



***Facultad
de
Ciencias***

**ESTUDIO DE LA NATURALEZA DE LAS
BANDAS DE VALENCIA Y CONDUCCIÓN DE
LOS SÓLIDOS CRISTALINOS**

**(Study of the nature of the valence and
conduction bands of crystalline solids)**

**Trabajo de Fin de Grado
para acceder al**

GRADO EN FÍSICA

**Autor: Marina Gutiérrez Ruiz
Tutor: José Antonio Aramburu-Zabala Higuera**

Julio-2016

ÍNDICE

1. Introducción	6
1.1 Objetivo del trabajo	6
1.2 Antecedentes y razones de este estudio	7
1.3 Organización del trabajo	11
2. Sólidos cristalinos: estructura geométrica y bandas electrónicas	12
2.1 Estructuras cristalinas: red de Bravais y motivo	12
2.2 Espacio recíproco y red de Bravais recíproca	13
2.3 Teorema de Bloch y bandas de energía	14
2.4 Densidad de Estados y Proyecciones Locales	17
2.5 Funciones localizadas de Wannier	18
3. Simulaciones computacionales de primeros principios.....	21
3.1 Ecuación de Schrödinger	21
3.2 Aproximación adiabática (Born-Oppenheimer)	21
3.3 Aproximación a un electrón: métodos de Hartree y Hartree-Fock.....	23
3.4 Métodos de Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	25
3.5 Resolución en sistemas periódicos	29
3.5.1 Matriz secular a diagonalizar.....	29
3.5.2 Bases <i>all electron</i> y Pseudopotenciales	29
3.5.3 Programas de simulación <i>ab initio</i> usados	29
4. Resultados.....	31
4.1 Introducción.....	31
4.2 Cálculos en NaCl.....	32
4.2.1 Optimización de la geometría con CRYSTAL.....	32
4.2.1.1 Influencia del muestreo de puntos k (k-sampling)	32
4.2.1.2 Influencia del tipo de bases	33
4.2.1.3 Influencia del funcional: LDA, GGA e Híbridos	33
4.2.2 Optimización de la geometría con VASP.....	34
4.2.2.1 Influencia del muestreo de puntos k (k-sampling)	34
4.2.2.2 Influencia del tipo de bases	35
4.2.2.3 Influencia del funcional: LDA, GGA e Híbridos	35
4.2.3 Bandas de energía con CRYSTAL.....	36
4.2.3.1 Influencia de las bases	36
4.2.3.2 Influencia del funcional.....	37
4.2.4. Bandas de energía con VASP.....	38
4.2.4.1. Influencia de las bases	38
4.2.4.2. Influencia del funcional.....	38
4.2.4.3 Bandas de una estructura NaCl sin iones Na ⁺	39
4.2.5 Densidad de Estados y sus Proyecciones	40
4.2.5.1 DOS y PDOS con CRYSTAL.....	40
4.2.5.2 DOS y PDOS con VASP.....	41
4.2.6 Funciones de Wannier	41

4.2.7 Potencial electrostático	43
4.3 Resultados en Si.....	44
4.3.1 El modelo de hibridación sp^3 para las bandas electrónicas	44
4.3.2 Optimizaciones de geometría, bandas electrónicas, DOS y PDOS	46
4.3.3 Funciones de Wannier	47
4.4 Resultados en GaP	48
4.5 Resultados en Cu	50
5. Resumen y principales conclusiones	51

Referencias

AGRADECIMIENTOS

La realización de este trabajo de fin de grado hubiera sido imposible sin la participación de personas con las que ha sido un placer trabajar. Por ello, utilizo este espacio para expresar mi más sincero agradecimiento.

Especialmente, debo agradecer al Profesor José Antonio Aramburu-Zabala Higuera por aceptarme para realizar este trabajo de fin de grado bajo su dirección. Por su apoyo y confianza desde el primer momento y por su capacidad para guiar mis conocimientos tanto en el desarrollo del trabajo como en mi formación como física. También debo agradecer su disponibilidad y haberme facilitado los medios oportunos para llevar a cabo todas las actividades fijadas a lo largo del trabajo. Muchas gracias, Antonio.

También quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Pablo García-Fernández, contratado Ramón y Cajal, por su imprescindible aporte y participación en el desarrollo de este trabajo. Sin lugar a duda, su colaboración ha enriquecido tanto el trabajo realizado como mi formación científica.

RESUMEN

Cuando se enlazan los átomos libres para formar sólidos cristalinos los niveles electrónicos se ensanchan dando lugar a bandas permitidas separadas por regiones prohibidas (gaps). A lo largo del trabajo, se han estudiado las bandas de energía de diferentes cristales (aislantes, semiconductores y metales) pues son el punto de encuentro entre la estructura cristalina, el enlace y las propiedades (ópticas, magnéticas...) de los mismos. Entre todas las bandas, cabe destacar la importancia de la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) y el gap entre ellas. Mientras que la BV es bien conocida, no ocurre lo mismo con la BC, cuya naturaleza es frecuentemente desconocida o es descrita erróneamente en muchos libros. Por medio de simulaciones computacionales de primeros principios (resolución de la ecuación de Schrödinger del sólidos usando sólo datos de constantes universales) mediante dos programas, CRYSTAL y VASP, se ha analizado el origen del carácter de la BV y la BC de un amplio número de sólidos (NaCl, Si, GaP, Cu...) a través de herramientas como la función de la densidad de estados y las funciones de Wannier localizadas.

Palabras clave: cristales, bandas, valencia, conducción, gap, densidad de estados, funciones Wannier.

When free atoms are linked to form crystalline solids, electronic levels resulting widen allowed separated bands by forbidden regions (gaps). Throughout the work, we have studied the energy bands of different crystals (insulators, semiconductors and metals) as they are the meeting point between the crystal structure, the atomic bond and the properties (magnetic, optical...) thereof. Among all the bands included the importance of the valence band (VB) and conduction band (CB) and the gap between them. While VB is well known, not so with the CB, whose nature is often unknown or is wrongly described in many books. Through computer simulations of first principles (resolution of the Schrödinger equation of solids using data only universal constants) through two programs, CRYSTAL and VASP, we have analyzed the origin of the character of the VB and CB of a large number of solids (NaCl, Si, GaP, Cu...) through tools such as the function of the density of states and localized Wannier functions.

Keyword: crystals, bands, valence, conduction, gap, density of states, Wannier functions.

1. Introducción

1.1 Objetivo del trabajo

En un átomo libre los niveles de energía electrónicos están cuantizados y son muy estrechos (*Fig. 1.1 izda.*). Sin embargo, cuando se enlazan los átomos para formar sólidos cristalinos, los niveles de energía se ensanchan dando lugar a bandas permitidas separadas por regiones prohibidas o gaps (*Fig. 1.1 dcha.*). Para poder visualizar la estructura detallada de las bandas de un cristal es necesario representar las energías en el espacio recíproco (o espacio de la transformada de Fourier o espacio de los vectores de onda $\mathbf{k}$), como se observa en el ejemplo de NaCl de la *Fig. 1.2 dcha.* La estructura de bandas detallada de cada cristal depende de su estructura cristalina (disposición geométrica de los átomos) y enlace. Muchísimas propiedades del cristal (conductividad eléctrica, absorción y emisión de luz, magnetismo, reactividad,...) dependen de su estructura de bandas, lo que indica lo importante que resulta tener un conocimiento lo más detallado posible sobre el carácter de las bandas, es decir, conocer qué orbitales atómicos determinan la forma de las bandas. Entre todas las bandas, las más importantes son la banda de valencia (BV), que es la última completamente (o casi) ocupada, y la banda de conducción (BC), que es la primera desocupada (o casi), así como el gap entre ellas. Como puede observarse en la *Fig. 1.2*, tanto BV como la BC en realidad son complicados entramados de bandas más o menos entrecruzadas en las diversas direcciones relevantes del espacio recíproco.

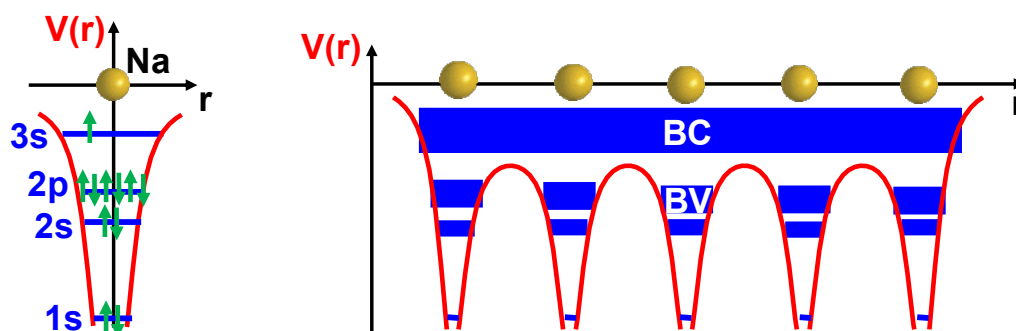


Figura 1.1: *Izquierda:* esquema cualitativo de los niveles de energía electrónicos del estado fundamental del *átomo libre de Na* en el potencial electrostático confinante $V(r)$ debido al núcleo y el promedio de los electrones. *Derecha:* en un sólido de Na, el solapamiento entre los orbitales atómicos de átomos cercanos hace que los niveles de energía se ensanchen dando lugar a bandas permitidas separadas por intervalos prohibidos (gaps). La BV de Na está completamente llena y sus electrones están más o menos localizados (banda no muy ancha), mientras que la BC es muy ancha, está mediollena y sus electrones se mueven deslocalizados por todo el cristal (metal conductor).

La naturaleza de la BV es generalmente bien conocida, pero no ocurre lo mismo con la BC, cuya naturaleza es frecuentemente desconocida o incluso se describe de forma errónea en muchos trabajos y libros de texto. El objetivo general de este trabajo es analizar el carácter de los estados que forman de BV y la BC de diversos sólidos cristalinos. En concreto, se han estudiado 4 sólidos aislantes iónicos prototípicos (NaCl, KCl, NaBr, NaI), 2 importantes semiconductores covalentes puros (Si y diamante, que se puede considerar como un semiconductor de muy alto gap), otros 2 covalentes polares (GaAs y GaP) y un metal (Cu).

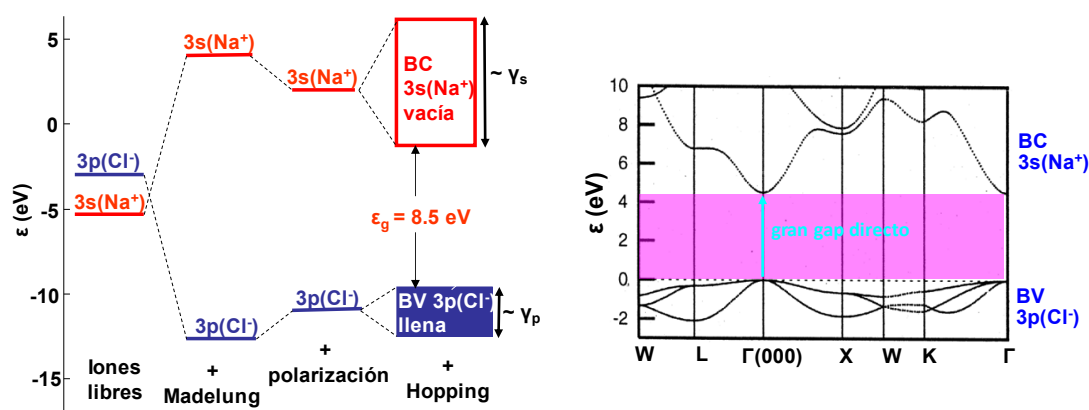


Figura 1.2: *Izquierda*: esquema del modelo simplista que se emplea habitualmente para describir la naturaleza de la BV y BC en NaCl, de forma que se les asigna un carácter 3p(Cl⁻) y 3s(Na⁺), respectivamente. *Derecha*: diagrama de bandas en el espacio recíproco obtenido para NaCl en un cálculo de primeros principios DFT usando un funcional de canje-correlación de tipo LDA (el gap calculado es de unos 4.5 eV, infravalorando el valor experimental de 8.5 eV).

Para ello, se han realizado simulaciones computacionales de primeros principios (resolución de la ecuación de Schrödinger del sólido usando sólo datos de constantes universales) de cada uno de los cristales con el fin de determinar primero la estructura cristalina (geometría) de equilibrio, después la estructura de bandas para la geometría experimental y finalmente realizar su análisis mediante el cálculo de la densidad de estados y proyecciones de los estados deslocalizados en funciones localizadas de Wannier. El primer paso para hacer este trabajo ha sido aprender el manejo correcto y eficiente de los 2 sofisticados códigos de simulación computacional de primeros principios empleados, el programa CRYSTAL versión 2014 y el programa VASP versión 5.3. Hay que notar que, mientras que el grupo de Física Computacional de Materiales (donde se ha realizado el trabajo) tenía una amplia experiencia previa en el primero de los programas, la experiencia con el segundo era escasa, de forma que se han realizado muchas simulaciones de chequeo para adquirir experiencia en varias de las posibilidades que ofrece este programa.

También hay que notar que este trabajo de fin de grado, además de su carácter formativo, tiene una componente de investigación, obteniendo varios resultados novedosos que merecen continuar el estudio.

1.2 Antecedentes y razones de este estudio

A continuación, se explicarán con algún detalle los antecedentes que han conducido a realizar este estudio.

1) Determinar la naturaleza de las bandas de los sólidos no es trivial. Si se considera el sólido aislante modelo NaCl y se recurre a la bibliografía habitual, tanto en libros de texto de Física del Estado Sólido como en trabajos de investigación, la descripción típica del carácter de sus bandas electrónicas es la que se visualiza en la *Fig. 1.2*. Como puede verse en la figura, esta descripción cualitativa especula que la BV posee un carácter

3p(Cl⁻), mientras que la BC es de tipo 3s(Na⁺). Esta descripción de la BV viene avalada por todos los datos experimentales y computacionales existentes. Sin embargo, en lo que respecta a la BC la situación es muy diferente ya que diferentes cálculos conducen a diferentes resultados.

2) El carácter de las BC más bajas ha sido objeto de estudio desde las primeras investigaciones realizadas en los años 1930 por Slater y Shockley [Slater 1936]. A pesar de que durante esa época no era posible realizar cálculos de primeros principios, lograron describir las bandas de energía a partir de datos experimentales espectrales de los que dedujeron que la BC del NaCl poseía carácter híbrido de estados que originalmente pertenecían al continuo de niveles excitados de un Cl⁻ con estados 3s(Na⁺). Sin embargo, esta idea no fue seguida por la mayoría de los autores aunque nunca se haya dado una explicación bien fundamentada para ello.

3) En 1940, Frederick Seitz, uno de los padres de la moderna Física de la Materia Condensada, sugirió en el conocido y ampliamente citado libro *Modern Theory of Solids* [Seitz 1949] que la BC del NaCl estaría más o menos uniformemente distribuida entre los aniones y cationes aunque estableció de forma especulativa que el carácter correspondía con el nivel 3s(Na⁺) vacío. Desde entonces, esta visión de que la BC de NaCl y materiales similares tiene un carácter dominante del catión ha permanecido de forma acrítica en los libros de Física del Estado Sólido y casi todos los artículos científicos. Ejemplos relevantes son los conocidos libros de Walter A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* [Harrison 1989] y A. M. Stoneham, *Theory of Defects in Solids* [Stoneham 1975]. Otro ejemplo lo encontramos en el artículo de investigación de Ching et al. [Ching 1995] donde muestran la estructura de bandas de los haluros alcalinos junto con una lista de referencias a otros cálculos que también muestran este punto de vista.

4) Desde el punto de vista experimental hay pocos datos que permitan iluminar este problema. Una de las escasas medidas existentes son los datos de espectroscopía de doble resonancia magnética y nuclear obtenidos en AgCl, con una estructura tipo NaCl, por Bennebroek et al. en 1995 [Bennebroek 1995] que muestran que la BC tiene un carácter dominante del anión Cl⁻.

5) A finales de la década de 1990, Boer y de Groot realizaron cálculos de primeros principios usando combinaciones lineales de orbitales atómicos (LCAO) en NaCl y otros sistemas iónicos. Correlacionando la estructura de bandas (*Fig. 1.3 izda.*) con la densidad de estados concluyeron que la BC más baja tienen carácter dominante 4s(Cl⁻). Además, si eliminaban el orbital atómico 4s de la base del Cl encontraban (*Fig. 1.3 dcha.*) que desaparecía la BC más baja, lo que indica que dicha BC está ligada a dichos orbitales. Aún más, realizaron el cálculo de la estructura NaCl en la geometría de equilibrio experimental pero eliminando todos los cationes Na⁺, que sustituyeron por un fondo de carga positiva (jellium), encontrando (*Fig. 1.3 centro*) que esta red con sólo aniones Cl⁻ tiene unas bandas muy similares a las del cristal de NaCl completo, lo que pone en evidencia que dicha BC posee un carácter dominante 4s(Cl⁻). Por tanto, estos resultados están en contradicción con la creencia generalizada de que el gap de NaCl tiene un carácter de transferencia de carga desde 3p(Cl⁻) a 4s(Na⁺). Por el contrario, el resultado obtenido por de Boer y Groot, que el gap depende básicamente del anión, permitiría explicar el hecho de que los valores experimentales del gap de los cloruros alcalinos (*Tabla 1.1*) varíe muy poco al cambiar de catión.

