente en el estudio de la física atómica, se dió comienzo a su aplicación al estado sólido. Un estudio pionero cuantitativo de la energía cohesiva, fué realizado por Wigner y Seitz [1,2,3], quienes con el método celular, estudiaron metales alcalinos (litio y sodio). Asimismo el efecto del agujero de intercambio originado por la antisimetría de las funciones de onda fué tratado por primera vez. En el método celular se tropezaba con la dificultad de obtener un correcto tratamiento de las funciones de onda: el sólido era dividido en celdas iguales, con cada átomo metálico en el centro de dicha celda, la que por facilidad en el cálculo fue reemplazada por una esfera, y dentro de ésta se solucionó en forma aproximada la ecuación de Schroedinger. La energía cohesiva y constante de red calculadas estaban en buen acuerdo con los valores experimentales. Sin embargo, esta aproximación no podía ser usada en otros compuestos debido a la falta de una distribución de carga casi homogénea en los límites de separación entre celdas vecinas, condición que se cumple en los metales mencionados. El efecto perturbador del potencial periódico del cristal sobre los electrones responsables del enlace debió ser incorporado, dando así origen al concepto de estructura de bandas [5,6]. La estructura de banda, que puede ser vista como una representación de los autovalores de energía de los electrones que componen el sólido en el espacio de los impulsos, dá una gran cantidad de información respecto de las propiedades electrónicas, ópticas, de transporte, dieléctricas, etc., que posee el sistema periódico en cuestión. Para poder cuantificar esta estructura de

bandas, así como otras características electrónicas, y constantes físicas derivadas de éstas en el sólido, debe ser resuelta la ecuación de Schroedinger del sistema electrónico periódico. Con este fin distintos métodos fueron desarrollados. Estós, mencionando los de mayor uso, son: de ondas planas ortogonalizadas (OPW) [7]; de los pseudopotenciales [8,9]; el método "tight binding" (también denominado "Linear Combinations of Atomic Orbitals", (LCAO) debido a Slater y Koster [10]; de ondas planas aumentadas, (APW) de Slater [11]; el método de funciones de Green de Korringa, Kohn y Rostoker (KKR) [12,13] y otros métodos lineales derivados del APW y KKR como lo son el "Linear Augmented Plane Waves", (LAPW) y el "Linear Muffin Tin Orbitals", (LMTO) debido a Andersen [14].

Una meta fundamental que se propone en los métodos de estructura de bandas es poder determinar las propiedades electrónicas de los materiales, a partir de métodos de cálculos que utilicen la menor información experimental posible. Si un método de cálculo usa un número mínimo de información que incluye como únicos datos de entrada la masa y número atómico de los átomos constituyentes, tal método se conoce como ab-initio ó de primeros principios. La caracterización total del sistema recae en la resolución de la ecuación de onda correspondiente a la interacción entre los electrones que lo constituye, interacción entre electrones e iones y por último la interacción entre los iones. Los métodos utilizados, pertenecen a la mecánica cuántica, a la mecánica estadística y al electromagnetismo.

Los resultados obtenidos, pueden ser usados para poder predecir resultados, sugerir nuevas medidas y proponer nuevas técnicas experimentales; parametrizar teorías semiempíricas para estudiar sistemas más complejos; contribuir a través de la investigación

aplicada al desarrollo de dispositivos electrónicos así como compuestos con características físicas prefijadas (Ciencia de los Materiales)

En particular, se expondrá brevemente a continuación los métodos teóricos utilizados en la presente tesis para atacar el estudio de la estructura electrónica de semiconductores y distintas propiedades derivadas.

Una de las mayores dificultades en los cálculos ab-initio de distintas propiedades de sistemas electrónicos es un tratamiento adecuado de la interacción de muchos cuerpos entre los electrones que lo constituyen. Una aproximación extensamente usada para sistemas de materia condensada es el formalismo de la funcional de la densidad (DFT) [15,16]. Hohenberg y Kohn establecieron que la energía de un sistema de electrones interactuantes en un potencial externo es una funcional de la densidad electrónica. Esta teoría fué al año siguiente, expresada para resolver el problema de la estructura electrónica por Kohn y Sham (KS) [16] equivalentemente al esquema de Hartree y Hartree-Fock (HF). En ese trabajo KS desarrollaron un método autoconsistente para tratar un sistema inhomogéneo de electrones interactuantes. El gran avance respecto al esquema HF fué la introducción de una aproximación local (LDA) para el término de intercambio y correlación. La simplicidad de las ecuaciones resultantes (debido a la aproximación de partículas independientes en los orbitales KS) permitieron que este método sea aplicable con éxito a un gran número de sistemas: átomos, moléculas, bulk (sólido perfecto de extensión infinita), superficies, defectos, etc. [17,18].

Por otra parte, a fines de la década de 1970 y principios de 1980, ha sido desarrollada la teoría de pseudopotenciales de

primeros principios que conservan la norma (NCP). Estos potenciales, que dependen del momento angular (no locales) simulan correctamente la interacción entre los electrones de valencia y el carozo (ión constituido por el núcleo del átomo y los electrones más cercano al mismo y que no forman enlaces), permitiendo una reducción substancial del esfuerzo computacional, por un lado, y por el otro, la posibilidad de estudiar problemas en los cuales se requiere la determinación con gran precisión de la energía total del sólido [19-21].

Al mismo tiempo se desarrolló un formalismo en el espacio de los momentos (MSF) que permitió atacar, con un grado de precisión sin precedentes, el cálculo de la energía total (en el esquema de pseudopotenciales) del sólido. Este formalismo con los NCP y DFT permitió evaluar a comienzos de 1980 [22,23] las propiedades estructurales estáticas y dinámicas de semiconductores. La posibilidad de poder diferenciar numéricamente (con una precisión mayor a 0.01 electron-volt/átomo) energías electrónicas totales de distintas estructuras cristalográficas, permitió predecir la estructura del estado fundamental, presiones de transición y la geometría más estable. Por otra parte se pudieron hallar constantes estructurales estáticas como: módulo de bulk, derivada del módulo de bulk, constante de red de equilibrio, determinadas a partir de variar sólo la constante de red del cristal, o sea una variación isotrópica del volumen del mismo. Modificando las posiciones de los átomos siguiendo un diagrama prefijado de desplazamientos y evaluando la diferencia de energía entre la nueva estructura y la correspondiente al estado fundamental, se determinó las frecuencias fonónicas en direcciones de alta simetría en la primera zona de Brillouin (1ZB). Combinando este método de calcular frecuencias de

distintos modos fonónicos con la variación de la constante de red del cristal (variación isotrópica de volumen) permitió calcular los parámetros de Grüneisen (dependencia con el volumen de la frecuencia) asociada a cada modo. Los excelentes resultados alcanzados, sobre todo en la predicción de presiones de transición, módulos de bulk y las propiedades dinámicas, demostró la potencialidad del método como herramienta teórica predictiva. Esto impulsó la utilización del mismo en otras situaciones físicas generando una serie de estudios, algunos de los cuales se detallan a continuación [24]:

#### I) Propiedades del Bulk

Describiremos las aplicaciones del esquema de pseudopotenciales y teoría de la funcional de la densidad a las propiedades del bulk en sólidos. Dado que ésta es un área muy activa, daremos sólo algunos ejemplos ilustrativos. El tipo de base usada en los cálculos varía con los compuestos: en semiconductores y metales simples se usan ondas planas; en metales de transición y aisladores se obtienen mejores resultados con bases mixtas (combinaciones de ondas planas y gaussianas) ó mediante el método LCAO. La energía total debe ser determinada de manera muy precisa para obtener calcular propiedades estructurales del estado fundamental. Una estimación de la precisión requerida será ejemplificada para distintos cálculos. La para energía cohesiva necesita una precisión de 0.01 Ryd/átomo; en la determinación de constante de red y módulo de bulk: 0.001 Ryd/átomo; en el cálculo de frecuencias fonónicas: 0.0001 Ryd/átomo. Las ventajas del MSF es que las energías de enlace de los electrones más cercanos al núcleo, que son del orden de  $10^3$  a  $10^4$  Ryd por átomo son eliminadas en el cálculo de la energía total lográndose así precisiones superiores a las obtenidas

en cálculos con todos los electrones. De ahora en más, cada vez que consideremos la energía total, será en este contexto, a no ser que se mencione lo contrario.

a) Propiedades estructurales estáticas:

Las primeros cálculos realizados fueron aplicados a semiconductores [23,25]. A partir del conocimiento de la dependencia de la energía total en función del volumen  $E(V)$  ajustada a la ecuación de estado de Murnaghan [26] se determinan: módulo de bulk, constante de red y derivada respecto a la presión del módulo de bulk. La energía cohesiva se calcula comparando la energía para el sólido, incluyendo la contribución de las vibraciones del punto cero, y la energía del estado fundamental de los pseudoátomos aislados. Usando ondas planas como base se estudiaron semiconductores III-V [27], metales simples como Be, Na y Al [28,29,30]. Usando el esquema LCAO estos cálculos han sido extendidos al estudio de metales de transición Mo y W [31]. Los metales de transición son mucho más difíciles de tratar que semiconductores y metales simples debido que presentan potenciales más profundos y una mayor localización de los electrones.

b) Propiedades dinámicas:

Dada la capacidad de evaluar la energía total para una estructura arbitraria, se puede determinar cambios de energía al modificar la posición de los átomos y por consiguiente calcular las propiedades vibracionales de la red. Con la aproximación de Born-Oppenheimer [32] y considerando los átomos en una supercelda (celda primitiva correspondiente a la red deformada, que posee un grupo de simetría que es subgrupo del grupo del cristal no distorsionado, y un número de átomos en la base consecuentemente mayor. Ver Capítulo 5) se pueden obtener en forma "directa" la

frecuencia y el autovector de desplazamientos de un modo fonónico particular. Siguiendo un diagrama de desplazamientos correspondiente a un modo vibracional, la diferencia de energía de la red distorsionada y la misma en el estado fundamental, se evalúa a distintas amplitudes y se ajusta a un polinomio. De este ajuste se obtiene información, a través del término cuadrático, de la frecuencia de vibración en la aproximación armónica. Los términos cúbicos y cuárticos dan información de las interacciones fonón-fonón [24,33] y transiciones de fase estructural inducidas por presión [34] (para el modo TA(X)). La información anarmónica extraída sólo es posible obtener a partir de esquemas de primeros principios. El método permite una investigación del rol que juegan para distintas distorsiones del cristal perfecto, los términos de energía ion-ion, ion-electrón, electrón-electrón y energía cinética electrónica. Este tipo de información es de gran valor para analizar y comprender, anomalías fonónicas en semiconductores y metales de transición. Se usó, por ejemplo, para estudiar el fenómeno de anomalía Raman de dos fonones en diamante [24,35] y en C, Si, Ge [33]. Por otra parte, a través de las fuerzas calculadas mediante el teorema de Hellman-Feynman [36] se determinaron curvas de dispersión de modos de vibración transversales y longitudinales en las direcciones de alta simetría [111] y [100] en semiconductores homopolares [37,38] y su generalización a compuestos heteropolares [39,40]. Mediante un estudio de las fuerzas interplanares se determinaron [38,40] la anarmonicidad, extensión en el espacio real y orígenes físicos de las mismas en Ge. Un estudio de los fonones ópticos en  $k=0$  y las relaciones entre deformaciones y esfuerzos fueron realizados en diamante, con esfuerzos hidrostáticos y uniaxiales [41]. En el mismo trabajo

[40], se determinaron constantes elásticas del segundo, tercero y cuarto orden incluyendo efectos de deformación interna (propiedades elásticas no lineales).

Del estudio de la frecuencia fonónicas con el volumen se determinaron los parámetros de Grüneisen para una serie de compuestos que a continuación se dan como ejemplo: C, Si, Ge [23,42], GaAs [40,43], SiC [44], AlAs [45].

#### c) Propiedades dieléctricas:

La teoría de la funcional densidad puede ser usada en el estudio de propiedades dieléctricas estáticas. Se puede determinar la constante dieléctrica macroscópica, cargas efectivas, constantes piezoeléctricas, respuesta dieléctrica del sistema bajo un campo eléctrico externo. Estas propiedades han sido investigadas tomando como ejemplo Ge, GaAs [40,43,46].

#### II) Sistemas con periodicidad limitada

Existen situaciones que pueden ser estudiadas con DFT, NCP y MSF utilizando una disposición periódica particular. Construyendo superceldas que posean ya sea espacios vacíos separando un conjuntos de átomos, ó formando la supercelda con compuestos diferentes, se pueden estudiar superficies e interfaces:

##### a) Superficies

La investigación de las propiedades de superficies y la interacción de éstas con átomos (quemisorción) presenta un gran interés dada su importancia en campos como catálisis ó dispositivos electrónicos. En este tipo de estudios teóricos se propone como metas la determinación de estructuras geométricas, desarrollar modelos que ayuden a la comprensión del comportamiento de estados electrónicos y enlaces de quemisorción, y desarrollar teorías que expliquen los mecanismos de reconstrucción y relajación

superficial. Para obtener la geometría más estable se procede a calcular la energía total mínima moviendo los átomos de una superficie. Esta es inicialmente generada separando en dos partes un cristal perfecto. Los procesos de reconstrucción y relajación se puede lograr con menos esfuerzo computacional calculando mediante el teorema de Hellman-Feynman [22,36] la fuerza sobre cada átomo. Esta fuerza indica en qué dirección debe moverse cada átomo, para obtener en los siguientes pasos del cálculo, la geometría del estado fundamental. El método de pseudopotenciales permite una determinación muy precisa de las energías totales y fuerzas, aunque generalmente, por limitaciones computacionales las celdas estudiadas no pueden contener un número muy grande de átomos. En este sentido, parece que los estados electrónicos y su dependencia con el volumen, calculados mediante métodos de primeros principios, pueden ser usados [47] para parametrizar por un ajuste de mínimos cuadrados el esquema LCAO de Chadi [48]. Este esquema está adecuadamente diseñado para simplificar el estudio de los procesos de reconstrucción y relajación en superficies semiconductoras cuando es necesario incorporar un gran número de átomos en la celda unitaria. Como ejemplos de estudios de relajación y reconstrucción mediante NCP y MSF podemos citar los trabajos en GaAs(110) y Si(100) de Ihm et al [49,50]. En [50] se complementan resultados obtenidos a partir de pseudopotenciales y el método LCAO con teoría de renormalización para estudiar transiciones de fase superficiales en función de la temperatura. Por otra parte, el problema de adsorción de Al en la superficie de Si(111) fué investigado por Northrup [51] quien halló un buen acuerdo entre la dispersión de los estados superficiales calculados y experimentales.

b) Interfases:

Están constituidas por dos cristales diferentes crecidos uno encima de otro. Dentro de las interfases existe una clase tecnológicamente muy importante constituida por la unión de semiconductores, denominada heterojuntura. Van de Walle y Martin [52] con la DFT, NCP y el MSF calcularon discontinuidades de banda de heterojunturas semiconductoras del orden de 0.5 eV con una precisión de 0.05-0.1 eV. Demostraron que una heterojuntura real puede ser descrita usando alrededor de 35 ondas planas por átomo y superceldas de tamaño reducido.

El desarrollo de técnicas experimentales en el campo de la física de muy altas presiones, ha permitido a un creciente número de grupos de investigación, estudiar con muy diferentes técnicas espectroscópicas el comportamiento de sólidos bajo presión y temperatura [53,54]. Estos dispositivos, basados en la celda de yunques de diamante (DAC), proveen una invaluable fuente de información de la dependencia de distintos fenómenos físicos bajo presión: transiciones metal-semiconductor, transiciones electrónicas, dinámica de red a altas presiones, transiciones de fase estructurales, superconductividad a altas presiones en semiconductores [53].

Entre las técnicas experimentales actualmente usadas en la DAC podemos mencionar: difracción de rayos X (difracción de monocristales y polvos); absorción óptica y dispersiones Raman y Brillouin (espectroscopías ópticas); mediciones eléctricas (resistencia eléctrica de muestras de muy baja conductividad) [53].

La espectroscopía de absorción óptica permite estudiar la dependencia con la presión de las energías correspondientes a

distintas transiciones electrónicas. En particular, en algunos compuestos como el Ge se observan efectos de cruce de banda, es decir, cambios en la característica de la transición: por ej. de la transición electrónica indirecta  $\Gamma^v \rightarrow L^c$  a la indirecta  $\Gamma^v \rightarrow X^c$  (con  $\Gamma^v$  se identifica al estado de más alta energía en la banda de valencia mientras  $L^c$  y  $X^c$  indican estados de alta simetría ubicados en los límites de la primera zona de Brillouin).

Mediante dispersión Raman a altas presiones en la DAC, y debido a la transparencia del diamante en un amplio rango del espectro electromagnético (el gap mínimo es 5.4 eV), se puede estudiar en semiconductores el cambio de las frecuencias de vibración de la red con la presión. Como consecuencia de la alta simetría de las redes de diamante/zinc-blenda, el espectro Raman de las sustancias que cristalizan en estas estructuras son simples de entender en términos de las propiedades vibracionales de los átomos de la celda unitaria. Mediante los espectros de primer orden se pueden estudiar los modos normales LO-TO. En los compuestos zinc-blenda, la separación entre estos modos en función de la presión da información de las cargas transversales  $e_T^*$  (ver por ej. referencias 54-58).

Mediante el espectro Raman de segundo orden se estudian las frecuencias fonónicas en otros puntos de alta simetría en las redes de diamante/zinc-blenda [57,59]. De la dependencia con el volumen de estas frecuencias de red puede determinarse muy exactamente en la DAC los parámetros de Grüneisen asociado a cada modo. Con un conjunto reducido de estos parámetros y con curvas de densidad de estados (que pueden ser obtenidas a partir de medidas experimentales ó de modelos fenomenológicos de dinámica de red [60]) se puede determinar propiedades térmicas del compuesto:

expansión térmica y calor específico en función de la temperatura [59]. Los parámetros de Grüneisen así como la dependencia con el volumen de las cargas transversales efectivas  $e_r^*$  medidos en la DAC permiten probar la capacidad predictiva de distintos esquemas de estructura electrónica en la descripción de las propiedades dinámicas y dieléctricas del bulk [40,56,61].

Estas dos últimas técnicas espectroscópicas en la DAC constituyen una invaluable fuente de datos que permiten contrastar, en particular, los resultados obtenidos mediante cálculos de primeros principios con los experimentales. Ese es en parte el objetivo del presente trabajo de Tesis: a través de la teoría de la funcional de la densidad para la aproximación de la interacción electrónica de muchos cuerpos, pseudopotenciales que conservan la norma y el formalismo del espacio de los momentos para la determinación de energías totales, se atacará en un esquema autoconsistente el estudio de las propiedades electrónicas, estructurales estáticas y dinámicas de semiconductores bajo presión hidrostática [29,62].

Los siguientes capítulos se desarrollan de la siguiente manera:

en el capítulo 2 se dan los elementos de la teoría de la funcional densidad en la aproximación local. Asimismo se introduce la teoría de pseudopotenciales, haciendo referencia a su antecesor, el método OPW y al teorema de cancelación de Philips y Kleinman. Se dan las características de dos tipos de pseudopotenciales aquí usados: los pseudopotenciales no locales que conservan la norma y los iónicos empíricos no locales.

En el capítulo 3 se expone el método de cálculo de la energía total del cristal en el contexto de los pseudopotenciales no

locales; el método autoconsistente para el cálculo de las ecuaciones de KS en el espacio recíproco; la aproximación local utilizada para la interacción de intercambio y correlación entre electrones de valencia; y el método de puntos especiales para el cálculo del promedio de funciones periódicas en el espacio recíproco.

Los resultados de las propiedades estructurales estáticas, electrónicas y el factor de estructura prohibido  $F(222)$  bajo presión se muestran en el capítulo 4.

En el capítulo 5 se desarrolla el método de cálculo de frecuencias fonónicas y determinación de autovectores de los modos acoplados  $TO(X)$  y  $TA(X)$  en semiconductores III-V estructura zinc-blenda. Se muestra asimismo un estudio de la dependencia de dichas frecuencias con la presión para la determinación de los parámetros de Grüneisen asociados a cada modo. En el mismo capítulo se muestra los resultados de un estudio de las anarmonicidades en función de la presión para el modo  $TO(r)$  y acústico  $TA(X)$ . Las conclusiones finales de los resultados mostrados son incluidas al finalizar el mismo.

Referencias Capítulo 1

- [1] E.Wigner and F.Seitz, Phys. Rev. 43, 804 (1933); *ibid*, 46, 509 (1934)
- [2] E.Wigner, Phys. Rev. 46, 1002 (1934)
- [3] F.Seitz, Phys. Rev. 47, 400 (1935)
- [4] E.P.Wigner, Phys. Rev. 46, 1002 (1934)
- [5] J.C.Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids, Symetry and Energy Bands in Cristals", Vol 2, (McGraw Hill, NY,1965)
- [6] Computational Methods in Band Theory, Ed. by P.M.Marcus, J.F.Janak and A.R.Williams, (Plenum, New York, 1971)
- [7] C.Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940)
- [8] J.C.Phillips and L.Keinman, Phys. Reb. 116, 287 (1959)
- [9] M.L.Cohen and V.Heine, Solid State Physics, Ed. by F. Seitz, (Academic, New York, 1970), pág. 191
- [10] J.C.Slater and G.F.Koster, Phys. Rev. 94 , 1498 (1954)
- [11] J.C.Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937)
- [12] J.Korringa, Physica, 13 , 392 (1947)
- [13] W.Kohn and N.Rostoker, Phys. Rev. 94, 1111 (1954)
- [14] O.K.Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975)
- [15] P.Hohenberg and W.Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964)
- [16] W.Kohn and L.Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
- [17] "Inhomogeneous Electron Gas", Ed. by S.Lundvist and N.H. March, (Plenum, New York, 1983)
- [18] R.Martin, en "Electronic Structure, Dynamics, and Quantum Structural Properties of Condensed Matter", Ed. by J.T.De-vreese and P.T.Van Camp, (Plenum, New York, 1985), pag. 175
- [19] D.R.Hamann, M.Schluter and C.Chiang, Phys. Rev. Lett. 43,

- 1494 (1979)
- [20] G.P.Kerker, J. Phys. C 13, L189 (1980)
- [21] G.Bachelet, D.R.Hamann and M.Schluter, Phys. Rev. B26, 4199 (1982)
- [22] J.Ihm, A.Zunger and M.L.Cohen, J. Phys. C 12, 4409 (1979)  
J.Ihm and M.L.Cohen, Phys. Rev. B21, 1527 (1980)
- [23] M.T.Yin and M.L.Cohen, Phys. Rev. B26, 3259 (1982); *ibid*,  
B26, 5668 (1982)
- [24] S.G.Louie, en "Electronic Structure, Dynamics, and Quantum Structural Properties of Condensed Matter", Ed. by J.T.Devreese and P.T.Van Camp, (Plenum, New York, 1985), pág. 335
- [25] S.Froyen and M.L.Cohen, Phys. Rev. B28, 3258 (1982)
- [26] F.D.Murnahan, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 3, 244 (1944)
- [27] S.Froyen and M.L.Cohen, Phys. Rev. B28, 3258 (1983)
- [28] S.G.Louie, S.Froyen and M.L.Cohen, Phys. Rev. B 26, 1738 (1982)
- [29] C.O.Rodríguez, O.M.Cappannini, E.L.Peltzer y Blanca and R.A.Casali, Phys. Stat. Solidi (b) 142, 353 (1987)  
P.K.Lam and M.L.Cohen, Phys. Rev. B24, 4224 (1981); *ibid*,  
B25, 6139 (1982)
- [30] M.Y.Chou, P.K.Lam and M.L.Cohen, Phys., Solid St. Commun., 42, 861 (1982)
- [31] C.T.Chan, D.Vanderbilt, J.R.Chelikoswky and S.G.Louie, Phys. Rev. B33, 7941 (1986)
- [32] M.Born and R.Oppenheimer, Ann. Physk. 84, 457 (1927)
- [33] D.Vanderbilt, S.G.Louie and M.L.Cohen, Phys. Rev. B33, 8740 (1986); *ibid*, Phys. Rev. Lett. 53, 1477 (1984)
- [34] K.Kunc and R.Martin, Phys. Rev. B24, 2311 (1981)
- [35] S.A.Solin and A.K.Ramdas, Phys. Rev. B1, 1687 (1970)

- M.H.Cohen and J.Ruvalds, Phys. Rev. Lett. 23, 1378 (1969)
- [36] H.Hellmann, "Einführung in die Quantumchemie", (Deuticke, Leipzig, 1937)
- R.P.Feynman, Phys. Rev. 56, 340 (1939)
- [37] K.Kunc and R.M.Martin, J. Phys. (Paris) 42, - Suppl. C6 649 (1981)
- [38] K.Kunc and P.Gomes Dacosta, Phys. Rev. B32, 2010 (1985)
- [39] K.Kunc and R.M.Martin, Phys. Rev. Lett. 48, 406 (1982)
- [40] K.Kunc , en "Electronic Structure, Dynamics, and Quantum Structural Properties of Condensed Matter", Ed. by J.T.Devreese and P.T.Van Camp, (Plenum, New York, 1985), pag. 227
- [41] O.H.Nielsen, Phys. Rev. B34, 5808 (1986)
- [42] M.T.Yin, en "Proceedings of the 17th. Int. Conf. on the Phys. of Semiconductors", Ed. by J.D.Chadi, (Springer, 1985) pag. 927
- [43] K.Kunc and R.Martin, en "Ab-initio Calculation of Phonon Spectra", Ed. by J.T.Devreese, (Plenum, New York, 1983) pag. 65
- [44] N.Churcher, K.Kunc and V.Heine, J. Phys. C 19, 4413 (1986)
- [45] K.J.Chang and M.L.Cohen, en "Proceedings of the 17th. Int. Conf. on the Phys. of Semiconductors", Ed. by J.D.Chadi, (Springer, 1985), pag. 927
- [46] K.Kunc and R.Resta, Phys. Rev. Lett. 51, 686 (1983)
- [47] P.V.Smith and D.McMahon, J. Phys. C 16, 6947 (1983)
- P.V.Smith, J.Phys. Chem. Solids 47, 147 (1986)
- P.V.Smith, Appl. of Surf. Sci. 23 (1985)
- [48] D.J.Chadi, Phys. Rev. Lett. 41, 1062 (1978); *ibid*, 43, 43 (1979); *ibid*, J. Vac. Sci. Tech. 16, 1295 (1979)
- [49] J.Ihm and D.Joannopoulos, Phys. Rev. B26, 4429 (1982)

- J. Ihm, D.J.Chadi and J.D.Joannopoulos, Phys. Rev. B27, 5119 (1983)
- [50] J. Ihm, D.H.Lee, J.D.Joannopoulos and J.J.Xiong, Phys. Rev. Lett. 51, 1872 (1983)
- [51] J.E.Northrup, Phys. Rev. Lett. 53, 683 (1984)
- [52] C.G.Van de Walle and R.M.Martin, J.Vac. Sci. B4, 1055 (1986)  
C.G.Van de Walle and R.M.Martin, Phys. Rev. B35, 8154 (1987)
- [53] A.Jayaraman, Rev. of Modern Physics, 55, 65 (1983)
- [54] B.A.Weinstein and R.Zallen, en "Light Scattering in Solids IV", Ed. by M.Cardona and G.Guenterodt, (Springer, Berlin, 1984)
- [55] M.Born and K.Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattices", (Clarendon, Oxford, 1954)
- [56] H.Mueller, R.Trommer, M.Cardona and P.Vogl, Phys. Rev. B21, 2641 (1980)  
J.A.Sanjurjo, E.López Cruz, P.Vogl and M.Cardona, Phys. Rev. B28, 4579 (1983)
- [57] M.Cardona, en "Light Scattering in Solids II", Ed. by M.Cardona and G.Guenterodt, (Springer, Berlin, 1984), pág. 19
- [58] S.S.Mitra and N.E.Massa, en "Handbook on Semiconductors", Vol 1, Ed. by T.S.Moss, (North-Holland, 1982), pág. 83
- [59] B.A.Weinstein and G.Piermarini, Phys. Rev. B12, 1172 (1975)
- [60] W.Weber, Phys. Rev. Lett. 33, 371 (1974)  
W.Weber, Phys. rev. B15, 4789 (1977)
- [61] W.A.Harrison, "Electronic Structure and the Properties of Solids" (Freeman, San Francisco, 1980)  
W.A.Harrison, Phys. Rev. B24, 5835 (1981)
- [62] C.O.Rodríguez, R.A.Casali, E.L.Peltzer y Blancá and O.M.Cappannini, Phys. Stat. Solidi (b) 143, 539 (1987)

## CAPITULO 2

### 2.1 EL PROBLEMA DE MUCHOS CUERPOS

#### 2.1.1 Teoría de la Funcional de la Densidad

Uno de los problemas fundamentales de la materia condensada es la correcta descripción de un sistema constituido por un gran número de electrones. En el sólido, normalmente son considerados sistemas con alrededor de  $10^{23}$  átomos/cm<sup>3</sup>. La resolución de la ecuación de Schrodinger para este número de electrones, es imposible. Para un número menor de electrones, en el rango de átomos y moléculas, se han ideado métodos variacionales, basados en la minimización de la energía tomando como variable la función de onda del sistema. Estos métodos varían en complejidad y exactitud. A continuación se enumeran en orden creciente según esas dos características: de Hartree (H) [1], que incluye sólo la interacción de Coulomb entre electrones; Hartree-Fock (HF)[2,3] que trata las interacciones electrostáticas y de intercambio entre los electrones; y la combinación lineal de determinantes Slater denominada interacción de configuración (CI) [4]. En particular este último método no sólo mejora los resultados de HF en el cálculo de la energía de enlace sino que reproducen correctamente los valores de energía de estados excitados.

La aplicación de éstos métodos al sólido, excepto el de Hartree (que no ataca correctamente el problema por la falta de incorporación de los efectos de intercambio y correlación), es muy engorrosa y por tanto de escasa aplicación.

Un método variacional basado en la minimización de la energía tomando como variable la densidad de carga del sistema, es

debido a Hohenberg y Kohn (HK) [5]. Este método, dió origen a la Teoría de la Funcional Densidad (DFT), basada en el teorema de Hohenberg y Kohn [5]. Este puede ser expresado en dos partes:

1) El estado fundamental  $\Psi$  de muchas partículas es una funcional  $\Psi[n(r)]$  de la densidad de carga del  $n(r)$  estado fundamental.

2) La funcional energía total  $E[n(r)]$  del gas de electrones obedece un principio variacional en la densidad de carga  $n(r)$ , y es igual a la energía del estado fundamental para la correcta  $n(r)$ .

Poco después, Kohn y Sham (KS) [6] dieron un método de calcular autoconsistentemente las densidades y potenciales en el estado fundamental de un sistema electrónico. Las ecuaciones resultantes, de una partícula, son similares a las de Hartree cuando se utiliza una aproximación local de la densidad (LDA) para el cálculo de la energía de intercambio y correlación. La simplicidad de las ecuaciones de KS ha conducido, en los últimos 20 años, al estudio de un número apreciable de sistemas, que incluyen átomos, moléculas, sólido perfecto, defectos en el sólido, superficies, interfases. etc. [7]. Por otra parte, dado que es posible el cálculo muy exacto de la energía del estado fundamental se utilizará el método autoconsistente de KS para un cálculo de las propiedades estáticas y dinámicas de semiconductores. Los resultados, se muestran en los capítulos 4 y 5.

A continuación se considerará los lineamientos teóricos de la teoría de la funcional de la densidad.

Consideremos una colección de un número arbitrario de electrones, encerrados en una caja y moviéndose bajo la acción de un potencial externo y la interacción de Coulomb (electrostática

entre electrones e iones). El Hamiltoniano tiene la forma:

$$H = T + V + U \quad (2.1)$$

donde

$$T = \frac{1}{2} \int \nabla \Psi^*(\vec{r}) \nabla \Psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.2a)$$

$$V = \int v(\vec{r}) \Psi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.2b)$$

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \Psi^*(\vec{r}) \Psi^*(\vec{r}') \Psi(\vec{r}) \Psi(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.2c)$$

En la (DFT) la energía se escribe como una funcional de la densidad  $n(\vec{r})$ :

$$E_V[n] = \int v(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + F[n] \quad (2.3)$$

donde

$$F[n] = ( \Psi, ( T + U ) \Psi ) \quad (2.4)$$

para el correcto  $n(\vec{r})$ ,  $E_V[n]$  es la energía del estado fundamental. El teorema de Hohenberg y Kohn demuestra que  $v(\vec{r})$  es un funcional único de  $n(\vec{r})$  y como  $v(\vec{r})$  a su vez fija al valor de  $H$ , entonces el estado fundamental del sistema de muchas partículas es una funcional única de  $n(\vec{r})$ .

