

Estudio de la aplicabilidad de pseudopotenciales empíricos locales en el cálculo de la estructura electrónica de aluminio y silicio

Recibido el 06 de julio del 2006; aceptado el 13 de julio del 2006

L. Otiniano^{a,*}, M. Ruiz^a, R. Fernández^a, P. Mendoza^a, C. V. Landauro^{a,b}

^aFacultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería

^bFacultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos

E-mail: *d991093@uni.edu.pe

En el presente trabajo se emplean pseudopotenciales empíricos locales para estudiar la estructura electrónica de aluminio y silicio con el fin de obtener un procedimiento unificado, pero a la vez sencillo, para describir diferentes tipos de materiales. También se muestra que para casos reales la teoría de perturbaciones a primer orden falla para describir el ancho de la banda de energía prohibida. Una descripción más adecuada requiere del empleo de términos de segundo y tercer orden. La influencia del radio de corte (que es un parámetro libre en la teoría de pseudopotenciales) es estudiada en detalle. Efectos de presión y dilatación sobre el material también son discutidos.

Palabras Claves: Estructura Electrónica, Pseudopotenciales.

In the present work we employ local empirical pseudopotentials to study the electronic structure of aluminium and silicon searching for an unified but also simple procedure to describe different kind of materials. It is also shown that for real cases first order perturbation theory is not enough to explain the width of the energy gap. A more realistic description requires higher orders. The influence of the cut-off radius (the free parameter in the pseudopotential theory) is also studied in detail. Effects of pressure and dilatation are also discussed.

Keywords: Electronic Structure, Pseudopotentials.

1. Introducción

Cristales simples¹ (es decir, aquellos con pocos átomos dentro de su celda elemental) han sido estudiados desde muchas décadas atrás y sus propiedades físicas están bien caracterizadas [1,2].

Sin embargo, para entender el mecanismo que gobierna sus propiedades electrónicas se emplean generalmente diferentes modelos. Por ejemplo, en el caso de metales, como aluminio, se emplea la aproximación del electrón casi libre [1,2], mientras que en el caso de semiconductores, como silicio, se emplea el modelo de dos bandas [1,2] (electrones y huecos).

Si se tuviera un procedimiento unificado, *pero a la vez sencillo*, que nos permita obtener la estructura electrónica de metales o semiconductores variando solamente un par de parámetros, se podría tener un entendimiento más profundo del comportamiento de dichos sistemas (es decir, de las condiciones que producen dicho comportamiento). Además, sabiendo que la posibilidad de emplear un material como un buen termoelemento (buen conductor de corriente y a la vez mal conductor de calor) depende directamente de sus propiedades electrónicas, un tratamiento unificado permitiría sugerir posibles mejoras del material (dopados, aleaciones especiales) para potenciales aplicaciones como dispositivos electrónicos.

En éste trabajo discutimos la posibilidad de estudiar las propiedades electrónicas de metales (aluminio) o semiconductores (silicio) a partir de un único pseudopotencial empírico local (PPEL), dentro de la teoría de pseudopo-

tenciales (PP) y empleando la base de ondas planas (OP) [1,2].

El presente trabajo está organizado como sigue: en la siguiente sección presentamos el problema de muchos cuerpos y de como puede ser simplificado empleando la teoría del funcional densidad (DFT, del inglés *density functional theory*). También se presentan brevemente los fundamentos de la teoría de PP, los PP que emplearemos en éste trabajo y la base OP. En la tercera sección discutimos extendidamente el caso del aluminio como un ejemplo de sistemas metálicos. También se comparan los resultados numéricos con teoría de perturbaciones. La cuarta sección está dedicada al caso de silicio. Finalmente, las conclusiones son delineadas en la quinta sección.

2. Fundamento Teórico

En el mundo microscópico (escala atómica, nano-escala) las leyes de la mecánica clásica ya no pueden ser aplicadas. El estudio de las propiedades físicas de dichos sistemas se realiza empleando la mecánica cuántica, donde la ecuación fundamental a resolver es la ecuación de Schrödinger (ES). Más aún, en la física del estado sólido nos encontramos frente a un problema de muchos cuerpos (N átomos y sus correspondientes electrones). En tal caso, si se desea conocer su estructura electrónica se debe conocer la función de onda de *todos* los electrones, considerando la presencia de los iones², lo cual es rigurosamente no soluble. Sin embargo, la DFT nos provee

¹En comparación, aleaciones metálicas complejas son fases intermetálicas cuyas celdas unitarias gigantes, con parámetros de red de algunos nanómetros, contienen desde algunas decenas hasta más de mil átomos. Por ejemplo, la fase cúbica NaCd₂ posee 1152 átomos por celda unitaria.

²Vale la pena mencionar que implícitamente se ha considerado la aproximación de Born-Oppenheimer, o aproximación adiabática, de tal manera que se puede separar el sub-sistema de los iones y de los electrones. En el caso del segundo, las posiciones de los núcleos sólo participan como parámetros. El artículo original de M. Born and R. Oppenheimer salió publicado en Annalen der Physik 84, p. 457 (1927).

una forma efectiva³ de enfrentarse al problema de muchos cuerpos. Dicha teoría está basada en dos teoremas de Hohenberg y Kohn [3]. El primero de ellos nos indica lo siguiente: "dado un sistema mecánico cuántico estacionario, cualquier observable (incluida la energía) puede ser calculado (en principio exactamente) conociendo solamente la densidad del estado fundamental $n(\bar{r})$ ". Es decir, cada observable puede ser descrito como un funcional⁴ de la densidad del estado fundamental. Este es un resultado importante ya que $n(\bar{r})$ depende sólo de tres coordenadas, mientras que la función de onda, que se obtendría de resolver la correspondiente ES, depende de las coordenadas de todos los electrones.

El segundo teorema expresa que "la densidad del estado fundamental puede ser calculada, en principio exactamente, usando un método variacional que involucre solamente a la densidad". En 1965, Kohn y Sham [4] aplicaron estos teoremas a la energía total del sistema, el cual es minimizado tomando como ligadura el hecho de que el número de partículas se mantiene constante. Para ello primero se hace una conveniente redistribución de la energía. El resultado es lo que se conoce como la ecuación de Kohn-Sham [4],

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V^{ef}(\bar{r}) \right] \phi_i^{KS}(\bar{r}) = \varepsilon \phi_i^{KS}(\bar{r}) \quad (1)$$

donde $\phi_i^{KS}(\bar{r})$ son los llamados orbitales Kohn-Sham, $n(\bar{r}) = e \sum_{i=1} |\phi_i^{KS}(\bar{r})|^2$ es la densidad electrónica y $V^{ef}(\bar{r})$ es un potencial efectivo que considera la interacción electrón-electrón en forma promediada. Es decir, la ecuación (1) corresponde a la de electrones independientes (no-interactuantes). La ecuación (1) aunque es muy semejante a la ES ha sido obtenida siguiendo otro camino y por tanto debe ser resuelta autoconsistentemente⁵ ya que $V^{ef}(\bar{r})$ depende de $n(\bar{r})$ que a la vez depende de $\phi_i^{KS}(\bar{r})$. Justamente, dicho procedimiento autoconsistente es muy costoso computacionalmente y por ello no siempre el camino más práctico. En lo que sigue usaremos un procedimiento alternativo para describir $V^{ef}(\bar{r})$ basándonos en la teoría de PP.