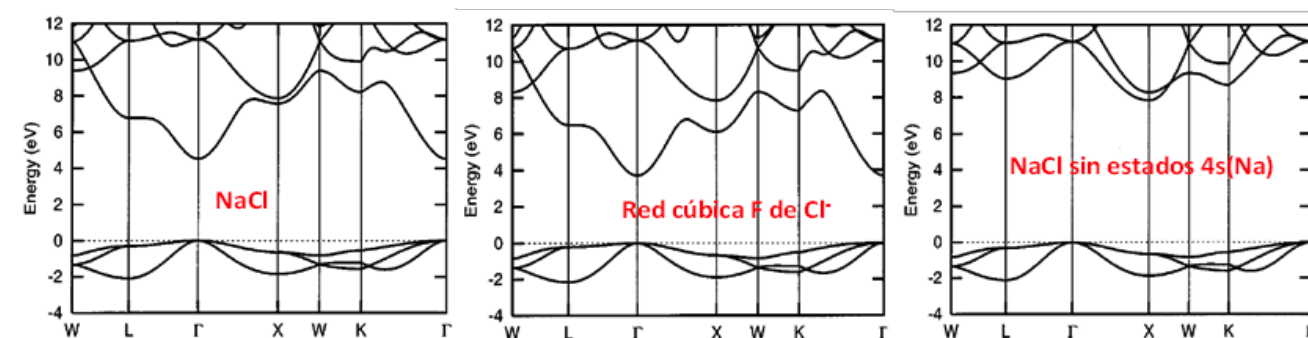


Figura 1.3: Resultados de las estructuras de bandas electrónicas obtenidas por Boer y de Groot [Boer 1999] con cálculos LDA obtenidos para el NaCl (*izda.*), una red cúbica F de iones Cl^- con parámetro de malla igual al experimental de NaCl (*centro*), y el NaCl sin los estados 4s del Cl (*dcha.*).

	Gap (eV) ^a
LiCl	9.4
NaCl	8.5
KCl	8.4
RbCl	8.2
CsCl	8.3

Tabla 1.1: Valores experimentales [Boer 1999] de los gaps de energía de algunos cloruros alcalinos.

6) En otro trabajo de 1999 [Boer 1989], los mismos autores han encontrado similares resultados para varios bromuros alcalinos, NaBr, LiBr, KBr y RbBr (estructura cúbica F tipo NaCl) y CsBr, (estructura cúbica I tipo CsCl), es decir, encontraron que en todos estos bromuros la BC tiene un carácter dominante $5s(\text{Br}^-)$. Cabe también destacar en ese trabajo que en KBr (y similar en RbBr y CsBr) la BC también tiene un cierto carácter de los estados $3d(\text{K}^+)$ y $4d(\text{Br}^-)$.

7) Sin embargo, los resultados de estos autores apenas han tenido repercusión. En particular, su principal artículo [Boer 1999] se ha citado sólo en 16 ocasiones y la gran mayoría provienen de un discípulo, C. Fang [Fang 2007], formado dentro del propio grupo de investigación de Boer y de Groot. La casi totalidad de los autores y libros de texto los han ignorado, manteniendo las conjeturas tradicionales.

8) Como parte de este trabajo hemos realizado una intensa búsqueda bibliográfica tratando de encontrar más trabajos que aportasen datos fiables sobre este problema. El único trabajo riguroso que hemos encontrado es la tesis doctoral de C. Freysoldt [Freysoldt 2007], desarrollada en el grupo de investigación de Matthias Scheffler de la Universidad Libre de Berlín, el cual llevó a cabo cálculos de primeros principios con el fin de chequear los sorprendentes resultados de Boer y de Groot en NaCl. Por un lado, reprodujeron los resultados de dichos autores. Por otro lado, representaron la densidad electrónica $|\psi(\mathbf{r})|^2$ de la BC de NaCl a lo largo de la dirección [001] entre los iones Na^+ y Cl^- (Fig. 1.4 *izda.*) encontrando máximos muy pronunciados muy cerca de los aniones Cl^- y unos máximos más pequeños cerca de los cationes Na^+ , lo que muestra de nuevo que la

BC más baja tiene un carácter dominante del anión Cl^- aunque con una importante mezcla del catión Na^+ .

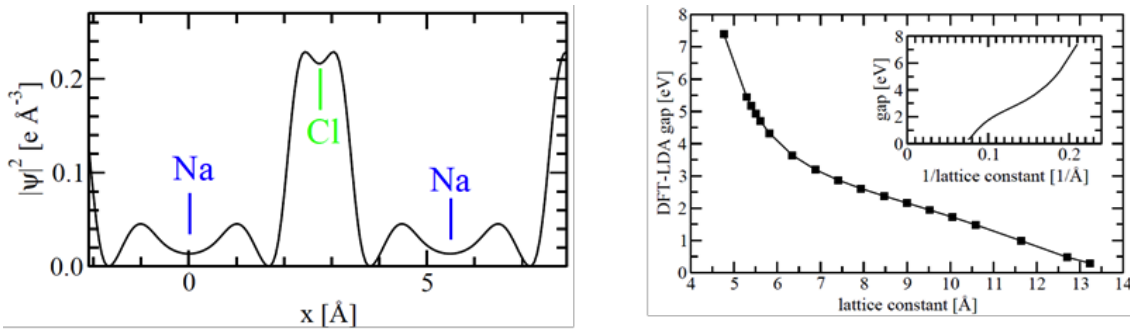


Figura 1.4: *Izquierda*: representación gráfica de la densidad electrónica de la BC del NaCl a lo largo de la dirección [001]. *Derecha*: variación del gap de energía en función del parámetro de red a . [Freyssoldt 2007]

Además, este autor analizó la validez del diagrama cualitativo usual de formación de la BV y BC de NaCl, mostrado en la *Fig. 1.2 izda.*, estudiando la evolución de las bandas cuando los iones se acercan desde una separación infinita. Como se ve en la *Fig. 1.2*, cuando los iones están muy separados no interactúan entre sí y las bandas resultantes son típicas de iones libres (notar que en estado libre, los átomos Na y Cl son más estables que los respectivos iones Na^+ y Cl^-). A medida que se aproximan los iones, el potencial electrostático (denominado potencial de Madelung) de los iones de la red sobre uno dado baja la energía de los estados de los aniones (rodeados por cationes cargados positivamente) mientras que sube los niveles de energía de los cationes. Cuando los iones están bastante cerca como para que se superpongan sus funciones de onda, se produce un ensanchamiento de los niveles iónicos formando bandas y podría ocurrir que, para distancias suficientemente pequeñas, la amplia banda $4s(\text{Cl}^-)$ incluso se colocase por debajo de la banda $3s(\text{Na}^+)$. Para comprobar si se cumplía este hecho, analizó la variación del gap de bandas variando el parámetro de malla a desde valores grandes hasta su valor en el equilibrio. Al disminuir el parámetro a , los niveles del Na^+ suben su energía respecto a los estados $3p(\text{Cl}^-)$ por el aumento del potencial de Madelung de forma que, si la BC fuera de carácter Na^+ , el gap debería aumentar. Por otro lado, si los estados $4s(\text{Cl}^-)$ fueran dominantes en la BC, el ensanchamiento de la banda $4s(\text{Cl}^-)$ aumentaría y conduciría a una reducción del gap. Los resultados de los cálculos se muestran en la *Fig. 1.4 dcha.*, donde se observa que, al disminuir a el gap crece, lo que indica que los orbitales de Na^+ también juegan un papel importante en el gap. Freysoldt también encontró que para valores grandes de a las bandas con carácter de Na^+ se separan del continuo de bandas y cruzan el nivel $3p(\text{Cl}^-)$ en $a=14 \text{ \AA}$. Sorprendentemente, en $a = 13.2 \text{ \AA}$ los estados desocupados $4s(\text{Na}^+)$ se mezclan con los de Cl^- y producen una dispersión similar a la de NaCl en equilibrio (*Fig. 1.5*). Cuando a aumenta desde el valor de equilibrio, $5.49 \text{ \AA}$, a $13.2 \text{ \AA}$ la BC más baja se transforma lentamente en la $3s(\text{Na}^+)$ localizada. Por tanto, Freysoldt concluyó que la posición energética de la BC inferior está acoplada con el estado $3s(\text{Na}^+)$, pero que el estado $3s(\text{Na}^+)$ se mezcla con un estado difuso de Cl^- , que puede denotarse como $4s(\text{Cl}^-)$, lo que produce la dispersión de la BC.

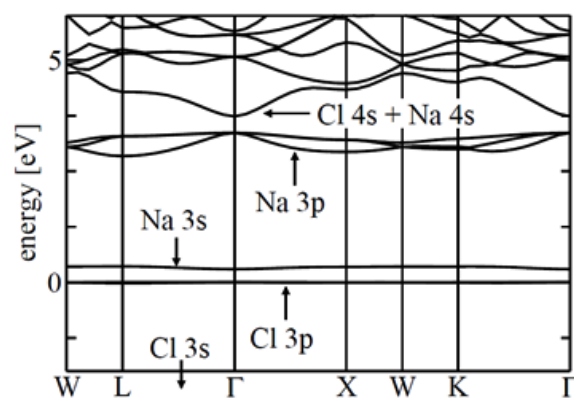


Figura 1.5: Carácter asignado a cada banda de energía del NaCl con $a=13.2 \text{ \AA}$.

Teniendo en cuenta todos los datos discutidos anteriormente, los objetivos concretos de este trabajo son los siguientes:

- 1) Aprender a manejar dos programas de cálculos de primeros principios de estructuras de sólidos que se emplearán en este trabajo, CRYSTAL y VASP, que, como se explica en el capítulo 3 parten de muy diferentes puntos de vista. El uso de los dos programas permitirá tener una visión más completa del problema.
- 2) Establecer diferentes condiciones en los cálculos con el fin de chequear distintas posibilidades con el fin de mejorar el conocimiento de los dos programas computacionales y la fiabilidad de los resultados obtenidos.
- 3) Usar estos dos programas para tratar de reproducir los resultados en NaCl de Boer y de Groot y los de Freysoldt y analizar con detalle su fiabilidad y consecuencias sobre el origen de la BC en dicho sistema.
- 4) Ampliar el estudio a otros 3 sólidos aislantes iónicos prototípicos (NaCl, KCl, NaBr, NaI), 2 importantes semiconductores covalentes puros (Si y diamante), otros 2 semiconductores covalentes polares (GaAs y GaP) y un metal (Cu).
- 5) Practicar la representación gráfica de resultados mediante el programa Matlab.

1.3 Organización del trabajo

La memoria se ha organizado en 5 capítulos, siendo esta introducción el primero de ellos. En el capítulo 2 se plasman los conceptos teóricos fundamentales para el análisis de la naturaleza de las bandas de energía de los sólidos: qué es la red de Bravais directa y recíproca, qué es la estructura de bandas electrónicas de los cristales y de qué modelo procede su comprensión, qué es la densidad de estados y las funciones de Wannier y cuál es la información que se extrae de sus representaciones, etc. En el capítulo 3 se explican los métodos computacionales de primeros principios usados en este trabajo. Seguidamente, en el capítulo 4 se presentan los principales resultados obtenidos en los cálculos para los sistemas cristalinos estudiados. Por último, en el capítulo 5 se exponen las conclusiones finales deducidas del trabajo realizado y finalmente hay una sección dedicada a las referencias utilizadas a lo largo de la memoria.

2. Sólidos cristalinos: estructura geométrica y bandas electrónicas

2.1 Estructuras cristalinas: red de Bravais y motivo

Los sólidos cristalinos son estructuras cuasi-infinitas de átomos o iones con una celda elemental que se repite periódicamente de forma tridimensional. El tratamiento matemático de las estructuras se realiza dividiendo el cristal en una red de Bravais directa o espacio vectorial de puntos $\{\vec{R}\}$ que nos da la repetición o traslación de celdas y un motivo o conjunto de átomos emplazado dentro de la celda que se repite. Los puntos $\vec{R}$ de la red de Bravais forman un espacio vectorial, de forma que siempre se pueden encontrar infinitas bases primitivas $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$ (Fig. 2.1) tales que

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

donde n_1, n_2 y $n_3 \in \mathbb{Z}$. En 3-D sólo hay 14 tipos distintos de redes de Bravais. En el caso de redes cúbicas (aquellas en las que hay 4 ejes de rotación de orden 3, es decir, que mantienen la simetría bajo rotaciones de $2\pi/3$) sólo hay 3 tipos: primitiva, P, centrada en el cuerpo, I, y centrada en las caras, F.

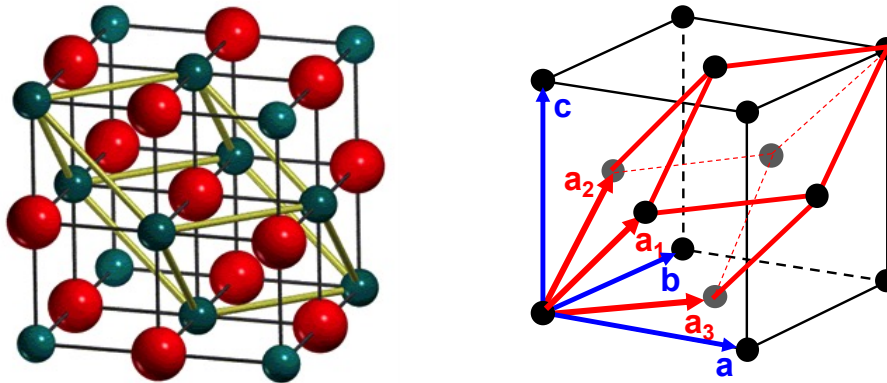


Figura 2.1. *Izquierda:* Estructura cristalina de NaCl mostrando la celda convencional cúbica F (celda completa mostrada) y una elección de celda primitiva (barras amarillas). Puede observarse que dentro de la celda primitiva hay un ión Na^+ en $[000]$ y otro Cl^- en $[\frac{1}{2}00]$ (motivo). *Derecha:* Puntos de la red de Bravais cúbica F mostrando la celda convencional (“base” convencional $\{a, b, c\}$) y, en rojo, la celda primitiva (base primitiva $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$).

La celda que se repite puede elegirse de infinitas maneras (tamaños y formas) distintas. Hay 2 elecciones que son particularmente útiles y que usaremos en este trabajo. La celda primitiva (Fig. 2.1) es la más pequeña posible y, aunque puede elegirse de infinitas formas posibles, siempre contiene un sólo punto de la red de Bravais y tiene un volumen determinado, V_p . Los átomos de motivo están contenidos dentro de la celda primitiva. La importancia de la celda primitiva es obvia ya que todos los cálculos pueden realizarse en una sola celda, repitiéndose en todas las demás mediante traslaciones de los vectores $\vec{R}$. Como puede verse en la Fig. 2.1, las celdas primitivas suelen tener formas triclinicas muy

complicadas, por lo que es mucho más útil trabajar con la llamada celda convencional, más grande que la primitiva pero que tiene todas las simetrías puntuales de la red de Bravais, por lo que resulta muy visual y cómoda para trabajar.

Todos los cristales usados en este trabajo tienen estructuras cristalinas con redes cúbicas F. La celda convencional cúbica se caracteriza por tener sus 3 aristas iguales $a = b = c$ (parámetro de malla cúbico a) y sus 3 ángulos iguales, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. En la Fig. 2.1 se muestra la estructura de NaCl (valor experimental del parámetro de malla convencional $a = 5.60 \text{ \AA}$) [Cortona 1992], que es completamente similar a la de KCl ($a = 6.29 \text{ \AA}$), NaBr ($a = 5.97 \text{ \AA}$) y NaI ($a = 6.47 \text{ \AA}$). En la Fig. 2.2 se muestran las celdas convencionales cúbicas F de Cu ($a = 3.59 \text{ \AA}$), un átomo de motivo en [000], Si ($a = 5.43 \text{ \AA}$), 2 átomos de Si de motivo en [000] y $[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}]$ (coordinación 4 tetraédrica de cada Si) y GaAs ($a = 5.65 \text{ \AA}$), 2 átomos de motivo Ga [000] y As $[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}]$ (coordinación tetraédrica de cada átomo). El diamante tiene una estructura similar a Si, con $a = 3.57 \text{ \AA}$, mientras que la estructura de GaP es similar a la de GaAs, con $a = 5.45 \text{ \AA}$.