Sea  $N[n]$  el número de partículas de nuestro sistema al cual le imponemos que su número sea constante. Podemos expresar esta condición con la siguiente ecuación de vínculo:

$$N[n] = \int n(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (2.5)$$

Debido a la interacción de Coulomb de largo alcance es conveniente separar  $F[n]$  de la energía de Coulomb clásica:

$$F[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + G[n] \quad (2.6)$$

donde  $G[n]$  tiene la misma naturaleza funcional de  $F[n]$  y puede ser expresada como (equivalentemente al esquema de Hartree):

$$G[n] = T_s[n] + E_{xc}[n] \quad (2.7)$$

donde  $T_s[n]$  es la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes y  $E_{xc}[n]$  la energía de intercambio y correlación de un sistema interactuante con densidad  $n(\vec{r})$ .

Una expresión simple exacta no puede ser dada a  $E_{xc}[n]$ , aunque puede ser escrita en forma aproximada como una funcional local de  $n(\vec{r})$ :

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.8)$$

siendo  $\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))$  la densidad de energía de un gas de electrones homogéneo e interactuante de densidad  $n(\vec{r})$ . Distintas aproximaciones son conocidas para  $\epsilon_{xc}$  [7,8,9,10].

Dado que la energía es un mínimo y el número de partículas es constante, se puede escribir esta condición variacionalmente introduciendo el parámetro de Lagrange  $\mu$ :

$$\delta(E - \mu N) = 0 \quad (2.9)$$

así obtenemos

$$\int n(\vec{r}) \left[ \psi(\vec{r}) + \frac{\delta T_e[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} - \mu \right] d\vec{r} = 0 \quad (2.10)$$

donde  $\psi(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}'$  (2.11)

es el potencial culómbico sentido por los electrones y dado que en (2.10)

$$\mu = \frac{\delta E}{\delta n} \quad (2.12)$$

podemos identificar a  $\mu$  con el potencial químico del gas de electrones.

La ecuación (2.10) puede ser escrita como:

$$\frac{\delta T_e[n]}{\delta n} + v_{ef}(\vec{r}) = \mu \quad (2.13)$$

con  $v_{ef}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \mu_{xc}(\vec{r})$  (2.14)

donde  $\mu_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} = \frac{d}{dn} \left[ n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) \right]$  (2.15)

es la contribución al término 2.12 debido al intercambio y la correlación.  $v_{ext}(\vec{r})$  el potencial externo, que en nuestro formalismo está dado por el pseudopotencial de carozo.

Este esquema, coincide con el correspondiente a Thomas-Fermi [7] si despreciamos las contribuciones de intercambio y

correlación y aproximamos el término de energía cinética por su forma para un gas de electrones libres:

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n} = \frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} [n(r)]^{2/3} \quad (2.16)$$

Por analogía con el caso no interactuante, la densidad de carga del estado fundamental del sistema interactuante lo encontramos al solucionar autoconsistentemente la ecuación tipo-Schrödinger de un electrón:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ef}[n] \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad i=1,2,\dots,N \quad (2.17)$$

$$\text{con } n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.18)$$

Los detalles del cálculo autoconsistente de la ecuación 2.17 serán dados en el capítulo 3

Suponiendo se ha alcanzado la autoconsistencia, la energía del gas inhomogéneo de electrones es:

$$E_V[n] = T_s[n] + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r + \frac{e^2}{8\pi\epsilon} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[n] \quad (2.19)$$

donde

$$T_s[n] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \psi_i(\vec{r}) d^3r \quad (2.20)$$

La parte interactuante de la energía cinética que no es incluida en 2.20, es incorporada en el formalismo en el término  $E_{xc}[n]$  como energía de correlación. La energía real de intercambio y correlación generalmente se calcula sustrayendo de la energía total los términos de Hartree y cinético: sin embargo el éxito de la aplicación de 2.20 en el gas inhomogéneo es justificado adoptando formas aproximadas para  $\epsilon_{xc}$ . Este tema, así como cuestiones más fundamentales de la aplicación e interpretación de las ecuaciones KS pueden ser encontradas en [6,7].

## 2.2 TEORIA DE PSEUDOPOTENCIALES

Los pseudopotenciales fueron introducidos para simplificar los cálculos de estructura electrónica, reemplazando el fuerte potencial necesario para simular la interacción de todos los electrones y el núcleo por un potencial efectivo ó "pseudopotencial". Estos electrones determinan la mayoría de las propiedades del sólido.

En esta sección se describirá en líneas generales los orígenes de la teoría de pseudopotenciales, basada en el método de ondas planas ortogonalizadas [OPW] introducido por Herring [12], y se desarrollará el teorema de cancelación, debido a Phillips y Kleinman [13]. Se describirá los dos tipos de pseudopotenciales utilizados en el ciclo autoconsistente de la presente tesis:

- a) pseudopotenciales de primeros principios conservadores de la norma, introducidos por Hamman et al. [14].
- b) pseudopotencial iónico-empírico no local y ajustados para

reproducir energías de excitación de los átomos, parametrizados por Ihm et al. [15].

### 2.2.1 Teorema de cancelación y orígenes de la teoría de pseudopotenciales

Los electrones de un sólido se mueven en un campo coulombiano determinado por la interacción de éstos con los núcleos considerados fijos, y sus interacciones mutuas.

Este campo, al que debemos agregarle la interacción entre espines de los electrones es un problema de muchos cuerpos, autoconsistente, que puede ser resuelto sólo en la aproximación de un electrón: el hamiltoniano correspondiente se puede escribir como

$$H |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (2.21)$$

con  $H = T + V \quad (2.22)$

y  $T =$  operador energía cinética,  $-\hbar^2/2m \nabla^2$

$V =$  potencial efectivo sentido por los electrones, con la periodicidad de la red.

Imaginemos un cristal con los átomos muy separados, de tal manera que las funciones de ondas no interaccionen entre sí. Los niveles de energía electrónicos de este cristal corresponde a los valores atómicos y son degenerados. Si disminuimos la distancia interatómica a unos pocos angströms, las funciones de onda empiezan a solaparse y los electrones se delocalizan,

deplazándose por la red. Asimismo se rompe la degeneración de los niveles electrónicos y se forma bandas de energía  $E(k)$ . Estos estados electrónicos del cristal, a los que llamaremos funciones Bloch definidas por  $|\psi_k\rangle$ , provienen principalmente de los electrones más externos del átomo y son responsables de la mayoría de las propiedades electrónicas del sistema estudiado. El subíndice  $\vec{k}$ , es un número cuántico definido por las condiciones de contorno de Born-Von Karman.

Escribamos la ecuación de Schrödinger del cristal de la siguiente forma:

$$H |\psi_k\rangle = (T + V) |\psi_k\rangle \quad (2.23)$$

Como los electrones son estados Bloch, la función de onda  $|\psi_k\rangle$  en la representación de Dirac se puede expresar:

$$|\psi_k\rangle = \sum_K c_{k-K} |\bar{\psi}_{k-K}\rangle \quad (2.24)$$

donde  $|\bar{\psi}_{k-K}\rangle$  es una función OPW definida de la siguiente manera:

$$|\bar{\psi}_k\rangle = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \sum_C \langle \psi_k^C | \bar{\psi}_k \rangle |\psi_k^C\rangle \quad (2.25a)$$

donde  $|\psi_k^C\rangle = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} |\psi^C(\vec{r}-\vec{R})\rangle \quad (2.25b)$

es una combinación lineal de orbitales atómicos

de red  $\vec{R}$ . y  $|\psi^C(\vec{r}-\vec{R})\rangle$  es el orbital atómico  $c$  en el sitio

Reemplazando las ecuaciones 2.25 en 2.24 y teniendo en cuenta que en 2.25b se cumple:

$$|\psi_{k-K}^c\rangle = |\psi_k^c\rangle$$

se obtiene

$$\begin{aligned} |\psi_k^v\rangle &= |\bar{\phi}_k^v\rangle - \sum_c \langle \psi_k^c | \bar{\phi}_k^v \rangle |\psi_k^c\rangle = \\ |\bar{\phi}_k^v\rangle &- \sum_c |\psi_k^c\rangle \langle \psi_k^c | \bar{\phi}_k^v \rangle \end{aligned} \quad (2.26)$$

donde 
$$\bar{\phi}_k^v(\vec{r}) = \sum_K c_{k-K} e^{i(\vec{k}-\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad (2.27)$$

como 
$$H |\psi_k^v\rangle = \epsilon_c^v |\psi_k^v\rangle \quad (2.28)$$

Reemplazando 2.26 en 2.28 se obtiene:

$$\begin{aligned} H |\bar{\phi}_k^v\rangle - \sum_c \langle \psi_k^c | \bar{\phi}_k^v \rangle H |\psi_k^c\rangle &= \\ = H |\bar{\phi}_k^v\rangle - \epsilon_k^c \sum_c \langle \psi_k^c | \bar{\phi}_k^v \rangle |\psi_k^c\rangle &= \\ = \epsilon_c^v |\bar{\phi}_k^v\rangle - \sum_c \langle \psi_k^c | \bar{\phi}_k^v \rangle |\psi_k^c\rangle \end{aligned} \quad (2.29)$$

al redistribuir términos en 2.29 se obtiene:

$$\begin{aligned} H |\bar{\phi}_k^v\rangle + \sum_c |\psi_k^c\rangle \langle \psi_k^c | (\epsilon_k^v - \epsilon_k^c) | \bar{\phi}_k^v \rangle &= \\ \epsilon_c^v |\bar{\phi}_k^v\rangle \end{aligned} \quad (2.30)$$

de esta forma, se puede reescribir la ecuación de Schrödinger de un electrón como:

$$[H + V^R] |\bar{\phi}_k^v\rangle = \epsilon_k^v |\bar{\phi}_k^v\rangle \quad (2.31)$$

como

$$H + V^R = T + U + V^R = T + V_{ps} \quad (2.32)$$

$$V^R = \sum_1 \hat{P}_1 V_1 \quad (2.33)$$

así se obtiene una nueva ecuación de Schrödinger donde el potencial  $V$ , siendo un potencial atractivo es negativo, especialmente cerca de  $r=0$  mientras  $V^R$ , al contener el producto de  $\epsilon_{V_k} - \epsilon_{c_k}$  (siempre los niveles de valencia son mayores a los de carozo) por el cuadrado de las funciones de onda, es positivo. Por lo tanto, habrá cierta cancelación entre estos potenciales, reduciendo el valor de  $V_{ps}$ .

La ecuación de autovalores 2.31, que tiene como solución a  $\tilde{\psi}_{V_k}(\vec{r})$  (ortogonales a los estados de carozo) expresado como combinación lineal de ondas planas, converge rápidamente debido al suave pseudopotencial  $V_{ps}$ .

El anterior proceso de construcción de  $V^R$  como una combinación lineal de estados de carozo no es único, no existe una única forma de obtener  $V^R$ : numerosos esquemas prescriben la forma de hallarlo: a continuación se bosquejará dos formas posibles, utilizadas en los cálculos de las propiedades electrónicas estáticas y dinámicas de semiconductores, cuyos resultados serán presentados en los capítulos 4 y 5.

### 2.2.2 Pseudopotenciales que conservan la norma

Estos pseudopotenciales, extraídos de cálculos atómicos, parten de resolver el átomo con todos los electrones, utilizando para tal fin el método de Hartree-Fock-Slater [3] (el cálculo es llevado a cabo con el esquema de Herman-Skillman [16]). Los autovalores son exactos y las autofunciones tienen la

particularidad de no poseer nodos en la zona de carozo. El comportamiento suave de estas pseudofunciones de onda los hace particularmente adecuado para ser usados en los cálculos autoconsistentes de estructura de bandas utilizando ondas planas como funciones base [17,18], aunque han sido también utilizados en cálculos con funciones base localizadas (LCAO) [19] y funciones Wannier [20].

Esta nueva familia de pseudopotenciales independientes de la energía tienen las siguientes propiedades:

1) Los autovalores reales y pseudo coinciden para una configuración atómica elegida como prototipo.

2) Las funciones de ondas reales y pseudo coinciden mas allá de un "radio de carozo"  $r_c$  elegido. Este radio depende del momento angular y generalmente se elige entre 0.5 y 1.0 veces el radio del último pico de la función de onda real.

3) Las integrales entre 0 y  $r$  de las densidades de carga real y pseudo coinciden para  $r > r_c$  para cada estado de valencia (conservación de la norma).

4) Las derivadas logarítmicas de la función de onda real y pseudo y su primeras derivadas en la energía coinciden para  $r > r_c$ . Estas condiciones, junto con 3) aseguran una óptima transferabilidad del pseudopotencial en cálculos autoconsistentes en distintos medios: átomos, moléculas, superficies, defectos y bulk (sólido perfecto).

Existen en la literatura dos esquemas que alcanzan los fines anteriormente propuestos:

a) Variando el pseudopotencial atómico de tal modo que la pseudofunción de onda solución de la ecuación de Schroedinger posea idéntico autovalor  $\epsilon_1^P$  al original  $\epsilon_1$ . Este método,

originalmente debido a Hamann et al [14] fue posteriormente ampliado por Bachelet et al [21], para incorporar efectos relativistas en el átomo. En el mismo trabajo presentaron una lista de ajustes de dichos pseudopotenciales que cubre prácticamente toda la tabla periódica, imponiendo como óptima la transferabilidad de los mismos.

b) Variando la función de onda radial en la zona de carozo, e imponiendo que las derivadas primera y segunda coincidan en el radio de corte con la función de onda real. Este este esquema, introducido por Kerker [22], tiene la ventaja de ser más simple y directo que a).[23]

### 2.2.3 Pseudopotenciales empíricos

Dentro de esta familia de pseudopotenciales podemos encontrar dos variedades de utilizadas en cálculos de estructura de bandas:

a) Ajustados para reproducir estructura de bandas en el sólido, y pueden ser representados en el espacio recíproco por unos pocos factores de estructura  $V(q)$  [24]. La estructura de bandas resultantes fueron muy útiles para la interpretación de experimentos de reflectividad y fotoemisión, así como para la obtención de curvas de densidad de estados. Estos pseudopotenciales fueron utilizados por el autor para obtener la estructura de bandas (fig. 1) y densidades de estados de silicio (fig. 2).

Asimismo se los utilizó, debido a la facilidad de su implementación y por dar densidades de carga aproximada al sólido real, como primer paso en el esquema autoconsistente.

b) Empíricos atómicos, parametrizando un modelo de pseudopotencial no local, por medio de cálculos all-electron para distintas configuraciones atómicas excitadas e ionizadas [25]. Luego de ser desapantallado, una expresión parametrizada de  $V_{1+0}$  es utilizada por Ihm et al [15] para la estructura electrónica de superficies e interfases metal-semiconductor (barrera Schottky) de Ge y diamante [15].

El pseudopotencial b) ha sido usado en la presente tesis en un esquema autoconsistente, para obtener propiedades estructurales y electrónicas de Carbono (estructura diamante) (ver capítulo 4). Dada la imposibilidad de obtener un pseudopotencial iónico local satisfactorio como el de silicio [26], en la referencia 15 ha sido ajustado a dos potenciales diferentes para los estados 2s y 2p:

$$V_s(r) = \frac{Z_v}{r+a_1 \exp(-a_2 r)} + a_3 \exp(-a_4(r-a_0)^2) \quad (2.35a)$$

$$V_p(r) = \frac{Z_v}{r+b_1 \exp(-b_2 r)} + b_3 \exp(-b_4(r-b_0)^2) \quad (2.35b)$$

donde  $Z_v=4$  (valencia del carbono),  $a_1=100$ ,  $a_2=5.68$ ,  $a_3=3$ ,  $a_4=1.5$ ,  $a_0=0.4$ ;  $b_1=9$ ,  $b_2=4.41$ ,  $b_3=11.6$ ,  $b_4=1.3$  y  $b_0=-0.15$ .

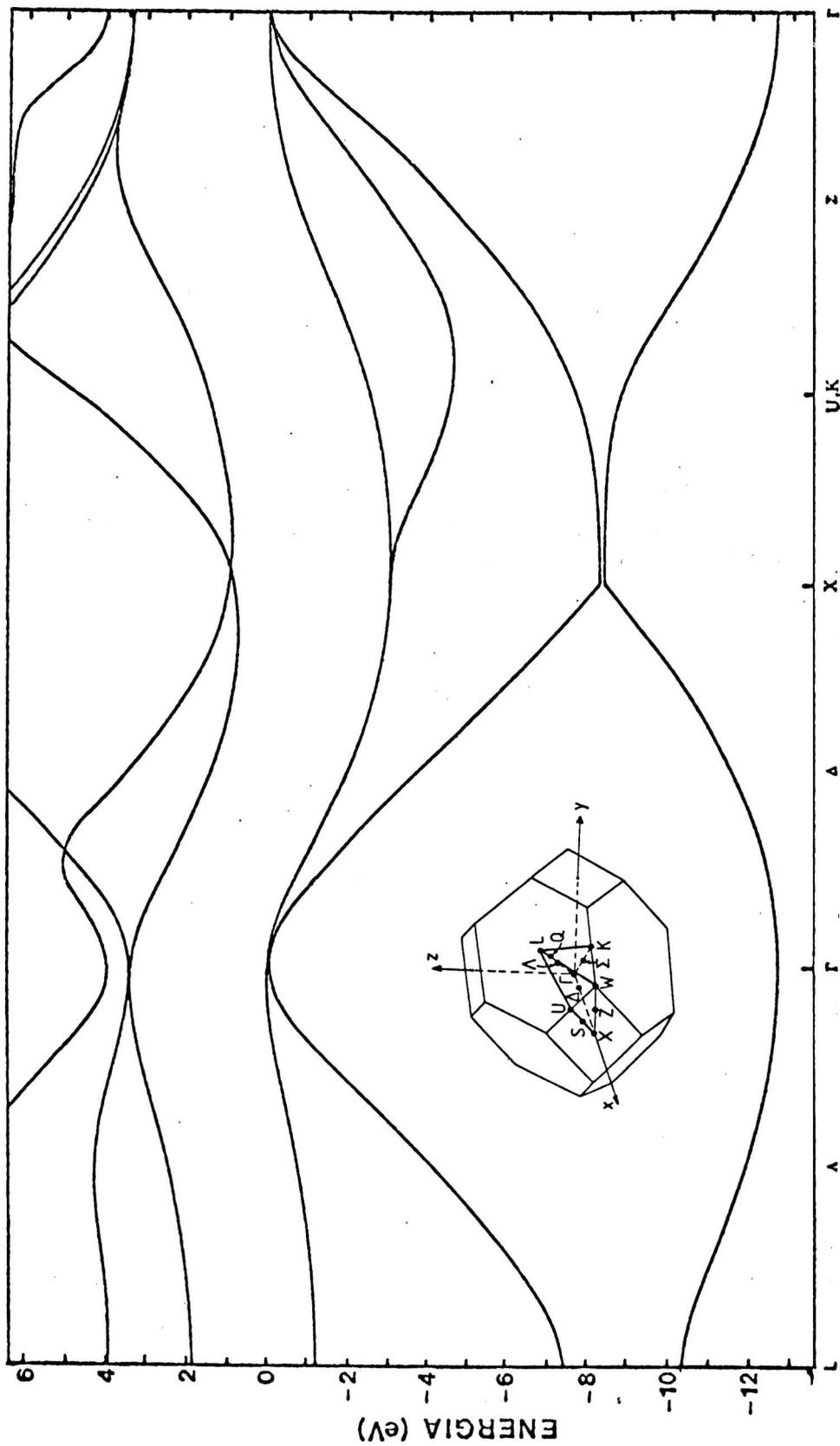


Fig. 1: Estructura de bandas de Si calculada mediante pseudopotenciales empiricos. El cero de energía corresponde al tope de banda de valencia. Los símbolos L,Γ,X,U,K indican puntos de alta simetría en la zona irreducible de Brillouin, incluida dentro del gráfico.

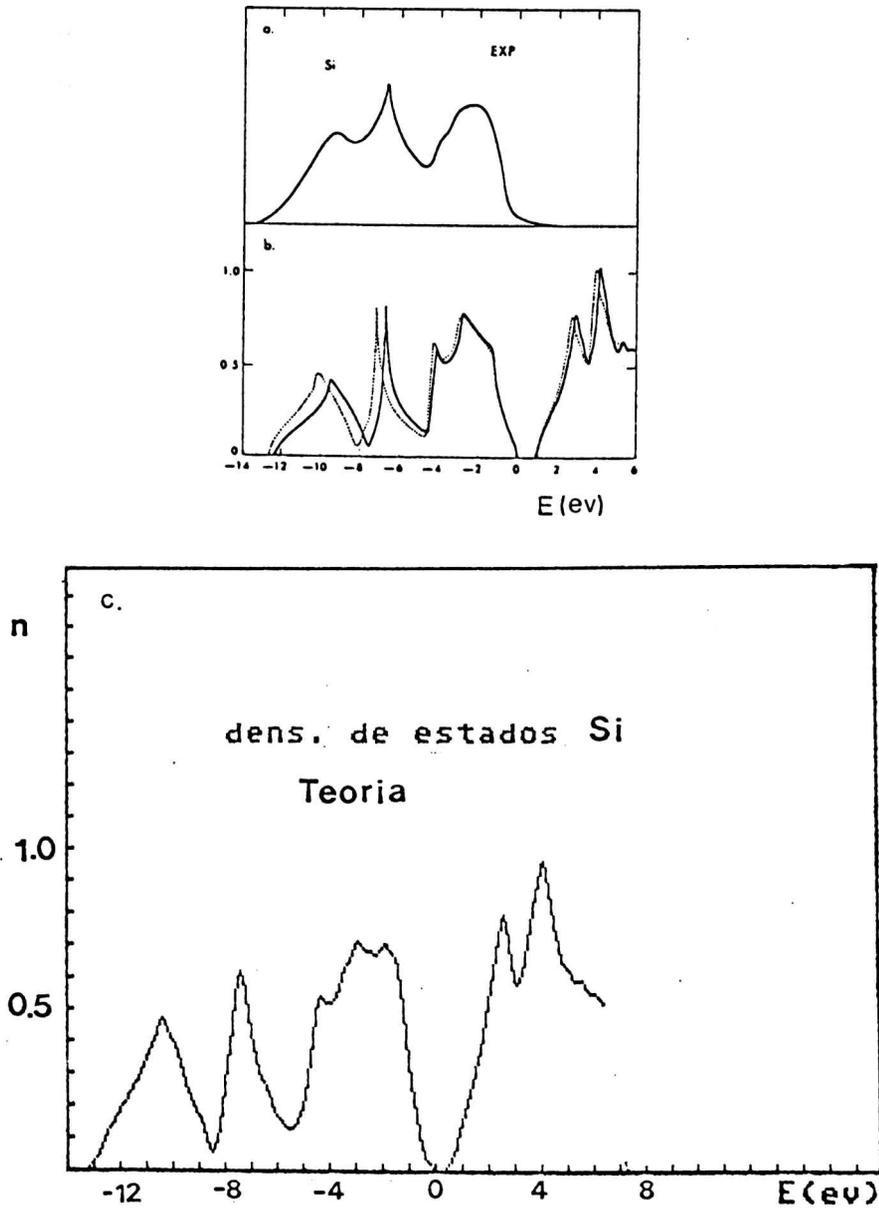


Fig. 2: Curvas de densidad de estados electrónicos de Silicio. Los valores experimentales, a), medidos con espectroscopia XPS [28]; b) valores teóricos [29] donde las curvas continuas y punteadas corresponden a pseudopotenciales empíricos no locales dependientes de la energía y locales respectivamente. El gráfico c) corresponde a los valores obtenidos de la estructura de bandas de la fig. 1. Las densidades de estados de b) y c) están en estados/ev-átomo; mientras a) es adimensional.

Referencias Capitulo 2

- [1] D.R.Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24:89, 111 (1928)
- [2] V.Fock, Z. Physik, 62, 795 (1930)  
J.C.Slater, "Quantum Theory of Atomic Structure", Vol 2,  
(Mc Graw-Hill, 1963)
- [3] J.C.Slater, J. Chem. Phys. 57, 2389 (1972)  
J.C.Slater, "The Self Consistent Field for Molecules and  
Solids", (Mc Graw-Hill, New York, 1974)
- [4] M.M.Franci et al, J.Chem. Phys. 77, 3254 (1982)
- [5] P.Hohenberg and W.Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964)
- [6] W.Kohn and L.J.Sham, Phys. Rev. 140, A1331 (1965)
- [7] "Theory of inhomogeneous electron gas", Ed. por S.Lundvist,  
N.H.March
- [8] E.P.Wigner, Phys. Rev. 46, 1002 (1934)
- [9] D.M.Ceperley and B.J.Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980)
- [10] P.Nozieries and D.Pines, Phys. Rev. 111, 442 (1958)
- [11] J.Callaway and N.H.March, en "Solid State Physics", Vol 38,  
Ed. by F.Seitz, (Academic, 1984), pag. 135
- [12] C.Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940)
- [13] J.C.Phillips and L.Kleinman, Phys. Rev. 116, 287,880 (1959)
- [14] D.R.Hamann, M.Schlueter and C.Chiang, Phys. Rev. Lett. 43,  
1494 (1979)
- [15] J.Ihm, S.G.Louie and M.L.Cohen, Phys. Rev. B18, 4172(1978);  
ibid, 17, 769 (1978)
- [16] F.Herman and S.Skillman, en "Atomic Structure Calculation"  
(Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1963)
- [17] M.T.Yin, en "Proceedings of the 17th. Int. Conf. on the

- Phys. of Semiconductors, San Francisco, 1984", Ed. by D.J. Chadi and W.A.Harrison (Springer, New York, 1985)
- [18] C.O.Rodríguez, R.A.Casali, E.L.Peltzer y Blancá and O.M. Cappannini, Phys. Stat. Solidi(b) 143, 539 (1987)
- [19] G.B.Bachelet, H.Greenside, G.A.Baraff and M.Schlueter, Phys. Rev. B24, 4745 (1981)
- [20] S.Lee, J.Sanchez Dehesa and J.D.Dow, Phys. Rev. B32, 1152 , (1985)
- [21] G.B.Bachelet, D.R.Hamann and M.Schlueter, Phys. Rev. B26, 4199 (1982)
- [22] G.P.Kerker, J. Phys. C: Solid St. Phys. 13(1980) L 189
- [23] C.O.Rodríguez, E.L.Peltzer y Blancá y O.M.Cappannini, "Transferability of ab-initio pseudopotentials". Proceedings of the 2<sup>nd</sup> Brazilian School on Semiconductor Physics, Vol. II, pág. 621. San Pablo. Brasil, 1985.
- C.O.Rodríguez, O.M.Cappannini, E.L.Peltzer y Blanca and R.A.Casali, Phys. Stat. Solidi(b) 142, 353 (1987)
- [24] V.Heine, en "Solid State Physics", Vol 24, Ed. by F.Seitz (Academic, New York, 1979) pág. 1
- [25] W.E.Pickett, S.G.Louie and M.L.Cohen, Phys. Rev. B17, 815 (1978)
- J.R.Chelikowsky and M.L.Cohen, Phys. Rev. B13, 826 (1976)
- [26] M.Schlueter, J.R.Chelikowsky, S.G.Louie and M.L.Cohen, Phys. Rev. B12, 4200 (1975)
- [27] I.V.Abarenkov, V.Heine, Philos. Mag. 12, 529 (1965)
- [28] L.Ley, S.Kowalczyk, R.Pollak and D.A.Shirley, Phys. Rev. Lett. 29, 1088 (1972)
- [29] J.R.Chelikowsky and M.L.Cohen, Phys. Rev. B10, 5095 (1974)

## CAPITULO 3

### 3.1 FORMALISMO EN EL ESPACIO DE LOS MOMENTOS

En este capítulo combinaremos las teorías desarrolladas en el capítulo 2 para obtener un esquema práctico de cálculo de la energía total en el estado fundamental de un sólido periódico arbitrario. Esta combinación implica que los electrones en la TFD serán sólo los electrones de valencia, los cuales se mueven en un potencial externo (no local) dado por la superposición de los pseudopotenciales de carozo de los iones. En lugar de trabajar con funciones de onda de valencia  $\psi_{n\nu}(\vec{r})$  se utilizarán pseudofunciones de onda Bloch  $\psi_{n,k}(\vec{r})$ , donde  $n$ =índice de banda y  $\vec{k}$ =vector perteneciente a la primera zona de Brillouin (1ZB).

Este formalismo, pensado para simplificar el cálculo de energías cohesivas del sólido mediante el uso de pseudopotenciales [1], poco después de su origen fué usado para estudiar propiedades estructurales y superficies [2] así como propiedades dinámicas de los semiconductores homopolares Si [2] y Si,Ge [3]. Aunque inicialmente se usaron ondas planas como base [1,2,3], éstas se reemplazaron por gaussianas para estudiar sistemas con electrones de valencia más localizados [4].

En la sección 3.1.1 se dará las ecuaciones de Kohn y Sham y las expresiones de la energía para el espacio  $\vec{r}$  (de las coordenadas o espacio directo), mientras en la sección 3.1.2 se desarrollarán las mismas relaciones pero en el espacio  $\vec{k}$  (espacio de los momentos o recíproco).

### 3.1.1 Energía total en el espacio directo

Definamos a nuestro cristal dando los tres vectores base  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  y  $\vec{a}_3$  de tal forma que cualquier nodo de la red quede definido por  $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ , siendo  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_3$  enteros arbitrarios. Los vectores  $\vec{R}$  son justamente los vectores de red de Bravais o simplemente vectores de red. Denotemos al volumen de todo el cristal por  $\Omega$ , el cual se compone por la repetición de las celdas unitarias, con volumen  $\Omega_c = \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3$ .

Cada celda se repite mediante traslaciones  $T_{\vec{R}}$  con  $\vec{R}$  = vector de red. Llamemos  $\vec{r}_s$  al vector posición de cada átomo de la base en la celda unitaria.

Las ecuaciones de KS, desarrolladas en la sección 2.1. para el cristal pueden ser escritas como:

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}) - E_n(\vec{k}) \right] \psi_{n,k}(\vec{r}) = 0 \quad (3.1)$$

con

$$V_{ef}(\vec{r}) = \sum_{R,j} V_j^{ion}(\vec{r} - \vec{R} - \vec{r}_s) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V_{ef}(\vec{r}) \quad (3.2)$$

donde

$$\rho(\vec{r}) = \frac{\Omega_c}{(2\pi)^3} \int_{1ZB} \rho_k(\vec{r}) d^3k \quad \rho_k(\vec{r}) = e \sum_m |\psi_{m,k}(\vec{r})|^2 \quad (3.3)$$

con  $n_i$  = nro. de ocupación de banda.  $\rho(\vec{r}) = en(\vec{r})$  es la densidad de carga y en nuestro caso, en unidades atómicas Rydberg, como  $e=1$ ,  $\rho(\vec{r})=n(\vec{r})$ , por lo que es equivalente el uso de ambos. además,

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} = \frac{d[n\epsilon_{xc}(n)]}{dn} \quad \text{donde} \quad n=n(\vec{r}) \quad (3.4)$$

$E_{xc}[n]$  se definió en la sección 2.1. y para  $\epsilon_{xc}$ , la energía de intercambio y correlación por electrón, serán dadas distintas expresiones en la sección 3.1.3.

Dado que  $n(\vec{r})$  está en unidades de [volumen]<sup>-1</sup>,  $\psi_{n,k}(r)$  estará expresada en [volumen]<sup>-1/2</sup>.

Daremos ahora la expresión correspondiente de la energía total del cristal,  $E_{tot}$ , definida como la diferencia de energía entre el cristal estático y la de los carozos aislados.

$$E_{tot} = E_{cin} + E_H + E_{ec} + E_{xc} + E_{cc} \quad (3.5)$$

donde  $E_{cin}$  es la energía cinética de los electrones,  $E_H$  es la energía de Coulomb ó energía de interacción electrostática electrón-electrón,  $E_{ec}$  es la energía de interacción entre electrones del carozo iónico y  $E_{xc}$  es la energía de intercambio y correlación de los electrones de valencia y  $E_{cc}$  es la energía electrostática de interacción entre carozos iónicos.

Esta energía total, es una función de las posiciones de los iones, y en lo que sigue se utilizará la aproximación de Born-Oppenheimer: los electrones se encuentran en su estado fundamental con respecto a las posición instantánea de los núcleos. Esta aproximación será particularmente útil en el estudio de la dinámica de red, a desarrollarse en el capítulo 5.

Los términos de la energía total del cristal están dados por:

$$E_{cin} = \sum_{n,k} \int_{\Omega} \psi_{n,k}^*(\vec{r}) \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_{n,k}(\vec{r}) d^3r \quad (3.6)$$

$$E_H = \frac{1}{2} \int_{\Omega} V_H(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3 r \quad (3.7)$$

$$E_{xc} = \int_{\Omega} \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) n(\vec{r}) d^3 r \quad (3.8)$$

$$E_{ec} = \sum_{\substack{n,k, \\ R,s}} \int_{\Omega} \psi_{n,k}^*(\vec{r}) V_s^{ion}(\vec{r}-\vec{R}-\vec{\tau}_s) \psi_{n,k}(\vec{r}) d^3 r \quad (3.9)$$

$$E_{cc} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{R,s, \\ R',s'}} \frac{Z_s Z_{s'}}{|\vec{R}+\vec{\tau}_s - (\vec{R}'+\vec{\tau}_{s'})|} \quad (3.10)$$

La prima en 3.10 excluye la autointeracción de los iones ( $\vec{R}=\vec{R}'$ ,  $s=s'$ ),  $Z_s$  es el número de electrones de valencia correspondiente al átomo  $s$ . Por otra parte, 3.10 sólo incluye interacción monopolo-monopolo (simetría esférica) sin solapamiento entre carozos de los iones (aproximación puntual).