Para efectos prácticos la ecuación (1) debe ser expresada en una base conveniente⁶. Siguiendo un punto de vista atomístico, las bases de orbitales atómicos son las más usadas. Si por el contrario se parte de la idea de la partícula libre que es perturbada por un potencial débil, entonces se suele elegir la base de OP. Como fue indicado en la sección previa, nosotros deseamos presentar una descripción sencilla del problema, por tal razón nos decidimos por la segunda opción. Entonces, la expansión en la base de OP de los orbitales Kohn-Sham se escribe como:

$$\phi_k^{KS}(r) = \sum_K C_{k-K} e^{i(\bar{k}-\bar{K})\cdot\bar{r}}. \quad (2)$$

³Es importante anotar que la DFT no es otra forma de resolver la ES, sino una forma completamente diferente y a la vez formalmente rigurosa de mapear *exactamente* un sistema de partículas interactuantes a uno mucho más fácil de resolver de partículas no-interactuantes.

⁴Recordar que mientras una función asigna un número a otro número, un funcional asigna un número a una función.

⁵El procedimiento autoconsistente es similar al que se realiza empleando el método de Hartree-Fock. Detalles pueden ser encontrados en Ref. [1,2]. College, York, 1979.

⁶Una revisión de las bases más comunes puede ser encontrada en cualquier libro de estado sólido (mire Ref. [1,2]).

⁷En esta descripción breve se sigue el procedimiento empleado por Phillips y Kleinman (Phys. Rev. 116, p. 287 (1959)). Información introductoria sobre teoría de perturbaciones puede ser encontrada en Ref. [1,2].

Reemplazando la expansión (2) en la ecuación (1) para una red cristalina obtenemos

$$(\varepsilon_{k-K}^0 - \varepsilon) C_{k-K} + \sum_{K'} V_{K'-K}^{ef} C_{k-K'} = 0, \quad (3)$$

donde V_q^{ef} queda definido por $V^{ef}(\bar{r}) = \sum_K V_K^{ef} e^{i\bar{K}\cdot\bar{r}}$ y $\varepsilon_{k-K}^0 = (\hbar^2/2m)|\bar{k} - \bar{K}|^2$ es la solución del electrón libre cuando $V_q^{ef} = 0$. Aquí $\{\bar{K}\}$ representa el conjunto de vectores de la red recíproca.

Como se puede notar de la ecuación (3), conocido V_q^{ef} , el problema se reduce a obtener las energías ε y sus correspondientes coeficientes C_q (problema del valor propio). En lo que sigue nos concentraremos en obtener una descripción sencilla de $V^{ef}(\bar{r})$ (respectivamente V_q^{ef}) para evitar el problema de autoconsistencia descrito líneas arriba.

2.1. Teoría de pseudopotenciales

El punto de partida de la teoría de pseudopotenciales es el hecho de que los estados electrónicos pueden ser divididos en estados de coraza y estados de valencia. Mientras los primeros casi no *perciben* el hecho de que forman parte del material, los segundos se ven profundamente afectados por el mismo. Adicionalmente, si se está interesado en las propiedades de transporte, como por ejemplo conductividad eléctrica, termoconductividad, coeficiente Hall, son justamente los estados de valencia los estados relevantes que se deben conocer. Así, dentro de ésta teoría se tratan sólo los electrones de valencia dejando los electrones de coraza y el núcleo como una sola entidad cargada (aproximación de la coraza congelada). Con ello se reduce el número de electrones y el tamaño correspondiente de la base empleada.

La idea general del método es como sigue⁷: para los estados de valencia se generan pseudo funciones de onda los cuales resultan de adicionar al Hamiltoniano un potencial repulsivo. La combinación de dicho potencial repulsivo con el potencial original (atractivo) es lo que se conoce como pseudopotencial el cual es una función que varía suavemente (teorema de cancelación de Phillips-Kleinman⁷). Como resultado de aplicar dicho método, las energías de los estados de valencia obtenidos con el potencial *real* y con el pseudopotencial son iguales. Adicionalmente, la pseudo función de onda es también equivalente a la función de onda *real* fuera de un radio conocido como radio de corte r_c . El pseudopotencial construido de ésta manera comparte las mismas propiedades de dispersión de aquellos potenciales *reales* sobre el rango de energías de los estados de valencia. Estos resultados justifican por qué la estructura electrónica de electrones de valencia fuertemente ligados puede ser descrita empleando un modelo tipo electrón casi-libre con potenciales

débiles.

En la práctica, una buena elección de r_c producirá un adecuado pseudopotencial en forma tal que las correlaciones entre estados de coraza y valencia puedan ser despreciadas. Finalmente vale la pena mencionar que el método descrito líneas arriba no determina unívocamente el pseudopotencial buscado.

En resumen, siguiendo los lineamientos de la teoría de pseudopotenciales, en lo que sigue emplearemos en lugar de $V^{ef}(\bar{r})$ un pseudopotencial modelo $U(\bar{r})$ propuesto empíricamente (pseudopotenciala empírico local). Con ello el problema se simplifica mucho permitiendo reducir fuertemente el esfuerzo computacional. A continuación describiremos los pseudopotenciales empleados en este trabajo.

2.1.1. Pseudopotenciales tipo Ashcroft

En el estudio de las propiedades de transporte de metales alcalinos, N. W. Ashcroft propuso [5] uno de los pseudopotenciales más simples que se conocen en estos días en el cual se considera, para la interacción electrón-ion, que el pseudopotencial es nulo dentro de la región de coraza y de tipo Coulombiano fuera de él. En el presente trabajo, nosotros empleamos una versión ligeramente modificada que viene dada por la siguiente relación,

$$U^A(\bar{r}) \equiv U^A(r) = \begin{cases} -\lambda \frac{Ze^2}{r_c} & r \leq r_c \\ -\frac{Ze^2}{r} & r > r_c \end{cases}, \quad (4)$$

donde Z es el número de electrones de valencia y λ un parámetro libre que nos indica la cantidad de carga introducida dentro de la región de coraza ($r < r_c$). Para el caso $\lambda = 0$ se obtiene el llamado pseudopotencial de Ashcroft. Note que este modelo es similar al propuesto por Heine y Abarenkov [6]. Sin embargo, el modelo propuesto por dichos autores es no-local, mientras que el modelo (4) es completamente local (es decir, más simple en el sentido discutido en la introducción). La transformada de Fourier de la suma de $U^A(\bar{r})$ sobre todos los iones N está dada por

$$U_q^A = \frac{1}{\Omega} \int d^3\bar{r} \left[\sum_{l=1}^N U^A(\bar{r} - \bar{R}_l) \right] e^{-i\bar{q}\cdot\bar{r}} \\ = -4\pi Ze^2 n_0 \frac{\cos(qr_c)}{q^2} \left\{ 1 - \lambda \left[1 - \frac{\tan(qr_c)}{qr_c} \right] \right\} \quad (5)$$

donde Ω es el volúmen del sólido, $n_0 = N/\Omega$ y la suma en (l) se realiza explícitamente debido a que q es la diferencia de dos vectores de la red recíproca que a la vez aparece multiplicado por un vector \bar{R}_l de la red directa (es decir, dicha suma se encuentra implícitamente en n_0). Vale la pena anotar que el pseudopotencial modelo dado por la ecuación (5) puede también ser visto como un pseudopotencial de Ashcroft donde ahora Z es una función de q expresada por

$$\tilde{Z}^A(q) = Z \left\{ 1 - \lambda \left[1 - \frac{\tan(qr_c)}{qr_c} \right] \right\} \quad (6)$$