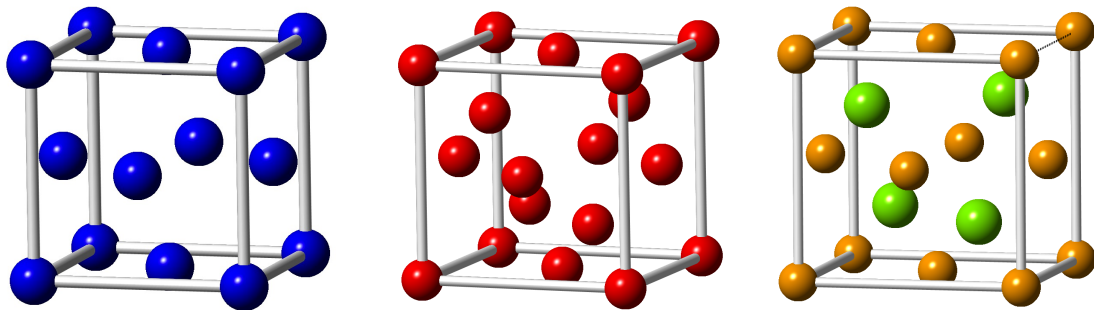


Figura 2.2. Celdas convencionales cúbicas F correspondientes a las estructuras cristalinas de Cu (izda.), Si (centro) y GaP (dcha.).

2.2 Espacio recíproco y red de Bravais recíproca

Las funciones de onda de los electrones en un cristal son periódicas, cada una con un periodo λ , de manera que, en lugar de trabajar en el espacio normal de los vectores $\mathbf{r}$ (y la red de Bravais $\{\mathbf{R}\}$), para muchas cosas es mucho más útil trabajar en el espacio de la transformada de Fourier o de los vectores de onda $\mathbf{k}$ (módulos $k = 2\pi/\lambda$). En cristales, a este espacio se le denomina espacio recíproco ya que sus vectores $\mathbf{k}$ tienen dimensiones inversas o recíprocas que los $\mathbf{r}$ y $\mathbf{R}$ del espacio normal o directo. Como es sabido, las funciones periódicas son desarrollables en series de Fourier de ondas planas, $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, las funciones periódicas más simples, especificadas por sus vectores de ondas $\mathbf{k}$.

Los electrones son difractados por el potencial cristalino debido a los núcleos y resto de los electrones, $V(\mathbf{r})$, dando lugar a las bandas de energía separadas por gaps prohibidos. El potencial tiene la periodicidad de red de Bravais, de forma que $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$ para todo $\mathbf{R}$, lo que hace que el desarrollo en serie de Fourier de V sea en ondas planas particulares de forma $e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}}$, donde $\{\mathbf{g}\}$ es un conjunto de infinitos vectores del espacio recíproco $\mathbf{k}$ que verifican $\mathbf{g}\cdot\mathbf{R} = 2\pi n$, siendo n un entero. El conjunto $\{\mathbf{g}\}$ forma un espacio vectorial, por lo que es una red de Bravais del espacio recíproco $\mathbf{k}$, que se denomina red recíproca. Por tanto, los cálculos en el espacio recíproco se pueden limitar a una sola celda primitiva recíproca y en el resto de celdas se repite por traslaciones de los vectores $\mathbf{g}$. Entre las infinitas celdas primitivas recíprocas posibles, conviene elegir la única que

tiene todas las simetrías puntuales de que tiene la red de Bravais, que es la llamada primera zona de Brillouin, ya que el uso de la simetría nos permite trabajar únicamente en una pequeña región que es distinta por simetría.

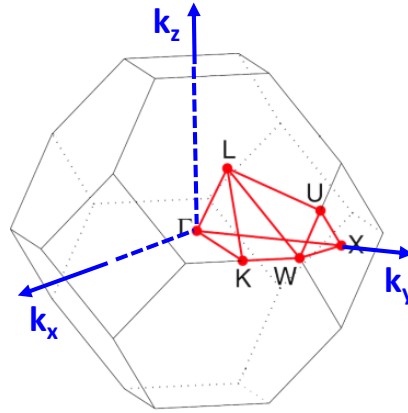


Figura 2.3. Primera zona de Brillouin correspondiente a una red de Bravais cúbica F. La zona marcada en rojo es la única distinta por simetría y desde ella se puede obtener el resto del volumen mediante operaciones de simetría puntuales de la red (o de la celda).

2.3 Teorema de Bloch y bandas de energía

Considerando primero electrones libres en un cristal (potencial cristalino $V(\mathbf{r}) = 0$), cada estado electrónico viene caracterizado por un vector $\mathbf{k}$ del espacio recíproco, con función de onda una onda plana $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = (1/\sqrt{V})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, y los valores posibles de $\mathbf{k}$ están cuantizados, aunque forman un cuasi-continuo. La relación de dispersión es una parábola en el espacio $\mathbf{k}$ (Fig. 2.3 izda.)

$$\varepsilon(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$$

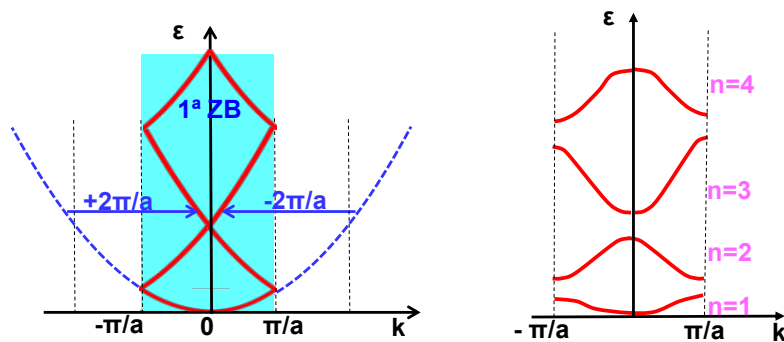


Figura 2.3. Izquierda: esquema de niveles de energía para electrones libres ($V = 0$) en un cristal 1-D, en el esquema de zona extendida (azul) y reduciendo los valores de k a la primera zona de Brillouin mediante traslaciones por vectores $\mathbf{g}$. Derecha: el potencial $V(\mathbf{r})$ difracta los electrones libres dando lugar a las bandas electrónicas.

Considerando ahora el potencial cristalino, hace que se mezclen las ondas planas de los electrones libres (difracción) tales que sus $\mathbf{k}$ difieran en un $\mathbf{g}$ de la red recíproca. De esta forma, las funciones de onda de los electrones del cristal pueden escribirse como

$$\psi_{kn}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{g})\mathbf{r}}$$

donde $\mathbf{k}$ es un vector dentro de la primera zona de Brillouin y n es un índice de banda. Esta difracción provoca un levantamiento de la degeneración de las energías de los electrones libres en los estados $\mathbf{k}$ que se encuentran en los límites de la primera zona de Brillouin, dando lugar a bandas permitidas y gaps prohibidos entre las bandas (*Fig. 2.3 dcha.*).

En 1930 Bloch demostró que la anterior forma de $\psi_{kn}(\mathbf{r})$ puede reescribirse como

$$\psi_{kn}(\mathbf{r}) = u_{kn}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

con $u_{kn}(\mathbf{r}) = u_{kn}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, una función periódica en la red $\mathbf{R}$. Por tanto, por sorprendente que resulte las funciones de onda de los electrones en un cristal bajo potencial periódico, que suelen llamarse funciones de Bloch, tienen mucho en común con las ondas planas de los electrones libres, de hecho son ondas planas $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ (completamente deslocalizadas por el cristal) moduladas por funciones más o menos localizadas $u_{kn}(\mathbf{r})$ periódicas en la red $\mathbf{R}$. Puede mostrarse que el teorema de Bloch puede escribirse equivalentemente como

$$\psi_{kn}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \psi_{kn}(\mathbf{r})$$

es decir, entre dos celdas la función de onda de un electrón sólo cambia en un factor de fase $e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$. Tomando el módulo al cuadrado de esta expresión, se tiene que

$$|\psi_{kn}(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2 = |\psi_{kn}(\mathbf{r})|^2$$

es decir, la densidad electrónica es exactamente la misma en todas las celdas. Por tanto, en un cristal con un potencial cristalino perfecto no habría resistividad. O, lo que es lo mismo, las causas de la resistividad son las roturas de la periodicidad perfecta debidas a defectos e impurezas, vibraciones de los átomos (fonones), momentos magnéticos, etc.

La función periódica $u_{kn}(\mathbf{r})$ tiene una forma general

$$u_{kn}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \sum_j e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} c_j \chi_j$$

donde el sumatoria sobre j se extiende a todas las funciones de base χ_j con las que se desee describir el electrón considerado dentro de una celda. para los electrones de la deslocalizados de la BC se puede conseguir una buena descripción usando como funciones de base χ_j ondas planas, idealmente infinitas, pero en un cálculo real un número finito cuyo límite hay que fijar en lo que se conoce como un método de electrones cuasilibres. En un caso extremo de electrones totalmente deslocalizados por el cristal, el potencial efectivo que sienten es casi constante y así $u_{kn}(\mathbf{r}) \approx \text{cte}$ y $\psi_k(\mathbf{r}) \approx e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$. Para electrones de core muy localizados el potencial efectivo es muy grande y es una buena aproximación tomar las funciones de base como orbitales de los átomos libres, en lo que se conoce como un método de enlace fuerte. En este trabajo se han usado cálculos con los dos tipos de métodos con el fin de comparar los resultados.

El modelo de enlace fuerte proporciona una visión muy intuitiva del origen de las bandas electrónicas de un sólido. Considerando un ejemplo sencillo de una cadena lineal de N átomos iguales, podemos empezar considerando cada átomo libre infinitamente separado de los demás, con sus niveles de energía discretos (*Fig. 2.4, izda.*). Si ahora se reduce

progresivamente la distancia entre los átomos (*Fig. 2.4 dcha.*) los orbitales atómicos comienzan a solaparse dando lugar a bandas cada vez más anchas, y la anchura es proporcional al solapamiento de los orbitales. En el caso de bandas provenientes de orbitales atómicos *s* el estado $k = 0$ es el más enlazante (alta probabilidad de encontrar al electrón entre los átomos) y tiene la menor energía, mientras que el estado $k = \pi/a$ (límite de la zona de Brillouin) corresponde al estado más antienlazante (probabilidad nula de encontrar al electrón justo en el punto medio entre dos átomos) y corresponde a la energía más alta (bandas ascendentes). En el caso de bandas provenientes de orbitales atómicos *p* ocurre al contrario (bandas descendentes). Si los niveles atómicos están suficientemente cercanos dos o más bandas pueden cruzarse. En la visión anterior se ha considerado de forma simplista que cada banda proviene de un nivel atómico concreto, pero en la realidad los niveles se mezclan entre sí (de acuerdo con las reglas de simetría de cada estado atómico) de forma que las bandas tienen un carácter híbrido de diversos orbitales atómicos.

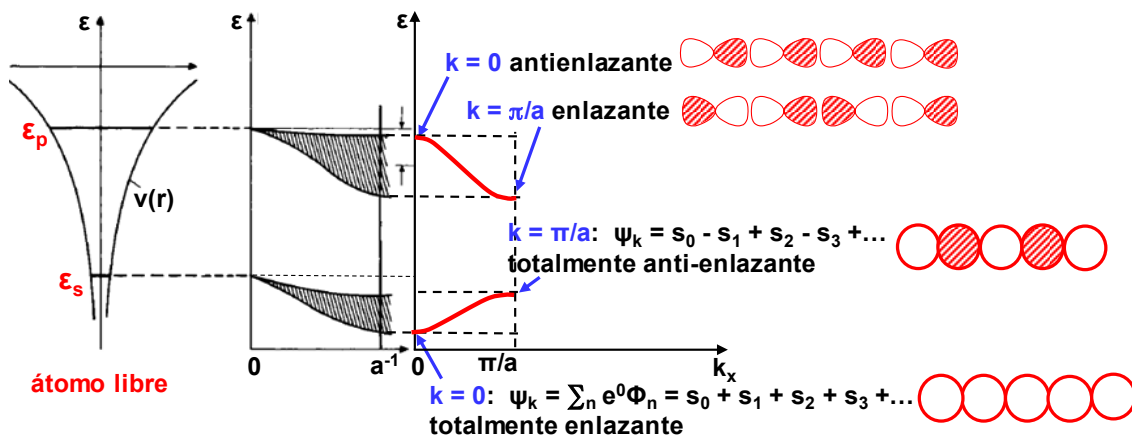


Figura 2.4: *Izquierda:* Niveles electrónicos discretos de un átomo libre en un potencial atómico $V(r)$. *Derecha:* esquema cualitativo de la evolución de las bandas de energía en una cadena lineal de N átomos en función de la inversa del espaciado interatómico, a^{-1} .

Si el cristal posee N celdas primitivas, en cada banda hay tantos estados k como celdas primitivas. De forma más precisa hay $2N$ estados posibles, ya que para cada valor de k hay 2 estados posibles, uno con spin hacia arriba y otro con spin hacia abajo. Al llenar las bandas con electrones, se comienza desde abajo hacia arriba colocando hasta $2N$ electrones en cada banda. La BV es la última completamente (o casi) ocupada, y la BC la primera desocupada (o casi). Los metales, como Cu, poseen una BC muy ancha que no está completamente llena. Los semiconductores se caracterizan por tener, a $T = 0$ K, la BV llena y la BC vacía, con un gap ϵ_g entre ellas típicamente inferior a 3-4 eV, como en Si ($\epsilon_g = 1.11$ eV), GaAs ($\epsilon_g = 1.43$ eV) o GaP ($\epsilon_g = 2.26$ eV). A $T > 0$ K, los electrones comienzan a saltar desde la BV a la BC, superando el pequeño gap, dando lugar a la aparición de electrones en la BC y huecos en la BV. En los aislantes la BV es bastante estrecha y está llena, mientras que la BC es ancha y está separada de la BV por un gap típicamente superior a unos 4-5 eV, como en NaCl ($\epsilon_g = 8.5$ eV), KCl ($\epsilon_g = 8.4$ eV), NaBr ($\epsilon_g = 7.5$ eV) o NaI ($\epsilon_g = 5.8$ eV). El diamante es un tanto peculiar: su estructura de bandas es muy similar al Si, pero el gap de bandas es mucho mayor, $\epsilon_g = 5.5$ eV, de forma que es un aislante eléctrico.

La Fig. 2.5 muestra gráficamente la deslocalización entre los átomos de un electrón de la BC y la localización sobre los átomos de un electrón en una banda profunda de core.

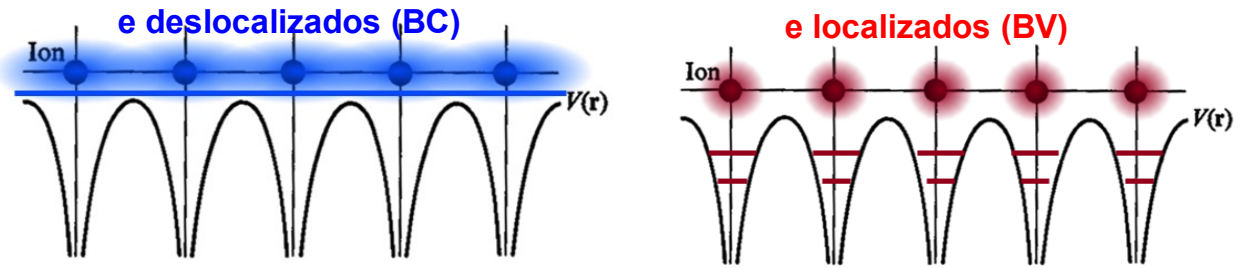


Figura 2.5. Izquierda: Deslocalización de un electrón de la BC. Derecha: localización de un electrón en una banda profunda de core.

En este trabajo realizaremos cálculos cuánticos de las bandas de energía de los diversos cristales a estudiar con el objetivo de estudiar la naturaleza de las BV y BC.

2.4 Densidad de Estados y Proyecciones Locales

La densidad de estados (DOS) electrónicos, $D(\epsilon)$, es el número de estados comprendidos entre ϵ y $\epsilon + d\epsilon$ dividido por $d\epsilon$ y por el volumen del cristal. Salvo en casos muy concretos, la DOS varía mucho a lo largo de una banda y entre las diversas bandas por lo que conocer su variación es fundamental para poder entender las distribuciones de estados ocupados y vacíos y así las diversas propiedades del cristal.

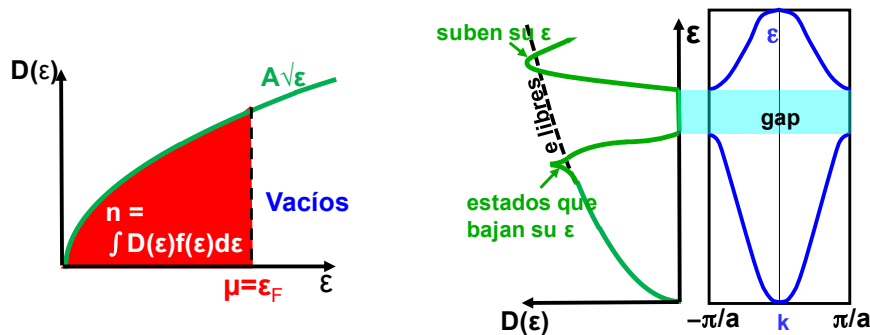


Figura 2.6. Izquierda: DOS correspondiente al gas de electrones libres 3-D. Derecha: variación de la DOS en una BC ancha, mostrando los picos de acumulación de estados.