El pseudopotencial de carozo, de 3.9 puede ser visto como una superposición de pseudopotenciales no locales de momento angular  $l$ :

$$V_s^{ion}(\vec{r}-\vec{R}-\vec{\tau}_s) = \sum_{l=0} V_{l,s}^{ion}(\vec{r}-\vec{R}-\vec{\tau}_s) \hat{P}_l(\vec{r}, \vec{R}+\vec{\tau}_s) \quad (3.11)$$

donde  $\hat{P}_l(\vec{r}, \vec{R}+\vec{\tau}_s)$  es un operador que actúa proyectando las funciones dependientes de  $r$  sobre autofunciones del operador momento angular con número cuántico  $l$  centrado en la posición  $\vec{R}+\vec{\tau}_s$ . Es costumbre separar la parte local del pseudopotencial iónico en una parte común a las distintas componentes del momento angular  $l$ , y la llamaremos  $V_{core}$ :

$$V_{l,s}^{ion}(\vec{r}, \vec{R}, \vec{\tau}_s) = V_{core,s}(\vec{r}-\vec{R}-\vec{\tau}_s) + V_{l,s}(\vec{r}-\vec{R}-\vec{\tau}_s) \quad (3.12)$$

donde  $V_{core,s}$  es elegido para contener la cola coulombiana  $Z_s/r$

para  $r \gg a_0$  pero sin la singularidad característica de este último para  $r=0$ .

### 3.1.2 Energía total en el espacio de los momentos

En esta sección expresaremos las ecuaciones de la energía de la sección anterior teniendo en cuenta la periodicidad de las funciones  $\rho(\vec{r})$ ,  $V_H(\vec{r})$ ,  $V_{xc}(\vec{r})$  y  $\epsilon_{xc}(\vec{r})$ , pudiendo estas expresiones expandirse en Fourier de la siguiente manera:

$$h(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} h(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (3.13)$$

donde los coeficientes de Fourier están dados por:

$$h(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} h(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} d^3 r \quad (3.14)$$

donde  $\Omega$  es el volumen del cristal

Por otra parte, la función de onda  $\psi_{n,k}(\vec{r})$ , que no es periódica, debe satisfacer la condición de Bloch bajo una traslación  $\vec{R}$ :

$$\psi_{n,k}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{n,k}(\vec{r}) \quad (3.15)$$

Esta condición queda satisfecha si expandimos  $\psi_{n,k}(\vec{r})$  como una suma de ondas planas:

$$\psi_{n,k}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_{n,k}(\vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (3.16)$$

La elección de las ondas planas como base para representar la

función de onda del sistema es particularmente útil porque lleva, como veremos, a un esquema de cálculo simple de resolver en forma autoconsistente. Por otra parte, las energías totales y las constantes que de ella se deriven, como el módulo de bulk, no son demasiado sensible al número de ondas planas de la base. En el capítulo 4 y 5 se verá, que a pesar de imponer una energía cinética de corte en el número de ondas planas del espacio de Hilbert, se obtendrán resultados en un muy buen acuerdo con los resultados experimentales. Esta aproximación es muy adecuada para atacar los semiconductores de la columna IV de la tabla periódica (C, Si, Ge,  $\alpha$ Sn), compuestos III-V (AlP, GaP, GaAs, AlAs, BN, BP, GaSb) y el compuesto II-VI como el MgS [5]. En compuestos de mayor ionicidad, como el ZnSe los resultados indican que es mejor usar una base de orbitales localizados [6]. Sin embargo, métodos recientes de diagonalización de grandes matrices (se pueden incorporar hasta 7200 ondas planas) [7] seguramente permitirá aumentar considerablemente el rango de compuestos así como estructuras más complejas.

Si incorporamos la expansión (3.14) en la relación (3.1) obtenemos un conjunto de ecuaciones lineales para los coeficientes  $a_{n,k}(\vec{G})$ :

$$\left[ \frac{-\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G})^2}{2m} - E_n(\vec{k}) \right] a_{n,k}(\vec{G}) + \sum_{\vec{G}'} V_{ef}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') a_{n,k}(\vec{G}') = 0 \quad (3.17)$$

$$\text{donde } V_{ef}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{-i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} V_{ef}(\vec{r}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}} d^3r$$

Los elementos de matriz del potencial efectivo lo podemos escribir:

$$V_{ef}(\vec{k}+\vec{G}, \vec{k}+\vec{G}') = V_{ps}^{ion}(\vec{k}+\vec{G}, \vec{k}+\vec{G}') + V_H(\vec{G}-\vec{G}') + V_{xc}(\vec{G}-\vec{G}') \quad (3.18)$$

Los elementos de matriz del pseudopotencial lo podemos separar en una parte local (core) y una dependiente del momento angular:

$$V_{ps}^{ion}(\vec{k}+\vec{G}, \vec{k}+\vec{G}') = \sum_s S_s(\vec{G}-\vec{G}') V_{core,s}(\vec{G}-\vec{G}') + \sum_l V_{1,s}(\vec{k}+\vec{G}, \vec{k}+\vec{G}') \quad (3.19)$$

$$\text{donde } S_s(\vec{G}-\vec{G}') = \frac{1}{N_c} e^{-i(\vec{G}-\vec{G}') \cdot \vec{r}_s} \quad (3.20)$$

$$V_{core,s}(\vec{G}-\vec{G}') = \frac{1}{\Omega_{at}} \int_{\Omega} e^{-i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} V_{core,l}(\vec{r}) d^3r \quad (3.21)$$

$$V_{1,s}(\vec{k}+\vec{G}, \vec{k}+\vec{G}') = \frac{1}{\Omega_{at}} \int_{\Omega} e^{-i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} V_{1,s}(\vec{r}) \hat{P}_l e^{i(\vec{k}+\vec{G}') \cdot \vec{r}} d^3r \quad (3.22)$$

donde  $N_c$  = número de átomos por celda,  $\Omega_{at} = \Omega_c/N_c$  es el volumen atómico promedio (pueden existir más de un tipo de átomo en la celda).  $V_{core,s}(\vec{G}-\vec{G}')$  y  $V_{1,s}(\vec{k}+\vec{G}, \vec{k}+\vec{G}')$  son los elementos de matriz de la parte común (core) y dependiente del momento angular de los pseudopotenciales usados (ver ecuación 3.12) se encuentran explícitamente expresados en el Anexo 1. Con el fin de poder hacer uso de los pseudopotenciales tabulados en la tabla IV y VI de la ref. 8,  $V_{core}^{ion}(r)$  y  $V_1^{ion}(r)$  fueron expandidos en unas pocas funciones analíticas, las que permiten realizar ajustes de alta precisión con el menor número de éstas. El potencial de carozo es pensado como aquél que origina cargas de carozo tipo gaussianas:

$$V_{core}(r) = -\frac{Z_v}{r} \sum_{i=1}^2 c_i^{core} \text{erf}((\alpha_i^{core})^{1/2} r) \quad (3.23)$$

y que asimismo se aproxima a un valor finito para  $r \rightarrow 0$ .  $Z_v$  denota la carga de valencia del ión. El potencial remanente

$\Delta V_1^{\text{ion}}(r)$  es expandido en funciones tipo Gaussianas:

$$\Delta V_1^{\text{ion}}(r) = \sum_{i=1}^3 (A_i + r^2 A_{i+3}) e^{-\alpha_i r^2} \quad (3.24)$$

Entonces cada átomo está caracterizado por i) una carga de valencia  $Z_v$  y dos conjuntos de coeficientes lineales  $c_1, c_2$  y constantes de decaimiento  $\alpha_1$  que describen el carozo. ii) para cada valor de  $l$  hay dos conjuntos de 3 coeficientes lineales  $A_1, A_2, A_3$  y las correspondientes constantes de decaimientos  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  para el potencial (3.24) promedio. Dado que no fué incorporada en los cálculos la interacción espín-órbita, lo que nos llevaría a hallar la solución de 2 Hamiltonianos, las constantes utilizadas en las ecuaciones 3.23 y 3.24, representan a un potencial promedio:

$$\Delta V_1^{\text{ion}}(r) = \frac{1}{2l+1} \left[ l V_{l-1/2}^{\text{ion}}(r) + (l+1) V_{l+1/2}^{\text{ion}}(r) \right] \quad (3.25)$$

el que se halla pesado por las degeneraciones de los estados  $l+1/2$ . Este pseudopotencial es apropiado para uso relativista escalar (en esta aproximación, se desprecia la interacción espín-órbita). Si deseamos incorporar la interacción espín-órbita, se deberá agregar a la ec. 3.23 la corrección:

$$V_1^{\text{so}}(r) = \frac{2}{2l+1} ( V_{l+1/2}^{\text{ion}} - V_{l-1/2}^{\text{ion}} ) \quad (3.26)$$

por lo tanto, el pseudopotencial total a ser usado en un cálculo relativista es:

$$V^{ion}(r) = \sum_1 |1\rangle V_1^{ion}(r) + V_1^{so}(r) \vec{L} \cdot \vec{S} \langle 1| \quad (3.27)$$

Aquí es conveniente aclarar que los términos  $V_{1+1/2}^{ion}(r)$  corresponden al desapantallado de los potenciales atómicos calculados autoconsistentemente al solucionar la ecuación de Dirac [9] en el átomo. El cálculo las funciones de onda y potenciales atómicos fueron realizados en la ref. 8 mediante una versión modificada del programa de Liberman-Waber-Cromer [10].

Procedamos al cálculo de la energía total de nuestro sistema, ec. 3.5. Para tal fin reemplazamos en las ecuaciones 3.6-3.10 las funciones periódicas por su expansión de Fourier y las funciones de onda  $\psi_{n,k}$  por la ecuación 3.14. Las ecuaciones resultantes son:

$$E_{cin} = \Omega \sum_{n,k,G} |a_{n,k}(\vec{G})|^2 |\vec{k} + \vec{G}|^2 \quad (3.28)$$

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_G V_H(\vec{G}) n^*(\vec{G}) \quad (3.29)$$

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \Omega \sum_G V(\vec{G}) n^*(\vec{G}) \quad (3.30)$$

$$E_{ec} = \Omega \sum_G \sum_{n,k,G''} a_{n,k}^*(\vec{G}'') a_{n,k}(\vec{G}'' + \vec{G}) \sum_s S_s(\vec{G}) V_{core,s}(\vec{G}) + \Omega \sum_{\substack{n,k \\ G,G''}} a_{n,k}^*(\vec{G}) a_{n,k}(\vec{G}') \sum_s S_s(\vec{G} - \vec{G}') \sum_{1,s} \Delta V_{1,s}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') \quad (3.31)$$

debido a la naturaleza de largo alcance de la interacción de coulomb,  $E_{ec}$ ,  $E_H$  y  $E_{xc}$  divergen individualmente. Este inconveniente se puede subsanar si tratamos aparte los términos que divergen. Se demuestra que estos términos se cancelan en la suma 3.5. Separemos los términos que divergen ( $E^{coul}$ ) de la parte finita ( $E'$ ) de la ecuación 3.5:

$$E_H + E_{ec} + E_{cc} = E'_H + E'_{ec} + (E_H^{\text{coul}} + E_{ec}^{\text{coul}} + E_{cc}) \quad (3.32)$$

Estudiemos uno de los términos representativos de (3.32). La interacción entre la parte común del pseudopotencial  $V_{\text{core}}$  que posee cola culombiana  $-Z_v/r$  y los electrones del valencia, se puede representar mediante el término divergente:

$$E_{ec}^{\text{coul}} = \int_{\Omega} d^3r \rho(\vec{r}) \sum_{R,s} \frac{(-Z_s)}{|\vec{r}-\vec{R}-\vec{r}_s|} \quad (3.33)$$

donde  $Z_s$  es la valencia del ión  $s$  con el sitio de coordenada  $(\vec{R}+\vec{r}_s)$ .  $\rho(\vec{r})$  representa la densidad de carga de valencia del cristal.

Dado que todo sistema electrostático puede ser dividido en partes y aplicar el principio de superposición, dividamos nuestro sistema en dos partes, A y B. El sistema A se compone de una red de iones positivos en un fondo de carga neutralizante. El sistema B estará compuesto por los electrones de valencia en un fondo de carga positiva neutralizante. La energía de este sistema electrostático estará dada por las sumas de las energías  $E^A$ ,  $E^B$  y la energía de interacción entre ambos sistemas  $E^{AB}$ .  $E^A$  representa la conocida energía Ewald,  $\gamma_{\text{ew}}$ , que puede ser evaluada con el método de la función theta [3,11,12] y los términos restantes, pueden ser expresado en el espacio de los momentos como suma sobre los vectores  $\vec{G}$ :

$$E^B = \frac{\Omega}{8\pi} \sum_{\vec{G}} |E_B(\vec{G})|^2 \quad (3.34)$$

$$E^{AB} = \frac{\Omega}{4\pi} \sum_{\vec{G}} E_A^*(\vec{G}) \cdot E_B(\vec{G}) \quad (3.35)$$

donde  $E_A(\vec{G})$  y  $E_B(\vec{G})$  son las transformadas de Fourier de los campos eléctricos creados por los sistemas A y B respectivamente. Dado que el promedio del campo eléctrico se anula en la celda, los términos  $\vec{G}=0$  de las dos sumas anteriores se anulan. Este hecho lo denotamos con una prima en la sumatoria. Usando la ecuación de Poisson en el espacio recíproco y teniendo en cuenta que el campo eléctrico del sistema A está dado por los electrones de valencia y en el sistema B por los iones puntuales, podemos escribir las ecs. 3.32 y 3.33 como:

$$E^B = \frac{\Omega}{2} \sum_{\vec{G}}', \frac{8\pi}{|\vec{G}|^2} |f(\vec{G})|^2 \quad (3.36)$$

$$E^{AB} = \Omega \sum_{\vec{G}}', f^*(\vec{G}) V^B(\vec{G}) \quad (3.37)$$

donde  $f(\vec{G})$  es la transformada de Fourier de los electrones de valencia y  $V^B(\vec{G})$  la TF de la suma:

$$\sum_{R,s} \frac{-Z_s}{|\vec{r}-\vec{R}-\vec{r}_s|} \quad (3.38)$$

La ecuación 3.36 representa  $E_H'$ , la ecuación 3.37 corresponde a la parte no divergente de  $E_{ec}^{coul}$ , mientras  $E_{ec}'$  corresponde a la suma de los términos  $\vec{G}=0$  de la ec. 3.31. Por otra parte podemos expresar

$$f^*(\vec{G}) = \sum_{n,k} a_{n,k}^*(\vec{G}''') a_{n,k}(\vec{G}''+\vec{G}) \quad (3.39)$$

que entra en la ec. 3.31 y como el promedio de la carga de valencia es:

$$\int_{\Omega_c} \rho(\vec{r}) d^3r = \sum_s Z_s = \Omega_c \rho(\vec{G}=0) \quad (3.40)$$

podemos expresar el término remanente de la parte local de la ec. 3.31 para  $\vec{G}=0$  como:

$$\Omega \rho(\vec{G}=0) = \sum \frac{\Omega_{at}}{\Omega_c} \frac{1}{\Omega_{at}} \int_{\Omega} V_{core,s}(r) d^3r + \frac{\Omega}{\Omega_c} \sum_s \int \frac{2Z_s}{r} d^3r \quad (3.41)$$

Si definimos a

$$\alpha_s = \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega} (V_{core,s}(r) + \frac{2Z_s}{r}) d^3r \quad (3.42)$$

Sumando todos los términos no divergentes que contribuyen a la energía del cristal y dividiendo ésta por el número de celdas del mismo, dá la energía total por celda en unidades atómicas Rydberg:

$$E_{tot} = E_{cin} + E'_H + E_{xc} + E'_{ec} + \frac{\Omega_c}{\Omega_{at}} \gamma_{ew} + \sum_s \alpha_s \sum_s Z_s \quad (3.43)$$

$$E_{cin} = \Omega_c \sum_{\vec{G}, \vec{k}} |a_{n,k}(\vec{G})|^2 (\vec{k} + \vec{G})^2 \quad (3.44)$$

$$E'_H = \frac{1}{2} \Omega_c \sum_{\vec{G}} V_H(\vec{G}) \rho^*(\vec{G}) \quad (3.45)$$

$$E_{xc} = \Omega_c \sum_{\vec{G}} \epsilon_{xc}(\vec{G}) \rho^*(\vec{G}) \quad (3.46)$$

$$E'_{ec} = \Omega_c \sum_{\vec{G}} \rho^*(\vec{G}) \sum_s S_s(\vec{G}) V_{core,s}(\vec{G}) +$$

$$\Omega_c \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} a_{n,k}^*(\vec{G}) a_{n,k}(\vec{G}') \sum_s S_s(\vec{G} - \vec{G}') \sum_{l,s} \Delta V_{l,s}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') \quad (3.47)$$

La contribución de la parte no local de la ec. 3.45 es difícil de calcular, pues los elementos de matriz  $V_{l,s}$  están expresados por complicadas funciones (ver Anexo 1) y además se los debe sumar en  $\vec{G}$  y  $\vec{G}'$ . Este cálculo se puede evitar de la manera siguiente:

multiplicando la ec. 3.17 por  $a_{n,k}(\vec{G})$  y sumando sobre los  $G$ 's, haciendo  $V_H(\vec{G}=0)$  y  $V_{correc.}(\vec{G}=0)$  iguales a cero. Por completitud la suma

$$\sum_{\vec{G}} |a_{n,k}(\vec{G})|^2 = 1 \quad (3.48)$$

por lo tanto se obtiene

$$E_n(\vec{k}) = \Omega_c \sum_{\vec{G}} |a_{n,k}(\vec{G})|^2 |\vec{k} + \vec{G}|^2 + \Omega_c \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} V_{ef}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') a_{n,k}(\vec{G}') a_{n,k}^*(\vec{G}) \quad (3.49)$$

Si se suma miembro a miembro en  $n$  y  $\vec{k}$ , reemplazando  $V_{cor}$  de la ec. 3.16 por las ecuaciones 3.19-3.22 y utilizando las ecuaciones 3.39, 3.44-3.47 se obtiene

$$\sum_{n,k} E_n(\vec{k}) = E_{cin} + 2E'_H + \Omega_c \sum_{\vec{G}} V_{xc} \rho^*(\vec{G}) + E'_{ec} \quad (3.50)$$

Reemplazando 3.50 en 3.43:

$$E_{tot} = \sum_{n,k} E_n(\vec{k}) - E'_H + E_{xc} + \sum_s \alpha_s \sum_s Z_s + \frac{\Omega_c \gamma_{ew}}{\Omega_{at}} \quad (3.51)$$

donde

$$E_{xc} = \Omega_c \sum_{\vec{G}} \epsilon_{xc}(\vec{G}) - V_{xc}(\vec{G}) \rho^*(\vec{G}) \quad (3.52)$$

Los valores de  $V_H(\vec{G})$  que aparece en la ec. 3.50 son calculados con la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 V(\vec{r}) = -4\pi \rho(\vec{r}) \quad (3.53a)$$

que se expresa en el espacio de los impulsos como

$$V_H(\vec{G}) = \frac{4\pi \rho(\vec{G})}{|\vec{G}|^2} \quad (3.53b)$$

### 3.1.3 Solución autoconsistente de la ecuación de Kohn-Sham

Una de las ventajas de utilizar el formalismo del espacio de los momentos es la simplicidad del proceso autoconsistente utilizado para resolver la ec. 3.17. El método usado es análogo al de la ref. 13 y consiste en iniciar el ciclo autoconsistente con pseudopotenciales empíricos locales definidos por:

$$V_s(q) = \frac{a_1(q^2 - a_2)}{\exp[a_3(q^2 - a_4)] + 1} \quad (3.54)$$

donde  $q = |\vec{G} - \vec{G}'|$ ,  $a_1 - a_4$  son constantes que se ajustan [14] para reproducir la estructura de bandas halladas experimentalmente. Este pseudopotencial es local y apantallado y se usa como potencial efectivo en la ecuación 3.17. Al resolver esta ecuación mediante métodos usuales de diagonalización, se obtienen los autovalores de estructura de banda  $E_n(\vec{k})$  y los coeficientes  $a_{n,k}(\vec{G})$ . Con éstos coeficientes se determina en 3.39 las Transformadas de Fourier de la densidad de carga, utilizada para calcular  $V_H(\vec{G} - \vec{G}')$  según 3.53. Los valores de  $V_{xc}(\vec{G} - \vec{G}')$  son calculados de la siguiente manera: en primer lugar se halla  $\rho(r)$  en una grilla preestablecida de  $N_1 \times N_2 \times N_3$  puntos interiores de la celda unitaria de acuerdo a:

$$\rho(\vec{r}_1) = \sum_{\vec{G}} \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_1} \quad (3.55)$$

esta suma se evalúa mediante la Transformada Rápida de Fourier

(TRF), implementada mediante el método del anexo 2. Con los valores  $f(\vec{F}_1)$  calculados se determinan los potenciales de intercambio y correlación  $V_{xc}(\vec{F}_1)$  (ver sección 3.1.4) procediéndose a calcular sus coeficientes de Fourier de acuerdo al esquema del anexo 2. Los coeficientes son utilizados en la ecuación 3.18 para apantallar a los elementos de matriz del pseudopotencial iónico utilizado en el cálculo autoconsistente. Estos elementos de matriz están dados en el anexo 1. Resumiendo, con las densidades de carga obtenidas mediante el pseudopotencial empírico de la ecuación 3.54 se genera un potencial de apantallado  $V_{screen}(\vec{G})$ :

$$V_{screen}^1(\vec{G}) = V_H(\vec{G}) + V_{xc}(\vec{G}) \quad (3.56)$$

Con este potencial se apantalla el primer paso autoconsistente. El n-paso autoconsistente recibe un potencial de apantallado de entrada  $V_{ent}^{(n)}$  y de las funciones de onda resultante se construyen las densidades de carga y potencial  $V_{out}^{(n)}$ . Es necesario mezclar  $V_{ent}^{(n)}$  y  $V_{out}^{(n)}$  no sólo para obtener una entrada para el (n+1) paso, sino atenuar la respuesta sistema electrónico. Generalmente se usa un coeficiente de mezcla  $\alpha$  que debe ser menor o cercano a 1 y que varía según el sistema estudiado. El potencial de entrada al paso (n+1) es:

$$V_{ent}^{(n+1)} = \alpha V_{ent}^{(n)} + (1-\alpha) V_{out}^{(n)} \quad (3.57)$$

El valor elegido para  $\alpha$ , que representa una situación intermedia para los cálculos en el bulk fué  $\alpha=0.5$ . Pruebas de convergencia

para distintos valores de  $\alpha$  puede encontrarse en [15].

El proceso autoconsistente generalmente se finaliza cuando se alcanza una variación promedio entre los potenciales de entrada y salida menor a  $10^{-6}$  Ryd. Esto se logra generalmente entre 5 y 8 pasos autoconsistentes. Un método de integración que reduce el número de dichos pasos es el esquema de Broyden [16].

#### 3.1.4 Densidad de energía y potencial de intercambio y correlación del gas homogéneo de electrones interactuantes

Se darán las expresiones  $\epsilon_{xc}$ , definida en la ec. 2.8 y  $V_{xc}$  de la ec. 3.4 de este capítulo.

Si bien existen cálculos de  $\epsilon_{xc}$  utilizando métodos de Monte Carlo cuántico para el cálculo de la energía de correlación de un gas homogéneo de electrones en un amplio rango de densidades [17], una aproximación muy usada, simple y que da resultados muy satisfactorios en el cálculos de propiedades electrónicas, estructurales estáticas y dinámicas es la fórmula de interpolación de Wigner [18]. Esta aproximación ha sido usada en la totalidad de los cálculos realizados en la presente tesis. Si expresamos la densidad de electrones  $n$  del gas de electrones homogéneo interactuante en función del radio de Wigner-Seitz [18],  $r_s$ , la energía de intercambio es (en Ryd):

$$\epsilon_x = - \frac{0.9164}{r_s} \quad (3.58)$$

donde

$$\frac{1}{n} = \frac{4\pi}{3} r_{\infty}^3 \quad (3.59)$$

y la correspondiente energía de correlación, calculada e interpolada en [18]:

$$\epsilon_c(n) = - \frac{0.88}{7.8+r_{\infty}} \quad (3.60)$$

$\epsilon_{xc}$  es la suma de las ecs. 3.57 y 3.58

El potencial de intercambio y correlación, ec. 3.4, calculado mediante las ecs. 3.58 y 3.60 es:

$$V_{xc}(n) = - 2 (9/4\pi^2)^{1/3} \frac{1}{r_{\infty}} + \frac{0.88}{7.8+r_{\infty}} \left[ 1 + \frac{r_{\infty}}{3(7.8+r_{\infty})} \right] \quad (3.61)$$

Una comparación de las propiedades estructurales de Si, utilizando pseudopotenciales de primeros principios, así como la teoría local de la funcional de la densidad para distintas aproximaciones en la densidad de energía de intercambio y correlación ha sido dada en [19].

### 3.2 PUNTOS ESPECIALES PARA LAS INTEGRACIONES EN LA ZONA DE BRILLOUIN

Muchos cálculos en cristales involucran integrar funciones periódicas de un vector de onda Bloch ya sea sobre la zona completa de Brillouin o porciones de ésta. Entre estos últimos casos podemos citar: promedio sobre estados dentro de la superficie de Fermi, el cálculo de constante dieléctrica y susceptibilidades generalizadas.

En el cálculo de energías totales en el espacio de los

momentos, se deben calcular muy precisamente cantidades como la densidad de carga

$$\rho(\vec{r}) = e \sum_k \sum_n |\psi_{n,k}|^2 \quad (3.62)$$

y los términos de energía de estructura de banda  $\Sigma_k E_n(\vec{k})$ . Para calcular estas funciones, que no son más que funciones de  $\vec{k}$  promediadas en la Zona Irreducible de Brillouin (IZB), debemos elegir un modo de seleccionar dichos puntos  $\vec{k}$ .

Para obtener resultados muy precisos es necesario integrar dichas funciones en un gran número de puntos, los cuales generalmente se los elige equiespaciados en la IZB. Este procedimiento exige resolver la ecuación 3.17 tantas veces como puntos  $\vec{k}$  se consideren, exigiendo un elevado costo computacional. Baldereschi [20] probó que el promedio de dichas funciones podía ser razonablemente aproximado calculándolas en un único punto  $\vec{k}$ , denominado "punto del valor medio". Basado en esta idea, Chadi y Cohen [21] (CC) dieron un método sistemático de poder generar conjuntos mayores, mejorando así la exactitud en la evaluación de dichas funciones. Posteriormente, Monkhorst y Pack [22] (MP) dieron una forma alternativa de generar los mismos puntos de Chadi-Cohen y conjuntos adicionales con las mismas propiedades.

En materiales semiconductores y aisladores el uso de los puntos especiales representa un aspecto esencial del cálculo. En metales, no todas las bandas están totalmente llenas y se debe hallar el nivel de Fermi para determinar cuántas están ocupadas para un punto  $\vec{k}$  arbitrario. Como unos pocos valores de  $E(\vec{k})$  no bastan para alcanzar dicho propósito, y es necesario utilizar conjuntos con un

gran número de puntos especiales. En la ref. 23 puede ser encontrado un método alternativo, utilizando una grilla radial [24]. Este método fué usado en la determinación de primeros principios de las propiedades estructurales del metal simple Al.

Dada la facilidad de la implementación del esquema de MP, se lo usará al estudio de propiedades estáticas y dinámicas del AlP (ver capítulos 4 y 5). El punto especial de Baldereschi se usará para estudiar las propiedades electrónicas y estructurales estáticas de los restantes cristales: C, Si, Ge, GaAs (ver capítulo 4).

A continuación desarrollaremos el formalismo, estudiando en especial el esquema de MP. Nuestro objetivo es obtener el promedio sobre la zona de Brillouin de una función periódica  $f_{\alpha}$ . Si  $f(\vec{k})$  en el espacio recíproco con la simetría completa de la red (es invariante respecto a las operaciones de simetría del grupo puntual de la red) puede expresarse

$$f(\vec{k}) = f_{\alpha} + \sum_{m=1} f_m A_m(\vec{k}) \quad (3.63)$$

donde  $A_m(\vec{k}) = N_m^{1/2} \sum_{\vec{k}=\vec{c}_m} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$  (3.64)

con  $0 < c_m < c_{m+1}$ .  $A_m(\vec{k})$  es una onda plana simetrizada, pues está definida por una combinación lineal de ondas planas perteneciente a una misma estrella. El coeficiente  $c_m$  indica el radio de la última estrella de vectores  $R$  que se incluye en la suma.

De la ecuación 3.64 se desprende que  $A_m(\vec{k})$  es periódica.

Otra propiedad importante es que su promedio sobre la 1ZB es

cero:

$$\frac{\Omega_c}{(2\pi)^3} \int_{1ZB} A_m(\vec{k}) d^3k = 0 \quad (m=1,2,\dots) \quad (3.65)$$

Esta ecuación implica que el promedio de  $f(\vec{k})$  sobre la 1ZB es justamente  $f_0$ .

Supongamos ahora que un punto  $k_0$  debería existir tal que

$$A_m(\vec{k}_0) = 0 \quad (m=1,2,\dots,M) \quad (3.66)$$

para  $M \rightarrow \infty$ . En este caso, es claro de 3.63 que el promedio  $f_0 = f(\vec{k}_0)$ . No hay red para la que tal punto exista, pero podemos intentar encontrar el punto para el cual un valor mínimo  $M$  sea posible. Para una función suave de  $\vec{k}$ , los coeficientes  $f_m$  en 3.63 decae con  $m$  incrementándose y encontramos una aproximación razonable a  $f_0$  con un sólo punto (el punto de Baldereschi). Chadi y Cohen generalizaron esta idea para obtener conjuntos de  $N_{sp}$  puntos especiales  $k_s$  con factores de peso  $w_s$  ( $s=1,2,\dots,N_{sp}$ ) que satisfacen:

$$\sum_s^{N_{sp}} w_s A_m(\vec{k}_s) = 0 \quad (m=1,2,\dots,M-1) \quad (3.67)$$

$$\sum_s^{N_{sp}} w_s = 1 \quad (3.68)$$

En este esquema, es posible hacer  $M$  tan grande como se quiera, en la ec. 3.67 seleccionando un número mayor de puntos. Estos puntos especiales son elegidos de tal forma que caigan siempre en

la IZB, pues  $A_m(\vec{k})$  tiene la simetría completa de la red. El valor promedio  $f_0$ , de acuerdo a 3.63, 3.67 y 3.68 puede ser reexpresado como:

$$f_0 = \sum_s w_s f(\vec{k}_s) - \sum_{m=M} w_s f_m A_m(\vec{k}_s) \quad (3.69)$$

El primer coeficiente  $f_m$  que aparece en 3.69 es  $f_m$ . Por lo tanto, si el segundo término sumando del lado derecho de 3.69 se aproxima a cero, se tiene (para funciones suaves de  $f(k)$ ):

$$f_0 = \sum_s w_s f(\vec{k}_s) \quad (3.70)$$

solución que puede ser mejorada en su igualdad, si se incrementa  $M$ , ó  $N_{op}$ . La tarea, se reduce a encontrar un conjunto que lleve a valores grandes de  $M$  con el menor número de puntos  $N_{op}$  como sea posible. La eficiencia del método es a menudo denotado por el cociente  $M/N_{op}$ .

Si introducimos a  $\vec{R}_M$  como el conjunto de los vectores de red  $\vec{R}_M$  asociados con la primer onda plana simetrizada que no es integrada exactamente por un punto especial. En general, muchos  $A_m(\vec{k})$  con  $m > M$  son también integrados exactamente por tal conjunto de puntos especiales, puesto que en el caso de un mayor número de estrellas con el mismo  $c_m$  el ordenamiento no es único. Este  $\vec{R}_M$  puede ser visto como un parámetro de corte en el cálculo y no debe ser confundido con el corte de energía  $E_{pw}$ . Hay una diferencia substancial: las ondas planas con energía cinética mayor a  $E_{pw}$  son excluidas del cálculo de la función de onda, mientras que un número infinito de  $A_m(\vec{k})$  pueden ser incluidas en la función que

nosotros deseamos promediar, dado que ellos son integrados exactamente.

Si se deja que todas las operaciones  $\alpha$  del grupo puntual de la red opere sobre  $\vec{k}_s$  en la IZB, se encuentra un conjunto de  $\vec{k}'_s$  en la IZB. El número de puntos diferentes en el último conjunto lo llamaremos  $N_{ZB}$ . Este número está conectado con la simetría del cristal y los  $\vec{k}_s$  y define el peso de cada  $\vec{k}_s$ : el peso  $w_s$  de un punto especial  $\vec{k}_s$  es proporcional al número de vectores distintos  $\vec{k}$  obtenidos al aplicar las operaciones de simetría  $\alpha$ .