2.1.2. El pseudopotencial de Manninen

Para estudiar la estructura de *clusters* (agregado de átomos) alcalinos, Manninen [7] usó un pseudopotencial continuo de variación suave. Es decir, sin las discontinuidades presentes en los pseudopotenciales descritos líneas arriba. El pseudopotencial modelo de Manninen, denotado por

$$U^M(r) = \begin{cases} -\frac{3}{2} \frac{Ze^2}{r_c^3} \left[r_c^2 - \frac{r^2}{3} \right] & r \leq r_c \\ -\frac{Ze^2}{r} & r > r_c \end{cases}, \quad (7)$$

corresponde al de un potencial electrostático de una esfera de radio r_c cargada homogéneamente. Su correspondiente transformada de Fourier (mire ecuación (5)) está dada por

$$U_q^M = -4\pi Ze^2 n_0 \frac{\cos(qr_c)}{q^2} \left\{ 3 \frac{\tan(qr_c)}{(qr_c)^3} - 3 \frac{1}{(qr_c)^2} - 1 \right\}. \quad (8)$$

De la misma manera como en el pseudopotencial modelo (5), el pseudopotencial de Manninen puede también ser visto como un pseudopotencial de Ashcroft donde Z está dado por

$$\tilde{Z}^M(q) = Z \left\{ 3 \frac{\tan(qr_c)}{(qr_c)^3} - 3 \frac{1}{(qr_c)^2} - 1 \right\}. \quad (9)$$

Hasta ahora sólo se ha considerado la interacción del electrón con los iones. Sin embargo, una descripción más realista podría requerir la inclusión del efecto producido por los otros electrones sobre dicho potencial. Esto puede ser realizado dentro del marco de la teoría de respuesta lineal [8], donde dicho efecto se toma en cuenta *apantallando* el potencial electrón-ion desnudo. Así, el nuevo potencial se escribe como [1,2]

$$\tilde{U}_q = \frac{U_q}{\epsilon(q)}, \quad (10)$$

donde la función dieléctrica $\epsilon(q)$ se denota por [1,2]

$$\epsilon(q) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \left(-\frac{mk_F}{2\pi^2 \hbar^2} f(q/2k_F) \right) (1 - G_{xc}(q)), \quad (11)$$

con $f(x)$ la función de Lindhard [1,2] y $G_{xc}(q) = (q^2/2)(q^2 + k_F^2 + k_0^2)^{-1}$ el término que toma en cuenta la energía de intercambio y correlación de los electrones ($k_0^2 = 2,679 k_F \text{Å}^{-2}$ con k_F dado en Å).

En resumen, la ecuación central que discutiremos en las siguientes secciones para el estudio de propiedades electrónicas de aluminio y silicio cristalinos es la ecuación (3), donde en lugar del potencial efectivo V_q^{ef} empleamos pseudopotenciales locales empíricos para evitar el problema de autoconsistencia discutido líneas arriba. Es decir,

$$(\epsilon_{k-K}^0 - \epsilon) C_{k-K} + \sum_{K'} \tilde{U}_{K'-K} C_{k-K'} = 0, \quad (12)$$

donde analizaremos las consecuencias de emplear diferentes modelos para \tilde{U}_q (pseudopotencial tipo Ashcroft (5), Manninen (8), inclusión o no de la función dieléctrica (10)).

3. Sistemas metálicos: el caso de aluminio

3.1. Modelo del electrón libre

Es comúnmente aceptado que sistemas metálicos presentan propiedades eléctricas que son muy bien descritas (hasta cierto grado) por el modelo del electrón libre (MEL). En lo que sigue describimos brevemente el MEL [1,2] y su correspondiente estructura de bandas (relación de dispersión: energía versus vector de onda).

Tomando en consideración que por cada nivel de energía existen dos electrones, el número de electrones ocupando el volumen Ω viene dado por $N = (k_F^3/3\pi^2)\Omega$, donde k_F es el módulo del vector de onda de Fermi el cual separa los estados ocupados ($k \leq k_F$) de los desocupados ($k > k_F$) lo cual define una superficie esférica (superficie de Fermi del MEL). En general, dicha superficie puede desviarse ligeramente del caso del MEL (metales) o puede ser mucho más compleja (como en el caso de silicio, mire discusión en la próxima sección). Entonces, la densidad electrónica por electrón de valencia $n_0 = k_F^3/(3\pi^2 Z)$. Con ello, k_F queda completamente definido en función de n_0 y Z , es decir:

$$k_F = (3\pi^2 Z n_0)^{1/3}, \quad (13)$$

o en forma inversa, conocido k_F podemos obtener el valor de Zn_0 (que es uno de los términos necesarios en la definición de U_q , mire ecuaciones (5,8)). Este punto será discutido en más detalle para el caso de silicio (mire siguiente sección). Se puede obtener también un resultado importante utilizando las propiedades macroscópicas ρ (densidad) y \bar{M} (masa molecular) del material para expresar n_0

$$n_0 = \frac{(N_A \rho)}{\bar{M}} \quad (14)$$

Finalmente, con respecto a la relación de dispersión, la energía de un electrón con momento $\hbar\vec{q}$ viene dada sólo por su energía cinética. Es decir,

$$\varepsilon_q^0 = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}. \quad (15)$$

Para un sistema de electrones independientes que no se encuentran sometidos a ningún potencial externo (sin iones) la relación de dispersión está dada por la ecuación (15), es decir es de tipo parabólica (mire figura 4a). Esto también se verifica en la ecuación (12), donde $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_q^0$ cuando $U_q \rightarrow 0$. En el caso que exista un potencial débil se debe esperar que la relación de dispersión no varíe mucho de la forma (15). Eso es lo que analizaremos a continuación para los casos de aluminio (sistema metálico) y silicio (sistema no-metálico).

3.2. Cálculo perturbativo del gap de energía

Conocido que el aluminio es un buen metal, se espera que el potencial U_q sea débil y perturbe sólo ligeramente la relación de dispersión (15). En tal caso, la teoría de

perturbaciones se presenta como un método adecuado para describir dichos cambios. En los textos de estado sólido [1,2] se discute *cuantitativamente* este punto considerando que el potencial es realmente débil. Bajo dicha consideración teoría de perturbaciones de primer orden es suficiente para describir la formación de regiones prohibidas de energía (llamados *gaps*) debido a U_q . Sin embargo, sistemas reales como aluminio no necesariamente cumplen este requerimiento. En lo que sigue exploramos ello incluyendo términos de segundo orden en la teoría de perturbaciones y lo comparamos *cuantitativamente* con resultados numéricos que resultan de resolver directamente el problema del valor propio (ecuación (12), mire siguiente sub-sección). Para dicho estudio, nos concentraremos en la degeneración doble de energía correspondiente al vector $X = b(1/2, 0, 0)$ (mire figuras 1 y 4a), donde $b = 4\pi/a$ es la constante de la red recíproca de una red directa con estructura cúbica de cara centrada (FCC) cuya constante de red es a [1,2].