En la Fig. 2.5 izda. se muestra la DOS correspondiente al gas de electrones libres 3-D, que crece uniformemente con la energía ϵ según $D(\epsilon) \propto \sqrt{\epsilon}$. En el caso de los electrones de Bloch en sólidos las DOS son muy distintas en cada banda. Las bandas más profundas (core) son muy estrechas y tienen DOS muy picudas, mientras que las dos de los electrones muy deslocalizados de la BC se parecen más o menos a las de electrones libres. En general, las DOS presentan picos (discontinuidades de van Hove) en los estados cerca de los límites de la zona de Brillouin, donde $|\nabla_{\mathbf{k}}\epsilon| \rightarrow 0$ y se produce una gran acumulación de estados (Fig. 2.5 dcha.).

En este trabajo calcularemos las DOS de los cristales estudiados, así como las llamadas proyecciones de las DOS (PDOS) o distintas contribuciones de los orbitales atómicos a la densidad de estados total. Las PDOS son una útil herramienta que aporta información sobre qué orbitales atómicos intervienen en cada banda electrónicas, es decir, el carácter atómico de cada banda.

2.5 Funciones localizadas de Wannier

Como ya se ha comentado, las funciones de onda de Bloch, $\psi_{kn}(\mathbf{r})$, tienen la forma general del producto de una onda plana $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ por una función periódica en la red $\mathbf{R}$ que depende de los orbitales atómicos (s, p,...) que dan origen al estado electrónico considerado. En general, son funciones deslocalizadas por todo el cristal muy adecuados para trabajar en el espacio recíproco de las $\mathbf{k}$. Este carácter deslocalizado hace que las funciones de Bloch no se vean afectadas si se multiplican por un factor de fase $e^{i\beta_n(\mathbf{k})}$, con $\beta_n(\mathbf{k} + \mathbf{g}) = \beta_n(\mathbf{k})$. Por tanto, las funciones de Bloch están definidas salvo dicho factor de fase. Todo ello hace que las funciones de Bloch no permitan tener una visión muy intuitiva del enlace entre los átomos que componen el cristal.

Las funciones de Wannier son unas funciones en el espacio real que permiten describir de forma alternativa los estados del cristal y que son útiles en este trabajo porque conectan directamente con nuestra visión intuitiva localizada del enlace químico. Así, son el equivalente en sólidos de los orbitales moleculares en las moléculas. En otro contexto más allá de este trabajo, las funciones de Wannier son una poderosa herramienta en la llamada teoría moderna de la polarización en sólidos, donde se relaciona directamente el vector suma de los centros de las funciones de Wannier con el vector polarización macroscópica de un aislante.

Las funciones de Wannier se construyen mediante un cambio desde la base de funciones deslocalizadas de Bloch $\psi_{kn}(\mathbf{r})$ a una base de funciones localizadas tratando de formar funciones localizadas en celdas $\mathbf{R}$ concretas, $w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, definidas en el espacio directo $\mathbf{r}$

$$w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = (1/N)^{1/2} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \psi_{kn}(\mathbf{r})$$

donde N es el número de celdas del cristal, el sumatorio se extiende a todos los estados $\mathbf{k}$ en la primera zona de Brillouin y n es el índice de banda n. Como $\mathbf{k}$ es cuasi-continua, el sumatorio puede sustituirse por una integral, de forma que tenemos la transformada inversa de Fourier de la función de Bloch

$$w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \approx (V_P/8\pi^3) \int_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \psi_{kn}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Entonces, las funciones de onda de los estados pueden escribirse como una combinación lineal de funciones de Wannier

$$\psi_{kn}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

Sin embargo, la construcción de funciones de Wannier $w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ a partir de las bandas de estados de Bloch $\psi_{kn}(\mathbf{r})$ obtenidas mediante un cálculo de la estructura electrónica de un

sólido presenta dos dificultades principales. Por un lado, se desea transformar un grupo de bandas de estados deslocalizados de Bloch en una descripción localizada de Wannier, pero el grupo de bandas elegido nunca está completamente aislado del resto de las bandas del cristal sino que frecuentemente hay otras bandas que se cruzan o que están mezcladas con las de interés, de forma que el corte o ventana de bandas a representar influye mucho sobre las funciones de Wannier obtenidas. Por otro lado, la indeterminación de la fase de las funciones de Bloch hace que puedan realizarse una infinidad de transformaciones arbitrarias a funciones de Wannier y las diversas transformaciones conducen a diferentes funciones localizadas (no-unicidad de la transformación, depende del gauge elegido).

En la Fig. 2.7 se muestra un ejemplo en una banda de carácter p de un cristal 1-D comparando 3 de sus funciones de Bloch (3 valores estados $\mathbf{k}$), dibujadas en el espacio real, con las funciones de Wannier asociadas a la misma banda formando imágenes periódicas entre sí.

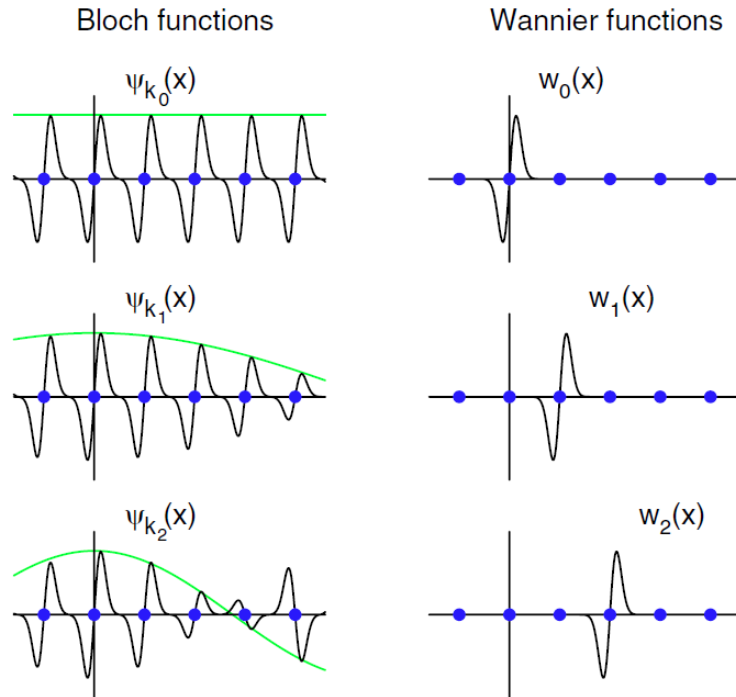


Figura 2.7: 3 funciones de Bloch de una banda tipo p en un cristal 1-D (puntos de red, $\mathbf{R}$, en azul), comparadas con las funciones de Wannier asociadas a dicha banda.

Recientemente, Marzari et al. [Marzari 2012] han desarrollado una transformación muy eficiente, conocida como funciones de Wannier máximamente localizadas, que puede aplicarse a cualquier tipo de funciones base (por ejemplo, ondas planas) y sólo requiere la elección de la ventana de bandas a transformar. En este método se minimiza de forma iterativa la suma de los cuadrados de las anchuras de las distribuciones de probabilidad de las funciones de Wannier $|w_n(\mathbf{r})|^2$ del grupo aislado de M bandas

$$\Omega = \sum_{n=1,M} (\langle r^2 \rangle_n - \langle \mathbf{r}^2 \rangle_n)$$

donde $\langle \mathbf{r}^2 \rangle_n = \int \mathbf{r} |w_n(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$. Además, el resultado es real (salvo un factor de fase global).

Las Figs. 2.6 y 2.7 muestran algunos ejemplos, tomados del trabajo de Marzari et al., de funciones de Wannier máximamente localizadas construidas a partir de las funciones de Bloch de diversas bandas en Si y GaAs.

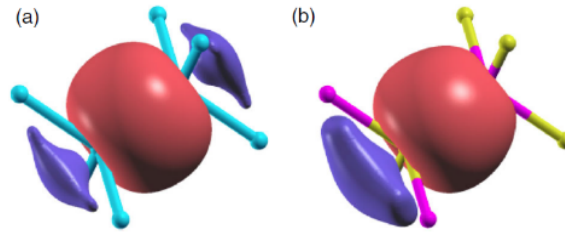


Figura 2.8: Funciones de Wannier construidas a partir de las cuatro BV como combinaciones de híbridos sp^3 con carácter σ enlazante de (a) Si y (b) GaAs.

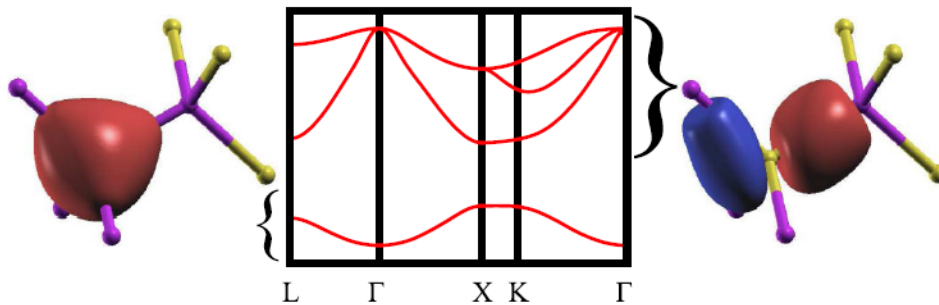


Figura 2.9: Funciones de Wannier del GaAs construidas desde las bandas s y p enlazantes.

Parte de este trabajo ha consistido en representar las funciones de Wannier de los distintos cristales a estudiar pues del análisis de su forma, simetría y acumulaciones de carga se obtiene información característica del enlace químico y por tanto de las propiedades del sistema.

3. Simulaciones computacionales de primeros principios

3.1 Ecuación de Schrödinger

En este capítulo, se hará un resumen de la teoría que sustenta la simulación computacional *ab initio* (desde primeros principios, usando sólo constantes universales, sin datos experimentales) en sólidos cristalinos.

El objetivo es resolver la ecuación de Schrödinger, no relativista e independiente del tiempo, de un sólido (aunque las mismas ideas valen por ahora para una molécula o incluso un átomo) con M núcleos en posiciones $\vec{R}_\alpha$ y con masas M_α y N electrones, con masa m , en posiciones $\vec{r}_i$

$$H\Psi(r_1, \dots, r_N, R_1, \dots, R_M) = E\Psi(r_1, \dots, r_N, R_1, \dots, R_M) \quad (3.1)$$

siendo H el hamiltoniano del sistema cuya expresión en unidades atómicas ($e = \hbar = m = 1$) es

$$H = \sum_{\alpha=1}^M \left[\frac{-\nabla_{R_\alpha}^2}{2M_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\beta=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \right] + \sum_{i=1}^N \left[\frac{-\nabla_{r_i}^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (3.2)$$

Esta ecuación de Schrödinger presenta una enorme complejidad matemática (derivadas segundas e integrales complejas) así como términos cruzados de interacciones entre partículas. Esto supone que sólo existan soluciones analíticas exactas de dicha ecuación para sistemas muy determinados (átomo de hidrógeno o átomos hidrogenoides). Si se quiere resolver el problema para sistemas más complejos es necesario realizar aproximaciones.

Los métodos *ab initio* recurren generalmente a dos aproximaciones básicas: la aproximación adiabática y la aproximación a un electrón.

3.2 Aproximación adiabática (Born-Oppenheimer)

En un sistema real los núcleos y los electrones se mueven acoplados. Sin embargo, los núcleos son mucho más pesados que los electrones ($M_\alpha \gg m_e$), lo cual provoca que su movimiento sea significativamente más lento con respecto a los electrones. Así pues, estos últimos son capaces de reajustar su posición casi instantáneamente ante cualquier movimiento de los núcleos.

La aproximación adiabática consiste en asumir que los núcleos se mueven infinitamente lentos en relación a los electrones debido a su masa, de tal manera que estos se adaptan instantáneamente a cada desplazamiento nuclear infinitesimal. En consecuencia, los movimientos de los núcleos y los electrones quedan desacoplados y es posible considerar que sus funciones de onda son independientes. La función de onda total queda separada en dos partes: la función de onda electrónica $\Psi(r_1, \dots, r_N)$ y la función de onda nuclear $\Psi(R_1, \dots, R_M)$:

$$\Psi(r_1, \dots, r_N, R_1, \dots, R_M) = \Psi_e(r_1, \dots, r_N) \Psi_n(R_1, \dots, R_M) \quad (3.3)$$

A continuación se muestra esquemáticamente en qué se basa esta aproximación:

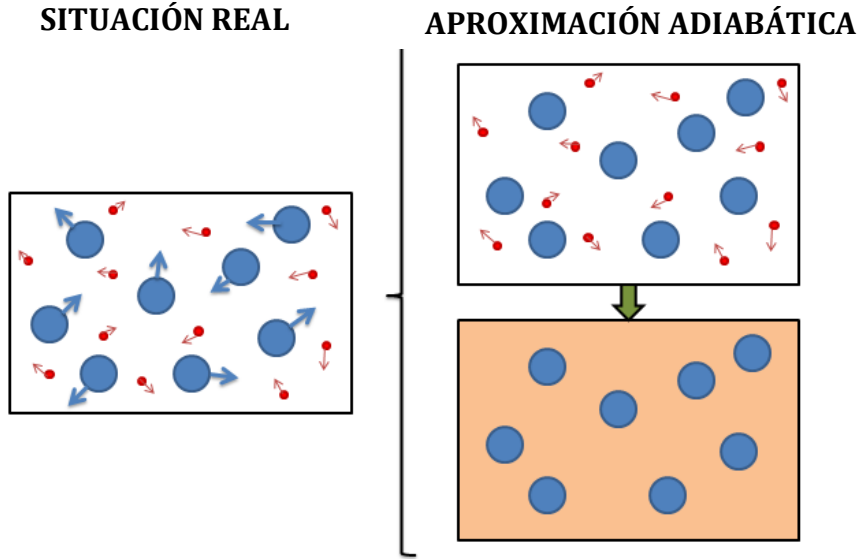


Figura 3.1: Esquema general de la aproximación adiabática. *Izquierda*: sistema real, los movimientos de los núcleos y los electrones están acoplados. *Derecha*: aproximación adiabática, primero (*arriba*) se calcula el movimiento de los electrones para núcleos fijos debido a que estos últimos son mucho más pesados ($M_\alpha \gg m_e$); después (*abajo*) se calcula el movimiento de los núcleos bajo la acción de un potencial creado por los electrones (representado por el fondo marrón), obtenido en el paso anterior.

Por tanto, se introduce la función de onda (1.3) en la ecuación (1.1) y se resuelve en dos pasos bien diferenciados:

1^{er} Paso. Se fijan las posiciones de los núcleos y se resuelve la ecuación electrónica,

$$H_e \Psi_e(r_1, \dots, r_N) = E \Psi_e(r_1, \dots, r_N) \quad (3.4)$$

donde H_e es el Hamiltoniano electrónico cuya expresión es

$$H_e = \sum_{i=1}^N \left[\frac{-\nabla_{r_i}^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (3.5)$$

Aquí, $\vec{R}_\alpha$ son parámetros fijos y las únicas variables son las coordenadas de los electrones $\vec{r}_i$.

2º Paso. Se resuelve la ecuación de la dinámica nuclear bajo el potencial creado por los electrones,

$$\left[\sum_{\alpha=1}^M \left[\frac{-\nabla_{R_\alpha}^2}{2M_\alpha} \right] + E_e(\vec{R}_\alpha) \right] \Psi_n(R_1, \dots, R_M) = E_T \Psi_n(R_1, \dots, R_M) \quad (3.6)$$

Así, los núcleos se mueven en la *Superficie de Energía Potencial Adiabática*, $E_e(\vec{R}_\alpha)$, solución de la ecuación electrónica (1.4). E_T es la energía total del sistema, considerando el movimiento electrónico y nuclear.

Cabe destacar que la aproximación adiabática no es adecuada cuando hay dos o más Superficies de Energía Potencial Adiabática próximas (estados degenerados). Es decir, será válida siempre y cuando los niveles de energía electrónicos tengan una separación tal que $E_i - E_j \gg \hbar\omega$.

3.3 Aproximación a un electrón: métodos de Hartree y Hartree-Fock

Aunque la ecuación electrónica (1.4) es sensiblemente más sencilla que la total (1.1), aún no es posible hacer una resolución analítica exacta cuando hay más de un electrón debido a los términos cruzados de repulsión entre los electrones. Para resolver este problema se introduce la aproximación a un electrón u orbital la cual actúa sobre la función de onda electrónica $\Psi_e(r_1, \dots, r_N)$ manteniendo exacto el hamiltoniano H .

En 1928 Hartree propuso una aproximación a la función de onda multieletrónica $\Psi_e(r_1, \dots, r_N)$ como si los electrones fuesen independiente, cada uno con su propia función de onda orbital $\phi_i(\vec{r}_i)$, que dependería únicamente de la posición del electrón i . Por tanto, la función de onda multieletrónica de un estado dado puede expresarse como el producto de los orbitales ocupados en la configuración electrónica considerada

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_N(\vec{r}_N) \quad (3.7)$$

Los orbitales $\phi_i(\vec{r}_p)$ se suelen expresar mediante combinaciones lineales de orbitales atómicos (LCAO).