Volvamos a la cuestión de cómo aplicar el conjunto de puntos especiales definidos anteriormente en la determinación del promedio sobre la IZB de una función  $g(\vec{k})$  en cristales. Dado que  $g(\vec{k})$  se puede expandir en una serie de Fourier,

$$g(\vec{k}) = \sum_{n=0} g_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \quad (3.71)$$

y dado que  $f_0 = \sum_s w_s f(\vec{k}_s)$  (3.72)

tenemos que:

$$g_0 = \sum_s w_s \frac{1}{N_s} \sum_{\alpha \in Q_R} g(\alpha \vec{k}_s) \quad (3.73)$$

donde  $Q_R$  define al conjunto de operaciones de simetría de la red. Si no existe relación alguna entre  $g(\vec{k})$  y  $g(\alpha \vec{k}_s)$  para cualquier  $\alpha \in Q_R$ , debemos calcular  $g(\alpha \vec{k}_s)$  para todos los  $N_{ZB}$  puntos diferentes  $\alpha \vec{k}_s$ . Dado que nuestro objetivo es aplicar el esquema de puntos especiales a dos funciones del espacio recíproco,  $E_n(\vec{k})$  y  $f_k(\vec{r})$ , establezcamos sus diferencias. La función  $E_n(\vec{k})$  es invariante bajo las operaciones del grupo puntual del cristal  $Q_C$ . En general, éste grupo es subgrupo de  $Q_R$ . Aunque la inversión no esté contenida en

$g_c$ , es mantenida la simetría de la inversión temporal:  $E_n(\vec{k}) = E_n(-\vec{k})$ . Por otra parte,  $f_k(\vec{r})$  también tiene la inversión debido a la simetría de inversión temporal  $f_k(\vec{r})$  y  $f_{nk}(\vec{r})$  están conectadas si  $\beta \in g_c$ .

Es útil definir el grupo puntual  $g_c'$ , que coincide con  $g_c$  si  $g_c$  contiene I y es el producto directo  $g_c \times I$  si  $g_c$  no contiene I. De lo anterior es claro que, debido a las dos anteriores propiedades de simetría de  $E_n(\vec{k})$  y  $f_k(\vec{r})$ , éstas cantidades sólo deben ser evaluadas en los puntos  $\vec{k}_m$ , que no son equivalentes respecto a  $\vec{k}_m$ .

De ahora en más, consideraremos sólo los casos en que  $g_c$  es idéntica a  $g_n$ . De la discusión anterior es claro que el conjunto de puntos especiales para otros casos pueden ser también construido. Notamos que la restricción a casos en los que  $g_c = g_n$  todavía permite que el mismo conjunto de puntos especiales  $g_n$  calculados usando  $g_n$  puede ser aplicado a estructuras cristalinas con diferentes grupos puntuales cristalográficos. O sea, el mismo conjunto de puntos especiales puede ser usado para todos los grupos puntuales cristalográficos  $g_c$  que o son iguales a  $g_n$  o que cumplen que  $g_c \times I = g_n$ .

Por ejemplo, el conjunto de puntos especiales para la red de Bravais fcc ( $g_n = O_h$ ) puede ser aplicado a la estructura diamante, con  $g_c = O_h$ , a estructuras zinc-blenda, con  $g_c = T_d$  y a estructuras con  $g_c = O$ , pues  $O_h = T_d \times I$  y  $O_h = O \times I$ . Esto se basa en la igualdad de  $E_n(\vec{k})$  y  $f_k(\vec{r})$  con respecto a la inversión  $\vec{k} \rightarrow -\vec{k}$ .

Mientras  $E_n(\vec{k})$  tiene la simetría completa de la red, el promedio involucrado en el cálculo de  $E_{tot}$ , es de acuerdo a 3.72 aproximado por:

$$\sum_{n,k} E_n(\vec{k}) = \sum_s w_s \sum_{k_s} E_n(\vec{k}_s) \quad (3.74)$$

n corre para los estados ocupados. La ecuación 3.74 muestra que, debemos diagonalizar la ec. 3.16 (Hamiltoniano en el espacio recíproco) sólo en los puntos  $\vec{k}_s$ . Sin embargo, la situación se complica un poco en el cálculo de  $f(\vec{r})$ , pues  $f_k(\vec{r})$  no es en general invariante bajo las operaciones del grupo puntual del cristal. Sin embargo,  $f_k(\vec{r})$  y  $f_{\alpha k}(\vec{r})$  están referidas para cualquier  $\beta \in Q_c$ , y además tenemos que  $f_k(\vec{r}) = f_{-k}(\vec{r})$ . Esto lleva a la posibilidad de calcular las componentes de Fourier directamente de las soluciones  $a_{n,k}(\vec{G})$  de la ecuación secular solamente para  $\vec{k}=\vec{k}_s$ . Esto es evidente en lo que sigue: la función  $f_k(\vec{r})$  es periódica en el espacio de las coordenadas y la podemos expandir en serie de Fourier como sigue:

$$f_k(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} f_k(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (3.75)$$

De las ecuaciones 3.16 y 3.17 se obtiene:

$$f_k(\vec{G}) = e \sum_n \sum_{\vec{G}''} a_{n,k}^*(\vec{G}'') a_{n,k}(\vec{G}'' + \vec{G}) \quad (3.76)$$

Reemplazando 3.73 en 3.76 en  $g(\vec{k}) = f_k(\vec{r})$  obtenemos:

$$f(\vec{r}) = \sum_s w_s \frac{1}{N_\alpha} \sum_{\alpha \in Q_\alpha} f_{\alpha k_s}(\vec{r}) \quad (3.77)$$

y, dado que  $f_k(\vec{r}) = f_{-k}(\vec{r})$  podemos escribir 3.77:

$$f(\vec{r}) = \sum_s w_s \frac{1}{N_n} \sum_{\beta \in G_c} f_{\beta k_n}(\vec{r}) \quad (3.78)$$

donde  $N_n$  es el número de operaciones  $\beta$  de simetría en  $G_c$ . Dado que  $G_c$  es un grupo, la suma sobre  $\beta$  también incluye a  $\beta^{-1}$ , de esa forma, si igualamos la suma 3.78 y su expansión en Fourier 3.75, obtenemos

$$f(\vec{G}) = \sum_s w_s \frac{1}{N_n} \sum_{\beta} f_{\beta^{-1}k_n}(\vec{G}) \quad (3.79)$$

Ahora se debe relacionar  $f_{\beta^{-1}k_n}(\vec{G})$  con  $f_k(\vec{G}')$ .

Si  $R_n$  es una operación del grupo espacial con una parte  $\in$  al grupo puntual, y una traslación no primitiva asociada  $\vec{\tau}(\beta)$ , el efecto de esta operación sobre una función de onda Bloch  $\psi_{n,k}(\vec{r})$  es:

$$R_{\beta} \psi_{n,k}(\vec{r}) = \psi_{n,k}(\beta\vec{r} + \vec{\tau}(\beta)) \quad (3.80)$$

Como  $\beta\vec{R}$  es un vector de red si  $\vec{R}$  lo es, una traslación  $T_n$  sobre la función Bloch 3.80 da:

$$\begin{aligned} \psi_{n,k}(\beta(\vec{r} + \vec{R}) + \vec{\tau}(\beta)) &= e^{i\vec{k} \cdot \beta\vec{R}} \psi_{n,k}(\beta\vec{r} + \vec{\tau}(\beta)) \\ &= e^{i\beta^{-1}\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{n,k}(\beta\vec{r} + \vec{\tau}(\beta)) \end{aligned} \quad (3.81)$$

La ecuación 3.81 muestra que  $\psi_{n,k}(\beta\vec{r} + \vec{\tau}(\beta))$  es una función Bloch con vector de onda  $\beta^{-1}\vec{k}$ , o lo que, es análogo decir que

$$R_{\beta} \psi_{n,k}(\vec{r}) = \psi_{n,\beta^{-1}k}(\vec{r}) \quad (3.82)$$

Substituyendo la expresión de Fourier para  $\psi_{nk}(\vec{r})$  y  $\psi_{n,\beta^{-1}k}(\vec{r})$  y usando el hecho que toda suma sobre vectores de red recíproca en  $\vec{G}$  implica también una suma en  $\beta^{-1}\vec{G}$  para todo  $\beta^{-1}$  en  $\mathcal{G}_c$ , obtenemos de 3.82:

$$a_{n,k}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}(\beta)} = a_{n,\beta^{-1}k}(\beta^{-1}\vec{G}) \quad (3.83)$$

Usando esto último, tenemos, de 3.76:

$$f_{\beta^{-1}k}(\vec{G}) = \sum_n \sum_{\vec{G}''} a_{n,k}^*(\vec{G}'') a_{n,k}(\vec{G}''+\vec{G}) \quad (3.84)$$

$$= \sum_n e^{i\beta\vec{G}\cdot\vec{r}(\beta)} \sum_{\vec{G}''} a_{n,k}(\vec{G}'') a_{n,k}(\vec{G}''+\beta\vec{G})$$

$$= \int_{\vec{k}}(\beta\vec{G}) e^{i\beta\vec{G}\cdot\vec{r}(\beta)} \quad (3.85)$$

reemplazando 3.85 en 3.79 se obtiene:

$$f(\vec{G}) = \sum_s w_s \frac{1}{N_n} \sum_{\beta} e^{i\beta\vec{G}\cdot\vec{r}(\beta)} \int_{\vec{k}_s}(\beta\vec{G}) \quad (3.86)$$

Para poder hallar la función  $\rho^{1/3}(r)$  necesaria para calcular la densidad de energía y potencial de intercambio y correlación (sección 3.1.4) se calcula la antitransformada de Fourier de 3.86 mediante el método de la Transformada Rápida de Fourier desarrollado en el Anexo 3. Debe notarse que las ecuaciones 3.58, 3.60 y 3.61, aunque dependen de  $n(r)$ , para simplificar la notación han sido expresadas en función de  $r_s$ , mediante la ecuación 3.59.

Referencias Capítulo 3

- [1] J. Ihm, A. Zunger and M.L. Cohen, J. Phys. C 12, 4409 (1979)
- [2] J. Ihm and M.L. Cohen, Phys. Rev. B21, 1527 (1980)
- [3] M.T. Yin and M.L. Cohen, Phys. Rev. B26, 3259 (1982)
- [4] J.R. Chelikoswky and S.G. Louie, Phys. Rev. B29, 3470 (1984)  
D. Vanderbilt and S.G. Louie, J. of Comput. Phys. 56, 3470  
(1984)
- [5] P. Boguslawski, Sol. Stat. Commun. 57, 623 (1986)
- [6] R.W. Jansen and O. Sankey, Phys. Rev. B36, 6520 (1987)
- [7] J.L. Martins and M.L. Cohen, Phys. Rev. B37, 6134 (1988)
- [8] G.B. Bachelet, D.R. Hamann and M. Schlüter, Phys. Rev. B26,  
4199 (1982)
- [9] L.I. Schiff, "Quantum Mechanics" (Mc Graw Hill, New York,  
1968)
- [10] D. Liberman, J.T. Waber and J.T. Cromer, Phys. Rev. 137, A27  
(1965)
- [11] J.M. Ziman, "Theory of Solids" (Cambridge Univ. Press, 1979)
- [12] J. Ihm and M.L. Cohen, Phys. Rev. B21, 3754 (1980)
- [13] M. Schlüter, J.R. Chelikoswki, S.G. Louie and M.L. Cohen  
Phys. Rev. B12, 4200 (1975)
- [14] Ver por ej. M.L. Cohen and V. Heine, en "Solid State Physics",  
Vol. 24 Ed. by H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull (Acade-  
mic, New York, 1970)
- [15] O.H. Nielsen and R.M. Martin, Phys. Rev. Lett. 50, 697 (1983)
- [16] Ej. de aplicación en P. Bendt and A. Zunger, Phys. Rev. B26,  
3114 (1982)
- [17] D.M. Ceperley and J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980)

- [18] E.P.Wigner, Phys. Rev. 46, 1002 (1934)
- [19] E.Holzschuh, Phys. Rev. B28, 7346 (1983)
- [20] A.Baldereschi, Phys. rev. B7, 5212 (1973)
- [21] D.J.Chadi and M.L.Cohen, Phys. Rev. B8, 5747 (1973)
- [22] H.J.Monkhorst and J.D.Pack, Phys. Rev. B13, 5188 (1976)
- [23] C.O.Rodríguez, O.M.Cappannini, E.L.Peltzer y Blanca and  
R.A.Casali, Phys. Stat. Solidi (b) 142, 353 (1987)
- [24] P.K.Lam and M.L.Cohen, Phys. Rev B24, 4224 (1981)

## CAPITULO 4

### 4.1 INTRODUCCION

Los esquemas desarrollados en los capítulos 2 y 3 constituyen el basamento en el cual se asientan los cálculos que se realizará para obtener las propiedades estáticas del sólido. En primer lugar, se definirá en esta introducción qué se entiende por propiedades estáticas del sólido. Luego se dará una pequeña guía de lectura del presente capítulo, facilitando la introducción al tema y una mejor comprensión de los resultados que se presentan. No se hará hincapié en el trabajo desarrollado por otros grupos, que es bastante numeroso, sino se intentará explicar, utilizando recursos propios, las ideas físicas subyacentes en cada ítem así como los resultados obtenidos.

Se entiende por propiedades estructurales estáticas aquellas que describen el estado fundamental del sólido a presión hidrostática y temperatura absoluta cero. Estas propiedades incluyen la estructura de equilibrio del cristal, la densidad electrónica promedio, energía total, estabilidad de la diferentes fases, etc . Entre otras propiedades estáticas, no estructurales, objeto de estudio en el presente capítulo, se puede citar a los factores de estructura de Rayos X, y los gaps de energía entre distintos puntos de alta simetría  $\vec{k}$  del espacio recíproco de la estructura de bandas de la red estática.

Los cambios en el estado fundamental en la materia bajo perturbaciones estáticas externas determinan la compresibilidad estática, constantes elásticas, susceptibilidades dieléctricas y

otras funciones de respuesta lineales y no lineales. Además de estas propiedades del estado fundamental, la dinámica de los iones (carozos) en la mayoría de los sólidos cristalinos y amorfos puede ser considerada en una escala de tiempo mucho menor que las excitaciones electrónicas y se puede exigir que los electrones sigan a los iones adiabáticamente, tal como lo establece el teorema de Born-Oppenheimer. Los electrones permanecen en el estado fundamental para cada configuración de los iones.

Esta aproximación, que es muy buena en la mayoría de las sustancias sólidas, permite utilizar la teoría del estado electrónico fundamental para describir una mayor clase de propiedades que incluyen las curvas de dispersión de fonones, vibraciones del punto cero, población térmica de estados vibracionales, anarmonicidades, comportamiento dieléctrico de bajas frecuencias, potenciales de deformación (interacción electrón-fonón), cargas efectivas (interacción campo electromagnético-fonón), etc.

Dado que el objetivo es estudiar el comportamiento de los semiconductores bajo presión, se describirá en el ítem 2.2 el dispositivo experimental de importancia fundamental para el estudio de los semiconductores a muy altas presiones, en el punto 2.3 se expondrán los resultados de las propiedades estructurales de los semiconductores estudiados, en el ítem 2.4 la dependencia con la presión del factor de estructura de Rayos X,  $F(222)$ , en diamante y en el punto 2.5 se expondrán los resultados de un estudio sistemático de la dependencia con la presión de los gaps de energía entre el tope de banda de valencia  $\Gamma^v$  y los puntos  $\Gamma_1$ .

y  $X_j$ , donde  $i$  y  $j$  denotan la simetría del estado de conducción.

#### 4.3 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA EL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTATICAS

El instrumento que permite estudiar el comportamiento de los materiales semiconductores bajo presión, denominado celda de yunques de diamante ("Diamond Anvil Cell", DAC), que revolucionó la física de altas presiones, fue desarrollado durante los últimos 20 años [1]. Permite desarrollar presiones hidrostáticas que superan 10 a 15 veces las presiones alcanzadas por prensas hidráulicas convencionales, siendo el registro más alto de aproximadamente 1.7 Mbar (1 bar = 0.987 atmósferas).

El centro del dispositivo está constituido por dos piezas de diamante talladas, con un peso aproximado de 0.33 a 0.5 quilate, con dos de sus caras planas enfrentadas una a la otra. Estas dos piezas se encuentran alojados dentro de sendos pistones de acero, que imparten un empuje a lo largo del eje perpendicular a las caras del diamante (ver fig. 1a).

Para alcanzar estas presiones, es necesario sellar el compartimiento donde se aloja el material a estudiar así como proveer un medio hidrostático adecuado, para conocer la presión en el interior del dispositivo.

Una pequeña muestra del material a ser estudiado bajo la alta presión se coloca entre las caras de los diamantes, mientras una

fuerza externa, ejercida manualmente a través del mecanismo, es multiplicada por éste de 500 a 1000 veces, y aplicada en una zona de área muy reducida, alcanzándose las presiones anteriormente mencionadas.

El compartimiento se sella colocando entre las caras planas de los diamantes una lámina plana de metal con un agujero de aprox. 200 micrómetros de diámetro. La lámina, colocada de forma tal que el agujero se encuentre en el centro de las caras planas opuestas de las piezas de diamante, hace que el material que rodea el agujero sea extruido fuera de las caras de las piezas de diamante, y de esta manera el metal sirve como una empaquetadura que sella el espacio que rodea la muestra.

El material a estudiar, es colocado junto con un pequeño fragmento de rubí en el agujero. Cuando éstos se encuentran alojados en la cara del diamante inferior, se coloca una gota de fluido con una jeringa y rápidamente se cierra el compartimiento con el otro diamante antes que el fluido se evapore.

El rubí que se coloca en la celda con la muestra, permite conocer con gran exactitud la presión en el interior de la celda (ver fig 1b). Cuando el rubí es excitado con luz, éste presenta una fuerte fluorescencia roja. Esta emisión fluorescente es resuelta por un espectrómetro en dos picos cuyas longitudes de onda son perfectamente conocidas ( $\lambda_1 = 6942 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2 = 6927 \text{ \AA}$ , a  $P=0$ ,  $T=298 \text{ K}$ ). Cuando la presión en el rubí es incrementada, los picos de fluorescencia se desplazan a longitudes de onda mayores. La dependencia de esta longitud de onda con la presión hidrostática en el interior del mismo, lineal hasta aprox. 300

kbar (fig. 1b), es conocida sobre bases independientes.

El fluido que sirve como medio hidrostático, debe ser elegido en base a la presión máxima que se desea alcanzar, escogiéndose por ejemplo una mezcla de 4 partes de metanol, y 1 de etanol, si no se sobrepasa los 104 kbar (a esta presión y temperatura ambiente la mezcla se congela). En el caso de alcanzarse los 300 kbar, se baja la temperatura de la celda a nitrógeno líquido y se llena el compartimiento con Xenón; y en el caso de alcanzarse los 700 kbar parece necesario usar helio o hidrógeno sólido como medio hidrostático, aunque se debe refrigerar la celda a unos pocos grados Kelvin.

Una vez que la celda ha sido cargada y presurizada los yunques de diamante actúan como una ventana sobre la muestra, que permite introducir radiaciones de distintas frecuencias e intensidades para observar el comportamiento de la muestra de material. De esta manera, cambios de color y lustre pueden ser observados en el microscopio. Como ejemplo de un compuesto que presenta una transición de fase metal-semiconductor, podemos citar al SmS: al aplicar 7 kbar éste cambia de color, pasando del negro opaco a una apariencia oro metálica, evidencia de dicha transición de fase. Si la presión es reducida recupera nuevamente la característica semiconductor.

Por otra parte, podemos irradiar la muestra con un laser de argón (verde) y estudiar con un monocromador doble los picos Raman emitido por la muestra y determinar las frecuencias de vibración de la red en distintos modos normales [2] y la variaciones de éstas bajo presión, para hallar las constantes de Grüneisen de

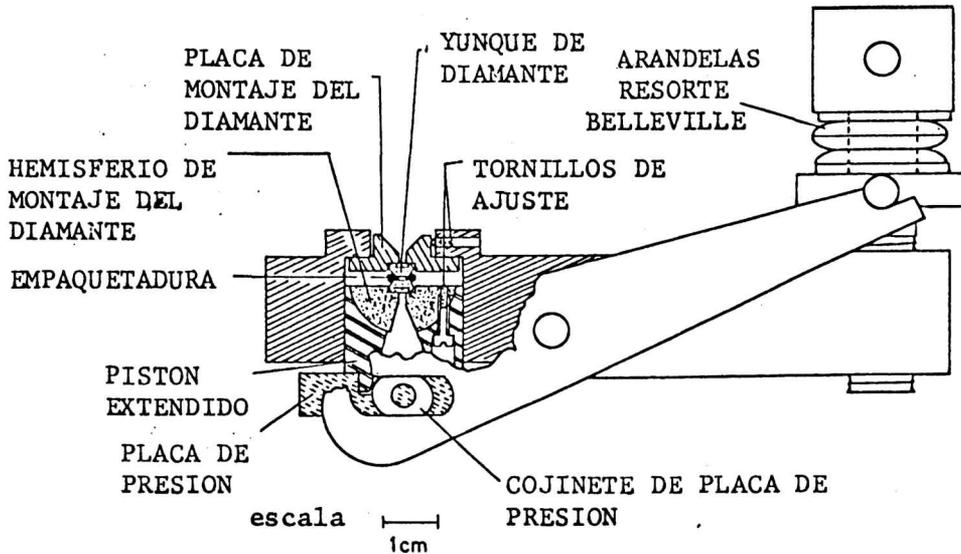


Fig 1a: Esquema que, mediante un corte adecuado (zona sombreada) muestra las partes esenciales de la DAC desarrollada por el grupo de la National Bureau of Standards (U.S.A.) (tomado de la ref. 2).

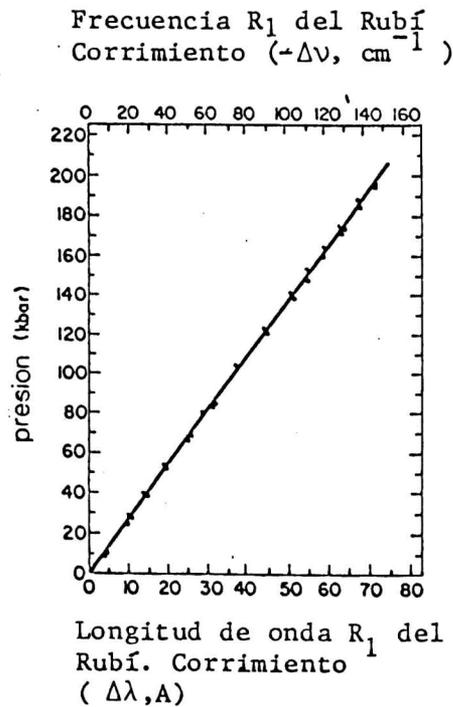


Fig. 1b: Curva de calibración original para la escala de presión secundaria del rubí. La línea de fluorescencia  $R_1$ , se desplaza en  $0.365 \text{ Å/kbar}$  a  $p=0$  y  $T=298 \text{ K}$ .

cada modo (ver capítulo 5, y [2]). En este sentido, una presión hidrostática mayor que unos pocos kbars es una perturbación más fuerte y en principio más limpia que la variable termodinámica temperatura. Por ejemplo en silicio, a una presión de 100 kbar (fácilmente accesible con las técnicas modernas) produce una disminución del volumen del 5% mientras el cambio de volumen inducido por temperatura en el mismo desde 0 K a la fusión es de sólo 1.8%. Para los materiales sólidos moleculares mas blandos (orgánicos e inorgánicos) este contraste es aún mayor. Por otra parte la temperatura es complicada por la acción paralela de expansión térmica y efectos de población fonónica, mientras que la presión hidrostática se manifiesta solamente por el cambio de volumen [2].

Por otra parte, se puede calentar la muestra con un haz de laser YAG de Neodimio, y midiendo su temperatura con un pirómetro óptico se puede estudiar el comportamiento de la materia a altas presiones y altas temperaturas (hasta 2000 C).

Asimismo, transiciones de fase estructurales pueden ser estudiadas [3] si usamos radiación de longitud de onda comparable con el espaciado atómico, tal como Rayos X. Además de dichas transiciones de fase, se pueden estudiar experimentalmente la relación presión-volumen y ajustar los resultados obtenidos a una de las ecuaciones de estado para obtener las constantes elásticas [3] (este mismo método desde un punto de vista teórico se aplica en 2.3).

Con experimentos de fotoluminiscencia y absorción óptica se puede estudiar la dependencia con la presión de las transiciones

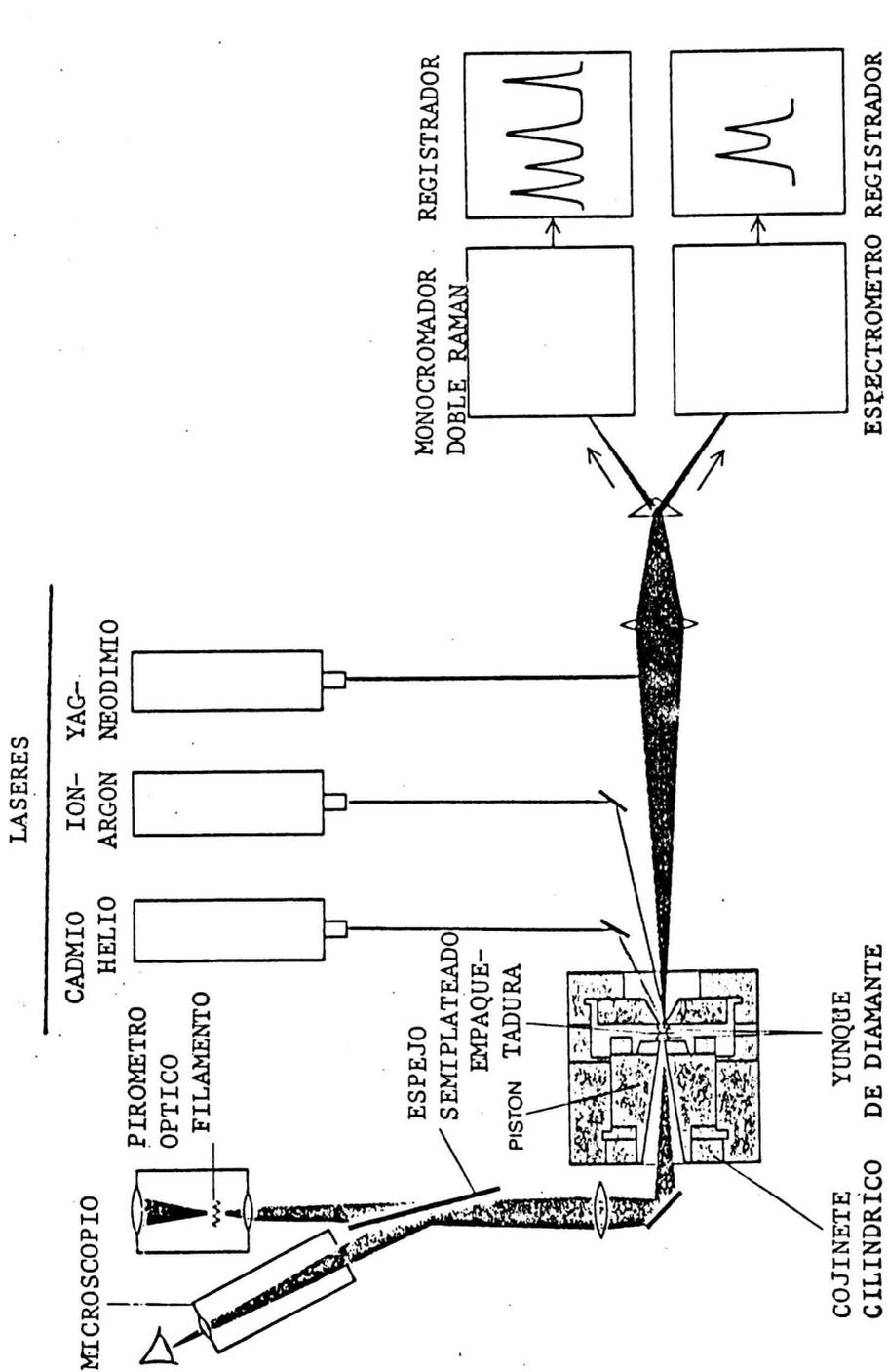


Fig. 2: Este esquema experimental ilustra algunas de las medidas que pueden ser llevadas a cabo en la DAC. La presión es determinada enfocando un haz laser de helio-cadmio sobre el rubí de la celda, causando en éste la fluorescencia roja. El espectrómetro mide el corrimiento de la longitud de onda con la presión. El laser de argón enfocado sobre la muestra, produce dispersión Raman, la cual, analizada por el monocromador doble permite determinar la frecuencia de vibración de los enlaces interatómicos y por tanto la intensidad de éstos (tomado de la ref 1).

ópticas en semiconductores tetraédricos entre el tope de banda de valencia  $\Gamma^v$  y distintos puntos de la banda de conducción como  $X^c$  y  $\Gamma^c$  [4,5]. Un esquema del arreglo experimental utilizado para las medidas anteriormente mencionadas se encuentra en la fig. 2.

En síntesis, el DAC constituye una herramienta que no sólo permite reproducir las condiciones de interés físico (como las condiciones geofísicas, reproduciendo las presiones y temperaturas en el interior de los planetas) sino que permite poner a prueba la universalidad de las distintas teorías y sus aproximaciones para describir las propiedades electrónicas estáticas y dinámicas del sólido. En el presente capítulo, así como en el capítulo 5 se mostrarán los resultados alcanzados al aplicar la teoría de pseudopotenciales ab-initio en el marco de la aproximación local de la funcional densidad en la determinación de las propiedades estáticas y dinámicas de semiconductores.

#### 4.3 PROPIEDADES ESTRUCTURALES

Determinación de la constante de red de equilibrio, módulo de bulk, y derivada del módulo de bulk.

Mediante la teoría desarrollada en los capítulos 2 y 3 es posible evaluar en forma directa la energía del estado fundamental de la red estática (cuando no se incluye las vibraciones de los átomos) y la variación de la misma bajo una perturbación externa: presión.

Modificando la constante de red del cristal (manteniendo la

simetría del mismo), se obtiene la  $E_{tot}$  (ec. 3.49) en función del volumen. Por otra parte mediante el teorema del virial, es posible evaluar en forma directa la presión hidrostática en el espacio de los momentos [6b] (ver anexo 3).

Los resultados obtenidos se ajustan numéricamente mediante un método de cuadrados mínimos a las ecuaciones de estado de Murnaghan [6a]

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B_0'} \left[ \frac{(V_0/V)^{B_0'}}{(B_0'-1)} + 1 \right] + E(V_0) \quad (4.1)$$

$$P(V) = \frac{B_0}{B_0'} \left[ \left| \frac{V_0}{V} \right|^{B_0'} - 1 \right] \quad (4.2)$$

obteniéndose  $B_0$  = módulo de bulk,  $B_0'$  = derivada del módulo de bulk, y  $V_0$  = volumen de equilibrio de celda unitaria.

Dado que

$$B = -V \frac{\partial p}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (4.3)$$

donde  $p$  = presión hidrostática, en nuestro esquema se expresa como una función lineal de la presión

$$B = B_0 + B_0' p \quad (4.4)$$

Obviamente  $B_0$  es el módulo de bulk (inversa de la compresibilidad  $K$ ) a  $p = 0$ . Las ecuaciones (4.1), (4.2) y (4.4) constituyen una muy buena aproximación para  $p/B_0 < 0.2$  [3]. En caso contrario, existen otras ecuaciones de estado, como la de Birsch, que incluyen derivadas de orden superior al primero en  $B_0$  [3].

En particular se ha estudiado carbono (estructura diamante), AlP, Ge y GaAs. Los resultados de las propiedades estructurales y los correspondientes valores experimentales se encuentran en las tablas II y III.

Para estudiar carbono estructura diamante, se usaron dos tipos de pseudopotenciales: I) pseudopotencial ab-initio que conserva la norma, tabulados en la ref. 7, y II) pseudopotencial iónico no-local que depende del momento angular, que fué derivado [8] sólo sujeto a la restricción que el mismo reproduzca tanto los niveles de energía atómicos dados por las tablas de Herman-Skillman [9] y los niveles iónicos de energía experimentales de  $C^{3+}$  (carozo  $C^{4+}$  más un electrón) [10]. En este caso no fué requerida la conservación de la norma, como en el caso I. Este pseudopotencial debe ser no local, pues es imposible obtener uno local que satisfaga las condiciones anteriores con la exactitud requerida. Esto se debe a que en el átomo de carbono, de estructura electrónica  $1s^2 2s^2 2p^2$ , con el carozo constituido por los electrones  $1s^2$ , no se apantalla lo suficiente los electrones  $2p$  generando un fuerte potencial de coulomb atractivo, razón por la cual es imposible usar un potencial único (local, independiente del momento angular  $l$ ) que simule correctamente la interacción

entre electrones de valencia y los pertenecientes al carozo.