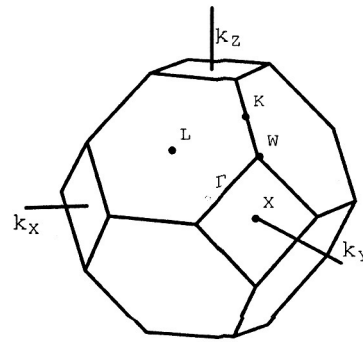


Figura 1. Direcciones en el espacio recíproco con constante de red $b = 4\pi/a$ (a constante de la red directa FCC): $\Gamma = (b/2)(0, 0, 0)$, $X = (b/2)(1, 0, 0)$, $L = (b/2)(1/2, 1/2, 1/2)$, $W = (b/2)(1, 1/2, 0)$, $K = (b/2)(3/4, 3/4, 0)$

En la ecuación (12), consideramos los vectores recíprocos⁸ $K_1 = (0, 0, 0)$ y $K_{13} = b(1, 0, 0)$. Luego, escogemos un nivel degenerado (antes de incluir U_q), es decir donde $\varepsilon_{k-K_1}^0 = \varepsilon_{k-K_{13}}^0$. Esto se cumple para X que es precisamente el vector sobre una de las caras de la primera zona de Brillouin de la estructura FCC como se muestra en la figura 1. Por lo tanto el nivel de energía que investigaremos en presencia del pseudopotencial es ε_X^0 .

Para resolver la ecuación (12) en forma aproximada (empleando teoría de perturbaciones) consideramos lo siguiente: (i) N_k vectores de la red recíproca, (ii) reemplazaremos \tilde{U}_q por αU_q , donde $\alpha \in [0, 1]$ es un parámetro que nos permite hacer la transición continua de bandas libres ($\alpha = 0$) a bandas perturbadas por potenciales reales ($\alpha = 1$), (iii) para U_q empleamos la ecuación (5) para el valor fijo de $\lambda = 0$ (la figura 2 muestra U_q para diferentes valores de r_c), (iv) de la ecuación (12) se puede obtener N_k valores propios (valores permitidos de energía), pero

⁸Cabe indicar que la numeración de los vectores recíprocos corresponde simplemente a un ordenamiento, de menor a mayor, de los vectores K_i de acuerdo a su módulo. Para el caso de aluminio, los vectores $\{K\}$ son los recíprocos de los vectores $\{R\}$ que forman la red directa de cara centrada (FCC). Información más detallada sobre redes directas y recíprocas puede ser encontrado en Ref. [1,2].

son las dos primeras bandas (de menor energía) las que nos darán información del desdoblamiento de energía en X (ε_X^0). La diferencia de estas dos nuevas energías alrededor de ε_X^0 representa el *gap* de energía y lo llamaremos Δ_X .

A continuación describiremos brevemente el cálculo de Δ_X bajo el marco de teoría de perturbaciones. En la ecuación (12) reemplazamos $K \rightarrow K_1$, respectivamente, $K \rightarrow K_{13}$ y separamos de la sumatoria los términos que contengan C_{k-K_1} , respectivamente, $C_{k-K_{13}}$, así tenemos que

$$(\varepsilon_{k-K_1}^0 + U_0 - \varepsilon)C_{k-K_1} + U_{K_{13}-K_1}C_{k-K_{13}} + \sum_{K \neq K_1, K_{13}} U_{K-K_1}C_{k-K} = 0 \quad (16)$$

$$U_{K_1-K_{13}}C_{k-K_1} + (\varepsilon_{k-K_{13}}^0 + U_0 - \varepsilon)C_{k-K_{13}} + \sum_{K \neq K_1, K_{13}} U_{K-K_{13}}C_{k-K} = 0 \quad (17)$$

Ahora, nuevamente en la ecuación (12), despejamos C_{k-K} para los $K \neq K_1, K_{13}$ y separamos de la sumatoria los términos que contengan C_{k-K_1} , $C_{k-K_{13}}$, es decir

$$C_{k-K} \approx \frac{U_{K_1-K}}{\varepsilon - \varepsilon_{k-K}^0}C_{k-K_1} + \frac{U_{K_{13}-K}}{\varepsilon - \varepsilon_{k-K}^0}C_{k-K_{13}} \quad (18)$$

En la ecuación (18) reemplazamos $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_{k-K_1}^0$. Luego reemplazamos el nuevo C_{k-K} en las ecuaciones (16) y (17) para obtener

$$(\varepsilon_{k-K_1}^0 - \varepsilon + \sum_K \frac{U_{K-K_1}^2}{\varepsilon_{k-K_1}^0 - \varepsilon_{k-K}^0})C_{k-K_1} + (U_{K_{13}-K_1} + \sum_K \frac{U_{K-K_1}U_{K_{13}-K}}{\varepsilon_{k-K_1}^0 - \varepsilon_{k-K}^0})C_{k-K_{13}} \approx 0 \quad (19)$$

$$(U_{K_1-K_{13}} + \sum_K \frac{U_{K-K_{13}}U_{K_1-K}}{\varepsilon_{k-K_1}^0 - \varepsilon_{k-K}^0})C_{k-K_1} + (\varepsilon_{k-K_{13}}^0 - \varepsilon + \sum_K \frac{U_{K-K_{13}}^2}{\varepsilon_{k-K_1}^0 - \varepsilon_{k-K}^0})C_{k-K_{13}} \approx 0 \quad (20)$$

donde $K \neq K_1, K_{13}$ y hemos puesto el término $U_{q=0} \equiv 0$ ya que su única función es desplazar los niveles de energía.

Al reemplazar k por X en las ecuaciones (19) y (20) y considerando $N_k = 137$ vectores recíprocos podemos resolver el sistema de ecuaciones para la energía ε y con ello obtener el desdoblamiento Δ_X (los valores de n_0 , Z , y a correspondientes al caso de aluminio están indicados en la figura 4b). La figura 3a muestra el efecto del pseudopotencial (a través de α) sobre el *gap* de energía Δ_X en el punto de interés X . Adicionalmente, en la figura 3b se muestra el efecto de r_c sobre Δ_X . Un cálculo completo de las bandas de energía resolviendo directamente (numericamente) la ecuación del valor propio se muestra en la siguiente sub-sección. Se puede observar que los dos métodos (semi-analítico perturbativo y completamente numérico) brindan comportamientos similares en la región estudiada. Sin embargo, anotamos que la aproximación perturbativa sólo será válida cuando el potencial sea débil. En nuestro cálculo se observan (en la figura 3) las diferencias a partir de $\alpha = 0,2$ y $r_c = 0,563\text{\AA}$.