En 1928 Hartree propone un método variacional en el que la función de onda electrónica $\Psi_e(r_1, \dots, r_N)$ queda aproximada por un único producto de los que se muestran en la ecuación (1.7). La única aproximación introducida actúa sobre la función de onda mientras que el Hamiltoniano permanece exacto.

Desde un punto de vista físico, la aproximación de Hartree consiste en sustituir (Fig. 3.2) el sistema real con todas las interacciones entre los electrones por un sistema aproximado en el que se considera el movimiento de cada electrón independiente de los otros pero sometido a un potencial promedio creado por el resto de electrones.

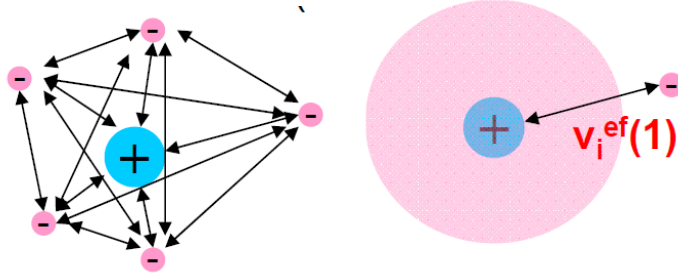


Figura 3.2: Aproximación de Hartree-Fock. *Izquierda*: situación real en la que el movimiento de cada electrón depende de las posiciones del resto. *Derecha*: Aproximación a un electrón en la que cada electrón se mueve en el potencial promedio (visualizado en rosa) creado por el resto de electrones.

Sin embargo, las funciones de onda multielectrónicas de la aproximación de Hartree no cumplen el principio de exclusión de Pauli de los fermiones, que implica que deben ser antisimétricas al intercambio de las posiciones de dos electrones. En 1930 Fock introdujo una corrección a las funciones de Hartree de forma que fuesen antisimétricas, que podemos escribir en la forma de un determinante de Slater formado con los orbitales $\phi_i(\vec{r}_p)$

$$\Psi\{\vec{r}_i\} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \dots & \phi_1(\vec{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \phi_N(\vec{r}_1) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \equiv \|\phi_1\phi_2 \dots \phi_N\| \quad (3.8)$$

Calculando la energía del sistema como el valor esperado del hamiltoniano H (exacto) con esta función aproximada y aplicando el método variacional (variar la energía con respecto a los orbitales hasta que la variación sea nula) se llega a un sistema de ecuaciones para cada orbital, conocidas como ecuaciones a un electrón de Hartree-Fock, que tienen la forma

$$\left[-\frac{\nabla_p^2}{2} + \{v(\vec{r}_p) + J_i(\vec{r}_p) - K_i(\vec{r}_p)\} \right] \phi_i(\vec{r}_p) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}_p) \quad i = 1, \dots, N \quad (3.9)$$

Las expresiones del potencial electrón-núcleo, $v(\vec{r}_i)$, el término de interacción directa de la interacción electrón (repulsión coulombiana), $J_i(\vec{r}_p)$, y la interacción de intercambio o canje debida a la indistinguibilidad de los electrones, $K_i(\vec{r}_p)$, son de la forma

$$v(\vec{r}_i) = \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} \quad (3.10)$$

$$J_i(\vec{r}_i) = \sum_{j=1}^N \int \phi_j^*(\vec{r}_j) \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \phi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_j \quad (3.11)$$

$$K_i(\vec{r}_i) = \sum_{j=1}^N \int \phi_j(\vec{r}_j) \int \phi_j^*(\vec{r}_j) \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \phi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_j \quad (3.12)$$

Las ecuaciones de Hartree-Fock (1.9) son un sistemas de N ecuaciones acopladas entre sí ya que los electrones no son independientes y sus movimientos están correlacionados. Dado que el potencial de Hartree-Fock en (1.9) depende de todos los orbitales del

sistema, la resolución de las ecuaciones deberá realizarse por un método iterativo auto-consistente (SCF o *Self Consistent Field*): se parte de unos orbitales de prueba, se construye un potencial con los orbitales, se resuelven las ecuaciones obteniendo unos nuevos orbitales y se repite el proceso hasta alcanzar la autoconsistencia cuando $v_i^k - v_i^{k-1} < \delta$, donde δ es un valor fijado.

La energía total en la aproximación de Hartree-Fock es

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \int \phi_j^*(\vec{r}_i) - K(\vec{r}_i) \phi_i d\vec{r}_i \quad (3.13)$$

donde ε_i son las energías orbitales a un electrón de las ecuaciones Hartree-Fock. Puede observarse que la energía total del sistema no es solamente la suma de las energías orbitales sino que hay que considerar también los términos de repulsión coulombiana $J(\vec{r}_i)$ y de intercambio $K(\vec{r}_i)$. Es importante notar que el doble sumatorio se extiende a todos los electrones, de forma que se considera la repulsión coulombiana de un electrón sobre sí mismo. Afortunadamente, el término negativo de autointeracción de intercambio cancela exactamente la autointeracción coulombiana.

Cabe destacar que el método Hartree-Fock construye una función de onda aproximada constituida por un solo determinante de Slater con los orbitales correspondientes a una única configuración electrónica. Los métodos denominados Post-Hartree-Fock (como los métodos variacionales de Interacción de Configuraciones, métodos de perturbaciones Moller-Plesset, etc.) tratan de mejorar de forma sistemática la función de onda multielectrónica considerando más y más configuraciones electrónicas (correspondientes a diversas repulsiones entre los electrones), es decir, más y más determinantes de Slater. Sin embargo, estos métodos tienen el inconveniente de que el tiempo de computación crece de forma exponencial con el número de electrones del sistema, lo que hace que, en su mayoría, sean inviables para realizar cálculos en sólidos y sólo se usan para átomos y moléculas pequeñas.

En el límite de considerar todas las posibles determinantes de Slater para la base de orbitales elegida se obtendría la energía exacta. Se define la energía de correlación electrónica como la diferencia entre la energía exacta del sistema, E_{exacta} , y la obtenida mediante esta aproximación, E_{HF} ,

$$E_C = E_{exacta} - E_{HF} \quad (3.14)$$

A pesar de que la energía de correlación sólo signifique aproximadamente el 1% de la energía exacta a, resulta ser un porcentaje importante de la energía de enlace y por tanto es crucial para describir el enlace.

3.4 Métodos de Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Los métodos denominados *ab initio* estándar (Hartree-Fock y Post Hartree-Fock) están basados en hacer aproximaciones sobre la función de onda y usar el Hamiltoniano exacto. De esta forma, la energía del sistema es un funcional de la función de onda, $E = E[\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)]$, es decir, la variable central es la complicadísima función de onda

$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ que, en general, es compleja, depende de $3N$ variables y no es un observable, de forma, que no es directamente comparable con datos experimentales.

La alternativa a esos métodos es la llamada Teoría del Funcional de la Densidad (DFT o *Density Functional Theory*), que sólo realiza aproximaciones sobre el Hamiltoniano (o la energía). La DFT se basa en el denominado primer teorema de Hohenberg y Kohn (1964) que muestra que la energía total del estado fundamental también es un funcional $E_0 = E_0[\rho_0(\vec{r})]$ de la densidad electrónica de dicho estado

$$\rho_0(\vec{r}) = N \int |\Psi|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N ds_1 \dots ds_N \quad (3.15)$$

Además, el segundo teorema de Hohenberg y Kohn establece que la densidad del estado fundamental, $\rho_0(\vec{r})$, de un sistema puede obtenerse minimizando el funcional $E_0[\rho_0(\vec{r})]$.

El funcional de la densidad se puede expresar como

$$E[\rho(\vec{r})] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (3.16)$$

donde $v(\vec{r})$ es el potencial externo al sistema electrónico (engloba el potencial de los núcleos y cualquier otro potencial externo al sistema) y $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ es un funcional universal para todos los sistemas, que engloba las contribuciones de la energía cinética, T , y de la energía de repulsión entre los electrones. El primer sumando de la parte derecha de (1.16) no es un problema ya que se conoce en cuanto conozcamos el potencial externo $v(\vec{r})$ del sistema.

Esta teoría tiene grandes ventajas con respecto a los métodos estándar. En primer lugar, la densidad es una magnitud observable por lo que es posible realizar una comparación directa con datos experimentales. En segundo lugar, es una función real y sólo depende de $\vec{r}$ de forma que es mucho más sencilla que la función de onda. Finalmente, $\rho(\vec{r})$ contiene toda la información del sistema y por tanto una vez conocida se pueden obtener todas las propiedades (nº de electrones, posiciones nucleares, cargas nucleares...).

Sin embargo, la teoría planteada a partir de los dos teoremas de Hohenberg-Kohn tiene un problema práctico, que no se conoce el funcional exacto $E[\rho(\vec{r})]$ por lo que se deben realizar aproximaciones del mismo. Además, los funcionales aproximados actualmente conocidos, especialmente en lo que respecta a la energía cinética, no tienen eran lo suficientemente precisos como para que los cálculos basados en minimizar dichos funcionales permitiesen resolver los problemas físicos requeridos.

El gran avance se produjo en 1965 gracias a Kohn y Sham quienes desarrollaron un ingenioso procedimiento que permite aplicar la DFT, a costa de introducir orbitales en la teoría. Estos autores evitaron el gran escollo de escribir un funcional para la energía cinética suficientemente preciso mediante la genial idea de usar un sistema de referencia irreal S con N electrones que no interactúan entre sí y que tenga la misma energía y densidad que el sistema real, donde la energía cinética puede calcularse de forma exacta, y hacer precisas aproximaciones sobre la pequeña diferencia con el sistema real de N electrones interactuantes.

El sistema de referencia S de electrones no interactuantes sólo posee energía cinética, $T_S[\rho]$, que se puede calcular de forma exacta y donde la función de onda exacta es un

único determinante de Slater. Entonces, para el sistema real de electrones interactuantes, el funcional universal $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ puede expresarse según,

$$F_{HK}[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (3.17)$$

donde $J[\rho]$ es la energía de repulsión entre los electrones, que es un funcional de la densidad electrónica conocido

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \quad (3.18)$$

y $E_{XC}[\rho]$ es un funcional que engloba el resto de interacciones, es decir, las energías de intercambio y correlación, de forma que lo podemos expresar como

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (3.19)$$

El primer sumando es lo que falta a $T_S[\rho]$ hasta el valor exacto de la energía cinética $T[\rho]$, y se denomina energía cinética de correlación, y el segundo es lo que falta a la repulsión coulombiana $J[\rho]$ hasta el valor exacto de la interacción entre electrones $V_{ee}[\rho]$, de forma que representa el intercambio, la correlación y la corrección de autointeracción de J . Lo importante es que $E_{XC}[\rho]$ es cantidad muy pequeña ($\sim 1\%$ de la energía total) y así, aunque no conozcamos su valor exacto, cuando se usen expresiones aproximadas el error cometido sobre la energía será también muy pequeño.

Sustituyendo (1.17) en (1.16) la ecuación puede reescribirse,

$$E[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.20)$$

Aplicando el principio variacional a la ecuación (1.20) se obtiene un sistema de ecuaciones a un electrón denominadas ecuaciones de Kohn-Sham,

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{ef}(r) \right] \phi_i^{KS}(r) = \varepsilon_i^{KS} \phi_i^{KS}(r) \quad i = 1, \dots, N \quad (3.21)$$

Estas ecuaciones tienen una forma similar a las ecuaciones de Hartree-Fock (1.9, 1.10), pero con un potencial efectivo

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} d^3(r_2) + v_{XC}[\rho] \quad (3.22)$$

donde $v_{XC}[\rho]$ es el potencial de intercambio-correlación,

$$v_{XC}[\rho] = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho} \quad (3.23)$$

Las ecuaciones a un electrón de Kohn-Sham se resuelven de forma auto-consistente al igual que las de Hartree-Fock, pero a diferencia de estas últimas son exactas pues no se ha hecho ninguna aproximación en su obtención. El principal problema es que no se conoce el potencial de intercambio-correlación $v_{XC}[\rho]$ por lo que es necesario introducir aproximaciones. Actualmente hay todo un catálogo de aproximaciones, desde las más básicas a otras muy sofisticadas, mucho más precisas pero que también requieren mucho mayores tiempos de computación, especialmente en el caso de sólidos. Una de las primeras elecciones que uno debe hacer cuando trabaja con cálculos DFT es elegir el nivel de aproximación que desea (o más bien puede) usar para $v_{XC}[\rho]$ teniendo en cuenta

el sistema y propiedades a estudiar, la potencia de cálculo del computador que se utilice y el código de simulación computacional empleado. En este punto hay que decir que, debido a las múltiples aproximaciones de los cálculos, un mejor nivel de aproximación en $v_{xc}[\rho]$ no garantiza mejores resultados, según qué sistemas y propiedades se estudien. Por tanto, es imprescindible tener una buena experiencia para poder manejarse en este terreno.

A lo largo del trabajo se han utilizado tres niveles de aproximación de potenciales de intercambio-correlación, $v_{xc}[\rho]$, que describiremos brevemente, desde el más bajo hasta el más alto:

- *Local Density Approximation* (LDA) considera el potencial $v_{xc}[\rho]$ correspondiente a un gas de electrones homogéneo, donde este funcional es local, es decir, únicamente del valor de la densidad $\rho(\vec{r})$ en cada punto $\vec{r}$. Hay que notar que el potencial exacto es no local, es decir, depende de la densidad en puntos diversos. En principio, parecería que esta aproximación sólo debería funcionar bien en sistemas en los que la densidad varíe poco de un punto a otro, pero sorprendentemente da resultados aceptables en muchísimos sistemas y propiedades. Uno de los principales problemas de este funcional aproximado es que no se cancela adecuadamente la autointeracción coulombiana de los electrones, que se discutió en el apartado del modelo Hartree-Fock. Esto produce errores en propiedades básicas como geometrías de equilibrio, frecuencias de vibración o densidades de carga. Los errores son aún mucho mayores en las excitaciones, particularmente el gap de bandas en sólidos que siempre resulta bastante infravalorado. Esta aproximación no es adecuada en absoluto para calcular interacciones pequeñas, por ejemplo, interacciones de van der Waals, barreras pequeñas, diferencias de fase magnéticas, etc.
- *Generalized Gradient Approximation* (GGA) es otra aproximación no local, pero incluye términos que dependen del gradiente de la densidad $\nabla\rho(\vec{r})$, que estrictamente son locales, pero que tienen en cuenta la densidad en el entorno del punto. Normalmente, esta aproximación mejora un poco los resultados LDA en propiedades como geometrías, frecuencias y densidad de carga, pero apenas mejoran los resultados en el gap de bandas o las interacciones pequeñas. Los tiempos de computación suelen ser, aproximadamente, el doble que en la LDA. En este trabajo se han usado los funcionales GGA denominados PBE y PW91.
- *Métodos Híbridos* donde se mezcla la energía de intercambio exacta Hartree-Fock con funcionales de correlación $E_c[\rho]$ de tipo GGA. La proporción de mezcla se suele ajustar de forma que los cálculos reproduzcan lo mejor posible una serie de propiedades (energías de enlace, distancias de equilibrio, frecuencias de vibración, etc.) de una lista de moléculas y/o sólidos. Estos funcionales híbridos pretenden corregir parte del error de auto-interacción de los funcionales de canje aproximados. En general, con respecto a los funcionales LDA o GGA se mejoran los resultados de la mayoría de sistemas y propiedades, por ejemplo, el gap de bandas en sólidos, pero persisten problemas en el tratamiento de las interacciones débiles y se subestiman barreras de energía muy pequeñas. El gran problema de estos funcionales es que el tiempo de computación crece muchísimo con respecto a los funcionales LDA o GGA, por un factor 10 o más, dependiendo del sistema y código.

3.5 Resolución en sistemas periódicos

3.5.1 Matriz secular a diagonalizar

Hasta ahora se ha tratado la resolución de la ecuación de Schrödinger para moléculas, es decir, para sistemas finitos. Pero nuestro trabajo consiste en estudiar sólidos cristalinos (sistemas infinitos) con periodicidad espacial dada por los vectores $\{\vec{R}\}$ de la red de Bravais. La ecuación de Schrödinger a un electrón es,

$$h\Psi_k = \varepsilon\Psi_k \quad (3.24)$$

Teniendo en cuenta la periodicidad de los sólidos cristalinos, la función de onda Ψ_k para estos sistemas tendrá la forma,

$$\Psi_k = \sum_R \sum_i \sum_j e^{ikR} c_{ij} \chi_j \quad (3.25)$$

donde el primer sumatorio corre sobre todas las celdas primitivas, el segundo sobre los átomos de la celda primitiva (motivo) y el tercero sobre las funciones de cada átomo.

Proyectando la ecuación (1.24) sobre las funciones atómicas χ_j , es decir, multiplicando por la izquierda por χ_j^* e integrando en todo el espacio, se obtiene una matriz que es diagonal por cajas, una para cada punto k a calcular. Tras diagonalizar cada una de las cajas se obtienen las energías correspondientes de para cada valor de k .

Los valores de k a calcular corresponden a la región inequivalente por simetría de la primera zona de Brillouin. De todos los valores de k posibles en dicha región, se elige un conjunto limitado de valores (conocido como *k-sampling*) que sea suficientemente representativo de toda la región.