Los parámetros que definen ambos tipos de potenciales, correspondientes a las ecuaciones de pseudopotencial no local en una base de gaussianas, ecs. 3.21 y 3.22 se encuentran en la tabla I. Ambos pseudopotenciales se hallan graficados en las figs. 3 y 4. El término  $V_{core}$  es común a ambos potenciales y se ha graficado en la fig. 3. En dicha figura, podemos observar que el término  $l=0$  del pseudopotencial es, para valores de  $r$  próximos a cero, repulsivo y para  $r > 0.4$  au ligeramente atractivo; el término  $l=2$  es poco atractivo; y en  $l=1$  es muy atractivo presentando un mínimo en  $r=0.2$  au ( $V_{ps_{1-1}}=-15.3$  au). Este potencial tan pronunciadamente negativo, se debe a la falta de apantallamiento (cancelación) por parte de los electrones del carozo. En la ref. 7 se generó este pseudopotencial con radios de corte (radio a partir del cual la pseudofunción de onda coincide exactamente con la función de onda de valencia real del átomo) que varían con el momento angular. Estos radios fueron elegidos [7] de tal manera que el pseudopotencial resultante sea óptimamente transferible (es decir que el cambio en los autovalores de energía de los electrones de valencia sean, dentro de un límite pequeño de error, los correspondientes al átomo verdadero cuando uno traslada el ion a otras geometrías tal como moléculas, sólido perfecto (bulk), defectos en el bulk, superficies e interfases. Los cocientes  $r_{c,l}/r_{m,l}$  entre radios de corte y radios correspondiente al máximo más externo de la función de onda real del átomo para cada momento angular  $l$  (Tabla I, ref. 7) en carbono son:  $1/1.8=0.55$  ( $l=0$ ),  $1/3=0.33$  ( $l=1$ ) y  $1/3.5=0.285$  ( $l=2$ ). Esta elección (radio de

corte pequeño) trae como consecuencia el potencial muy atractivo en  $l=1$ , pseudofunciones de ondas de alta calidad y propiedades estructurales estáticas y dinámicas que están en excelente acuerdo con los resultados experimentales.

**Tabla I:** Parámetros para los pseudopotenciales iónicos no-locales usados.

	$V_{core}$		$V_{l=0}$		$V_{l=1}$		$V_{l=2}$	
	$\alpha_l$	$c_l$	$\alpha_l$	$A_l, A_{l+3}$	$\alpha_l$	$A_l, A_{l+3}$	$\alpha_l$	$A_l, A_{l+3}$
caso I	9.28	1.5222	5.99	-73803.91	4.31	-6834.94	2.97	13485.58
	3.69	-0.5222	6.75	24544.56	4.74	6812.20	3.63	119539.04
			7.84	49276.64	11.92	25.08	3.97	-133013.43
				17280.80		1235.19		- 2275.80
				73242.65		1796.89		- 33445.57
				19343.66		- 27.23		- 18424.30
caso II	9.28	1.5222	3.364	-58405.0	2.506	-7149.7		
	3.69	-0.5222	3.383	- 8239.8	2.526	-6491.8		
			3.564	66659.0	2.919	667.21		
				-43810.0		-1876.2		
				55722.0		2255.2		
				1218.0		- 0.8972		

En la fig. 4 se representa el pseudopotencial iónico no-local generado [3] de acuerdo a datos experimentales. La componente  $l=0$  no es muy distinta a la análoga al caso I, aunque es menos repulsiva en el origen. La mayor diferencia se encuentra en  $l=1$ , con un mínimo menos pronunciado (caso II). La falta de transferabilidad de este modelo queda evidenciado en las propiedades estructurales calculadas, presentadas en la tabla II, donde se nota una constante de red de equilibrio calculada que se encuentra un 15% por debajo del valor experimental, y el módulo de bulk que excede substancialmente el valor experimental. Sin embargo se nota un excelente acuerdo con los resultados experimentales para los valores teóricos calculados

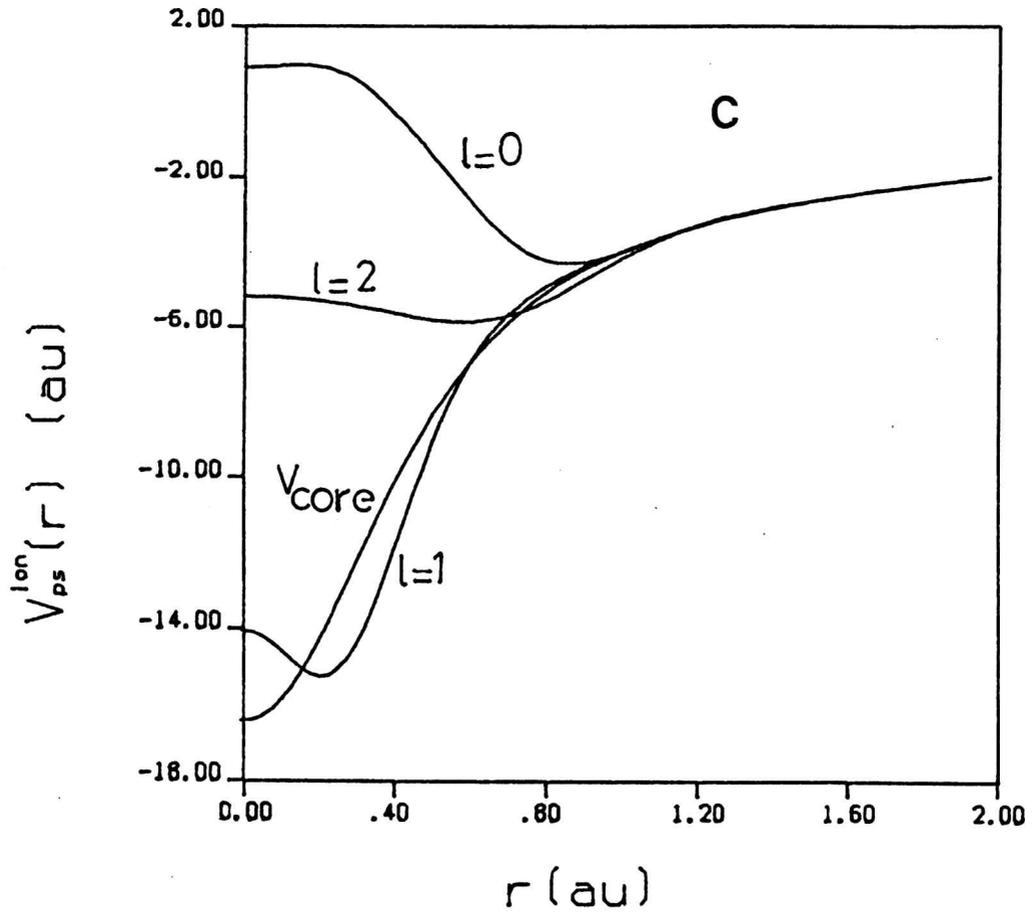


Fig. 3: Pseudopotencial iónico no local que conserva la norma (caso I, ref. 7)

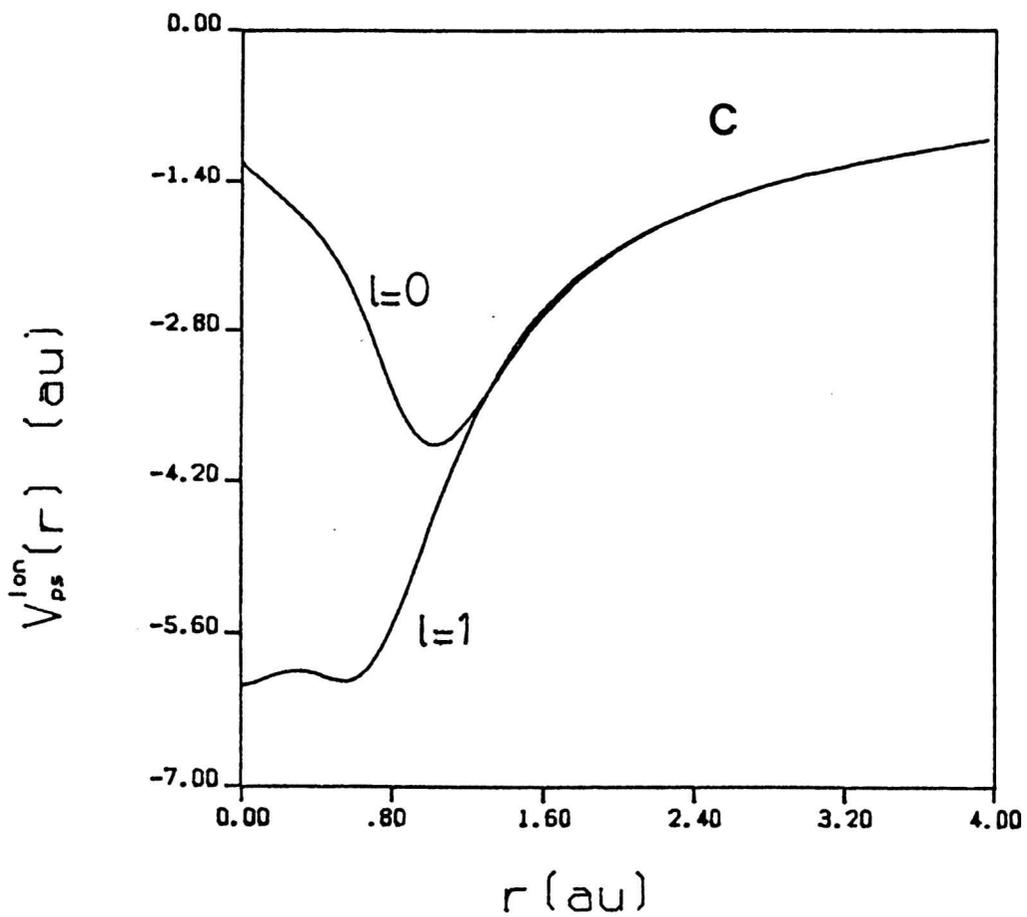


Fig. 4: Pseudopotencial iónico no local empírico (caso II, ref. 8)

correspondientes al caso I, donde la constante de red de equilibrio, módulo de bulk y derivada del módulo de bulk difieren en 1.3, 6 y 9% de los respectivos valores experimentales.

Tabla II: Propiedades estructurales estáticas del diamante. B está en unidades de Mbar.

	pseudopotencial iónico	$E_{\min}$	$a_0$ (Å)	B	$B'_0$
valores calculados	Caso I	-11.1412	3.522	4.71	4.08
valores calculados	Caso II	-12.4490	3.036	11.72	3.70
experimental		-11.384 <sup>c)</sup>	3.567 <sup>a)</sup>	4.42 <sup>b)</sup>	4 <sup>b)</sup>

a) constante a presión cero K extraída de [11]

b) [12]

c) [13]

Todos los cálculos se realizaron con la fórmula de interpolación de Wigner [14] para el potencial de intercambio y correlación, y se usó el punto especial de Baldereschi [15],  $\vec{k} = 2\pi/a(0.622, 0.295, 0)$  para el muestreo de la zona irreducible de Brillouin. El tamaño de las matrices a ser diagonalizadas fueron reducidas mediante el esquema perturbativo de Löwdin [16]. En las matrices plegadas ("folded-in") se usó un mínimo de 181 ondas planas, perturbadas por otras 48, y del conjunto completo se incluyó sólo aquellas con energía cinética  $|\vec{k} + \vec{G}|^2/2$  menor a una

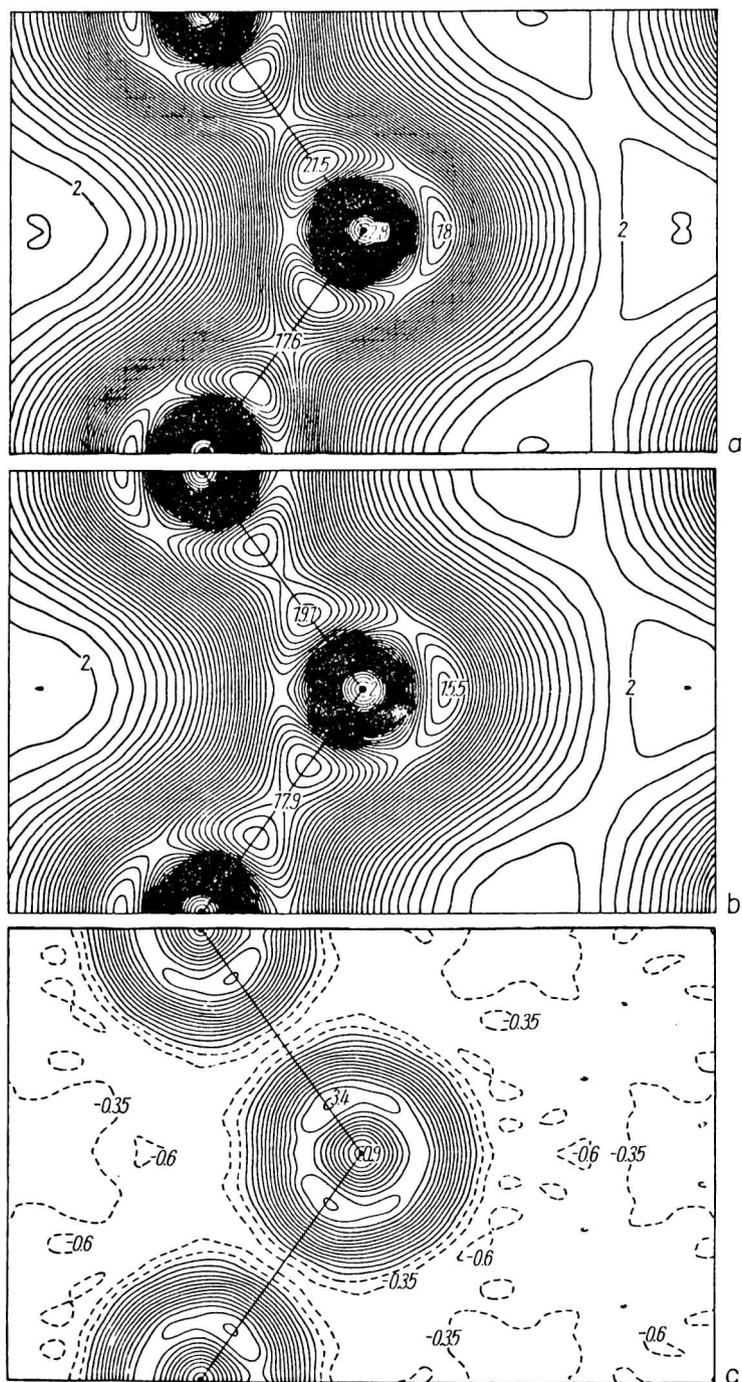
energía de corte  $E_{pw} = 28$  Ryd.

Se calcularon las densidades de carga de valencia en el plano (110) a dos presiones, (figs. 5a y b) así como la diferencia resultante de ambas (fig. 5c). Podemos observar la alta concentración de densidad electrónica en el enlace de los átomos de carbono, así como el característico doble pico en la línea que une primeros vecinos, producto de la alta localización de los orbitales 2p. Esta localización disminuye al someter el cristal a altas presiones tal como lo muestran los contornos de las figs 5c, donde los trazos continuos indican lugares donde la densidad de carga ha disminuido y los contornos a trazos los lugares donde se ha incrementado. La carga, proveniente principalmente de la zona de los enlaces cercana al átomo, se distribuye casi uniformemente en todo el plano. Esto induce a pensar en una metalización del cristal bajo presión.

Utilizando pseudopotenciales análogos al caso I se estudiaron otros semiconductores de simetría tetraédrica: los compuestos III-V AlP y GaAs así como el semiconductor elemental del grupo IV Ge [16b].

Los resultados de las propiedades estructurales estáticas se encuentran en la tabla III. Los mismos han sido extraídos de las curvas de  $E_{tot}(V)$  de acuerdo al procedimiento delineado al comienzo de esta sección.

Para el AlP se usaron dos puntos especiales  $\vec{k}_1 = 2\pi/a(0.75, 0.25, 0.25)$  y  $\vec{k}_2 = 2\pi/a(0.25, 0.25, 0.25)$  con pesos  $w_1 = 0.75$  y  $w_2 = 0.25$  respectivamente, mediante el método de Monkhorst y Pack (sección 3.3). En este caso no se incorporó el esquema



**Fig. 5:** Contornos de la pseudodensidad de carga de valencia del diamante en el plano (110). a)  $p=0$  Mbar; b)  $p=2.42$  Mbar con la misma escala que a); c) diferencia a)-b), las líneas continuas corresponden a valores positivos y las a trazos a valores negativos. Los intervalos entre contornos son 0.5 en a), b) y 0.25 en c) en unidades de electrones por celda primitiva.

perturbativo de Löwdin.

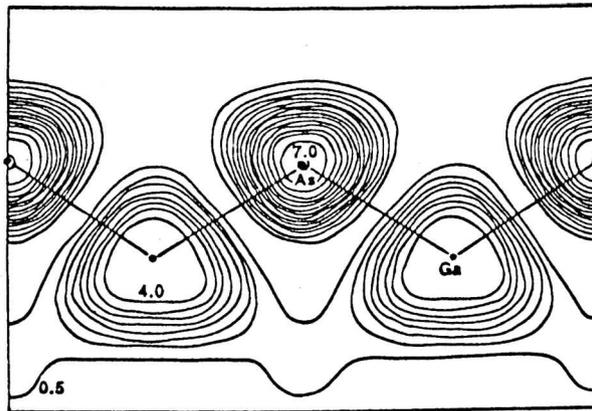
Dado que GaAs poseen una constante de red substancialmente mayor que C y AlP, se utilizó un conjunto base de 169 ondas planas perturbadas por otras 290 según el esquema de Löwdin. Este elevado número de funciones base es necesario para alcanzar el corte de energía de 14 Ryd y lograr autovalores convergidos en la estructura de banda, sobre todo en el centro de zona  $\Gamma^c$ , mínimo de la banda de conducción del GaAs. Este nivel tiene un marcado carácter s (antibonding) tal como lo muestra la densidad de carga de la fig. 6 siendo necesario incorporar un gran número de ondas planas para obtener una buena representación del autoestado (ver sección 4.5).

Tabla III: Propiedades estructurales calculadas y experimentales de AlP, Ge, GaAs. Las unidades de B están en Mbar.  
( 1Mbar=  $10^{11}$  J/m<sup>3</sup>)

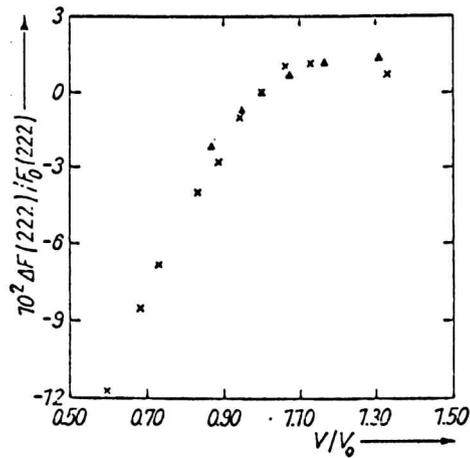
		$a_0$ (Å)	$B_0$	$B'_0$
AlP	Calc.	5.477	0.885	2.30
	Exp.	5.451 <sup>a)</sup>	0.86 <sup>a)</sup>	-
Ge	Calc.	5.602	0.748	6.113
	Exp.	5.652 <sup>a)</sup>	0.744 <sup>b)</sup>	4.76
GaAs	Calc.	5.612	0.835	4.88
	Exp.	5.653 <sup>a)</sup>	0.770 <sup>a)</sup>	4.44 <sup>a)</sup>

a) ref. [18]

b) ref. [19]



**Fig. 6:** Densidad de carga electrónica del GaAs en el plano (110) en el punto  $\Gamma^c$  de la primera banda de conducción usando el método de los pseudopotenciales empíricos. De [17].



**Fig. 7:** Factor de estructura  $F(222)$  como función del volumen relativo a  $F_0(222)$  calculado a presión cero.  $\Delta$ [23]. x este trabajo y [24].

#### 4.4 Dependencia con la presión del factor de estructura $F(222)$

En nuestro esquema, estamos tratando con densidades de carga de valencia. Por lo tanto, podemos correlacionar la Transformada

de Fourier (TF) de la densidad de carga  $\rho(\mathbf{G})$  con los factores de estructura prohibidos  $F(222)$  de rayos X de semiconductores de simetría tetraédrica. Estas intensidades integradas, dan información directa de la densidad de carga localizada en el enlace de los compuestos covalentes.

Medidas de  $F(222)$  en función de la presión en Si han sido realizadas por Yoder-Short, Colella y Weinstein por medio de difracción de rayos X en la DAC [20]. Inicialmente  $F$  crece con la presión con variaciones entre el 10 y el 50% dependiendo de la muestra, y justo antes de la transición de fase a la estructura  $\alpha$ -estaño (fase metálica) se observa un brusco descenso, indicando [20] una delocalización de la densidad de carga de valencia.

Teóricamente, la variación de  $F(222)$  con el volumen ha sido estudiada en Si con el método de los pseudopotenciales [21]; en diamante con el método LCAO [22]; en diamante, Si y Ge con el método FLAPW ("Full-potential linearized augmented plane wave") [23]. Yin y Cohen [21] encontraron que la intensidad integrada (222) del Si disminuye en menos del 1% cuando el volumen decremente en el 10%, necesario para producir la primer transición de fase con la presión. Massida y Baldereschi [22] observaron idéntico comportamiento en diamante, Si y Ge así como Zunger y Freeman [23] en diamante. Massida y Baldereschi, apoyados en evidencias experimentales [3] y en sus resultados concluyeron que la brusca disminución del factor  $F(222)$  se debía a una coexistencia entre dos fases en la zona de presiones alrededor de la  $P_c$ .

En esta tesis se calculó por primera vez en el esquema

pseudopotencial [24] el comportamiento del factor de estructura  $F(222)$  con el volumen en diamante, hasta la presión de transición teórica de 12Mbar [25]. Teóricamente este material se transforma primero en la estructura BC-8 (cúbica centrada en el cuerpo con 8 átomos en la celda primitiva) a  $P_c = 12$  Mbar y en la estructura cúbica simple (fase metálica) a  $P_t = 23$  Mbar [25]. Se extendió el cálculo hasta 12 Mbar o sea  $V=0.6V_0$ . En la Fig. 7 se graficó la dependencia con  $V$  de  $F(222)$ . Se puede observar que el factor de estructura es muy estable en función del volumen, presentando un máximo a un volumen mayor que  $V_0$  (presiones negativas ó expansión de la red debido al incremento de temperatura), en coincidencia con los resultados de Massida y Baldereschi. También se coincide con dichos autores y con Zunger y Freeman en que decrece con la disminución del volumen, la variación permanece menor al 12% a  $V=0.6 V_0$  y menor al 3% a  $V=0.9 V_0$  ( $p=2.42$  Mbar, observar contornos de la densidad en fig. 5b). Para establecer una comparación numérica con los resultados de la ref. 23 se presenta en la tabla IV los valores representados en la fig. 7. En la tabla V se presenta un test de la energía total y  $F(222)$  en función de la energía de corte  $E_{pw}$  y el número de puntos especiales. Un excelente acuerdo se encontró en la segunda fila de la tabla V con los valores de  $F(222)$  hallados en  $V=V_0$  por los otros autores: Denteneer [26], encontró  $F=0.227$ , usando una energía de corte de 30 Ryd y 2 puntos especiales; Massida y Baldereschi, hallaron  $F=0.224$  con el método FLAPW. Un incremento en el número de puntos especiales de 2 a 28 modificaría los valores de  $F(222)$  hallados en no más de unos pocos %, tal cual fué discutido en [26]. Si bien la

energía de corte de 28 Ryd no implica una convergencia total con los pseudopotenciales usados, incorporar en nuestra base una energía mucho mayor excedió las posibilidades computacionales del medio.

Debe ser destacado que el valor experimental  $F(222)$  que ha sido tomado de [27], fué obtenido de datos de dispersión de rayos X a los cuales se les sustrajo la parte correspondiente a la densidad electrónica de carozo. Usualmente se debe hacer una elección para sustraer la densidad de carga de carozo de la densidad electrónica total. Por lo tanto, la comparación de este número con el nuestro calculado se debe hacerse sobre bases cualitativas.

En conclusión, de este estudio podemos sacar dos evidencias: 1) que el factor de estructura  $F(222)$  hallado está en excelente concordancia con el cálculo autoconsistente con pseudopotenciales ab-initio en base de ondas planas de la ref. 26 y con el valor hallado con un método substancialmente diferente, FLAPW [23]. 2) Bajo presión hidrostática el diamante presenta una mayor uniformidad en la distribución de carga en el plano (110), indicando el comienzo de una metalización. Dada la relativamente poca variación del factor de estructura prohibido  $F(222)$  se deduce que el diamante mantiene un fuerte carácter covalente aún hasta presiones del orden de la transición de fase de estructura diamante a BC-8.

#### 4.5 DEPENDENCIA CON LA PRESION DE LOS GAPS DE ENERGIA

##### 4.5.1 El problema de la evaluación del gap de energía entre estados de valencia y conducción en semiconductores.

El problema del cálculo de primeros principios de las propiedades de cuasipartículas y constantes ópticas de semiconductores y aisladores es de renovado interés. Su solución es de gran importancia tanto desde el punto de vista de la teoría de muchos cuerpos como para estudios prácticos de sólidos. La gran dificultad de la teoría recae en la necesidad de tratar la interacción dinámica entre electrones de un sólido que posee un gap de energía e inhomogeneidades en la distribución de carga [28,29,30].

El formalismo de la funcional densidad (DFF) es una teoría del estado fundamental. En su formulación original, ningún significado físico se le dió a los autovalores de Kohn-Sham, que formalmente son los multiplicadores de Lagrange asociado al problema. Esos autovalores, obtenidos en el formalismo de la aproximación local de la densidad (LDA) para el intercambio y correlación, han sido usados para interpretar con algún éxito espectros de excitación en metales simples y de transición. La LDA está basada intrínsecamente en un sistema metálico, límite de la densidad electrónica casi homogénea. Un semiconductor difiere de este límite en dos aspectos: la densidad de carga está localizada en los enlaces y el espectro electrónico tiene un gap que cambia las propiedades de apantallamiento cualitativamente a la de los metales.

Desafortunadamente los autovalores del DFF ya sea en su

aproximación local o no local, no pueden ser identificados con el espectro de cuasipartículas (QP): las discrepancias respecto a los valores experimentales de los gaps de energía para distintos semiconductores varían entre el 30% y el 50%.

Un tratamiento más fundamental debe ser introducido para tratar las energías de cuasipartículas en semiconductores y aisladores: en general debe ser usada la estructura de la teoría de muchos cuerpos en la aproximación autoconsistente de la función de Green de una y dos partículas [29]. Los autovalores y autovectores salen de solucionar la ecuación de QP:

$$\begin{aligned}
 [ T + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) ] \psi_{n,k}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \Sigma(\vec{r}, \vec{r}'; E_{nk}) \psi_{n,k}(\vec{r}') \\
 = E_{nk} \psi_{n,k}(\vec{r})
 \end{aligned}
 \tag{4.5}$$

donde  $T$  = energía cinética;  $V_{\text{ext}}$  = potencial externo debido a los iones,  $V_H$  = el potencial electrostático (Hartree) promedio,  $E_{nk}$  y  $\psi_{nk}(\vec{r})$  son los autovalores y autofunciones de cuasipartículas respectivamente. El símbolo  $\Sigma$  representa al operador de autoenergía no local dependiente de la energía.

La aproximación GW [28,29] para  $\Sigma$  es:

$$\Sigma(\vec{r}, \vec{r}'; E) = i \int \frac{dw}{2\pi} e^{-i\delta w} G(\vec{r}, \vec{r}'; E-w) W(\vec{r}, \vec{r}'; w)
 \tag{4.6}$$

donde  $\delta$  es un infinitesimal positivo. La función de Green  $G(\vec{r}, \vec{r}'; E)$  es dada en función de las funciones de onda de cuasipartículas y energías por:

$$G(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \sum_{n,k} \frac{\psi_{nk}(\vec{r}) \psi_{nk}^*(\vec{r}')}{E - E_{nk} - i\delta_{nk}} \quad (4.7)$$

y W es la interacción de Coulomb apantallada dada por:

$$W(\vec{r}, \vec{r}'; w) = \frac{1}{\Omega} \int d\vec{r}'' \epsilon^{-1}(\vec{r}, \vec{r}'; w) V_C(\vec{r}'' - \vec{r}') \quad (4.8)$$

donde  $\epsilon^{-1}$  es la matriz dieléctrica ordenada en tiempo.

La resolución de las ecuaciones 4.5-4.8 representa un problema de gran complejidad que vá mas allá de los fines que nos hemos propuestos. Sin embargo su aplicación [28,29] a Si, Ge, C ha dado autovalores en la banda de conducción que difieren sólo en 0.1-0.2 eV de los obtenidos experimentalmente.

#### 4.5.2 Dependencia con la presión de los gaps de energía en la Teoría de la Funcional Densidad

Si bien la DFF no reproduce correctamente los gaps de energía, los valores predichos para la dependencia con la presión de los mismos, se compara muy bien con los resultados experimentales. Sham y Schlüter [31] demostraron formalmente que el gap mínimo  $E_g$  de un semiconductor, difiere del gap de Kohn y Sham  $\epsilon_g$  en  $\Delta = E_g - \epsilon_g$  y que  $\Delta$  está determinado por la discontinuidad de la energía de intercambio y correlación en el gap. En [32] se probó la independencia de  $\epsilon_g$  con la presión en Si.

En esta tesis, se estudió con pseudopotenciales de primeros principios en la LDA de DF la dependencia con la presión hidrostática de los gaps de energía para los gaps directos de

los semiconductores de simetría tetraédrica diamante, Ge, AlP, GaAs e indirectas en diamante, AlP.

Todos los cálculos fueron realizados sin incluir la interacción espín-órbita. Los autovalores calculados para cada banda representan el promedio de los estados separados por dicha interacción. Por lo tanto el tope de banda de valencia

tiene simetría  $\Gamma_{25}^V$  (grupo IV) y  $\Gamma_{15}^V$  (grupo III-V), y los mínimos de banda de conducción están identificados como  $\Delta_1$  (carbono, indirecto);  $L_{6c}$  (Ge, indirecto);  $X_{1c}$  (AlP, indirecto) y  $\Gamma_1$  (GaAs, directo), todas estas asignaciones de acuerdo a la ref.

33.  $\Delta_1$  (diamante) tiene coordenadas  $\vec{k}=2\pi/a(0.78,0,0)$ .

Los gaps de energía calculados y experimentales se encuentran en la tabla VI, comparados con los obtenidos en los cálculos de cuasi-partículas de la referencia 28.

La dependencia con la presión del gap directo  $E_0$  fué ajustado por un método de cuadrados mínimos a la forma cuadrática  $E = a + bx + cx^2$  (donde  $x$  = presión ó la variación relativa de la constante de red  $\Delta a/a$ ). Los coeficientes de los ajustes de  $b$  y  $c$  para C, AlP, Ge y GaAs se encuentran en la tabla VII. Idénticos ajustes para los gaps indirectos de C y AlP se presentan en la tabla VIII.

Se observan en ambas tablas un buen acuerdo entre los coeficientes calculados y experimentales. Análoga coincidencia se observa con los valores calculados en un método substancialmente diferente como es el LMTD de la referencias 36 y 37. En dicho esquema usaron LDA para el término de intercambio y correlación.

Uno de los semiconductores que más atención experimental ha recibido en el estudio de la dependencia con la presión de los

bordes de absorción óptica ha sido GaAs. Este material tiene una gran importancia pues es uno de los constituyentes de los prototipos de superredes y pozos cuánticos múltiples GaAs-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As. Muy recientemente [35] nuevas medidas han sido realizadas usando muestras muy delgadas (2-4 μm). Medidas anteriores, al usar muestras de espesor mayor (10 μm) presentaban el inconveniente de una mayor sublinealidad con la presión en E<sub>0</sub>. En la tabla VII se comparan nuestros resultados con los valores medidos en [35]. Observamos un muy buen acuerdo, sobre todo en la dependencia de E<sub>0</sub> con la presión. El error en esta predicción, tabla VII A, en b es menor al 3%, y menor al 0.1% respecto a la media experimental del término no lineal c.

Tabla IV: Factor de estructura prohibido F(222) en función del volumen.  $V_0$  corresponde al volumen a presión hidrostática cero.

$a(\text{Å})$	$V/V_0$	F(222) (e/V)
2.996	0.5927	0.1782
3.138	0.6814	0.1847
3.210	0.7290	0.1881
3.353	0.8306	0.1938
3.424	0.8847	0.1962
3.496	0.9412	0.1998
3.567	1.0000	0.2019
3.638	1.0612	0.2040
3.709	1.1249	0.2042
3.923	1.3310	0.2033

Experimental <sup>(a)</sup> : 0.288 e/V medido a  $V=V_0$

(a) Ref. 27

Tabla V: Estudio de convergencia para distintos cortes de energía cinética y distintos número de puntos especiales.

$E_{pw}$	Nro. de puntos $\vec{k}$	$E_{tot}$ (Ryd)	F(222) (e/celda)
28	1	-11.1770	-0.2027
28	2	-11.0992	-0.2216
35	1	-11.2124	-0.2051

**Tabla VI:** Gaps de energía en eV en los semiconductores estudiados entre los puntos de alta simetría indicados. A modo comparativo se incluyeron los valores obtenidos de cuasi-partículas (QP, ref. 28) y los experimentales (ref. 18).