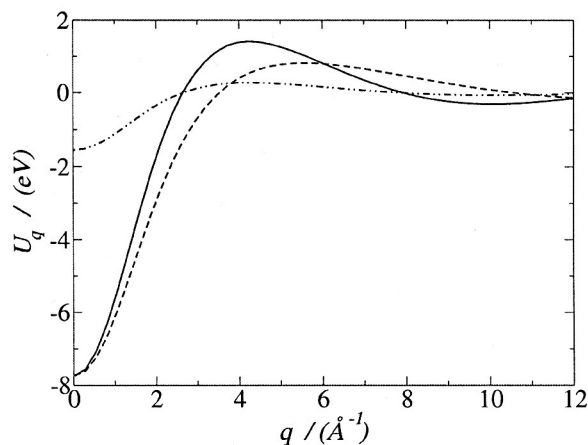


Figura 2. Pseudopotencial, U_q , en el espacio recíproco para aluminio empleando $\alpha = 1$ y diferentes radios de corte: $r_c = 0,059\text{\AA}$ (línea continua), $r_c = 0,044\text{\AA}$ (línea a trazos largos). El caso $\alpha = 0,2$ es también mostrado (línea de trazos cortos).

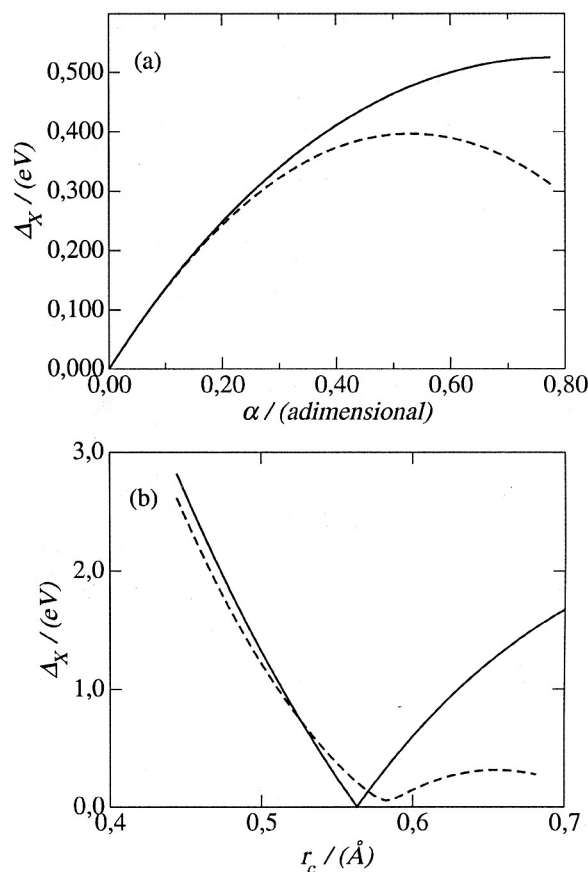


Figura 3 a) *Gap* de energía en función de la atenuación, α , del pseudopotencial U_q . **b)** *Gap* de energía en función del radio de corte, r_c , del pseudopotencial U_q . En ambos casos la línea continua es la solución numérica directa (mire sub-sección 3.3) que se obtiene de la ecuación (12) y la línea a trazos cortos es la solución que se obtiene de las ecuaciones (19) y (20) (método semi-analítico perturbativo).

Para cuantificar mejor el resultado perturbativo (ecuaciones (19) y (20)), realizamos una expansión en

serie de Taylor del gap de energía con respecto a la atenuación α , alrededor de $\alpha = 0$. Luego de realizar algunos cálculos algebraicos se obtiene la siguiente relación

$$\Delta_X \approx [2U_{2X}] \alpha + [2\Sigma_3] \alpha^2 + \left[\frac{(\Sigma_1 - \Sigma_2)^2}{4U_{2X}} \right] \alpha^3 \quad (21)$$

donde

$$\begin{aligned} \Sigma_1 &= \sum_{K \neq K_1, K_{13}} \frac{U_K^2}{\epsilon_X^0 - \epsilon_{X-K}^0} \\ \Sigma_2 &= \sum_{K \neq K_1, K_{13}} \frac{U_{K-2X}^2}{\epsilon_X^0 - \epsilon_{X-K}^0} \\ \Sigma_3 &= \sum_{K \neq K_1, K_{13}} \frac{U_K U_{2X-K}}{\epsilon_X^0 - \epsilon_{X-K}^0} \end{aligned}$$

Al evaluar, para el caso de aluminio, el valor del pseudopotencial U_q para el valor indicado y realizar las sumatorias considerando $N_k = 137$ obtenemos la siguiente relación

$$\Delta_X \approx (0,05499)\alpha - (0,05189)\alpha^2 + (0,00003)\alpha^3 \quad (22)$$

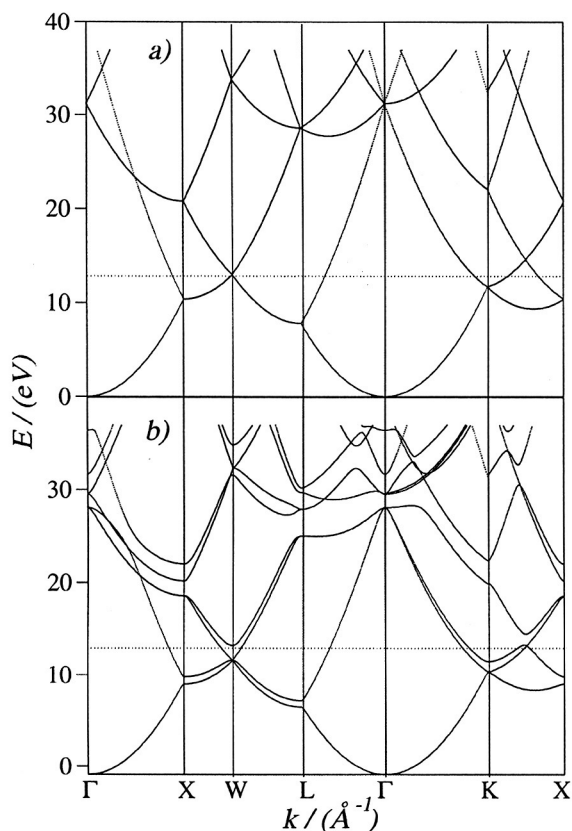


Figura 4. Estructura de bandas de (a) la partícula libre y de (b) aluminio cristalino, ambos calculados a partir de las ecuaciones (5), (10) y (12) considerando para ello $N_k = 250$ vectores de la red recíproca, radio de corte $r_c \equiv r_n = 0,64\text{Å}$, electrones de valencia $Z = 3$, densidad numérica $n_0 = 0,0602613\text{Å}^{-3}$, constante de red $a = 4,05\text{Å}$ y vector de Fermi $k_F = 1,75\text{Å}^{-1}$. En ambos casos, la línea horizontal indica la energía de Fermi de aluminio.

Este es precisamente el comportamiento mostrado en la figura 3a (línea a trazos). Nuevamente, como se puede notar para describir el comportamiento del gap de

energía es necesario considerar términos mayores en la teoría de perturbaciones. Sobre todo si se desea modelar sistemas reales, como es el caso de aluminio ($\alpha = 1$).