3.5.2 Bases *all electron* y Pseudopotenciales

Durante el trabajo realizado se han utilizado diferentes bases de funciones χ_j para describir los diversos electrones de cada uno de los átomos que constituyen los sólidos cristalinos. Estas bases pueden separarse en dos grandes categorías según qué orbitales se consideran como core y valencia: bases *all electron* y bases de pseudopotencial.

Las bases *all electron* consideran explícitamente todos los electrones de cada átomo, tanto de core como de valencia, dando funciones de base para describirlos.

Las bases con pseudopotenciales dividen los electrones de un átomo entre core y valencia, donde sólo los últimos se describen de forma explícita, mientras que el complicado efecto de los electrones de core se sustituye por un potencial efectivo que tenga aproximadamente los mismos efectos que el potencial real. Esto supone un menor coste de cálculo computacional (menos electrones, base más pequeña) en relación con las bases *all electron*, lo cual es muy útil para cálculos de sólidos.

3.5.3 Programas de simulación *ab initio* usados

Con el fin de realizar un completo análisis de las bandas de los sólidos hemos usado dos diferentes procedimientos de cálculo de primeros principios de estructuras electrónicas en

cristales 3-D, aunque también pueden hacerse cálculos en sistemas 2-D (slabs), 1-D (polímeros, etc.) o 0-D (moléculas).

El paquete Crystal versión 2014 es un código desarrollado por el grupo de Química Teórica de la universidad de Turín (Italia) y se basa en la idea de aproximar las funciones de onda de Bloch como una combinación lineal periódica de orbitales atómicos, de forma que las funciones atómicas χ_j en (1.25) son orbitales atómicos. Este programa hace un uso intensivo de la simetría cristalina, lo que reduce mucho el tiempo de cálculo. Además, es muy eficiente para trabajar con funcionales DFT híbridos (aquellos que incluyen parte del intercambio Hartree-Fock exacto) debido a que en origen fue un programa diseñado para realizar cálculos Hartree-Fock en sistemas periódicos.

Por el contrario, el paquete Vasp (*Vienna Ab Initio Simulation Package*) versión 5.3 ha sido desarrollado por el grupo de Física Computacional de Materiales de la Universidad de Viena (Austria) y usa un desarrollo en ondas planas deslocalizadas, de forma que χ_j son ondas planas de forma e^{ikr} . Este programa es mucho menos eficiente para trabajar con funcionales DFT híbridos, lo que puede hacer que estos cálculos sean inviables en cristales con celdas que contengan más de unas pocas decenas de átomos.

Todas las bases de funciones atómicas de VASP usan pseudopotenciales para describir los orbitales de core, mientras que la valencia se describe de una forma muy precisa mediante un conjunto de ondas planas deslocalizadas y un conjunto de funciones localizadas, lo que se denomina ondas planas aumentadas (augmented plane waves, APW). Entre las bases disponibles en VASP en este trabajo sólo se han usado 3 tipos. Las bases normales consideran el mayor core posible de forma que la valencia es sólo el último orbital ocupado (por ejemplo, en Na la valencia es $3s^1$, mientras que el core $1s^2 2s^2 2p^6$ se representan por un pseudopotencial de core), excepto en los átomos metales de transición donde se incluye también la capa d anterior (por ejemplo, en Cu la valencia es $3d^{10} 4s^1$). Unas bases más largas (y con mayor coste computacional) son las pv, donde se añade a la valencia la capa p anterior a la última capa ocupada. En todas las bases hay que fijar el máximo de energía de las ondas planas (parámetro NCUT) que se usarán en cada átomo. Finalmente, las bases más largas (y más costosas) usadas son las sv donde se añade a la valencia además la capa s anterior a la última capa ocupada.

Por otra parte, el programa Vasp incluye una interface al programa Wannier, que permite transformar las funciones de onda deslocalizadas en funciones localizadas de Wannier, que hemos usado en este trabajo para obtener una visualización con sentido físico-químico de los estados de las BV y BC.

Los cálculos se han realizado en Tejo, un cluster de PCs con 20 nodos (unos con 12 CPUs y otros más nuevos de 20 CPUs) propiedad del grupo de Física Computacional de Materiales ubicado físicamente en el Centro de Proceso de Datos Tres Mares situado en la planta baja de la Facultad de Ciencias. Los cálculos se han realizado siempre usando uno de los nodos de 12 CPUs usando scripts Linux para correr en paralelo sobre las CPUs. Para la realización de las representaciones gráficas mostradas a lo largo del trabajo se ha utilizado el paquete gráfico MatLab.

4. Resultados

4.1 Introducción

Como se comentó previamente, el objetivo de este trabajo es analizar la naturaleza de las bandas electrónicas de varios sólidos cristalinos usando como herramienta simulaciones computacionales de primeros principios. Los cálculos están basados en la DFT y se han utilizado dos programas de simulación que utilizan metodologías diferentes con el fin de contrastar y complementar los resultados.

El programa CRYSTAL usa bases de funciones tipo orbitales atómicos, por tanto, localizadas sobre los diversos átomos. Por contra, el programa VASP usa bases que combinan funciones localizadas con ondas planas deslocalizadas por todo el cristal. Los cálculos con este segundo programa son bastante más laboriosos y costosos en tiempo de computación, pero también permite mejorar los resultados de ciertos sistemas (por ejemplo, en metales) o propiedades (por ejemplo, las BC) donde la localización de las bases de CRYSTAL no es muy adecuada o incluso puede hacer inviables ciertos cálculos (por ejemplo, calcular un cristal de NaCl donde los iones Na^+ se sustituyen por un fondo de carga positiva).

Los pasos concretos que se han realizado para estudiar cada cristal son los siguientes:

1. Optimizar la geometría, es decir, variar las posiciones de los átomos hasta encontrar la geometría de equilibrio donde las fuerzas netas entre los átomos sean nulas. Se trata de un proceso iterativo automático que sigue el siguiente proceso. Primero, se parte de una geometría inicial, típicamente la geometría experimental si esta es conocida, y se calculan las fuerzas entre los átomos. Después, se varían las coordenadas de un subconjunto de átomos siguiendo algún procedimiento numérico, por ejemplo, gradientes conjugados, y se determinan las nuevas fuerzas. El proceso se repite hasta conseguir que todas las fuerzas sean inferiores a un valor umbral predeterminado. Como resultado, obtenemos al parámetro a de la celda cúbica convencional, el gap prohibido entre la BV y la BC y la energía total del sistema.
2. Representar la estructura de bandas electrónicas de cada cristal, es decir, la energía de los estados a un electrón a lo largo de las direcciones importantes de la celda de Brillouin del espacio recíproco k .
3. Representar la densidad de estados (DOS) y las diversas contribuciones locales (LDOS) debidas a átomos u orbitales específicos. Así se conocen las acumulaciones de estados k en ciertas regiones de energía y se obtiene información sobre el carácter de la BV y la BC.

Los primeros cálculos que se realizaron fueron algunos tests básicos para aprender a mejorar diversos parámetros de los programas CRYSTAL y VASP, canalizando la dependencia de los resultados al cambiar:

- El muestreo de puntos k (k -sampling) de la celda de Brillouin en el espacio recíproco.
- La base de funciones que representa cada átomo (basis set).

- El funcional de intercambio-correlación de la DFT, usando 3 niveles de aproximación *in crescendo*, LDA, GGA e híbridos.

Finalmente, se han usado los resultados obtenidos con VASP para obtener funciones de Wannier máximamente localizadas (usando un programa llamado WANNIER, que tiene una interface con VASP) para analizar su forma, simetría y acumulaciones de carga tratando de obtener información adicional sobre el enlace químico y las propiedades de los cristales.

En esta memoria sólo se muestran los resultados de los cálculos más relevantes, pero se han realizado muchos otros cálculos, pruebas y ensayos que no se recogen aquí para no alargarlo demasiado.

4.2 Cálculos en NaCl

4.2.1 Optimización de la geometría con CRYSTAL

4.2.1.1 Influencia del muestreo de puntos k (k-sampling)

En la *Tabla 4.1* se muestran los resultados obtenidos para el parámetro de malla cúbica a y el gap de energía en optimizaciones de geometría LDA para diferentes muestreos de puntos k (k-sampling) utilizando las bases TZVP de alta calidad [Peintinger 2013]. Hay que notar que los cálculos LDA siempre subestiman el valor del gap respecto al valor experimental, lo que se corrige un poco usando la GGA y mucho más con funcionales híbridos.

k-sampling	$a/\text{\AA}$	Gap /eV
2x2x2	5.57	4.95
4x4x4	5.38	4.39
8x8x8	5.43	5.40
16x16x16	5.43	5.40
<i>Experim.</i>	5.60	8.5

Tabla 4.1: Resultados de optimizaciones de geometría LDA en NaCl para distintos muestreos de puntos k .

En esta tabla se observa que los valores obtenidos para el parámetro de malla y el gap de energía son casi idénticos usando un *k-sampling* 16x16x16 (2096 puntos k), 8x8x8 (512 puntos) y sólo un poco diferentes a los obtenidos con 4x4x4 (64 puntos). Sin embargo, los resultados empeoran drásticamente usando un muestreo 2x2x2, con sólo 8 puntos k .

Cálculos similares se realizaron en KCl, NaBr, NaI, Si, Diamante, GaAs y GaP y el comportamiento de los resultados en función del muestreo de puntos k es similar al obtenido en NaCl.

4.2.1.2 Influencia del tipo de bases

En la *Tabla 4.2* se muestra los resultados de los cálculos, usando LDA y k-sampling 8x8x8, variando el tipo de bases atómicas, desde *all electron* a pseudopotenciales. El uso de pseudopotenciales permite reducir el coste de cálculo, lo cual es muy útil para cristales complejos, aunque los resultados son menos precisos.

Basis set Na	Basis set Cl	$a/\text{\AA}$	Gap/eV
AE-dovesi1991	PP-prncipe1990	5.49	11.73
AE-TZVP-peitinger2012	PP-prncipe1990	5.50	5.66
AE-TZVP-peitinger2012	AE-TZVP-peitinger2012	5.43	5.40
AE-TZVPP-peitinger2013	PP-prncipe1990	5.48	5.70
AE-TZVPP-peitinger2013	AE-TZVP-peitinger2012	5.44	5.40
<i>Experim.</i>	-	5.60	8.5

Tabla 4.2: Resultados de optimización geométrica en NaCl con LDA, utilizando diversas bases localizadas. AE = bases *all electron*, pero la de dovesi1991 tiene pocas funciones gaussianas mientras que las de Peitinger son de alta calidad (las TZVP y TZVPP tienen 1 y 2 funciones de polarización, respectivamente). PP = bases con pseudopotenciales, la base de prncipe1990 es de poca calidad.

Lo más llamativo en dicha tabla es el valor tan alto que se obtiene del gap (11.73 eV) cuando se usa en Cl la base corta con pseudopotencial (Cl_LC_HAYWLC-31G_prncipe_1990) en conjunción con la base corta *all electron* en Na (Na_8-511G_dovesi_1991). Este valor es mucho mayor que en el resto de los cálculos y también muy superior al valor experimental (8.5 eV), lo que es muy anómalo ya que los cálculos LDA suelen subestimar el valor del gap. Observando los diversos resultados de la tabla, puede deducirse que el problema viene de usar bases muy cortas para los dos átomos de la celda, de forma que, como se verá más adelante, la BC deslocalizada no queda bien descrita con esas bases. Sin embargo, el problema se soluciona cuando se usa una base corta de un átomo (por ejemplo Cl) con una larga en el otro (por ejemplo, Na) ya que la deficiencia de una base se corrige con las funciones de la otra base pudiendo describir adecuadamente la BC deslocalizada. Obviamente, los mejores resultados corresponderán al uso de bases largas para los dos átomos.

Este hecho da cuenta de las limitaciones de las bases localizadas de CRYSTAL mientras que, como se verá más adelante, VASP no presenta este problema ya que utiliza ondas planas deslocalizadas que no son de ningún átomo en particular.

4.2.1.3 Influencia del funcional: LDA, GGA e Híbridos

En la *Tabla 4.3* se muestran los resultados para NaCl usando bases de alta calidad TZVP para el Na y Cl y k-sampling 8x8x8, subiendo el nivel de aproximación en el funcional de intercambio-correlación de la DFT desde la aproximación más simple (LDA), después dos funcionales distintos (PBE y PW91) en el escalón superior de la GGA y finalmente usando 2 funcionales híbridos (BW1C y PW1PW, con un 16% y un 20% de intercambio exacto, respectivamente) que corrige gran parte del error de auto-interacción entre electrones de los funcionales de canje LDA y GGA.

Funcional	Parámetro de malla $a/\text{\AA}$	Gap/eV
LDA	5.43	5.40
GGA-PBE	5.64	5.39
GGA-PW91	5.64	5.41
HYB-BW1C	5.55	6.86
HYB-PW1PW	5.61	7.18
<i>Experim.</i>	5.60	8.5

Tabla 4.3: Optimizaciones de geometría en NaCl utilizando distintos funcionales LDA, GGA (PBE y PW91) e híbridos (BW1C y PW1PW). Se ha usado un k-sampling $8 \times 8 \times 8$ y las bases de alta calidad TZVP para el Na y Cl.

Puede observarse en dicha tabla que los peores resultados corresponden a la LDA, mejorando sensiblemente el parámetro de malla en los cálculos GGA (pero no en el gap) y obteniendo los mejores resultados en a y el gap con los 2 funcionales híbridos. Las diferencias con ambos funcionales son pequeñas, aunque los resultados son algo mejores con el funcional PW1PW (20% de canje exacto). Esto no quiere decir que este funcional sea mejor que el otro, sino que se debe al hecho de que las bases TZVP usadas en estos cálculos fueron optimizadas por sus autores usando el funcional PW1PW. Sin embargo, hay que notar que los cálculos GGA precisan aproximadamente el doble de tiempo de computación que los LDA y los cálculos híbridos más de un orden de magnitud más. En los sistemas sencillos estudiados en este trabajo esto no es un problema, pero sí que lo es en cristales con muchos átomos en la celda.

Finalmente, hay que notar que, con el fin de tratar de reproducir un resultado de Boer y de Groot comentado en el capítulo 1, se trató de realizar un cálculo de una estructura de NaCl en la geometría de equilibrio experimental (lo que se conoce como un cálculo single point, sin optimización) pero eliminando los iones Na^+ y sustituyéndolos por un fondo de carga positiva (jellium). Sin embargo, este cálculo falló con este programa de bases de funciones atómicas localizadas, aunque sí pudo realizarse con el programa VASP, que usa una base de ondas planas deslocalizadas, como se comentará más adelante.

4.2.2 Optimización de la geometría con VASP

En este apartado se muestran los resultados de las optimizaciones de geometría realizadas con el programa VASP, que usa una base de funciones que son ondas planas deslocalizadas, lo que hace que sean cálculos mucho más costosos que en CRYSTAL.

4.2.2.1 Influencia del muestreo de puntos k (k -sampling)

En la *Tabla 4.4* se muestran los resultados obtenidos en optimizaciones de geometría LDA para diferentes muestreos de puntos k (k -sampling) utilizando las bases normales. En el caso de Cu, al tratarse de un metal con la BC semillena no hay un gap de bandas. Es importante notar que, dado que VASP usa bases con ondas planas deslocalizadas, permite hacer un cálculo estándar de metales como Cu, sin necesidad de manipular las bases, como ocurría con CRYSTAL.

k-sampling	$a/\text{\AA}$	Gap /eV
2x2x2	5.60	4.66
4x4x4	5.46	4.08
8x8x8	5.46	5.09
16x16x16	5.46	5.09
<i>Experim.</i>	5.60	8.5

Tabla 4.4: Resultados de optimizaciones de geometría LDA con bases normales en NaCl para distintos muestreos de puntos k .

Los resultados obtenidos para a y el gap son muy similares a los obtenidos con el programa CRYSTAL. También la influencia del k-sampling es muy similar a lo que ocurría en CRYSTAL.

Al contrario que con CRYSTAL, se ha podido llevar a cabo el cálculo single point (en la geometría experimental, $a = 5.60 \text{ \AA}$) eliminando los iones Na^+ y sustituyéndolos por un fondo de carga positiva (jellium). Más adelante se comentará la estructura de bandas así obtenida.

4.2.2.2 Influencia del tipo de bases

En la *Tabla 4.5* se muestran los resultados de los cálculos, usando LDA y k-sampling 8x8x8, variando el tipo de base atómica, según cuál sea la parte de valencia y de core. Observando los resultados de la tabla, se deduce que los cálculos en los que se utilizan las bases con menor parte de valencia (mayor core) son los más precisos. Esto se debe a que cuanto mayor es la parte de valencia (menor core), se introducen más aproximaciones y se obtienen resultados menos precisos.

Basis set Na	Basis set Cl	$a/\text{\AA}$	Gap/eV
normal	normal	5.43	5.26
pv	normal	5.45	5.09
sv	normal	5.45	5.09
<i>Experim.</i>	-	5.60	8.5

Tabla 4.5: Resultados de la optimización geométrica en NaCl con LDA y k-sampling 8x8x8, utilizando diversas bases. Las bases de Na normal, pv y sv tienen valencia $3s^1$, $2p^6 3s^1$ y $2s^2 2p^6 3s^1$, respectivamente.