Compuesto	LDA	QP	Exp.	
C $\Gamma_{25}^V \dashrightarrow \Delta_1^C$	3.07	5.43	5.48	
$\Gamma_{25}^V \dashrightarrow \Gamma_{15}^C$	5.51	7.43	7.38	
Ge $\Gamma_{15}^V \dashrightarrow \Gamma_2^C$	0.037	0.71	0.89	
GaAs $\Gamma_{25}^V \dashrightarrow \Gamma_1^C$	0.582	-	1.52	
AlP	$\Gamma_{15}^V \dashrightarrow X_1^C$	1.64	-	2.50
	$\Gamma_{15}^V \rightarrow \Gamma_1^C$	2.37	-	3.63

Tabla VII: Coeficientes medidos y calculados de un ajuste por cuadrados mínimos del gap directo,  $E_0 = a + bx + cx^2$ , siendo  $x = \text{presión hidrostática en (A)}$  y  $\text{variación relativa de la constante de red } \Delta a/a_0 \text{ en (B)}$ .

(A)	b		c	
	calc.	exp.	calc.	exp.
C	0.652 0.656 <sup>c)</sup>	-	-0.306	-
Ge	14.32 13.97 <sup>d)</sup>	15.3+0.5 <sup>a)</sup>	-71.06	-45+10 <sup>a)</sup>
AlP	8.24 10.62 <sup>e)</sup>	-	-11.49	-
GaAs	11.18	10.8+0.3 <sup>b)</sup>	-14.01	-14+2 <sup>b)</sup>

(B)	b		c	
	calc.	exp.	calc.	exp.
C	-8.814	-	32.23	-
Ge	-29.41	-37+8 <sup>a)</sup>	53.59	-52+10 <sup>a)</sup>
AlP	-24.70	-	42.07	-
GaAs	-23.78	-26+0.8 <sup>b)</sup>	55.08	46+20 <sup>b)</sup>

a) [34]

d) [37]

b) [35]

e) [38]

c) [36]

Tabla VIII: Coeficientes de los gaps de energía indirecto experimental y de un ajuste por cuadrados mínimos de diamantes AIP.

	exp.	<sup>b</sup>	teoría	exp.	<sup>c</sup>	teoría
C	<sup>a)</sup> 2		6.22 <sup>c)</sup>	-		0.54 <sup>c)</sup>
	<sup>b)</sup> 5		6.42 <sup>d)</sup>	-		-
AIP	-		-2.057 <sup>c)</sup>	-		1.63 <sup>c)</sup>
			-2.744 <sup>e)</sup>			

a) [39]

c) cálculo presente

e) [38]

b) [18]

d) [40]

Referencias Capitulo 4

- [1] A.J.Jayaraman, Rev. Mod. Phys. 55, 65(1983)  
A.Jayaraman, Scientific American, Abril de 1984, pág. 42
- [2] B.A.Weinstein and R.Zallen, en "Topics in Applied Physics.,  
Vol. 54: Light Scattering in Solids IV",  
Ed.: M.Cardona y G.Gunterodt,(Springer-Verlag 1984),pág.453
- [3] C.S.Menoni, J.Z.Hu and I.L.Spain, Phys. Rev. B34, 362  
(1986) (Ge); J.Z.Hu and I.L.Spain, Sol. St. Comm. 51, 263  
(1984) (Si)
- [4] K.Stroessner, S.Ves, C.K.Kim and M.Cardona, Phys. Rev. B33,  
4044 (1986) (AlSb, GaP, Si, GaAs, InP)
- [5] C.S.Menoni, H.D. Hocheneimer and I.L.Spain, Phys. Rev. B33,  
5896 (1986)
- [6a] F.D.Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30,244(1944)
- [6b] C.O.Rodríguez, V.A.Kuz, E.L.Peltzer y Blanca and O.M.Cappa-  
nnini, Phys. Rev. B31, 5327(1985)
- [7] G.B.Bachelet, D.R.Hamann, M.Schlueter, Phys. Rev. B26,4199,  
(1982)
- [8] J.Ihm, S.G.Louie and M.L.Cohen, Phys. Rev. B17, 769 (1978)
- [9] F.Herman and S.Skillman, Atomic Structure Calculations,  
Prentice Hall Inc, Englewood Cliff (N.J)
- [10] C.E.Moore,"Atomic Energy Levels", Nat. Bur. Standards Circ.  
Nro. 467, Vol17, US GPO, Washington (DC) 1949.
- [11] J.D.Donohue, "The Structure of the Elements", Wiley, New  
York 1964.
- [12] H.J.Skimin and P.Andreath, J. Appl. Phys. 43, 2944 (1972)
- [13] Handbook of Chemistry and Physics, 58th ed., Ed. by R.C.  
Weast, CRC, Cleveland 1978.

- [14] E.P.Wigner, Phys. Rev. 46, 1002 (1934).
- [15] A.Baldereschi, Phys. Rev. B7, 5212 (1973).
- [16] P.O.Löwdin, J. Chem. Solids 27, 547 (1951).
- [16b] Un estudio de la dependencia con la presión del gap directo y prop. estructurales en estos y otros semiconductores será enviado a publicar al Sol. Stat. Commun.
- [17] S.L.Richardson, M.L.Cohen, S.G.Louie and J.R.Chelikowski, Phys. Rev. B33, 1177 (1986).
- [18] R.W.G.Wickoff, Cristal Structures (Int New York, 1963) Vol. 1; "Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Cristal and Solids State Physics", Vol 17a of Lanbolt-Bornstein, Ed. by O.Madelung (Springer Verlag, 1984).
- [19] H.J.McSkimin and P.Andreath, J. Appl. Phys. 34, 651 (1963)
- [20] D.R.Yoder-Short, R.Colella and B.A.Weinstein, Phys. Rev. Lett. 49, 1438 (1982); Physica 117 B and 118 B, 564, (1983)
- [21] M.T.Yin and M.L.Cohen, Phys. Rev. Lett. 50, 1172 (1983).
- [22] A.Zunger and A.J.Freeman, Phys. Rev. B15, 5049 (1977).
- [23] S.Massida and A.Baldereschi, Solid State Comm. 56, 1172 (1985).
- [24] C.O.Rodríguez, R.A.Casali, E.L.Peltzer y Blancá and O.M. Cappannini, Physica Status Solidi (b) 143, 539 (1987).
- [25] R.Biswas, R.M.Martin, R.J.Needs and O.H.Nielsen, Phys. Rev. B30, 3210 (1984)
- [26] P.J.H.Dentener, PhD Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 1987.
- [27] V.K.Bashenov, V.E.Gorbachev and D.I.Mavakov, Phys. Stat. Solidi (b) 133, 285 (1985).
- [28] M.K.Hybertsen and S.G.Louie, Phys. Rev. B37, 2733 (1988); Phys. Rev. Lett. 55, 1418 (1985).

- [29] W.Hanke, N.Meskini and H.Weiler, en "Electronic Structure, Dynamics, and Quantum Structural Properties of Condensed Matter", Ed. by J.J.Devreese and P.T.Van Camp, (Plenum, NY, 1985) pág. 115.
- G.Baym, Phys. Rev. B 127, 1391 (1962).
- [30] L.Hedin and S.Lundqvist, Solid State Physics 23, 1 (1969)
- [31] L.Sham and M Schlueter, Phys. Rev. Lett. 51, 1888 (1983).
- [32] C.O.Rodríguez, E.L.Peltzer y Blanca and O.M.Cappannini, Solid State Commun. 56, 575 (1985).
- [33] F.Bassani and G.Pastori Parravicini, "Electronic States and Optical Transitions in Solids", Pergamon Press, 1975.
- [34] B.Welber, M.Cardona, Y.F.Tsay and B.Bendow, Phys. Rev. B 15, 875 (1977).
- [35] A.R.Goñi, K.Stroessner, K.Syassen and M.Cardona, Phys. Rev. B36, 1581 (1987).
- [36] M.Cardona and N.E.Christensen, Solid State Commun. 58, 421 (1986).
- [37] J.A.Vergés, D.Glotzel, M.Cardona and O.K.Andersen, Physica Status Solidi (b) 113, 519 (1982).
- [38] M.Cardona and N.E.Christensen, Phys. Rev. B35, 6182 (1982)
- [39] P.J.Dean and P.A.Crowther, "Proc. Int. Symp. Radiat. Recombination in Semiconductors", (Dunod, París 1965) pág. 103.
- [40] P.E.Van Camp, V.E.Van Doren and J.T.Devreese, Phys. Rev. B 34, 1314 (1986).

## CAPITULO 5

### 5.1 INTRODUCCION

Una aproximación teórica natural y simple, aunque quizás no la más fácil, en la predicción de la frecuencia fonónica consiste en partir de la definición del estado fundamental como una función de la amplitud del fonón. Convengamos en definir al fonón como aquella vibración armónica de la red con frecuencia y vector de onda que satisface, en forma análoga a las funciones de ondas Bloch, las condiciones de continuidad de Born-von Karman. Estas vibraciones cuantizadas, imponen sobre las oscilaciones de los iones del cristal, un diagrama de desplazamientos definido, al cual de acuerdo al teorema de Born-Oppenheimer [1] los electrones siguen adiabáticamente. Este último principio, se sustenta en la gran diferencia de masas entre electrones e iones (del orden de  $2 \times 10^3$  a  $10^4$ ). Enuncia que los estados electrónicos de valencia siguen autoconsistentemente el desplazamientos de los iones sin que ocurran transiciones electrónicas. Los estados de valencia, se deforman en forma continua de acuerdo a la posición instantánea del conjunto de los iones.

Este concepto lleva a la idea de evaluar en forma "directa" la frecuencia del fonón en cuestión (así como los términos anarmónicos) comparando la energía del cristal distorsionado con el mismo sin distorsionar. La frecuencia de vibración puede ser calculada extrayendo la parte armónica de un polinomio ajustado a la variación de la energía como función de la amplitud de la vibración

Esta aproximación, constituye el método denominado del fonón congelado ("frozen phonon",FP). Podemos imaginar a los átomos desplazados como una nueva estructura cristalina: una de menor simetría y de mas alta energía.

La implementación de la aproximación directa no es simple. La evaluación de la energía total del semiconductor, ya sea en su configuración desplazada o nó, presenta una dificultad que sólo se venció recientemente. El primer intento [3] data de 1976, por medio de un método semiempírico "tight-binding", que mostró ser muy aproximado. El paso esencial fué dado en 1978 por Wendel y Martin [4] quienes mostraron que la LDA para el intercambio y correlación de la teoría de la funcional densidad llevaba a energías correctas en el fonón congelado de silicio. Esos cálculos [4], no autoconsistentes, aún cuando no predijeron muy exactamente las frecuencias fonónicas, fueron lo suficientemente precisos para confirmar que la aproximación directa a propiedades dinámicas del sólido era viable. Demostraron que se necesitaban densidades de carga autoconsistentes si se pretendía una exactitud razonable. Este concepto fué posteriormente ampliado en forma independiente por otros investigadores [5,6,7].

Dado que la energía de los fonones son típicamente del orden de  $10^{-4}$  a  $10^{-3}$  de la energía total, se tropieza con la dificultad de la correcta evaluación de la misma. Su implementación exige que las exactitudes del cálculo numérico y el algoritmo usado sean las apropiadas [8]. Estos inconvenientes postergaron la implementación del método hasta aproximadamente el año 1980 [5].

Otra dificultad con que se tropieza es que sólo para unos

pocos fonones el diagrama de desplazamiento es conocido antes de realizar un cálculo. Aún para cristales de alta simetría, como el  $T_d$  correspondiente a la estructura zinc-blenda, la teoría de grupos no predice totalmente los diagramas de desplazamientos en un punto de simetría arbitraria. Por lo tanto se deben calcular no sólo autoenergías de los modos normales sino sus diagramas reales (autovectores) de desplazamientos. En la sección 5.2 ilustraremos un método para desacoplar los modos  $TO(X)$  y  $TA(X)$ , y hallar los autovectores correspondientes.

Supongamos se alcanza la exactitud requerida. Una correcta evaluación de la frecuencia de vibración implica necesariamente tratar con desplazamientos finitos, con el fin de suprimir los efectos anarmónicos. Existen casos extremos, por ej.  $TO(\Gamma)$ , donde es necesario incorporar en todo momento los términos de diferencia de energía que dependen del cuadrado del desplazamiento como de potencias mayores. Un estudio detallado del mismo se hará en la sección 5.2

## 5.2 DETERMINACION DE LAS FRECUENCIAS FONONICAS EN PUNTOS DE ALTA SIMETRIA

Si hipotéticamente conociéramos las fuerzas interatómicas en un cálculo ab-initio, podríamos determinar la matriz dinámica del cristal y, en base a la simetría del mismo, hallar los autoenergías para cada modo  $q$  (relaciones de dispersión) y los autovectores o desplazamientos. Este conocimiento daría toda la información dinámica del cristal. Este tipo de cálculo, en un

esquema como el presente, no ha sido aún realizado. Sólo se han determinado [8b] en germanio, las curvas de dispersión de fonones en la dirección [100] y [111] descritas en términos de las constantes de fuerzas planares. En un cálculo análogo [9] fué estudiado el compuesto parcialmente iónico GaAs. Otros esquemas de cálculo ab-initio, en los cuales los fonones son vistos como una perturbación al estado fundamental, son tratados en la teoría de respuesta lineal [10]. Los resultados alcanzados [10], aunque reproducen exactamente algunas ramas de la curva de dispersión, globalmente muestran un acuerdo inferior al esquema aquí utilizado.

Nuestra aproximación está basada en el cálculo directo de la energía total del cristal como función de las coordenadas atómicas, en el marco de la aproximación local de la teoría de la funcional de la densidad. Para alcanzar la precisión requerida se usan pseudopotenciales ab-initio que conservan la norma.

Para analizar los distintos modos, partimos de que, en la aproximación armónica, los modos normales están desacoplados.

Consideremos un cristal de  $N$  átomos en el estado fundamental. En Mecánica Clásica [11], se demuestra que las ecuaciones de Lagrange de este sistema, se reducen mediante una transformación apropiada de las coordenadas generalizadas, a un conjunto de  $3N-3$  ecuaciones desacopladas. Las nuevas coordenadas generalizadas se denominan normales. Con ayuda del teorema del virial [12], la energía total de cada modo, suma de los términos cinético y potencial, se expresa sólo en función de las coordenadas atómicas (desplazamientos  $u(iq)$  respecto de la posición de equilibrio). Tomando un modo normal en

particular, el incremento de energía del mismo en una supercelda (nueva celda primitiva en la aproximación FP determinada por la configuración atómica del modo) respecto a la configuración del equilibrio en la aproximación armónica se expresa:

$$E_{\text{tot}}^{\text{arm}}(u) - E_{\text{tot}}(u=0) = \frac{1}{2} \sum_q w_q^2 \sum_i m_i \left| \bar{u} \begin{pmatrix} i \\ q \end{pmatrix} \right|^2 \quad (5.1)$$

donde  $i$  indica el átomo en la supercelda,  $m_i$  su masa;  $u(iq)$  el autovector y  $w_q$  la frecuencia asociada al modo normal  $q$ .

Mediante 5.1, en el concepto del FP y para un dado  $\bar{u}$  (que se puede hallar mediante teoría de grupos en varias direcciones de alta simetría [13]) podemos calcular  $w_q$ .

Los valores de  $u$  para los cuales  $E_{\text{tot}}(u)$  es calculado, está dado por las necesidades de exactitud del cálculo: por una parte debe ser lo suficientemente grande como para que el algoritmo autoconsistente provea un estado que numéricamente sea diferenciable del estado fundamental. Esta elección depende, del comportamiento de los errores de redondeo en las distintas fases del cálculo. Por otra parte, en el cálculo debe incluir un rango de desplazamientos que incluya las amplitudes típicas de las vibraciones del cristal [8]. Estas pueden ser aproximadas por medio de la fórmula de Debye para el desplazamiento cuadrático medio [14] para altas temperaturas,  $T \gg 1/6 \theta_D$ :

$$\langle u^2(ik) \rangle = 3 \langle u_x^2(ik) \rangle = \frac{9 \hbar^2 T}{M_k k_B \theta_D^2} \quad (5.2)$$

donde T es la temperatura,  $M_k$  la masa del átomo k,  $k_B$  es la cte. de Boltzmann y  $\theta_D$  la temperatura de Debye.

A  $T = 0$  debemos incluir sólo las vibraciones del punto cero:

$$\langle u^2(ik) \rangle = 3 \langle u_x^2(ik) \rangle = \frac{9 \hbar^2}{4 M_k k_B \theta_D} \quad (5.3)$$

En el compuesto estudiado, AlP, se usó  $\theta_D = 588$  K [16],  $M_{Al} = 2.9815$  uma y  $M_P = 30.9738$  uma; 1 uma =  $1.661 \cdot 10^{-27}$  kg.

Las amplitudes resultantes, calculadas con las ecs. 5.2 y 5.3 son:

$$[\langle u_{Al}^2 \rangle]^{1/2} = 0.0217 \text{ a} \quad T = 298 \text{ K}$$

$$[\langle u_{Al}^2 \rangle]^{1/2} = 0.0152 \text{ a} \quad T = 0 \text{ K}$$

$$[\langle u_P^2 \rangle]^{1/2} = 0.0207 \text{ a} \quad T = 298 \text{ K}$$

$$[\langle u_P^2 \rangle]^{1/2} = 0.0142 \text{ a} \quad T = 0 \text{ K}$$

a = constante de red de equilibrio

### 5.2.1 Determinación de la frecuencia del modo normal de centro de zona $TO(\Gamma)$

Dado que los compuestos heteropolares III-V con simetría  $T_d$ , zinc-blenda (ZB) no poseen la simetría de inversión, los modos ópticos se hallan separados. En  $k=0$ ,  $TO(\Gamma)$  y  $LO(\Gamma)$  presenta una configuración análoga de desplazamientos. La separación entre sus frecuencias puede ser medida experimentalmente en un

espectro de Stokes de primer orden por medio de técnicas de espectroscopia Raman [15]. El estudio bajo presiones en la DAC de distintos compuestos III-V [15] ha dado la posibilidad de determinar las cargas transversales efectivas de Born [2] en función de la presión (que dan cuenta de la separación entre  $TO(\Gamma)$  y  $LO(\Gamma)$ ), variaciones de las frecuencias con la presión y las constantes de Grüneisen  $\gamma_i$  asociada a cada modo.

En nuestro caso sólo estudiaremos  $TO(\Gamma)$ . El diagrama de desplazamientos es totalmente predicho por simetría y se encuentra en la fig. 1. La estructura del cristal se hace trigonal (grupo puntual  $C_{3v}$ ) con una base de dos átomos. La celda primitiva es idéntica a la estructura del cristal sin distorsionar. Los desplazamientos de los átomos de la base respecto a la configuración de equilibrio se toman iguales y opuestos en la dirección  $[111]$  (se puede ver al modo considerando al cristal como dos redes FCC interpenetradas, una para cada tipo de átomo del compuesto, oscilando según la dirección  $[111]$  respecto a la posición de equilibrio). En el cálculo autoconsistente, se incluyeron 5 puntos especiales en la 1ZB, según el esquema de Monkhorst y Pack de la sección 3.2. Las coordenadas de los mismos son:  $\vec{k}_1=2\pi/a(0.25,0.25,0.25)$ ,  $\vec{k}_2=2\pi/a(0.25,-0.25,-0.25)$ ,  $\vec{k}_3=2\pi/a(-0.25,-0.25,0.75)$ ,  $\vec{k}_4=2\pi/a(-0.25,0.25,-0.75)$  y  $\vec{k}_5=2\pi/a(0.25,0.25,0.75)$ .

Dada la alta anarmonicidad del modo, se calculó la energía total para 5 desplazamientos, en el rango de  $|\vec{u}|=+ 0.005\sqrt{3}$  a. Los valores de  $E_{tot}$  calculados, fueron ajustados al polinomio  $E=A + B(u/a) + C(u/a)^2 + D(u/a)^3$ . Dado que los desplazamientos son reducidos, no se incorporaron términos de potencias superiores. La constante de red usada fué de 5.451 Å, valor experimental, y

los valores calculados, se muestran en la tabla I. En la misma se incluyeron los resultados correspondientes a dos  $E_{pw}$  que sirven como una prueba de la convergencia en el número de ondas planas de la base (69 para  $E_{pw}=6$  Ryd y 193 para  $E_{pw}=12$  Ryd). Las frecuencias son calculadas en la aproximación armónica con el término ajustado C.

El valor calculado para  $E_{pw} = 12$  Ryd (tabla I) difiere sólo en 0.9% del valor experimental [16], confirmando nuestras expectativas del resultado a alcanzar en un cálculo ab-initio. Esta predicción es mas exacta que el valor calculado en otro método, LMT0-ASA ("Linear Muffin Tin Orbitals - Atomic Sphere Aproximation") [16] (ver tabla II).

La anarmonicidad del modo, dada por el término D del polinomio, indica que es necesaria una mayor fuerza para comprimir el enlace, o sea desplazar los átomos hacia zonas de mayor densidad de carga ( $u < 0$ ) que para estirarlo, es decir ubicar los átomos en zonas de baja densidad de carga ( $u > 0$ ).

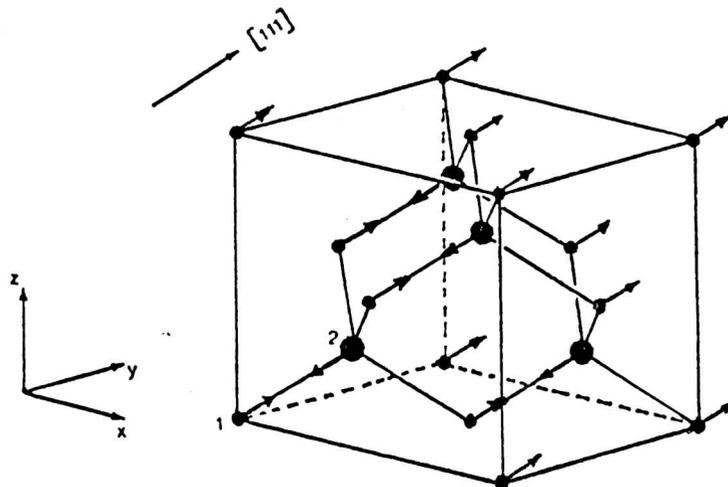


Fig. 1: Diagrama de desplazamientos correspondiente al modo  $TO(\rho)$ . Los átomos indicados con 1 y 2, son los átomos de la base y se desplazan en la misma cantidad, pero en sentido opuesto. En este caso se indica una compresión del enlace, hacia zonas de mayor densidad de carga.

Tabla I: Coeficientes calculados mediante un ajuste de cuadrados mínimos de la energía total  $E=A+B(u/a)+C(u/a)^2+D(u/a)^3$  para el modo  $TO(\Gamma)$ . Se incluyen los valores de frecuencias calculadas y medidas. La energía total en unidades de Ryd/celda. La constante de red es 5.451 Å (presión hidrostática cero).

	$E_{pw} = 6 \text{ Ryd}$	$E_{pw} = 12 \text{ Ryd}$
A	-232.84398	-232.010666
B	-3.9340	-0.1333897
C	507.637	623.593
D	-8482.887	-7453.019
$f_{calc.}$	12.00(-8.8%)	13.29(0.9%)
$f_{calc.}$	12.30(-6.6%) <sup>a)</sup>	13.63(3.49%) <sup>c)</sup>
$f_{exp.}$	13.17 <sup>b)</sup>	

a) [17]

b) [16]

c) [18]

### 5.2.2 Modos límites de zona $LO(X)$ y $LA(X)$

Los modos límites de zona  $LO(X)$  y  $LA(X)$  son de particular importancia en el espectro de emisión y absorción, en particular, por estar involucrados en las transiciones ópticas desde el tope de banda de valencia al borde de zona  $X_c$  y mínimo de la banda de conducción en GaP.

Estos modos, se propagan en el cristal con los átomos equivalentes de celdas vecinas vibrando en fases opuestas. El

diagrama de desplazamientos estático define una estructura periódica con una celda primitiva que duplica el volumen de la correspondiente a la red estática. En la fig. 2 se muestra un diagrama de desplazamientos. La base contiene 4 átomos y el diagrama de desplazamientos para ambos modos es predicho por teoría de grupos [13]. La celda unitaria (super-celda) es tetragonal con simetría correspondiente al grupo puntual  $D_{2d}$  con el vector de red primitiva  $\vec{a}_1$  en la dirección [100]. Los átomos de Al vibran en oposición en la dirección [100] mientras los de P se encuentran en reposo, fig 2a; en la fig. 2b los átomos de P vibran en oposición según la dirección [100] mientras los átomos de Al se encuentran en reposo. La asignación de la característica acústica u óptica de cada configuración se determinó calculando la frecuencia de ambas mediante la ecuación 5.1.

En el cálculo autoconsistente se utilizaron 3 puntos especiales en la 1ZB, tetragonal, utilizando para tal fin el esquema de MP de la ecuación 3.2 con  $(q_1, q_2, q_3) = (2, 2, 2)$ , el mismo conjunto utilizado para calcular propiedades estructurales (sección 4.2) y en estudio del modo  $TO(\Gamma)$ , (sección 5.2.1). Las coordenadas de los puntos usados fueron  $\vec{k}_1 = 2\pi/a(0.25, 0, 0.75)$ ,  $\vec{k}_2 = 2\pi/a(0.25, 0.25, 0.5)$ ,  $\vec{k}_3 = 2\pi/a(0.25, 0, 0.25)$ .

La frecuencia más alta, óptica, correspondió al movimiento de los átomos de Al, fig. 2a, mientras la más baja, acústica, al movimiento de los átomos de P, fig 2b. Los valores numéricos de las frecuencias predichas se muestran en la tabla II.

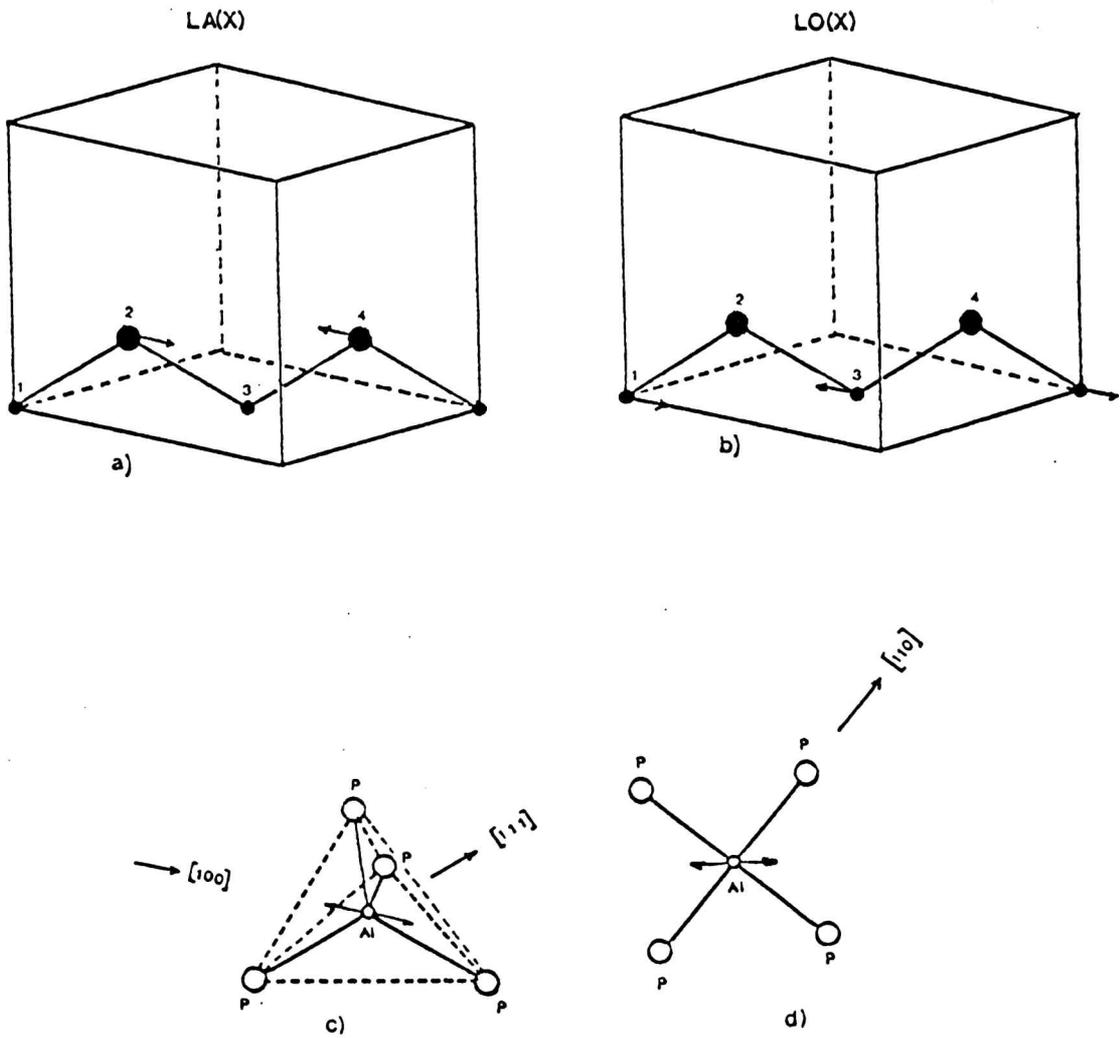


Fig. 2: Diagrama de desplazamientos correspondientes a a) modo LO(X) y b) modo LA(X). En c) se muestra el tetraedro inmóvil de átomos de P que rodean al átomo de Al en LO(X). En d) se muestra la misma situación de c) con la dirección [001] perpendicular al plano del gráfico. Notar el movimiento del átomo de Al en d) respecto a los enlaces.

Tabla II: Valores de frecuencias calculados mediante la ec. 5.1 y desplazamientos  $\vec{u}(Al(1)) = -\vec{u}(Al(2)) = (u, 0, 0)$ ;  $\vec{u}(P(1)) = \vec{u}(P(2)) = 0$ ,  $u = 0.005$  a, para el modo LO(X) y  $\vec{u}(Al(1)) = \vec{u}(Al(2)) = 0$ ;  $\vec{u}(P(1)) = -\vec{u}(P(2)) = (u, 0, 0)$  para el modo LA(X). A fines comparativos para el modo LO(X) se agregan los valores calculados y medidos del AIs. No se halló resultado experimental para el AIP.

	LO(X)	LA(X)
AIP	$f$ (Thz) <sup>a)</sup>	10.87
	$f$ (Thz) <sup>b)</sup>	11.59
AIs	$f$ (Thz) <sup>c)</sup>	6.46 (-2.8%)
	$f$ (Thz) <sup>b)</sup>	7.91 (18.9%)
	$f$ (Thz) <sup>d)</sup>	6.65

a) Esta predicción

b) Valores calculados en [18], mediante un método perturbativo y pseudopotenciales Heine-Abarenkov para la interacción electrones de valencia y carozos.

c) Estos valores fueron calculados [26] en un esquema similar al de la presente tesis.

d) Valores medidos [20]

### 5.2.3 Modos TO(X) y TA(X) en el límite de zona

Hasta ahora hemos considerado modos cuyos desplazamientos pueden ser predichos por teoría de grupos. Los cálculos de las frecuencias fueron hechos gracias a que se disponía de antemano de tal información. En muchos casos, sin embargo el diagrama correspondiente no es posible determinarlo sólo por simetría y su predicción depende de uno o más parámetros cuyos valores resultan del balance final de fuerzas. Es éste el caso de los modos transversales en  $\vec{q}=X$ . En la figura 3 se muestran los diagramas correspondientes a Si (estructura diamante, grupo espacial  $O_h$ ). El diagrama 3a, corresponde al autovector desplazamiento cuya frecuencia es mayor y lo podemos interpretar principalmente debido al "estiramiento" de los enlaces. El diagrama 3b, cuya frecuencia es menor (TA(X)), puede ser interpretado como principalmente debido al plegado ("bending") de los enlaces. En los compuestos III-V de estructura ZB, y en particular el AlP, la simetría de inversión está ausente y los diagramas de la fig. 3 ya no son autodesplazamientos independientes sino que están acoplados. Se debe entonces buscar la manera de obtener los autovalores (frecuencias), los autovectores (diagrama de desplazamientos) y las relaciones de amplitud entre los mismos. En nuestro esquema tal meta es posible de alcanzar y se desarrollará el método, siguiendo los lineamientos de la ref. 8.

En la aproximación "directa", es posible determinar la  $E_{tot}$  para una geometría arbitraria. Si elegimos a  $S_1$  y  $S_2$  como las coordenadas generalizadas del sistema de 4 átomos, que

corresponden a los esquemas a) y b) de la fig. 4, podemos calcular la  $E_{tot}$  para  $S_1$ ,  $S_2$  y la combinación de ambas  $S_1+S_2$  y  $S_1-S_2$ . En todo momento, se conservó la simetría de la celda de 4 átomos. La estructura cristalina es ortorrómbica y pertenece al grupo puntual  $C_{2v}$ . En el cálculo se usaron 4 puntos especiales en el esquema de MP en la 1ZB:  $\vec{k}_1=2\pi/a(0.25,0,0.75)$ ,  $\vec{k}_2=2\pi/a(0.25,0.25,0.5)$ ,  $\vec{k}_3=2\pi/a(-0.25,0.25,0.5)$ ,  $\vec{k}_4=2\pi/a(0.25,0,0.25)$ .