3.3. Resultados numéricos

Utilizando el pseudopotencial tipo Ashcroft para $\lambda = 0$ (4), es decir sin introducir carga en la región de coraza, se ha calculado (12) la estructura de bandas de aluminio cristalino. La figura 4b muestra los correspondiente resultados empleando $N_k = 250$ primeros vectores de la red recíproca en la expansión de la función de onda en OP (2). Para verificar la convergencia de los resultados se calculó la desviación de la primera banda en la dirección $\Gamma \rightarrow X$ para diferentes N_k y tomando como referencia la banda calculada con $N_k = 300$. Se notó que los resultados convergen rápidamente y por tal motivo los otros cálculos se realizaron con el valor fijo de $N_k = 250$.

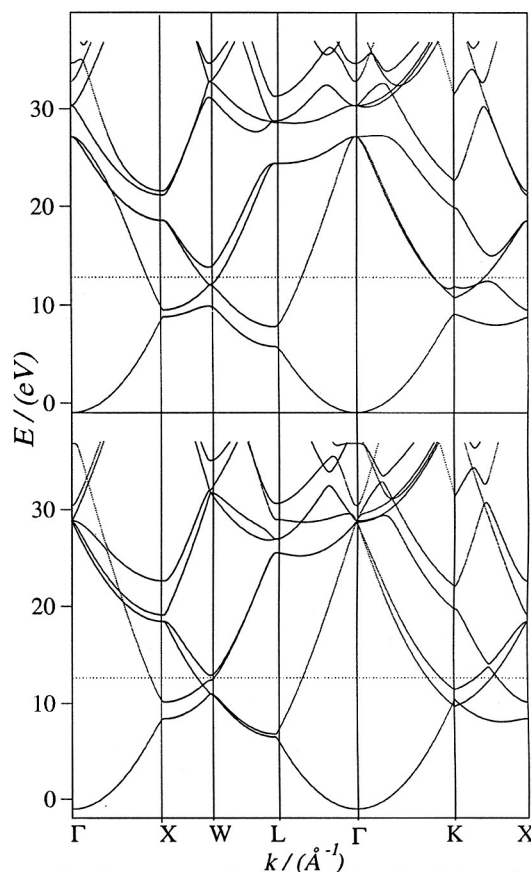


Figura 5. Estructura de bandas de aluminio calculada con los mismos parámetros empleados en la figura 4b y variando únicamente el radio de corte de (a) $r_c = 0,9r_n$ y (b) $r_c = 1,1r_n$. En ambos casos, la línea horizontal indica la energía de Fermi de aluminio (E_f).

Para estudiar el efecto del potencial se calculó primero la estructura de bandas de la partícula libre haciendo $U_q = 0$, figura 4a. Ésta presenta semejanza con la estructura de bandas de aluminio (figura 4b), en la cual $U_q \neq 0$ se ha calculado empleando un radio de corte (radio de corte nominal) $r_n \equiv r_c = 0,64\text{Å}$. Dicha semejanza es de esperarse dado que el aluminio es un buen conductor. Sin embargo, la aplicación del potencial produce un

desdoblamiento en algunas bandas (levantamiento de la degeneración) y la aparición de regiones prohibidas de energía (*gaps*). En concordancia con las propiedades de conducción de aluminio, la energía de Fermi (línea horizontal en figura 4) no se encuentra dentro de dichas regiones prohibidas (para toda dirección). Esto significa que promediando sobre los diferentes k 's, se tiene un número finito (alto) de estados en la energía de Fermi, lo cual hace esperar una alta conducción en acuerdo con los experimentos. El efecto de la función dieléctrica en el potencial (ecuación (10)) no es significativo. La variación que provoca en la estructura de bandas es del mismo orden que el de considerar un número finito de vectores recíprocos N_k por lo que no se hizo uso de ella en el resto de los cálculos de esta sección.

La variación del radio de corte alrededor del valor nominal r_n (entre $0,9r_n$ y $1,1r_n$) produce cambios en la estructura de bandas en las diferentes direcciones (figura 6a), sin embargo el nivel de Fermi se encuentra aún lejos de las bandas prohibidas y por tanto sigue siendo un modelo válido para un sistema metálico (compare las figuras 4b y 5).

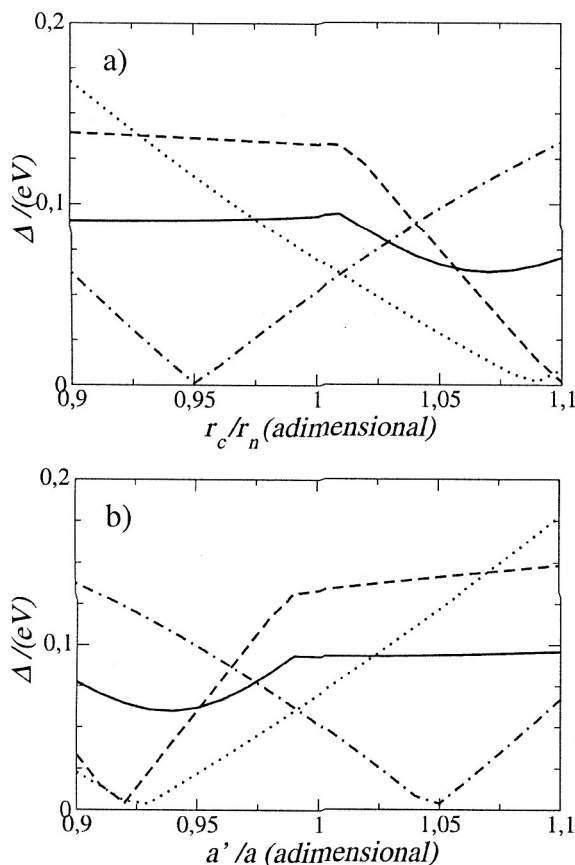


Figura 6. (a) Variación del ancho de bandas en las direcciones X, L W y K en función del radio de corte (entre $0,9r_n$ y $1,1r_n$) para los parámetros del aluminio cristalino. (b) Variación del ancho de bandas en las direcciones X, L W y K en función del parámetro de red (entre $0,9a$ y $1,1a$) para los parámetros de aluminio cristalino (mire texto en figura 4b). En ambos casos X en línea continua, L en línea a trazos, W en línea a trazos y puntos, y K en línea punteada.

De manera análoga al caso anterior se estudió el efecto de la variación del parámetro de red a para valores entre $0,9a$ y $1,1a$ (mire figura 6b). La disminución del parámetro de red puede entenderse como un aumento en la presión externa (compresión) sobre el material.