4.2.2.3 Influencia del funcional: LDA, GGA e Híbridos

En las *Tabla 4.6* se muestran los resultados usando bases normales y k-sampling 8x8x8, subiendo el nivel de aproximación en el funcional de intercambio-correlación de la DFT desde la aproximación más simple (LDA), después funcionales GGA y finalmente usando híbridos. Se observa que, al igual que con CRYSTAL, los peores resultados corresponden al cálculo LDA mejorando los valores del parámetro de malla a y el gap en los cálculos GGA e híbridos, aunque estos últimos cálculos son más costosos.

Funcional	Parámetro de malla $a/\text{\AA}$	Gap/eV
LDA	5.43	5.260
GGA	5.65	5.07
HYB	5.61	6.51
<i>Experim.</i>	5.60	8.5

Tabla 4.6: Optimizaciones de geometría en NaCl utilizando distintos funcionales LDA, GGA (funcional PBE) e híbrido (funcional HSE06). Se ha usado un k-sampling 8x8x8 y las bases normales para el Na ($3s^1$) y el Cl ($3p^5$).

4.2.3 Bandas de energía con CRYSTAL

En este apartado se muestran los diagramas de bandas de energía correspondientes a los cálculos con CRYSTAL más relevantes en NaCl. Todos estos cálculos se han realizado mediante un single point en la geometría de equilibrio optimizada previamente, fijando un k-sampling 8x8x8 y variando el tipo de bases atómicas y el funcional.

4.2.3.1 Influencia de las bases

La Fig. 4.1 muestra el diagrama de bandas de NaCl obtenido en un cálculo LDA con un k-sampling 8x8x8 usando las bases de mayor calidad en Na y Cl, AE-TZVP-Peitinger2012 (*all electron*, triple zeta con una función de polarización). El gap calculado es de 5.40 eV, que infravalora el valor experimental de 8.5 eV, como es habitual en cálculos LDA. El gap calculado es directo (el máximo de la BV y el mínimo de la BC están en el mismo punto $k = 0$ o punto G), de acuerdo con los resultados experimentales.

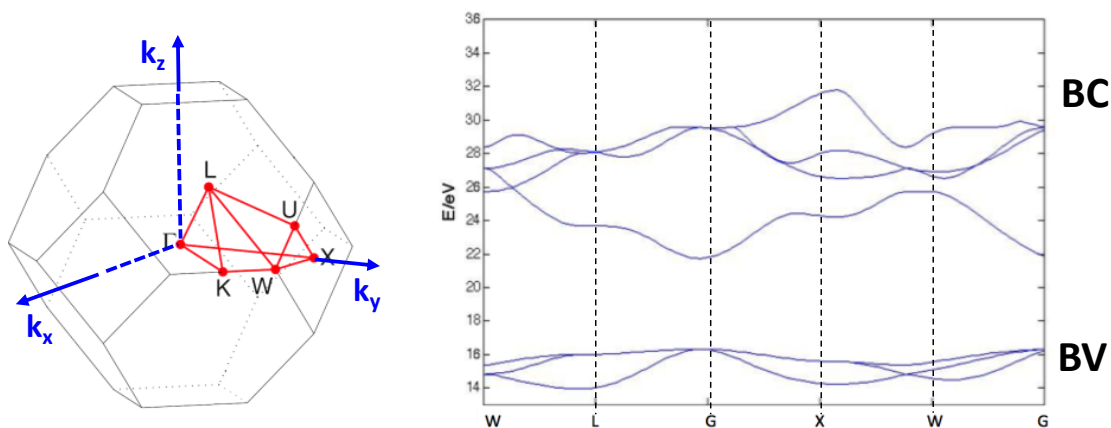


Figura 4.1. *Izquierda*: Primera zona de Brillouin de NaCl mostrando las direcciones relevantes en las que se realizan los cálculos de las bandas. *Derecha*: Estructura de bandas obtenida para NaCl con cálculos LDA con las bases de Na y Cl AE-TZVP-Peitinger2012 (*all electron*, de alta calidad).

En la Fig. 4.2 se muestran los resultados obtenidos en dos cálculos similares, pero usando otras bases. Puede verse en la Fig. 4.2 *dcha.* que cuando se usan bases de baja calidad tanto para Na como para Cl, la BC se distorsiona mucho, especialmente en el punto G, con un valor calculado para el gap de 11.73 eV, muy superior al experimental de 8.5 eV,

lo que es completamente anómalo en cálculos LDA. Además el gap calculado es indirecto. Sin embargo, las bandas que se obtienen cuando se usa la base de baja calidad en Cl pero la de alta calidad en Na (*Fig. 4.2 izda.*) son muy similares a las de la *Fig. 4.1*. La única explicación a este hecho es que la base de alta calidad de Na (con muchas gaussianas y muchas funciones de polarización) suple las deficiencias de la base de baja calidad del Cl.

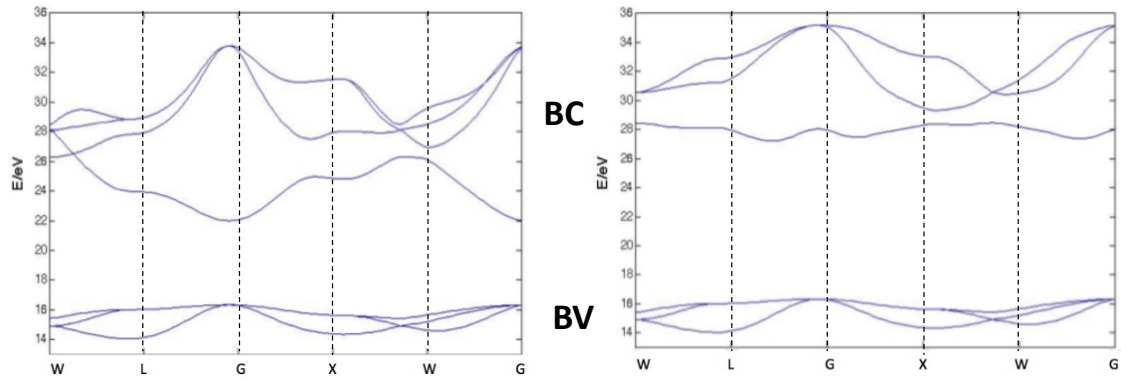


Figura 4.2. Lo mismo que en la *Fig. 4.1*, pero usando diferentes bases. *Izquierda*: Na AE-TZVP-Peittinger2012 (*all electron*, de alta calidad) y Cl PP-prncipe1990 (pseudopotencial con base muy corta). *Derecha*: Na AE-dovesi1991 (*all electron*, pero corta) y Cl PP-prncipe1990 (pseudopotencial y base muy corta). El valor esperado del gap es 8.5 eV y el obtenido experimentalmente es 11.73 eV.

4.2.3.2 Influencia del funcional

La *Fig. 4.3* muestra los diagramas de bandas de NaCl calculados con los funcionales GGA-PW91 e HYB-PW1PW, con las bases de alta calidad en Na y Cl AE-TZVP-Peittinger2012. Comparando con el correspondiente resultado LDA de la *Fig. 4.1*, se observa que los 3 diagramas son cualitativamente parecidos, pero el gap de bandas aumenta ligerísimamente desde LDA (5.40 eV) a GGA (5.42 eV), mientras que aumenta muy sensible en HYB (7.18 eV), con el último valor relativamente próximo al valor experimental de 8.5 eV. Estos resultados están de acuerdo con lo que cabía esperar en cálculos DFT.

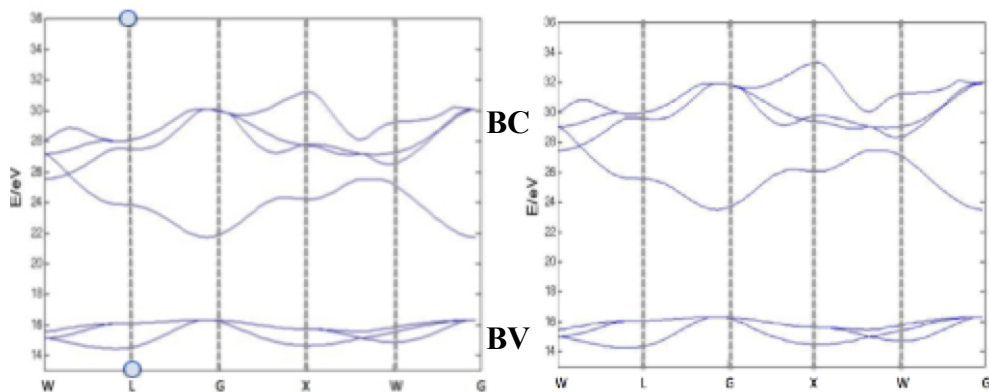


Figura 4.3: Estructuras de bandas obtenidas en NaCl con cálculos GGA-PW91 (*izda.*) e HYB-PW1PW (*dcha.*).

4.2.4. Bandas de energía con VASP

Al igual que con CRYSTAL, se han realizado varios cálculos de bandas electrónicas con VASP fijando un k-sampling 8x8x8 y variando el tipo de base y el funcional. A continuación, se muestran los diagramas de bandas de energía para algunos de los sólidos estudiados.

4.2.4.1. Influencia de las bases

La Fig. 4.4 muestra las bandas obtenidas en NaCl en cálculos LDA variando las bases. La diferencia más reseñable entre estos 2 cálculos es que el gap descende un poco desde 5.26 eV cuando se usan las bases normales en Na y Cl hasta 5.09 eV cuando se amplía la valencia de Na en una base pv. Este resultado es algo paradójico, ya que parecería que ampliar la valencia debería acercar el gap calculado al valor experimental. Probablemente la explicación de esta paradoja se encuentra en el juego entre las aproximaciones de los cálculos, en este caso la LDA y el tamaño de las bases.

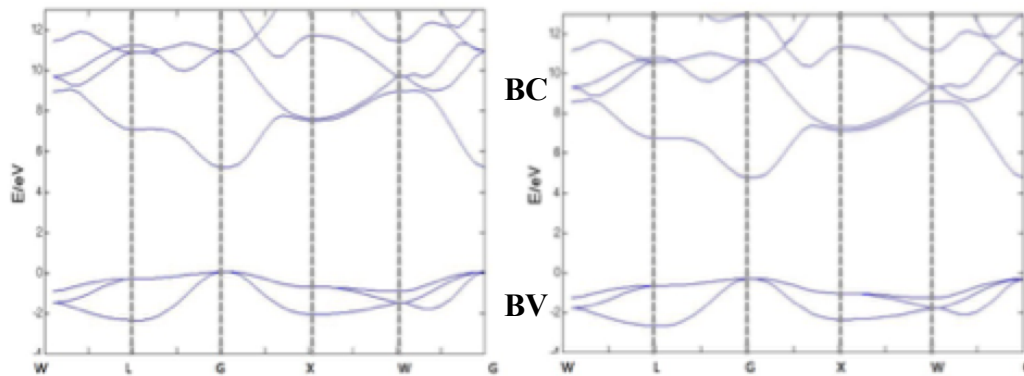


Figura 4.4: Estructuras de bandas de NaCl obtenidas en cálculos LDA utilizando bases normales el Na y Cl (*izda.*) y con base pv para Na y normal para Cl (*dcha.*).

4.2.4.2. Influencia del funcional

En la Fig. 4.5 se muestran los diagramas de bandas de NaCl resultantes de cálculos con bases normales y k-sampling 8x8x8 variando el tipo de funcional. Puede observarse que el gap aumenta desde el cálculo LDA (Fig. 4.4, eV), al GGA (5.07 eV) y al HYB (6.51 eV). Todos estos resultados no son muy diferentes de los obtenidos con CRYSTAL y bases TZVP de alta calidad, obteniendo siempre mucho mejores resultados con los funcionales híbridos.

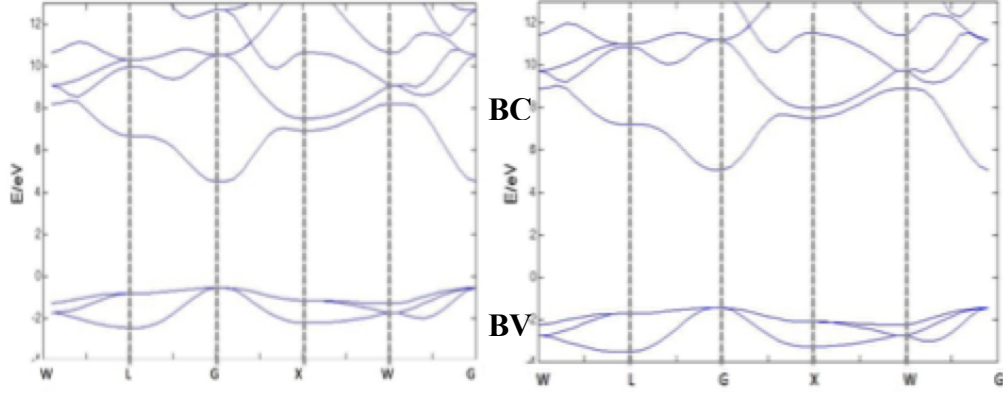


Figura. 4.5: Estructuras de bandas de NaCl obtenidas en cálculos GGA-PBE (*izda.*) e HYB-HSE06 (*dcha.*).

4.2.4.3 Bandas de una estructura NaCl sin iones Na^+

Como ya se comentó anteriormente, con el programa VASP fue posible reproducir el cálculo realizado por Boer y de Groot en NaCl a la geometría de equilibrio experimental pero sustituyendo los iones Na^+ por un fondo difuso de carga positiva. El diagrama de bandas obtenido se muestra en la Fig. 4.6 *dcha.* y puede verse que es cualitativamente similar al que se obtiene para el cristal de NaCl completo (Fig. 4.6 *izda.*), aunque el gap es de 6.68 eV en el primer caso y de 5.40 eV en el segundo. Esto muestra que la BC tiene que tener una naturaleza dominante de Cl (en contra de lo que se encuentra en la inmensa mayoría de la literatura), pero que el Na también tiene alguna contribución. En capítulos posteriores se verá que es necesario representar la densidad de estados de energía y las funciones de Wannier para concluir cuál es la naturaleza de las bandas de conducción del NaCl.

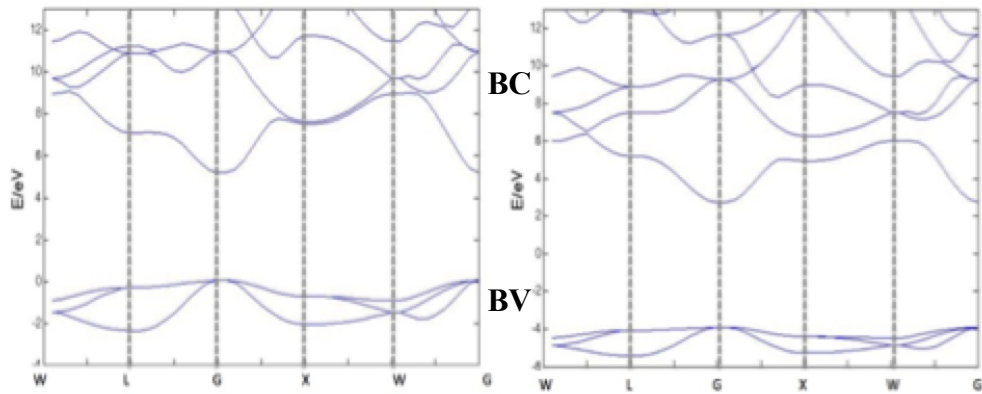


Figura 4.6 *Izquierda:* Estructura de bandas obtenida en cálculos LDA para NaCl en la geometría de equilibrio experimental ($a = 5.60 \text{ \AA}$). *Derecha:* Lo mismo, pero sustituyendo los iones Na^+ por un fondo difuso de carga positiva. El valor esperado del gap es 8.5 eV y el valor experimental es 6.68 eV.

4.2.5 Densidad de Estados y sus Proyecciones

La densidad de estados (DOS) es una función que permite ver las acumulaciones de estados k en un determinado rango de energía E . Su representación, junto con las contribuciones o proyecciones (PDOS) de los diversos átomos y orbitales permiten obtener mucha información sobre el carácter de las diversas bandas.

4.2.5.1 DOS y PDOS con CRYSTAL

La Fig. 4.7 muestra las DOS totales y contribuciones PDOS obtenidas en NaCl con cálculos LDA y un k-sampling $8 \times 8 \times 8$, en función de la calidad de las bases empleadas. Puede verse que tanto el carácter de la BC como el de la BV, y su gap, dependen mucho de la calidad de las bases utilizadas en CRYSTAL. El uso de bases de baja calidad en los dos átomos (Fig. 4.7 superior) produce unas bandas que no se parecen en nada a los resultados con bases de alta calidad (Fig. 4.7 inferior), mientras que el uso de una base de alta calidad y otra de baja calidad produce una DOS que se parece a la del dibujo inferior, aunque hay cambios significativos en las contribuciones PDOS. Por tanto, hay que tener cuidado con el uso de CRYSTAL debido a las bases localizadas que utiliza. veremos que en VASP no hay este problema debido al uso de bases deslocalizadas de ondas planas.