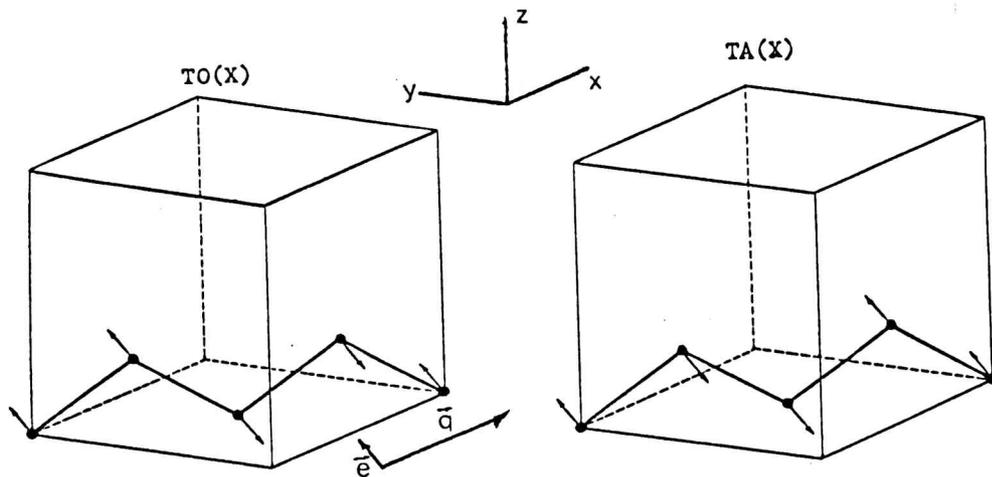


Fig. 3: Diagramas de desplazamientos correspondientes a los modos transversales en el límite de zona  $\vec{q}=X$  de la red diamante (C, Si, Ge,  $\alpha$ Sn). El vector polarización de la onda  $\vec{e}$  está en la dirección [011]. El vector propagación  $\vec{q}$  tiene la dirección [100].

Usando métodos usuales de la Mecánica Clásica [11,12] se puede expandir en serie de Taylor la energía potencial  $U$  en las coordenadas  $S_1$  y  $S_2$  alrededor del punto de equilibrio:

$$U(S_1, S_2) = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,k} \frac{\partial^2 U}{\partial S_i \partial S_k} S_i S_k \quad (5.4a)$$

En la aproximación directa podemos escribir  $E_{tot} = U - U_0$ , y matricialmente [9,11,12]:

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} S_1 & S_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \end{bmatrix} \quad (5.4b)$$

Con esta ecuación, se calculó  $E_{tot}$  para las combinaciones  $S_1=S_2=0$ ;  $S_1=1, S_2=0$ ;  $S_1=0, S_2=1$ ;  $S_1=0, S_2=-1$ ;  $S_1=1, S_2=-1$ , planteándose un sistema de 4 ecuaciones lineales del que se despejó los coeficientes  $a_{ij}$ . La coordenada generalizada  $S_1$  correspondió a los desplazamientos en coordenadas cartesianas  $\vec{u}(1)=a(0,-p,p)$ ,  $\vec{u}(2)=\vec{u}(1)$ ,  $\vec{u}(3)=-\vec{u}(1)$ ,  $\vec{u}(4)=-\vec{u}(1)$ . Los átomos 1,3 correspondieron a los de Al y 2,4 al P. La coordenada generalizada  $S_2$  correspondió a los desplazamientos  $\vec{u}(1)=a(0,-p,p)$ ,  $\vec{u}(2)=-\vec{u}(1)$ ,  $\vec{u}(3)=-\vec{u}(1)$ ,  $\vec{u}(4)=\vec{u}(1)$ . El factor  $p$ , fracción positiva, se eligió entre 0.005 y 0.035, con el objeto de obtener información de la anarmonicidad del modo.

Las frecuencias normales y autovectores se obtuvieron solucionando la siguiente ecuación de movimiento de Lagrange en las coordenadas  $S_1, S_2$ :

$$\left( \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} - \omega^2 \begin{bmatrix} m_1 + m_2 & m_1 - m_2 \\ m_1 - m_2 & m_1 + m_2 \end{bmatrix} \right) \begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \end{bmatrix} = 0 \quad (5.5)$$

donde  $\omega$  es la frecuencia de cada modo.

La segunda matriz en 5.5 corresponde a los coeficientes de la energía cinética, función cuadrática homogénea de las velocidades generalizadas ( $T = 1/2 \sum_{ik} b_{ik} \dot{S}_i \dot{S}_k$ , con  $S_i = \omega \hat{S}_i$ ). Los

valores  $a_{ij}$ , calculados mediante 5.4b son:

$$a_{11} = 98.02 \quad a_{12}=a_{21}=-4.21 \quad a_{22} = 19.04$$

Las correspondientes frecuencias  $f_1, f_2$  ( $\omega=2\pi f$ , 1 Thz= $10^{12}$  1/seg) soluciones de 5.5:

$$TO(X) = 11.80 \text{ Thz}$$

$$TA(X) = 5.18 \text{ Thz}$$

La resolución de estas ecuaciones nos permitió determinar el grado de desacoplamiento entre  $S_1$  y  $S_2$  así como la relación entre las amplitudes de oscilación de los átomos de Al y P.

Para el modo óptico,  $TO(X)$ , el autovector  $S$  dió como resultado la relación entre  $S_1$  y  $S_2$  y las componentes cartesianas de las amplitudes de vibración para los átomos de Al y P:

$$\frac{S_1}{S_2} = 31.02$$

$$\frac{u(P)}{u(Al)} = 0.937$$

Para el modo acústico,  $TA(X)$  se obtuvo:

$$\frac{S_1}{S_2} = 0.036$$

$$\frac{u(P)}{u(Al)} = -0.929$$

Las anteriores relaciones entre las coordenadas de simetría nos indican que el modo óptico posee un diagrama que se compone prácticamente de  $S_1$  y el acústico del homólogo  $S_2$ . Las amplitudes de oscilación de los átomos de aluminio y fósforo son próximas a 1, como era de esperar por la relativamente escasa diferencia entre sus masas. Los argumentos anteriores, nos inducen a establecer una analogía con las propiedades

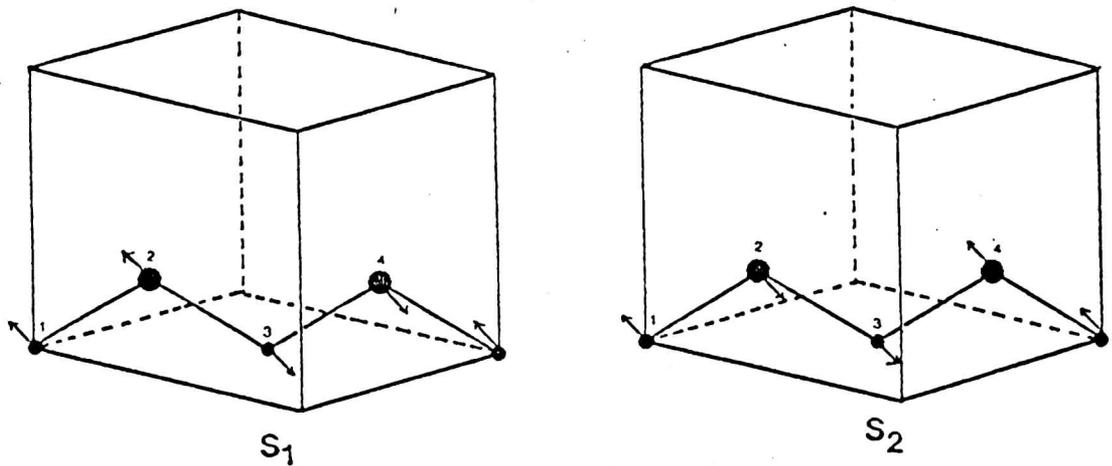


Fig. 4: Diagramas de desplazamientos correspondientes a las coordenadas generalizadas  $S_1$  y  $S_2$ , utilizadas en el cálculo de los autovectores y autovectores correspondientes a los modos límite de zona  $TO(X)$  y  $TA(X)$  de un compuesto III-V, estructura cristalográfica zinc-blenda. Los círculos 1,3 y 2,4 corresponden a los átomos de Al y P respectivamente.

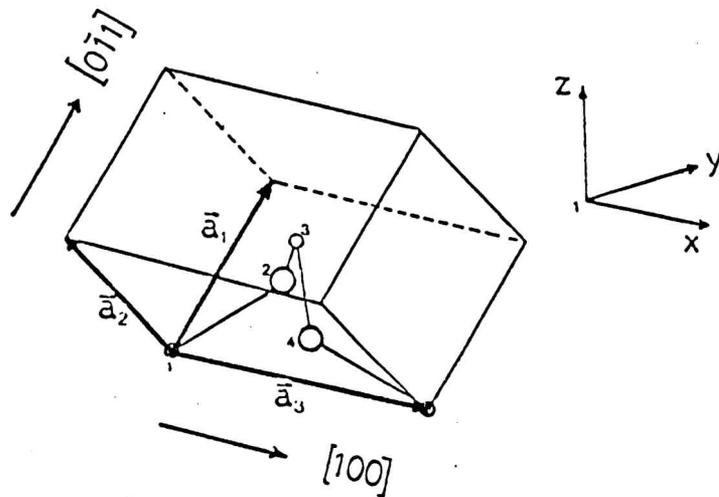


Fig. 5: Supercelda tetragonal de 4 átomos usada en cálculo de las energías totales de los diagramas de desplazamientos de  $LO(X)$ ,  $LA(X)$ ,  $TO(X)$  y  $TA(X)$ . Los círculos 1,3 corresponden a los cationes y los círculos mayores 2,4 a los aniones del compuesto III-V.

dinámicas del silicio, donde las relaciones de simetría del cristal indican que  $T_0(X)$  y  $T_A(X)$  están totalmente desacoplados.

El modo  $T_A(X)$  se estudió bajo distintas amplitudes, en intervalos de 0.005a de las componentes cartesianas y a presión cero. Los valores de energía calculados para  $T_A(X)$  fueron ajustados mediante el método de cuadrados mínimos a la ecuación

$E=a+b(u/a)^2+c(u/a)^4+d(u/a)^6$  donde los términos impares no se incluyeron por la simetría del modo. En la tabla III se muestran los valores de las constantes resultantes de dos ajustes: con 4 amplitudes ( $u/a=0.000 \rightarrow 0.015$ ) y 6 amplitudes distintas ( $u/a=0.000 \rightarrow 0.025$ ) respectivamente. La energía total de cada configuración fué evaluada con la constante de red medida, 5.451Å. En próximas secciones se mostrará un cálculo equivalente a una constante de red menor, permitiendo una extrapolación de las frecuencias. Asimismo se calculó la constante de red de equilibrio con la energía  $E_{pw} = 8$  Ryd y los mismos puntos especiales  $\vec{k}$  usados en el cálculo de este modo, tomando  $S_1=S_2=0$  (estado fundamental) para varios volúmenes. Ajustando la energía total calculada a la ec. de Murnaghan, la constante de red predicha fue 1.008 del valor medido.

Respecto de los parámetros a,b,c,d resultantes del ajuste podemos hacer el siguiente comentario:

a: es la intersección de la curva ajustada con el eje de las energías. El valor correspondiente a un cálculo exacto es cero. En nuestro caso no representó más del 0.2% de la energía del término armónico

b: es la componente armónica de la variación de la energía y generalmente se usa para calcular la frecuencia de vibración

cuando  $u \rightarrow 0$

$c, d$ : son las componentes anarmónicas, y en particular el alto valor calculado de  $c$  (negativo) indica que existe, a amplitudes de oscilación altas, una disminución de la frecuencia de oscilación. Esta dependencia con la presión será mostrada en la sección 5.3

Tabla III Resultados de los ajustes con cuadrados mínimos de la variación de energía  $E = a + b(u/a)^2 + c(u/a)^4 + d(u/a)^6$  en función de la amplitud, correspondiente al modo TA(X) para  $a = 5.451 \text{ \AA}$ .  $\Delta E, a, b, c$  y  $d$  están en unidades de meV/celda.  $E_{pw} = 8 \text{ Ryd}$ .

N° de puntos (ver texto)	a	b	c	d
4	-0.00002	190.528	-104380.3	$8.4432 \times 10^7$
6	0.00005	169.002	-22415.2	$1.4239 \times 10^7$

Dada la variación existente entre los parámetros, y como el ajuste con 4 puntos (tabla III) (se incluyó el valor calculado en  $u=0$ ) cubre amplitudes que se encuentran dentro de las correspondientes a las vibraciones del punto cero (ecuación 5.3) es conveniente usar dicho ajuste para determinar la frecuencia del modo a  $T=0 \text{ K}$ . El segundo caso (6 puntos, tabla III), se alcanzan las amplitudes predichas en la aproximación de Debye (ec. 5.2) para  $T = T_{amb} = 298 \text{ K}$ , de modo que este ajuste es más conveniente para el cálculo de frecuencias a temperatura mayores.

5.3 DEPENDENCIA CON LA PRESION HIDROSTATICA DE LAS FRECUENCIAS FONONICAS: PARAMETROS DE GRÜNEISEN

Cuando ejercemos presión sobre el cristal, las frecuencias de los modos normales se modifican. Dicho cambio se lo identifica con los parámetros de Grüneisen  $\gamma_i(q)$ , para un modo normal  $q$  correspondiente a la rama  $i$ , frecuencia  $w_i$ . Se lo define [19,20] como:

$$\gamma_i(q) = - \frac{\partial (\ln w_i(q))}{\partial (\ln V)} = \frac{1}{K} \frac{\partial (\ln w_i(q))}{\partial p} \quad (5.6)$$

donde  $K$  es el módulo de compresibilidad isotérmico,  $p$  es la presión hidrostática y  $V$  el volumen del cristal.

Esencialmente,  $\gamma_i$  es un exponente que nos dice cómo varía  $w_i$  con el volumen. Si  $\gamma_i$  no depende  $V$ , de 5.6 obtenemos

$$\frac{w_1}{w_2} = \left[ \frac{V_2}{V_1} \right]^{\gamma_i} \quad (5.7)$$

donde  $w_1$  corresponde a la frecuencia del modo  $i$  al volumen  $V_1$  y  $w_2$  la correspondiente a  $V_2$ .

El conocimiento de  $\gamma_i$  es útil porque permite determinar la ecuación de estado del sólido en la aproximación cuasiarmónica. A continuación se hará un breve resumen de cómo obtener esta ecuación [21].

La energía libre de Helmholtz  $F$  para un cristal es:

$$F = \bar{\epsilon}_{el} + F_{an} + F_{vib} \quad (5.8)$$

El primer término,  $\bar{Q}_{el}$  es la energía elástica estática del sistema ( $E_{tot}$  en nuestro formalismo),  $F_{vib}$  representa la energía libre vibracional de los átomos y  $F_{an}$  contiene específicamente los efectos anarmónicos de las fuerzas interatómicas. Debe notarse sin embargo que la anarmonicidad está presente no sólo en  $F_{an}$  sino que se manifiesta en  $\bar{Q}_{el}$  y  $F_{vib}$  al modificar la constante de red  $a$  y renormalizar la constante de "resorte" que definen las frecuencias de vibración. En la aproximación cuasiarmónica  $F_{an} = 0$ , por lo tanto

$$F = F_{qh} = \bar{Q}_{el}(V) + F_{vib}(w) \quad (5.9)$$

donde  $\bar{Q}_{el}(V) = E_{tot}(V)$

$$y \quad F_{vib} = \frac{1}{2} \sum_i \hbar w_i + k_B T \sum_i \ln(1 - e^{-\hbar w_i / k_B T}) \quad (5.10)$$

$$\text{dado que } P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial \bar{Q}_{el}}{\partial V} - \left( \frac{\partial F_{vib}}{\partial V} \right)_T \quad (5.11)$$

$$y \text{ como } \frac{\partial F_{vib}}{\partial V} = - \frac{1}{V} \sum_i \gamma_i \bar{E}(w_i) \quad (5.12)$$

$$\text{con } \bar{E}(w_i) = \left( \bar{n}_i + \frac{1}{2} \right) \hbar w_i \quad (5.13)$$

donde  $\bar{n}_i$  es el número de ocupación de modo  $i$  dado por la distribución de Bose-Einstein y  $1/2 \hbar w_i$  la energía de vibración del punto cero.

Combinando 5.9, 5.11 y 5.12 la ecuación de estado puede ser escrita en la siguiente forma:

$$P(V, T) = - \frac{\partial \bar{Q}_{el}}{\partial V} + \frac{1}{V} \sum_i \gamma_i \left( \frac{1}{2} \hbar w_i + \frac{\hbar w_i}{\exp(\hbar w_i / k_B T) - 1} \right) \quad (5.14)$$

Ahora estamos en condiciones de establecer una relación entre 5.13 y la ecuación de Murnaghan para la presión dado en el capítulo 4 y anexo 3. Si despreciamos las vibraciones de punto cero y hacemos  $T=0$ , 5.13 queda reducida a la presión hidrostática de la red estática. Dado que  $\Phi_{-1}$  corresponde a la energía de interacción entre iones y electrones que constituye el sistema, ésta es correctamente evaluada en el formalismo utilizado en la presente tesis mediante el término  $E_{tot}(V)$  (ver capítulos 2,3,4). Las vibraciones del punto cero, sólo son apreciables en compuestos que posean átomos muy livianos. Un estudio detallado del efecto del H en las propiedades estructurales estáticas del LiH puede ser hallado en [22].

El conocimiento de los parámetros  $\gamma_i$  y las frecuencias fonónicas, además de definir la ecuación de estado 5.13, permite determinar, entre otros, el coeficiente de expansión térmico  $\alpha(T)$  y el calor específico a volumen constante  $c_v$ .

### 5.3.1 Cálculo de los parámetros de Grüneisen

El parámetro de Grüneisen del modo normal  $i$  se define:

$$\gamma_i = - \frac{d(\ln w_i)}{d(\ln V)} = - \frac{df_i/f_i}{dV/V} \quad (5.15)$$

y suponiendo que  $\gamma_i$  no depende del volumen, al integrar 5.1 se obtiene:

$$\frac{f_i(2)}{f_i(1)} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma_i} \quad (5.16)$$

donde  $f_1(1)$  y  $f_1(2)$  son las frecuencias del modo normal  $i$  a los volúmenes  $V_1$  y  $V_2$  respectivamente. Se disminuyó el volumen de equilibrio de la celda primitiva de  $273.26 \text{ au}^3$  ( $a=5.451 \text{ \AA}$ ) a  $258.35 \text{ au}^3$  ( $a=5.35 \text{ \AA}$ ). La presión calculada a partir de los datos estructurales fué de 53 kbar. Los gráficos de densidad de carga a  $p=0$ , y  $p=130$  kbar y el mapa de diferencia de densidad de carga están en la figura 6. Se puede observar una disminución de la densidad de carga en la zona del enlace cerca del átomo de P (anión), distribuyéndose ésta en forma prácticamente uniforme en las zonas de baja o muy baja densidad electrónica. Este comportamiento ya fué observado en el diamante (ver capítulo 4).

En la tabla IV se muestran las constantes de Grüneisen asociada a cada modo. En la tabla V se agregan las frecuencias teóricas y experimentales de los semiconductores Si, Ge, GaAs, GaP y AlAs, con el objeto de establecer una relación entre los datos de la dinámica de red aquí calculada para el AlP (del cual se posee muy poca información experimental) y los correspondientes a dichos compuestos.

Se puede establecer en particular una correspondencia con las frecuencias fonónicas del silicio. Esta analogía se puede establecer sobre la base de que ambos compuestos (Si y AlP) poseen idéntica estructura cristalográfica (si no hacemos distinción entre el átomo de Al y el de P). Por otra parte, son compuestos isoelectrónicos y poseen una escasa diferencia de masa, de manera tal que, desde el punto de vista dinámico no existiría una diferencia importante ( $m_P/m_{Si} = 1.103$ ;  $m_{Si}/m_{Al} = 1.04$ ). La mayor diferencia radica en la estructura electrónica, que presenta transferencia de carga desde el átomo de Al

(cación) al P(anión) (ver fig. 4).

Se analizará ahora las frecuencias de cada modo y sus respectivos parámetros de Grüneisen. La frecuencia de  $TO(\Gamma)$  es un 17% mayor en Si que en el AlP. En este modo los átomos vecinos próximos en la dirección  $[111]$  vibran en oposición. La frecuencia del modo está dada por la masa reducida del sistema, en nuestro caso por los átomos de la base y la constante de fuerza. La masa reducida del sistema Al-P es un 2% mayor al sistema Si-Si. Esta escasa diferencia indica que la fuerza necesaria para comprimir el enlace es mayor en Si que en AlP. Por otra parte el parámetro de Grüneisen  $\gamma(TO(\Gamma))=1.49$  calculado en AlP es mayor que el correspondiente  $\gamma(TO(\Gamma))=0.98$  del Si. Esto indica que la constante de resorte de este modo es mucho más sensible al incremento de presión en este compuesto parcialmente iónico (análogamente a otros compuestos III-V, ver tablas IV y V). Una correspondencia dinámica análoga es hallada al analizar los compuestos Ge y GaAs (tabla V).

Las frecuencias fonónicas calculadas en  $LO(X)$  y  $LA(X)$  difieren entre sí en 13%. En silicio, ambos modos son degenerados, y la frecuencia es más cercana a la calculada en  $LO(X)$  en el AlP. La diferencia fundamental radica en el parámetro  $\gamma(LO(X))=0.46$ , prácticamente la mitad al correspondiente del silicio,  $\gamma(LO(X))=0.90$ . Si reemplazamos en el cristal el átomo de Al por uno de Ga, para formar GaP, se obtiene  $\gamma(LA(X))=0.94$  (ver tabla V). En GaP, el diagrama de desplazamientos de  $LA(X)$  es idéntico a  $LO(X)$  en AlP. Se piensa que el pequeño valor calculado de  $\gamma(LO(X))$  en AlP (la estructura electrónica, constante de red de equilibrio y propiedades estructurales de GaP difieren poco respecto del

AlP) se debe al menor radio del ión +3 del Al (0.5 Å) frente al tamaño mayor del ión +3 del Ga (0.62 Å). Por otra parte, se comprobó que el plano [001] en que se mueven los átomos de Al presenta una uniformidad de densidad de carga análoga al aluminio en estado metálico. Esto induce a pensar que la frecuencia vibracional del Al no depende fuertemente, a la presión estudiada, de la distancia interiónica dando un bajo valor de la constante de Grüneisen.

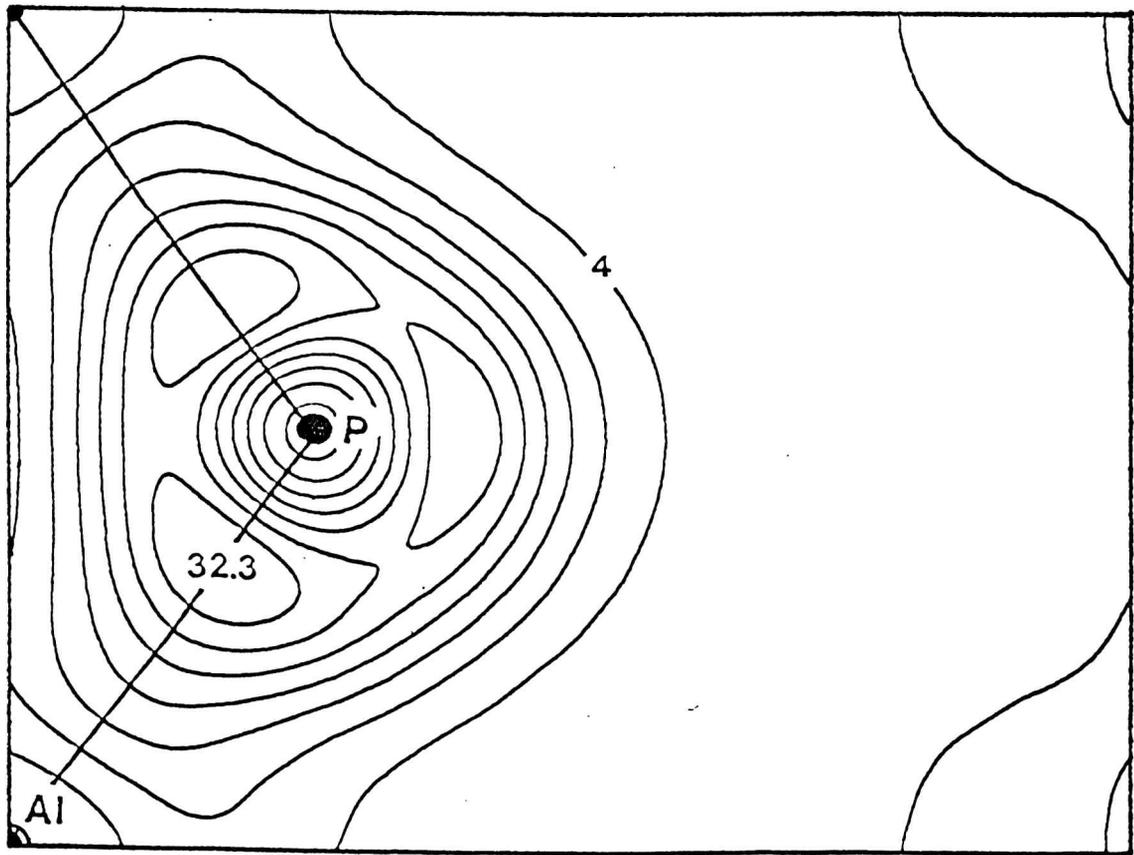
En la tabla VI se muestran los resultados correspondientes a un ajuste por cuadrados mínimos de  $E=a+b(u/a)^2+c(u/a)^4+d(u/a)^6$  para TA(X) en función de la amplitud, a p=53 kbar y con 4 y 6 amplitudes distintas, tal cual se procedió en el cálculo de los resultados presentados en la tabla III, a p=0 Kbar. Podemos observar, comparando ambas tablas, que bajo presión el coeficiente b disminuyó, de 190.5 meV/celda a 131.78 meV/celda originando una disminución de la frecuencia fonónica (f disminuye de 5.13 Thz a 4.42 Thz). El parámetro de Grüneisen resultante  $\gamma < 0$ , representa una característica común en una amplia gama de semiconductores (ver tabla IV y V y ref. 23). Este "ablandamiento" del modo TA(X) evidencia una disminución de la resistencia de la red a los esfuerzos de corte. Por otra parte, el coeficiente anarmónico c (varió de -104380.3 a 18672.23) evidencia un cambio substancial en la dependencia de la frecuencia fonónica en función de la amplitud de oscilación: cuando incorporamos los términos anarmónicos, la frecuencia a p=0 disminuye al aumentar u mientras que a p=53 Kbar f(TA(X)) se incrementa al aumentar u. Esta anarmonicidad es muy importante en la evaluación de la constante de Grüneisen  $\gamma(TA(X))$ . Los resultados calculados de f

y a distintas amplitudes son presentados en la tabla VII.

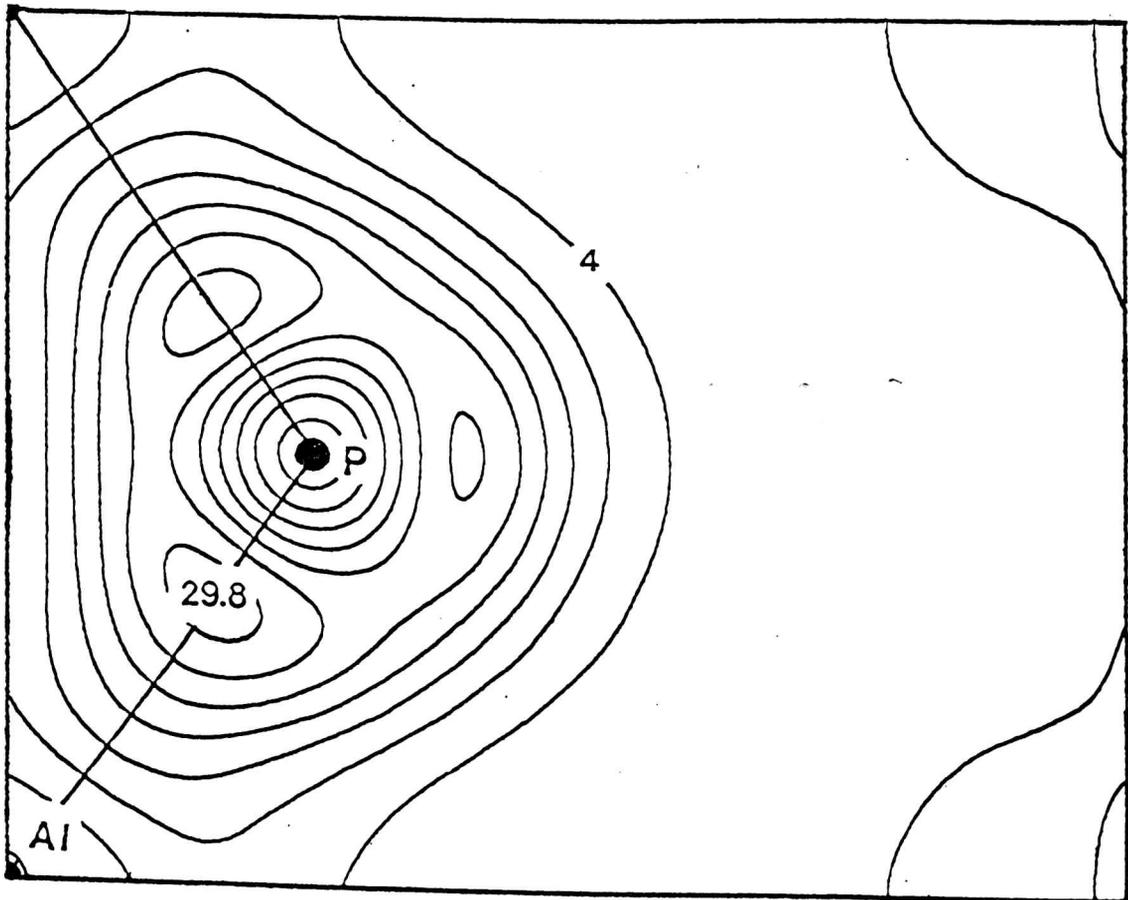
Tabla IV: Valores de frecuencias fonónicas ópticas y acústicas y sus respectivos parámetros de Grüneisen del AIP, predichos en la presente tesis. No se halló en la literatura ninguna medida referida a los parámetros de Grüneisen

		TO( $\Gamma$ )	LO(X)	LA(X)	TO(X)	TA(X)
	f <sub>calc.</sub>	13.29	12.27	10.87	11.80	4.95
AIP	a) f <sub>exp.</sub>	13.17	-	-	-	-
	calc	1.49	0.46	0.74	1.36	-1.89

a) [17]

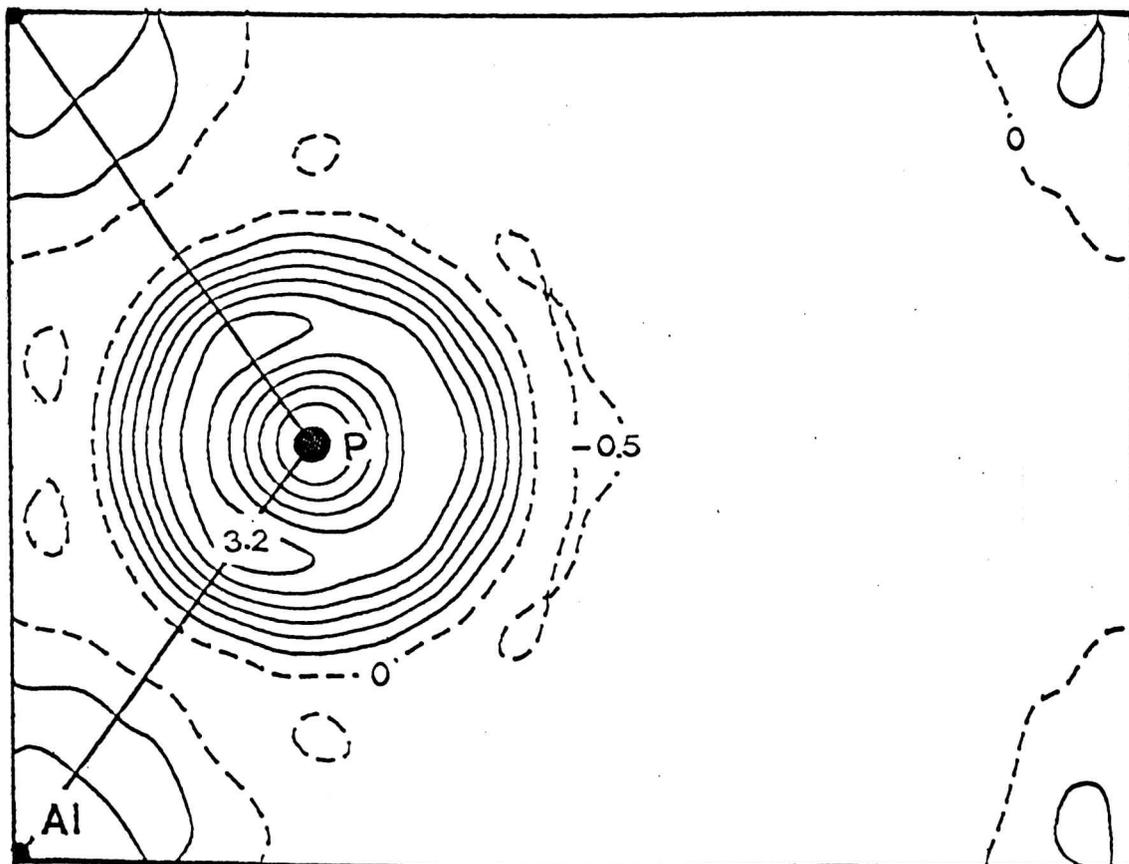


a)



b)

fig.6



**Fig. 6:** Contornos de pseudodensidades de carga de valencia del AlP en el plano (110). a)  $p=0$  Kbar; b)  $p=130$  Kbar ; c) diferencia a)-b), las líneas continuas corresponden a valores positivos y las a trazos a valores menores o iguales a cero. Los intervalos entre contorno son 4 en a), b) y 0.5 en c) en unidades de electrones por celda primitiva.