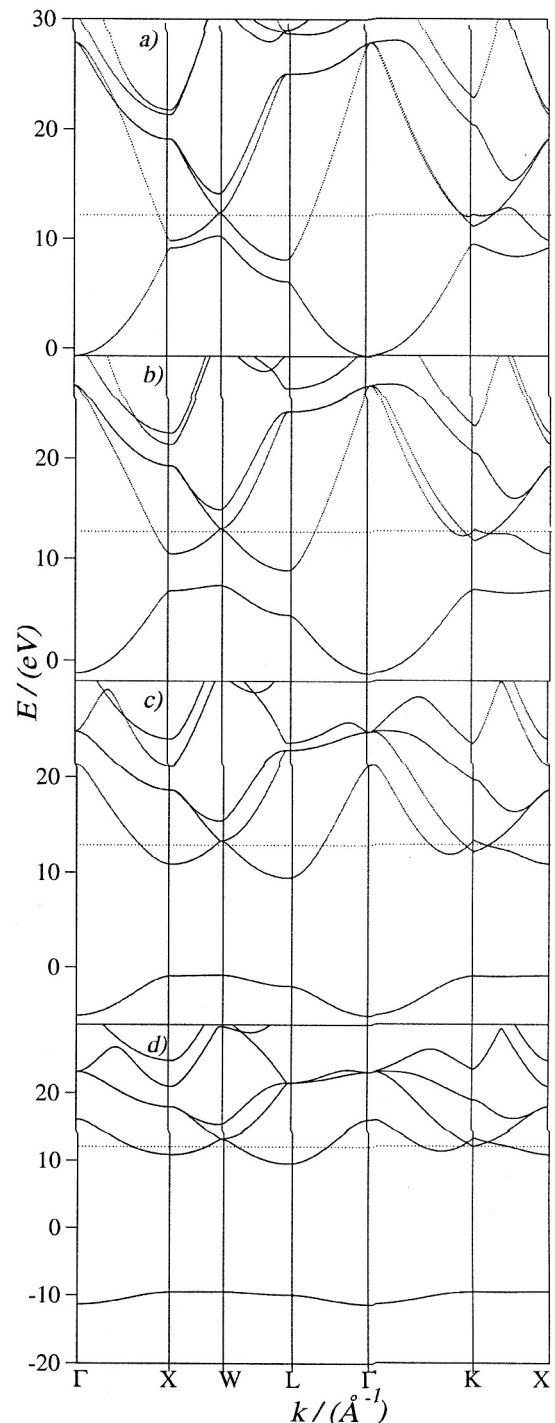


Figura 7. Estructura de bandas utilizando los parámetros de aluminio cristalino calculadas utilizando el potencial de Ashcroft (4) donde λ toma los valores de (a) 0,3, (b) 0,6, respectivamente, (c) 1 y para el (d) pseudopotencial de Manninen (7).

Entonces, al reducir el parámetro de red en un 5% (simulando un aumento de presión) se observa una disminución del ancho del gap, lo cual contribuiría a mejorar

las propiedades de conducción del material. Disminución del parámetro de red a valores menores correspondería a presiones tan altas que provocarían fracturas en el material por lo que el análisis en ese rango no tiene relevancia.

Por otro lado, el aumento de a se puede considerar como debido a dilatación térmica. Teniendo en cuenta el coeficiente de dilatación lineal de aluminio (considerando que su temperatura de fusión es de 660°C) deducimos que la variación máxima que alcanza antes de cambiar de fase es de $0,015a$, sin embargo en este rango, no podemos concluir nada acerca de las propiedades de conducción del sistema, debido a que hay aumento y disminución de los distintos gaps, figura 6b.

Adicionalmente se estudió el efecto de introducir carga en la región de coraza calculando la estructura de bandas con los parámetros de aluminio cristalino (mire figura 4b) para el pseudopotencial dado por la ecuación (5) (con $\lambda \neq 0$) y el pseudopotencial de Manninen, ecuación (8). Al aumentar el valor de λ , y por lo tanto la carga en la región de coraza, aparecen *gaps* en la relación de dispersión (E vs. k). Ello aumentaría la posibilidad que el nivel de Fermi se encuentre en esa región (ver figura 7 para el caso $\lambda = 0,3$) y por consiguiente se esperaría una disminución rápida de la conductividad. En los cálculos utilizando el pseudopotencial de Manninen los *gaps* se ensanchan aún más que en las obtenidas para el pseudopotencial tipo Ashcroft con $\lambda = 1$ (mire figura 7) lo cual era de esperarse pues éste pseudopotencial introduce aún más carga en la región de coraza.

Vale la pena indicar que para valores del parámetro λ entre 0 y 0,2 todavía es posible que el pseudopotencial describa a aluminio metálico, pues no hay cambios significativo de las bandas en la relación de dispersión.

4. Sistemas no-metálicos: el caso de silicio

En la sección previa se mostró como la estructura electrónica de aluminio puede ser descrita empleando un pseudopotencial empírico local tipo Ashcroft. Un modelo similar que permita realizar un cálculo análogo para el caso de semiconductores nos permitiría pasar de un tipo de sistemas a otro variando solamente los parámetros característicos del sistema lo cual es, como se indicó en la introducción, el principal objetivo del presente trabajo. A continuación estudiaremos esa posibilidad para el caso de silicio.

En el silicio amorfo la distribución de las bandas de energía es independiente de la dirección cristalográfica (el vector de onda ya no es más un buen número cuántico), siendo distinto en el caso del silicio cristalino donde esta distribución depende fuertemente de ella. Los resultados y las conclusiones mostradas en una reciente publicación [9] arrojan evidencia de una resonancia existente entre la estructura electrónica y la estructura atómica estática (SAS) que origina un pico experimental en el factor de estructura alrededor de $k = 2k_F$. Este trabajo subraya la importancia del MEL en el estudio de estas estructuras. Se encontró [9] que los valores de n_0 calculados del factor de estructura concuerdan bastante bien con las medidas experimentales de *Electron Energy Loss Spectroscopy* (EELS). El referido trabajo muestra que la

resonancia entre la estructura electrónica y la SAS permite describir las propiedades eléctricas del material a través del MEL. En dicho trabajo se indica que ello podría ocurrir en el caso de silicio. Este resultado alienta la búsqueda de parámetros convenientes, utilizando en este caso el método de pseudopotenciales, que reproduzcan la estructura de bandas de silicio.

Como primer paso se calcularon las bandas de silicio utilizando el método del pseudopotencial empírico obtenido a partir de datos experimentales [10]. Para el caso de silicio los autores [10] indican que debido a que la diferencia de dos vectores de la red recíproca toma sólo ciertos valores $K^2 = 0, 3, 4, 8, 11, 12\dots$ (en unidades de $2\pi/a^2$) y que el factor de forma restringe aún más dichos valores, los términos que contribuyen para el cálculo del pseudopotencial, son $K^2 = 3, 8, 11$ en unidades de $2\pi/a^2$, (para $K^2 = 4$ y valores mayores a 11 el pseudopotencial se anula [10]). Los resultados que reproducen los de la referencia [10] se muestran en la figura 8a.

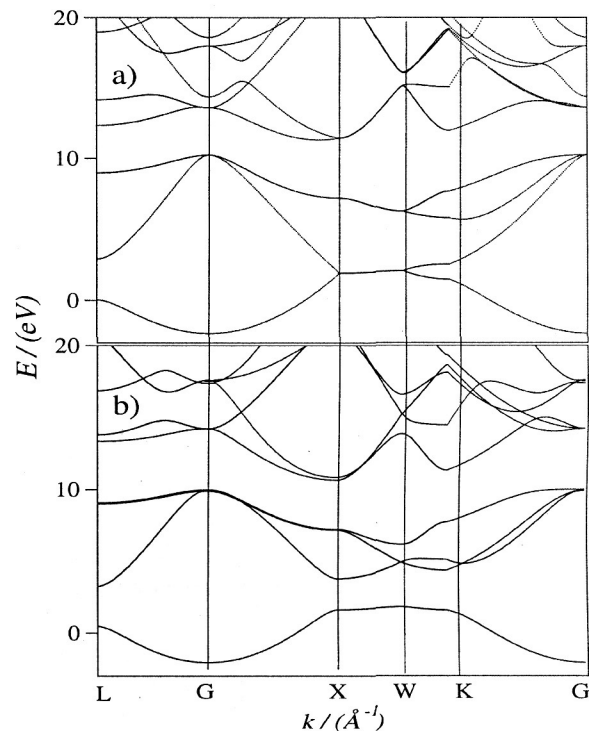


Figura 8. Estructura de bandas del silicio por el método de (a) pseudopotencial empírico y (b) pseudopotencial U_q^A (detalles de los parámetros en el texto).