Tabla V: Frecuencias fonónicas y parámetros de Grüneisen asociados para distintos puntos de alta simetría en los semiconductores elementales Si, Ge (grupo IV) y compuestos GaP, GaAs (III-V).

GaP <sup>a)</sup>	TO( $\Gamma$ )	LO(X)	LA(X)	TO(X)	TA(X)
$f_{calc}$	10.27	11.27	7.72	11.11	2.96
$f_{exp}$	11.09	11.0	7.50	10.65	3.13
$\gamma_{calc}$	1.17	1.13	0.94	1.34	-0.48
$\gamma_{exp}$	1.09	-	1.0	1.3	-0.72
-----					
Si <sup>b)</sup>					
$f_{calc}$	15.16	12.16	12.16	13.48	4.45
$f_{exp}$	15.53	12.32	12.32	13.90	4.49
$\gamma_{calc}$	0.9	0.9	0.9	1.3	-1.5
$\gamma_{exp}$	0.98	0.9	0.9	1.50	-1.40
-----					
Ge <sup>b)</sup>					
$f_{calc}$	8.90	7.01	7.01	7.75	2.44
$f_{exp}$	9.12	7.21	7.21	8.26	2.40
$\gamma_{calc}$	0.9	1.0	1.0	1.4	-1.5
$\gamma_{exp}$	0.88-1.12	-	-	-	-
-----					
GaAs <sup>c)</sup>					
$f_{calc}$	8.29	7.55	7.20	7.94	1.87
$f_{calc}$	8.19	7.22	6.89	7.56	2.41
$\gamma_{calc}$	1.42	0.91	1.11	1.71	-3.88
$\gamma_{exp}$	1.39	-	-	1.73	-1.62
-----					
a) [22]	b) [25]	c) [9]			

Tabla VI Resultados de los ajustes con cuadrados mínimos de la variación de energía  $\Delta E = a + b(u/a)^2 + c(u/a)^4 + d(u/a)^6$  en función de la amplitud, correspondiente al modo TA(X) para  $a = 5.35 \text{ \AA}$  ( $p = 53 \text{ Kbar}$ ).  $\Delta E, a, b, c$  y  $d$  están en unidades de meV/celda.  $E_{pw} = 8 \text{ Ryd}$ .

Nº de puntos (ver texto)	a	b	c	d
4	-0.000013	131.78	18672.23	$-2.129 \times 10^7$
6	0.00004	129.30	20209.49	$-1.078 \times 10^7$

Tabla VII: Anarmonicidad en TA(X). Se muestran los valores calculados de las frecuencias fonónicas y parámetros de Grüneisen para varias amplitudes de modo. Las amplitudes correspondientes a las vibraciones del punto cero y a  $T = 300 \text{ K}$  fueron calculadas mediante las ecuaciones 5.3 y 5.2 respectivamente.

$ \vec{u} $	f (Thz)		$\gamma(\text{TA}(X))$	Comentarios respecto a la amplitud
	$a = 5.451 \text{ \AA}$	$a = 5.35 \text{ \AA}$		
$0.005\sqrt{2} a$	5.13	4.42	-2.65	
$0.010\sqrt{2} a$	4.95	4.45	-1.89	Vibraciones del punto cero
$0.015\sqrt{2} a$	4.77	4.47	-1.16	Calculada a $T = 300 \text{ K}$

#### 5.4 CONCLUSIONES FINALES

Se ha estudiado de primeros principios las propiedades electrónicas, estructurales estáticas y dinámicas bajo presión de los semiconductores diamante, AlP, Ge y GaAs.

Se determinaron las propiedades estructurales estáticas del diamante con dos tipos de pseudopotenciales iónicos no locales: I) que conservan la norma; II) empíricos. De las propiedades estructurales calculadas se infiere la necesidad de usar pseudopotenciales que sean óptimamente transferibles, tal como el caso I).

Con este último, se estudió la dependencia del factor de estructura prohibido  $F(222)$ . Se halló una relativamente poca variación de dicho factor aún a una presión de 12 Mbar, que corresponde a la transición de fase del diamante a la estructura no metálica BC-8. Este factor, que depende de la cantidad de carga ubicada en la zona central del enlace, indica el carácter covalente del compuesto. Por lo tanto el diamante sigue siendo fuertemente covalente aún a presiones correspondientes a la presión de transición. Del análisis de mapas de densidad de carga a distintos volúmenes, se halló que bajo presión existe una redistribución más uniforme de la densidad de carga, indicando el comienzo de una metalización.

Las propiedades estructurales AlP, Ge y GaAs, fueron predichas utilizando pseudopotenciales del caso I). Las constantes de red y módulos de bulk fueron calculadas con errores menores al 1% y 8% respectivamente. Las derivadas con respecto a la presión del módulo de bulk son más inciertas y pueden llegar a cometerse errores de

aprox. 20%. Estos valores pueden mejorarse si se incrementan las energías de corte  $E_{pw}$  y se elige un mayor número de puntos especiales.

Los autovalores de energía correspondientes a las bandas de valencia concuerdan con los experimentales con un bajo porcentaje de error. Esto se debe a la utilización de la teoría de la funcional de la densidad en la interacción de muchos cuerpos. Sin embargo, los estados excitados no son bien reproducidos. En este caso, se debe reemplazar la ecuación de Kohn-Sham por una que resuelva las funciones de onda de Cuasipartículas (QP). La ecuación de QP es difícil de resolver, pues incluye en un operador no local  $\Sigma$

efectos de intercambio y correlación dinámicos entre electrones. Sin embargo se halló que la dependencia con la presión de los gaps de energía entre el tope de banda de valencia y distintos estados en la banda de conducción concuerdan excelentemente con los valores medidos. El acuerdo es mayor cuando las presiones son calculadas en forma directa de acuerdo al anexo 3. De la otra manera, éstas son calculadas derivando numéricamente la energía en función del volumen. Los coeficientes lineales del gap directo en función de la presión indican que en todos los compuestos este gap se incrementa al aumentar la presión. Los materiales con menor y mayor coeficientes lineales son el diamante y germanio, respectivamente.

Los términos cuadráticos en todos los compuestos son negativos, indicando un comportamiento sublineal con la presión. De nuevo, el Ge es el material que presenta mayor sublinealidad, y en el diamante este término es muy pequeño. El coef. lineal del gap indirecto en diamante es positivo. En el AlP es negativo, comportamiento análogo al Si, Ge. O sea, bajo presión el AlP disminuye el ancho de banda prohibido.

La dependencia del gap de energía con la variación relativa de la constante de red se considera en buen acuerdo con los valores experimentales. La única excepción es Ge, donde se halló una dependencia supralineal, mientras los valores medidos indican una dependencia sublineal. Se cree que esta medida experimental debe ser revisada. Los términos lineal y cuadrático proveen información del acoplamiento electrón-fonón y electrón con dos fonones respectivamente.

Se predijeron las propiedades dinámicas del AIP. Se calcularon las frecuencias fonónicas y parámetros de Grüneisen de los modos normales  $TO(\Gamma)$ ,  $TO(X)$ ,  $TA(X)$ ,  $LO(X)$  y  $LA(X)$ . La frecuencia fonónica predicha en  $TO(\Gamma)$  está en excelente acuerdo con el valor experimental. Se halló que este modo es muy anarmónico, razón por la cual es necesario hacer un estudio de la energía total en función de la amplitud de oscilación. Los modos  $TO(X)$  y  $TA(X)$  se hallan casi totalmente desacoplados, análogamente al compuesto GaAs. El modo  $TA(X)$ , al ser estudiado en función de la amplitud, evidenció una anarmonicidad en la energía similar al GaAs. Expandiendo en un polinomio la energía del modo en función de la amplitud de vibración, resultó que el coeficiente del término cuártico es negativo. Esto determina que la frecuencia del modo disminuye al aumentar la temperatura. Sin embargo, cuando se incrementa la presión sobre el sistema este término se hace positivo, lo cual inhibiría una probable transición de fase de modo suave, hallada previamente en GaAs por Kunc y Martin.

Todos los coeficientes de Gruneisen calculados fueron positivos, excepto  $\gamma(TA(X))$ . Esto indica que el AIP disminuye la resistencia a los esfuerzos de corte cuando es sometido a presión, similarmente a la mayoría de los compuestos semiconductores que cristalizan en las

redes diamante/zinc-blenda. La excepción a esta regla lo constituye el carbono (estructura diamante). Se concluye que las propiedades dinámicas del AlP se asemejan en particular a las del Si y del GaAs.

Referencias Capítulo 5

- [1] M.Born and J.Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 457 (1927)
- [2] M.Born and K.Huang, Dynamical Properties of Solids, Vol 1  
Ed by G.K.Horton, A.A.Maradudin (North-Holland, Amsterdam;  
American Elsevier, New York,1974)
- [3] D.J.Chadi and R.M.Martin, Sol. St. Commun. 19, 643 (1976)
- [4] H.Wendel and R.Martin, Phys. Rev. Lett. 40, 950 (1978)
- [5] M.T.Yin and M.L.Cohen, Phys. Rev. Lett. 45, 1004(1980)
- [6] K.Kunc and R.Martin, Phys. Rev. B24, 2311 (1981)
- [7] B.N.Harmon, W.Weber and D.R.Hamann, Phys. Rev. B25, 1109  
(1982)
- [8] K.Kunc and R.M.Martin, en "Ab Initio Calcula-  
tion of Phonon Spectra", Ed. by J.T.Devreese, V.E. Van  
Doren and P.E.Van Camp, (Plenum Press, New York, 1983)
- [9] K.Kunc, en "Electronic Structure, Dynamics and Quantum  
Structural Properties of Condensed Matter, Ed. by J.T.De-  
vreese and P.T.Van Camp. (Plenum Press, New York 1985)  
pág. 227; K.Kunc and P.Gomes Dacosta, Phys. Rev. B32  
2010 (1985)
- [10] J.T.Devreese, P.E.Van Camp and V.E.Van Doren , ref. [9],  
pág. 9.
- [11] L.D.Landau, E.M.Lifshitz, "Mecanica", Ed. Reverté, (1975)
- [12] H.Goldstein, "Mecánica Clásica", Ed. Aguilar, (1972)
- [13] M.Lax, "Symmetry Principles in Solid State and Molecular  
Physics", John Wiley and Sons, New York, (1974)
- [14] J.A.Reissland, "The Principles of Phonons", J.Wiley and  
Sons, (1973)
- [15] S.Ves, K.Strossner and M.Cardona, Sol. St. Commun. 57,

- 483 (1986)
- [16] K.H.Weyrich, L.Brey and N.E.Christensen, Phys. Rev. B38  
1392 (1988)
- [17] Numerical Data and Functional Relationships in Science  
and Technology, Crystal and Solids State Physics, Vol 17a  
of Lanbolt-Bornstein, Ed. by O.Madelung (Springer Verlag,  
1984).
- [18] M.Kagaya and T.Soma, Phys. Stat. Sol.(b) 127, 89 (1985)
- [19] M.Blackman, Proc. Phys. Soc. Lond. B70, 827 (1957)
- [20] W.B.Daniels, en "Lattice Dynamics", Ed by R.F.Wallis (Per-  
gamon Press, Oxford 1965), pág. 273
- [21] P.Bruesch, "Phonons: Theory and Experiments I, Lattice Dy-  
namics and Models of Interatomics Forces", Ed by M.Cardona  
P.Fulde and H.J.Queisser, (Springer Verlag, 1982)
- [22] C.O.Rodríguez and K.Kunc, Sol. St. Commun. 64, 19 (1987)
- [23] B.Wenstein and R.Zallen, en "Light Scattering in Solids IV"  
Ed. by M.Cardona and G.Gunterhodt, (Springer Verlag, Berlin  
Heidelberg, 1984), pág. 463
- [24] Los resultados de las propiedades estructurales estáticas  
y dinámicas mostrados en los capítulos 4 y 5 del compues-  
to AIP serán enviados a publicar al Journal of Physics C,  
Solid State Physics
- [25] M.T. Yin, en "Proceedings of the 17th. International Con-  
ference on the Phys. of Semiconductors", Ed. by J.D.Chadi  
and W.A.Harrison, (Springer Verlag, 1985), pág. 927
- [26] K.J.Chang and M.L.Cohen, ref. [25], pág. 1151

ANEXO 1

ELEMENTOS DE MATRIZ DE LOS PSEUDOPOTENCIALES UTILIZADOS EN  
EL CALCULO DE ENERGIAS TOTALES Y PRESION

Los elementos de matriz del pseudopotencial ha sido dividido en una parte común a la que llamamos "core", ec. 3.21 y una parte no local, ec. 3.22. Estas expresiones, se calcularon expandiendo las ondas planas en términos de polinomios de Legendre  $P_1$  y funciones de Bessel esféricas de primera especie [1]. De esta manera una onda plana con vector de onda  $\vec{k}$  se expresa:

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l j_l(|\vec{k}|r) (2l+1) P_l(\cos \theta) \quad (A1.1)$$

donde  $\theta$  es el ángulo entre  $\vec{k}$  y  $\vec{r}$ . Usando las condiciones de ortogonalidad de los armónicos esféricos y dado que  $\hat{P}_1 = |1\rangle\langle 1|$ , la ecuación 3.22 se expresa:

$$V_1(\vec{k}+\vec{G}, \vec{k}+\vec{G}') = \frac{4\pi}{\Omega_{at}} (2l+1) P_l(\cos \gamma) \int_0^{\infty} j_l(Kr) j_l(K'r) V_1(r) r^2 dr \quad (A1.2)$$

donde  $K=|\vec{k}+\vec{G}|$  y  $K'=|\vec{k}+\vec{G}'|$  y  $\cos \gamma = \vec{k}\cdot\vec{k}'/KK'$

Usando la forma parametrizada de Bachelet et al [2], ec. 3.24, se calculó A1.2 mediante tablas de funciones matemáticas [3] resultando:

$$V_1(\vec{k}+\vec{G}, \vec{k}+\vec{G}') = \frac{4\pi}{\Omega_{\text{at}}} (2l+1) P_l(\cos\gamma) \sum_{i=0}^3 [A_i - A_{i+3}(\text{CH4})] \times$$

$$\times I_{l+1/2}(Z) A_{i+3}(Z/\alpha_i) I_{l+3/2}(Z) \frac{\pi e^{-(K^2+K'^2)/4\alpha_i}}{4 \alpha_i K K'} \quad (\text{A1.3})$$

donde

$I_{l+n/2}(Z)$  = funciones de Bessel modificadas de primera especie

$$Z = \frac{K K'}{2\alpha_i} \quad \text{CH4} = -\frac{3}{2\alpha_i} + \frac{K^2+K'^2}{4\alpha_i^2} - \frac{1}{\alpha_i}$$

Cuando  $K$  ó  $K'$  son iguales a cero A1.3 diverge, debe ser tratada aparte. La expresión resultante es:

$$V_1(\vec{k}+\vec{G}, \vec{k}+\vec{G}') = \frac{4\pi}{\Omega_{\text{at}}} (2l+1) P_l(\cos\gamma) \sum_{i=1}^3 \frac{\pi}{4\alpha_i^{3/2}} e^{-(K^2+K'^2)/4\alpha_i} \times$$

$$\times \left[ A_i - A_{i+3} - \frac{3}{2\alpha_i} + \frac{K^2+K'^2}{4\alpha_i^2} \right] \quad (\text{A1.4})$$

Los elementos de matriz de la parte común de pseudopotencial, se obtienen reemplazando 3.23 en 3.21 y son:

$$V_{\text{core}}(\vec{G}-\vec{G}') = Z_v \frac{4\pi}{\Omega_{\text{at}}} \sum_{i=1}^2 c_i^{\text{core}} \frac{e^{-Q/4\alpha_i}}{Q^2} \quad (\text{A1.5})$$

con  $Q = |\vec{G}-\vec{G}'|$  y  $Z_v$  = valencia del ion

Los elementos de matriz analíticos correspondiente al cálculo directo de la presión, ecuación A3-7 son:

$$\left[ \frac{rd\Delta V_1(r)}{dr} \right]_{\vec{k}+\vec{G}, \vec{k}+\vec{G}'} = \frac{8\pi}{\Omega_{\text{at}}} (2l+1) P_l(\cos\gamma) \sum_{i=1}^3 (A_{i+3} - A_i \alpha_i) \times$$

$$\times (\text{CH4}) I_{l+1/2}(Z) - (Z/\alpha_i) I_{l+3/2}(Z) + A_{i+3} \alpha_i (\text{CH6}) I_{l+1/2}(Z) +$$

$$+ (CH7) I_{1+3/2} (Z) \frac{\pi e^{-(K^2+K'^2)/4\alpha_i}}{4\alpha_i K K'} \quad (A1.6)$$

donde  $K, K', Z$  y  $CH4$  se definen como en A1.3 y las restantes constantes son:

$$CH5 = -\frac{3}{2\alpha_i} + \frac{K^2+K'^2}{4\alpha_i^2} - \frac{1}{\alpha_i}$$

$$CH6 = (CH4)^2 + CH5 + (Z/\alpha_i)^2$$

$$CH7 = \frac{K K'}{\alpha_i^2} \left( \frac{3}{2\alpha_i} - \frac{K^2+K'^2}{4\alpha_i^2} \right)$$

Todos estos elementos de matriz, así como la implementación de la Transformada Rápida de Fourier (anexo 2) fueron utilizados en los cálculos cuyos resultados se muestran en los capítulos 4 y 5. Se desarrollaron los programas de cálculo correspondientes, utilizándose para tal fin una librería subrutinas matemáticas [4].

#### Referencias Anexo 1

- [1] A.Messiah, Mecánica Cuántica, tomo 1, (Tecnos, Madrid, 1973)
- [2] G.B.Bachelet, D.R.Hamann, M.Schlueter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982)
- [3] M.Abramowitz, , I.A.Stegun, Handbook of Mathematical Functions, (Dover, New York, 1972)  
I.S. Gradshteyn, I.M.Ryzhik, Tables of Integrals, Series, and Products, (Academic Press, New York, 1980)
- [4] IMSL Library; Fortran Subroutines for Mathematics and Statistics, (IMSL Inc., 1984)

## ANEXO 2

### TRANSFORMADA RAPIDA DE FOURIER EN EL CALCULO AUTOCONSISTENTE

La transformada de Fourier permite descomponer una función arbitraria en sumas pesadas de funciones senoidales. Para simplificar, si tomamos por caso unidimensional, podemos definir la Transformada de Fourier de una función  $u(x)$  como:

$$\mathcal{F}(u(x)) = U(G) = \int u(x) e^{-iG \cdot x} dx \quad (A2.1)$$

donde  $x$  representa el vector posición y  $G$  un vector de espacio recíproco. La transformada de Fourier de una función  $u(x)$  es la representación de la función en el espacio recíproco y contiene la misma información que la función original en el espacio de las coordenadas.

Esta Transformada de Fourier requiere, en una computadora digital ser discretizada. La transformada discreta de Fourier esta dada por:

$$U(G_k) = \sum_{j=0}^{n-1} u(x_j) e^{-iG_k x_j} \Delta x_j \quad (A2.2)$$

$k=0,1,\dots,n-1$

dentro de un intervalo discretizado de  $n$  puntos muestrales.

Una forma más rápida de evaluar A2.1 es a través de un algoritmo que reduce enormemente el tiempo de cálculo, pasando de  $n^2$  (para A2.1) a  $n \log n$ .

La fórmula para la Transformada Rápida de Fourier (TRF) de A2.1 es:

$$U\left(\frac{n}{NT}\right) = \sum_{k=0}^{n-1} u(KT) e^{-i2\pi nK \frac{N}{N}} \quad (A2.3)$$

$n=0,1,\dots,N-1$

donde N representa el número de puntos en los que se discretiza la función u(x) y T es el espaciamento entre los puntos muestrales. Los criterios de selección de N y T dependen de las características de la función u(x).

La función u(x) se proporciona en forma discreta, lo cual equivale a muestrear dicha función. De acuerdo al teorema de muestreo de Nyquist, para evitar distorsiones se requiere que u(x) sea muestreada por lo menos al doble de la máxima componente de frecuencia.

La expresión utilizada para evaluar la transformada de Fourier en el espacio de 3 dimensiones es:

$$X(I+1, J+1, K+1) = \sum_N \sum_M \sum_L A(L+1, M+1, N+1) e^{i2\pi \left( \frac{IL}{N_1} + \frac{JM}{N_2} + \frac{KN}{N_3} \right)} \quad (A2.4)$$

$L=0, \dots, (N_1-1)$   
 con  $M=0, \dots, (N_2-1)$   
 $N=0, \dots, (N_3-1)$

donde  $N_1, N_2, N_3$  son los números de puntos de los muestreos según las direcciones  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$

donde  $A(L+1, M+1, N+1)$  es  $u(x)$   
 $X(I+1, J+1, K+1)$  es  $U(G)$

Antes de utilizar A2.4 para el cálculo de sumas de Fourier podemos destacar varias características de esta expresión:

a) Se puede demostrar que  $A(L, M, N)$  es periódico en los índices L, M, N si hacemos  $L = L + N_1, M = M + N_2, N = N + N_3$ . La expresión de

$X(I,J,K)$  en A2.4 queda inalterada.

b) Como en a) si hacemos  $I = I+N_1$ ,  $J = J+N_2$ ,  $K = K+1$ , resulta que la expresión A2.4 queda inalterada, lo cual indica que  $X(I,J,K)$  presenta en sus índices una periodicidad idéntica a  $A(L,M,N)$ .

c) Por otra parte, podemos escribir los vectores de red recíproca  $\vec{G}$  y los puntos de coordenadas  $\vec{r}_1$  (en el volumen de la celda unitaria) de la siguiente forma:

$$\vec{G} = \frac{2\pi}{a} ( I \vec{b}_1 + J \vec{b}_2 + K \vec{b}_3 ) \quad (A2.5)$$

$$\vec{r}_1 = L/N_1 \vec{a}_1 + M/N_2 \vec{a}_2 + N/N_3 \vec{a}_3 \quad (A2.6)$$

donde  $a$  es la constante de red,  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  los vectores de red directa primitivos y  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  los vectores de espacio recíproco primitivos. Multiplicando A2.5 y A2.6, teniendo en cuenta las relaciones de ortogonalidad entre los vectores primitivos  $\vec{a}$  y  $\vec{b}$  obtenemos:

$$\vec{G} \cdot \vec{r}_1 = 2\pi ( IL/N_1 + JM/N_2 + KN/N_3 ) \quad (A2.7)$$

que representa justamente el argumento del exponencial de A2.4, si  $I, J, K$  son enteros mayores o iguales a cero.

Como  $\vec{G}$  es un conjunto de puntos del espacio recíproco, cuyas componentes toman valores positivos y negativos y dado que el arreglo  $X(I,J,K)$  es periódico en los índices  $N_1, N_2, N_3$ , la función  $U(\vec{G})$  será también periódica en el espacio recíproco. Es decir:

$$U(\vec{G}) = U(\vec{G} + \vec{g}) \quad (A2.8)$$

donde  $\vec{g} = 2\pi/a ( n_1 N_1 \vec{b}_1 + n_2 N_2 \vec{b}_2 + n_3 N_3 \vec{b}_3 )$  donde  $n_1, n_2, n_3$

son enteros arbitrarios. Por lo tanto las componentes  $\vec{G}$  no necesitan ser negativas (además no se pueden utilizar índices de arreglo negativos), condición que se satisface si se convierten los valores de  $\vec{G}$  negativos a positivos eligiendo convenientemente la ubicación del muestreo en el espacio recíproco. Simplemente se le suman a todas las componentes  $\vec{G}$  de  $U(\vec{G})$   $N1$  según  $\vec{b}_1$ ,  $N2$  según  $\vec{b}_2$  y  $N3$  según  $\vec{b}_3$ .

#### Referencias Anexo 2

- [1] IMSL Library; Fortran Subroutines for Mathematics and Statistics, (IMSL Inc., 1984)
- [2] E. ORAN BRIGHAM, "The Fast Fourier Transform", Englewood Cliff, N.J.: (Prentice Hall, 1974)

ANEXO 3

DETERMINACION DIRECTA DE PRESIONES HIDROSTATICAS

EN EL ESQUEMA DE PSEUDOPOTENCIALES

La presión hidrostática P, dada como función del volumen en la ecuación de estado de Murnaghan 4.2 está expresada en función de las componentes  $\sigma_{\alpha\alpha}$  del tensor de las tensiones como:

$$P = -\frac{1}{3} \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha\alpha} \quad (A3-1)$$

Una expresión para  $\sigma_{\alpha\alpha}$  ha sido recientemente obtenido dentro de la funcional de la densidad y expresada en espacio recíproco [1]. Janak [2], basándose en un trabajo de Slater [3] derivó una expresión equivalente para la presión a partir del teorema del virial modificado. Yin [4] modificó este resultado para incluir la contribución de la naturaleza "pseudo" del potencial en una relación entre  $E_{cin}$  y  $E_{pot}$ :

$$2E_{cin} = -E_{pot} + \int \rho(\vec{r}) (4\epsilon_{xc} - 3V_{xc}) d^3r - \sum_s \vec{R}_s \cdot \nabla_{R_s} E_{tot} +$$

$$+ \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \left[ \sum_i \frac{d(r^2 V_i(r^2))}{dr} \right]_{\vec{r}' = \vec{r} - \vec{R}_s} \psi_i(\vec{r}) d^3r \quad (A3-2)$$

El tercer término del segundo miembro de (A3-2) es la presión para una compresión homogénea isotrópica, de tal forma que del teorema del virial podemos obtener:

$$P_{at}^{\Omega} = -\frac{1}{3} \sum_s \vec{R}_s \cdot \nabla_{R_s} E_{tot} \quad (A3-3)$$

Entonces la presión puede ser obtenida como:

$$P = \frac{1}{3\Omega_{at}} \left[ E_{tot} + E_{cin} - \int \rho (4\epsilon_{xc} - 3V_{xc}) d^3r - \sum_{i,s} \int \psi_i^*(r) \left[ \sum_1 \frac{d(r^2 V_1(r^2))}{dr^2} \hat{P}_1 \right]_{\vec{r}' = \vec{r} - \vec{R}_s} \psi_i(r) d^3r \right] \quad (A3-4)$$

que puede ser expresada en el espacio recíproco como:

$$\begin{aligned} 3P = & \frac{1}{N\Omega_{at}} \sum_{i,G} n_i |\psi_i(\vec{k}_i + \vec{G})|^2 |\vec{k}_i + \vec{G}|^2 + \Omega_{at} 4\pi \sum_{G=0} \frac{|\rho(\vec{G})|^2}{|\vec{G}|^2} - \\ & - 3 \sum_G \rho^*(\vec{G}) \left[ \epsilon_{xc} - V_{xc} \right] + \sum_{\sigma=0} S(\vec{G}) 3V_{core}(\vec{G}) + 2G^2 \frac{\partial V(\vec{G})}{\partial G^2} \rho^*(\vec{G}) + \\ & + \frac{3\alpha_1 Z}{\Omega_{at}} + \frac{\gamma_{ewald}}{\Omega_{at}} - \frac{1}{N\Omega_{at}} \sum_{i,G,G'} n_i \psi_i^*(\vec{k}_i + \vec{G}) \times \\ & \times \psi_i(\vec{k}_i + \vec{G}') S(\vec{G} - \vec{G}') \left[ \frac{rd\Delta V_1}{dr} \right]_{\substack{k_i + \vec{G}' \\ k_i + \vec{G}}} \end{aligned} \quad (A3-6)$$

donde  $S(\vec{G})$  es el factor de estructura y

$$\left[ \frac{rd\Delta V_1}{dr} \right]_{K,K'} = \frac{4\pi}{\Omega_{at}} (2l+1) P_l(\cos\theta_{KK'}) \int \frac{rd\Delta V_1}{dr} j_l(|\vec{K}|r) j_l(|\vec{K}'|r) r^2 dr \quad (A3-7)$$

La expresión analítica de A3-7 se halló en la presente tesis y se muestra en el anexo 1

### Referencias Anexo 3

- [1] O.H.Nielsen and R.M.Martin, Phys. Rev. Lett. 50, 697 (1983)  
O.H.Nielsen and R.M.Martin, Phys. Rev. B32, 3780,3792(1985)
- [2] J.F.Janak, Phys. Rev. B9, 3985 (1974)
- [3] J.C.Slater, J.Chem. Phys. 57, 2389 (1972)
- [4] M.T.Yin, Phys. Rev. B27, 7769 (1983)

Acta N° 725:

En el día de la fecha se reúne el Jurado

para declarar sobre el trabajo de tesis presentado por el ex-alumno de lo carrera de Doctorado en Física, Licenciado Ricardo Antoni Cosali, para optar al título de: Doctor en Física, titulado: "Propiedades Electrónicas, Estructurales, Estáticas y Dinámicas de Semiconductores Bajo Presión", tema oportunamente aprobado y desarrollado bajo la dirección del señor Profesor Doctor Carlos Osvaldo Rodríguez. —

A través de la aplicación de la teoría de la funcional densidad, el uso de pseudopotenciales locales, se calculó la energía total los propiedades electrónicas y estructurales de los cristales diamante, silicio, germanio, semiconductores III-V, y en particular se predijeron propiedades dinámicas de ALP, obteniéndose muy buen acuerdo con los valores experimentales. Estos cálculos en la Física del Estado Sólido son muy promisorios, pues permitirían predecir el comportamiento macroscópico del sólido a partir de mecanismos microscópicos y su única limitación estaría dada por su implementación computacional en otros sistemas o problemas más complejos. En este trabajo se incluye además una extensiva y actualizada referencia bibliográfica. Por los motivos señalados esta Comisión considera que la tesis presentada merece aprobarse con Sobresaliente *alij* (10).

Se deja constancia que el señor Profesor Dr. Carlos Osvaldo Rodríguez envió su dictamen por escrito

1.1.1.

1.1.1.

Encontrándose actualmente fuera del país, desarrollando tareas de investigación en Alemania. Su dictamen es coincidente con lo anteriormente expresado por los restantes miembros del Jurado, apegándose al acuerdo al correspondiente expediente.

Leo Soló 22 de Febrero de 1989

Dr. Leoner Landicotti  
Dr. Carlos Rigori  
Dr. Oscar Siro  
Dr. Alberto López García

Revisión Juan E. P. L.







UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

CALLE 47 ESQ. 115  
1900 - LA PLATA (R. A.)

La Plata, 30 de diciembre de 1988

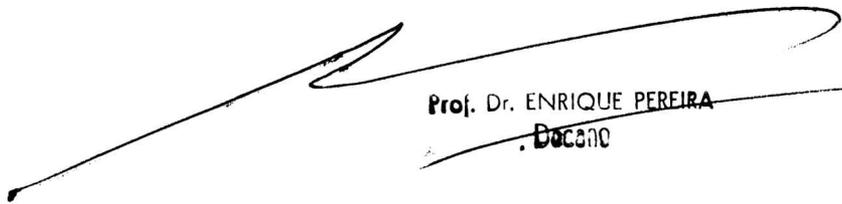
Señor  
Profesor Doctor  
CARLOS MIGONI  
P R E S E N T E .

Tengo el agrado de dirigirme a usted para comunicarle -a sus efectos- que por Resolución del que suscribe, ha sido designado miembro de una Comisión Especial; solicitando se sirva estudiar el Trabajo de Tesis, presentado por el Lic. Ricardo Casali.

Además, integran esta Comisión Especial los Profesores Doctores, Carlos O. Rodriguez, Huner Fanchiotti, Oscar Piro y Alberto López García.

Sin más, hago propicia la oportunidad para saludar a usted con distinguida consideración.-



  
Prof. Dr. ENRIQUE PEREIRA  
Decano

  
Prof. Dra. DELIA A. SORAGENTINI  
Secretaria Asuntos Académicos