Posteriormente, se calculó la estructura de bandas de silicio utilizando el pseudopotencial de Ashcroft (ecuación (5)) y con el valor de k_F aproximado del MEL. Luego, se obtuvo la desviación χ^2 de las dos bandas que forman el gap principal de silicio con respecto a las calculadas previamente por Cohen y colaboradores [10]. Con el fin de obtener un diagrama de bandas que se aproxime mejor al de la referencia, se variaron los parámetros k_F y r_c del pseudopotencial de Ashcroft. Minimizando la desviación χ^2 se encontraron los valores $k_F = 1,7\text{\AA}^{-1}$ y $r_c = 0,8\text{\AA}$ que aproximan mejor la estructura de bandas obtenidas en [10]. Los valores iniciales para k_F y r_c se obtuvieron del MEL y del radio covalente experimen-

tal del silicio cristalino respectivamente. Con la finalidad de mejorar los resultados, se realizaron los mismos cálculos utilizando algunas bandas vecinas al gap principal. Adicionalmente, se utilizó el potencial modificado de Ashcroft el cual introduce el parámetro λ en un intento de optimizar los resultados. Vale la pena indicar que otro intento de reproducción de las bandas consistió en el ajuste del potencial de Ashcroft (5) a la forma del pseudopotencial empírico de la referencia [10]. Los resultados obtenidos muestran un ensanchamiento del gap mayor al esperado. Experimentalmente [9] se halla que el k_F de silicio amorfo es $1,83\text{\AA}^{-1}$ y con la ayuda de (13) se obtiene $n_0 = 0,00766\text{\AA}^{-3}$. Sin embargo de acuerdo a (14), $k_F = 2,40\text{\AA}^{-1}$ y $n_0 = 0,049\text{\AA}^{-3}$. Este resultado deja en evidencia el error que se comete al tratar de explicar las características electrónicas del silicio cristalino con el MEL. Nos proponemos hallar un k_F promedio en varias direcciones que permita obtener las bandas de silicio experimentales. El valor de k_F calculado resultó menor al experimental en todos los casos. Cuando se utilizó el potencial modificado de Ashcroft el valor de la desviación χ^2 disminuyó en 12.3% y el gap se incrementó en un 15% lo que indica una mejora apreciable. Los valores de r_c son menores al radio covalente de silicio cristalino $r_c = 1,1\text{\AA}$. El efecto de la aparición de carga en la zona de coraza es un compromiso entre la zona de valencia y la zona de coraza.

El valor del gap principal de energía obtenido es de 0,65 eV que representa el 60% del valor experimental. Es decir, aunque se obtiene un resultado cualitativamente comparable al caso experimental, la comparación cuantitativa no se encuentra dentro del rango deseado. Sin embargo, mediante el presente método se tendría un esquema sencillo para discutir *cualitativamente* algunas situaciones de interés en dicho sistema (por ejemplo influencia de impurezas, desorden).

5. Conclusiones

Por su sencillez, el método de pseudopotenciales empíricos locales resulta ser de aplicación práctica para sistemas metálicos (como aluminio) a través de la diagonalización directa del correspondiente Hamiltoniano, donde métodos perturbativos ya no pueden ser aplicados (como en el caso de aluminio, mire sección 3.2). Para el caso de sistemas más complejos (como en silicio) los resultados son promisorios por lo menos alrededor del gap de energía, lo cual es importante para el estudio de posibles procesos de transporte electrónico a través de activación óptica. Con ello mostramos que para fines prácticos podría ser suficiente considerar una superficie esférica

de radio promedio k_F en lugar de la superficie de Fermi compleja que pueden presentar sistemas no-metálicos (como en el caso de silicio). Sin embargo, vale la pena indicar que aunque promisorios estos resultados requieren de un estudio más detallado y sistemático en otros sistemas similares con el fin de encontrar parámetros característicos para cada tipo de sistema. En un marco de estudio *cualitativo*, este esquema práctico y sencillo podría ser empleado para estudiar algunas situaciones de interés como por ejemplo el efecto de impurezas/defectos en el material.

Adicionalmente, vale la pena mencionar lo siguiente: (i) Se verificó que la aplicación de un potencial U_q levanta la degeneración de los niveles de energía de la partícula libre. Sin embargo, al introducirse el factor de atenuación α para monitorear el efecto del potencial se notó que teoría de perturbaciones de primer orden puede ser aplicada sólo si el potencial es alrededor de un quinto del caso de aluminio (que es un buen metal). (ii) Con los parámetros empleados, la constante dieléctrica mostró no ser determinante en el cálculo de la estructura de bandas de aluminio, lo cual es esperado ya que en dicho caso los electrones de valencia están débilmente ligados al material (casi-libres) y la interacción entre ellos puede ser despreciada. (iii) El radio de corte r_c es un parámetro sensible en el cálculo de los pseudopotenciales. En el presente trabajo, para el caso de aluminio se observa que la estructura de bandas no cambia apreciablemente si r_c es variado en $\pm 10\%$ de su valor optimal. (iv) Debido a limitaciones computacionales no se pueden emplear infinitos vectores de la red recíproca, sin embargo, los cálculos muestran que los resultados convergen rápidamente, siendo 150 vectores suficientes para muchos casos. (v) Finalmente, efectos de presión sobre el material han sido estudiados variando la constante de red. Dentro del presente modelo, ello implica una mejora de las propiedades de transporte eléctrico. Contrariamente, el introducir carga dentro de la región de coraza (a través del parámetro λ) reduce el número de electrones disponibles para el transporte y con ello se espera una disminución de la conductividad eléctrica.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, especialmente del Dr. Abel Gutarra y al grupo Estudiantil de Física Teórica, para la realización del presente trabajo. De igual manera, CVL agradece al Dr. Hans Nowak por la lectura previa del presente trabajo.

1. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia, 1976.
2. W. A. Harrison, *Solid State Theory*, Dover Publications, New York, 1979.
3. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, p. B864 (1964).
4. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, p. A1133 (1965).
5. N. Ashcroft, *Phys. Rev.* 1, p. C232 (1968).
6. V. Heine, I. Abarenkov, *Phil. Mag.* 9, p. 451 (1964).
7. M. Manninen, *Phys. Rev.* 6886, p. B34 (1986).
8. R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan* 12, p. 570 (1957).
9. J. Barzola-Quiquia P. Haussler, *Journal of non-Crystalline Solids* 299-302, p. 269 (2002).
10. M. L. Cohen, *Phys. Rev.* 141 (1966).