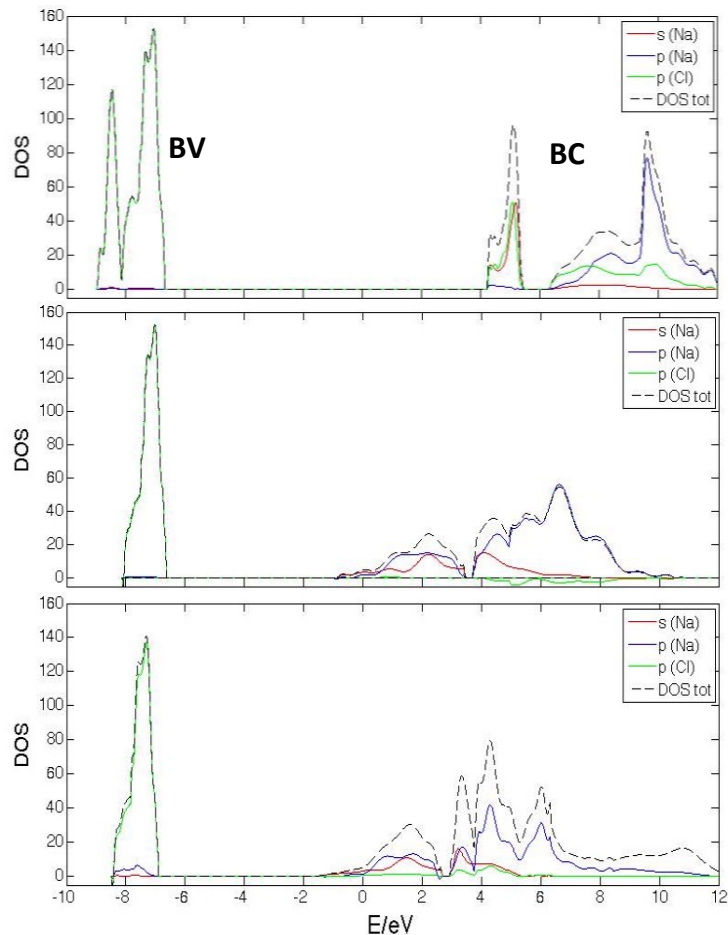


Figura 4.7: DOS totales y diversas contribuciones PDOS obtenidas en NaCl con cálculos LDA. *Superior*: bases cortas en Na (AE-dovesi1991) y Cl (PP-prencipe1990). *Medio*: base de alta calidad en Na (AE-TZVP-Peittinger2012) y corta en Cl (PP-prencipe1990). *Inferior*: bases de alta calidad en Na y Cl.

4.2.5.2 DOS y PDOS con VASP

La Fig. 4.8 muestra la DOS y PDOS obtenidas con un cálculo LDA y un k-sampling $8 \times 8 \times 8$, utilizando bases normales en Na y el Cl. Hay que notar que la suma de todas las proyecciones locales (línea roja) no coincide con la línea negra de la DOS total, debido a que las bases de VASP no sólo tienen funciones localizadas en los átomos (las únicas que dan contribución PDOS) sino también ondas planas deslocalizadas que, en principio, no cabe atribuir a ningún átomo en particular. También hay que decir que el programa VASP permite distribuir las ondas planas entre los diversos átomos usando diversos criterios de asignación, aunque esto no se ha usado en este trabajo por falta de tiempo.

En cualquier caso, es evidente que la BV de NaCl está muy localizada (picos muy intensos y localizados) y su carácter proviene en su práctica totalidad de los orbitales $3p(\text{Cl})$. Sin embargo, la BC está muy deslocalizada (hay mucha contribución de las ondas planas deslocalizadas) y así su carácter es difícil de determinar, sin que se pueda observar ninguna contribución local PDOS dominante. Por tanto, nuestros resultados van en la línea de los obtenidos por Boer y de Groot [Boer 1999] y también Freysoldt [Freysoldt 2007] discutidos en la *Introducción* y ponen en cuestión la naturaleza de la BC de NaCl considerada mayoritariamente en la literatura.

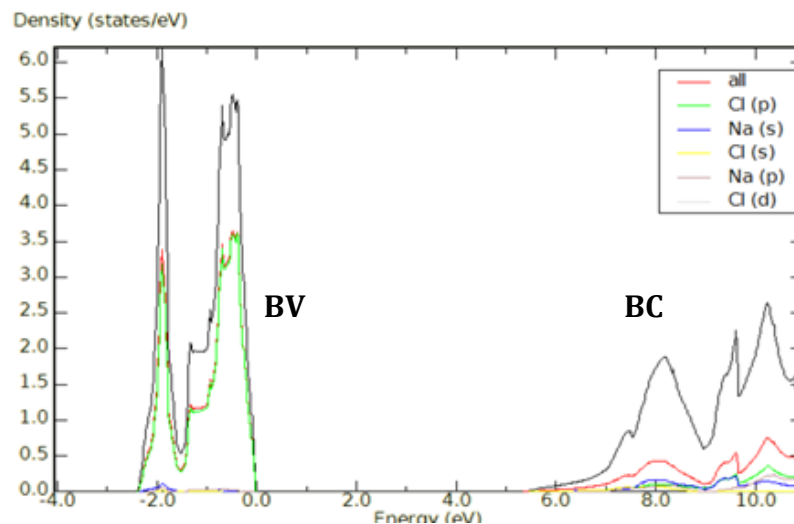


Figura 4.8 DOS total (curva roja) y sus contribuciones locales PDOS en función de la energía E obtenidas en un cálculo LDA con bases normales en Na y Cl.

Más adelante usaremos funciones localizadas de Wannier para tratar de obtener más información en esta dirección.

4.2.6 Funciones de Wannier

Las representaciones anteriores de bandas de energía corresponden a los niveles de energía a un electrón de los estados de Bloch $\mathbf{k}$, que están deslocalizados por todo el cristal, por lo que no resulta fácil su interpretación en términos usuales de enlace, orbitales y átomos. Las funciones de Wannier son una base alternativa de funciones que

están localizadas sobre las celdas del espacio real, proporcionando una información localizada más intuitiva del enlace químico.

Partiendo de los resultados de bandas obtenidos con el programa VASP, seleccionamos una *ventana de energías* en la cuál el programa WANNIER nos permite transformar la representación de las funciones de onda de los estados a un electrón, desde funciones deslocalizadas de Bloch a un conjunto predeterminado de funciones localizadas de Wannier. Obviamente, las representaciones gráficas obtenidas dependen de las ventanas de bandas elegidas y del conjunto de funciones localizadas en el que se desee hacer la presentación.

Primero hemos seleccionado una ventana de energías correspondiente a las BV de NaCl, que está perfectamente definida sin cruces con otras bandas, y una base de funciones de Wannier localizadas tipo p_x , p_y y p_z de Cl. La transformación es matemáticamente impecable ya que tanto la dispersión de las funciones ($1.379 \text{ \AA}$) como la razón Im/Re (10^{-6}) son muy pequeñas, indicando que las funciones p del Cl son muy localizadas y óptimas para describir el carácter de la BV. Los resultados se muestran en la *Fig. 4.9*, observando, como ya sabíamos, que la BV de NaCl proviene de los orbitales p del Cl.

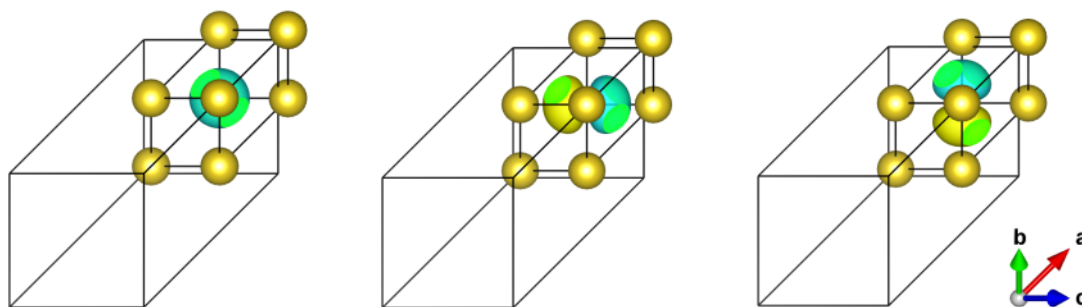


Figura 4.9: Representación de las funciones de Wannier localizadas p_x , p_y y p_z (de izda. a dcha.) de Cl correspondientes a la ventana de energías de la BV de NaCl.

La situación es muy diferente por lo que respecta a la BC, donde las transformaciones son mucho más complicadas, dando valores altos de dispersión y de la razón Im/Re . Del complejo entramado de las BC entrecruzadas que se observa en la *Fig. 4.1*, estamos interesados sólo en analizar la BC más baja. Pero como se observa en dicha *Fig. 4.1* es imposible elegir una ventana de energías que englobe sólo dicha BC más baja, de forma que siempre engloba a otras BC entrecruzadas. Por otra parte, hay que elegir la base prefijada de orbitales localizados en los que queremos hacer la representación de Wannier, lo que no es sencillo ya que justamente no tenemos una idea clara del carácter de dicha BC más baja. Por tanto, hemos realizado varias pruebas con diversas ventanas de energías para la BC más baja y con diversas bases entre los orbitales s y p de Na y de Cl. En la *Fig. 4.10* se muestran los mejores resultados obtenidos, correspondientes a funciones de Wannier de tipo $s(\text{Cl})$, donde la ratio Im/Re es aceptable, $4 \cdot 10^{-6}$, pero la dispersión de la función es muy alta, $18.599 \text{ \AA}$, mucho mayor que en el caso de la BV. Esta dispersión tan alta nos indica que, aunque hemos tratado de hacer una proyección de los estados deslocalizados de Bloch de la BC más baja a una función de Wannier lo más localizada posible, sin embargo, la función $s(\text{Cl})$ obtenida es muy deslocalizada y se extiende también sobre el Na. Por tanto, este procedimiento de las funciones de Wannier confirma nuestros resultados anteriores del análisis de PDOS, así como todos los estudios

de los años 1990 de Boer y de Groot así como los más modernos de Freysoldt (ver la *Introducción*). De esta forma, podemos concluir que la visión ampliamente difundida de que la BC de NaCl tiene un carácter dominante $s(\text{Na}^+)$ es incorrecta, siendo su carácter dominante $s(\text{Cl}^-)$ aunque muy deslocalizado de forma que también afecta al Na^+ .

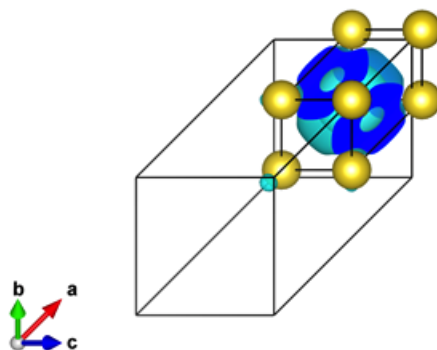


Figura 4.10: Representación de la función de Wannier localizada $s(\text{Cl})$ correspondiente a la banda de energías de la BC más baja de NaCl.

4.2.7 Potencial electrostático

Hemos hecho un último análisis en NaCl en la geometría de equilibrio experimental, calculando con CRYSTAL el potencial electrostático coulombiano $v(\mathbf{r}')$ creado por todos los núcleos y electrones en puntos $\mathbf{r}'$ a lo largo de una dirección $[100]$ desde Na hasta un Cl primer vecino. Anecdóticamente, hay que notar que hemos tenido que descartar los valores obtenidos justo sobre los núcleos ya que el cálculo obtiene una indeterminación mal resuelta. En la *Fig. 4.11* se muestra la correspondiente energía potencial electrostática $V(\mathbf{r}') = -ev(\mathbf{r}')$ correspondiente a un electrón de carga $-e$ bajo dicho potencial. Se observa que los electrones tienen energías potenciales muy negativas cuando se acercan a los núcleos, siendo el pozo mayor cuando se acerca al Cl^- . En consecuencia, los electrones de la BC más baja, siendo muy deslocalizados, sin embargo pasan más tiempo cerca de los Cl^- que de los Na^+ .

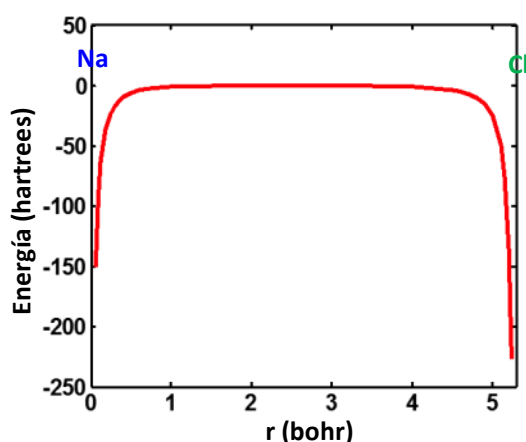


Figura 4.11: Energía potencial electrostática de NaCl, en la geometría de equilibrio experimental, a lo largo de una dirección $[100]$ entre un Na^+ y un Cl^- .

De acuerdo con todos los resultados anteriores, el carácter de estos electrones de la BC debe ser dominante $s(\text{Cl}^-)$, proveniente de estados excitados de Cl^- estabilizados por el potencial de Madelung que crean los Na^+ que rodean al Cl^- , aunque también tienen una parte no despreciable de carácter $3s(\text{Na}^+)$. Esta conclusión recoge los resultados anteriores de estructuras de bandas de Boer y de Groot y los de densidad electrónica de Freysoldt, y nuestros propios resultados de bandas, PDOS, funciones de Wannier y potencial electrostático.

Si se observa con detalle el resultado de Freysoldt de la densidad electrónica $|\psi(\mathbf{r})|^2$ de la BC de NaCl (*Fig. 1.4 izda.*), se observa un máximo de densidad cerca de los Cl y otros dos máximos menores cerca de los Na. El hecho de que los máximos de probabilidad no se encuentren exactamente sobre los núcleos podría ser debido a que los orbitales de Bloch deben ser ortogonales a todos los demás orbitales más internos de los átomos. De esta forma, las funciones de onda de los orbitales de Bloch deben tener oscilaciones positivas y negativas para compensar las de los orbitales internos de manera que la suma en todo el espacio de los productos de los orbitales sea nula (ortogonalidad). Como los orbitales s internos tienen máximos muy agudos en los núcleos, ello implica que los orbitales de Bloch externos no tendrán el máximo de probabilidad en los núcleos. Los máximos en Na deben estar más deslocalizados que en Cl debido a que los orbitales internos $s(\text{Na})$ son más deslocalizados que los de Cl (menor pozo de potencial en Na que en Cl).

4.3 Resultados en Si

4.3.1 El modelo de hibridación sp^3 para las bandas electrónicas

La explicación habitual de las bandas del Si y otros semiconductores de similar estructura (como Ge, GaAs, GaP, etc.) que se encuentra en la literatura se basa en el conocido modelo de hibridación sp^3 desarrollado por Pauling en los años 1930-40. La idea fundamental de los modelos de orbitales híbridos es que, en lugar de trabajar con los orbitales $3s$ y $3p$ del Si, uno considera mezclas adecuadas que vayan dirigidas en las direcciones de enlace entre los Si. Teniendo en cuenta que en la geometría experimental del Si la simetría local alrededor de cada Si es tetraédrica (*Fig. 4.12*), parece adecuado considerar una hibridación de tipo sp^3 (mezclas al 25% de s con p_x , p_y y p_z) ya que produce en cada Si 4 híbridos en direcciones de un tetraedro (*Fig. 4.12*), cada uno de ellos con un electrón. Así, puede explicarse el enlace en Si de forma muy sencilla siguiendo ideas de enlaces localizados, solapando híbridos de Si vecinos que forman enlaces tipo σ fuertes, cada uno con una pareja de electrones (con spins up y down) de enlace.

Este modelo es impecable desde el punto de vista matemático ya que es totalmente equivalente trabajar con la base de los 4 orbitales (s , p_x , p_y , p_z) o con la de los 4 híbridos sp^3 . Sin embargo, desde un punto de vista físico ya no está tan claro que estos híbridos tengan sentido. Mientras que el modelo desarrollado por Pauling trata de basarse en que la diferencia energética entre los orbitales $3s$ y $3p$ de Si es pequeña y así parecería razonable que los 2 electrones $3s$ pasasen parte de su tiempo en los orbitales $3p$ (ocupados por sólo 2 electrones $3p$, y así se repelerían poco con los intrusos), formándose los híbridos sp^3 . Sin embargo, una mirada un poco más cuantitativa observa que la

separación 3s-3p es de unos 7 eV, lo que no es tan pequeño e indica que hibridaciones tan altas como las que implica el modelo sp^3 no parecen muy creíbles. Asimismo, es conocido que el modelo sp^3 , que también se usa en moléculas como CH_4 , no permite explicar los datos experimentales de absorción óptica en esas moléculas. En cualquier caso, el modelo tiene la virtud de que recoge la simetría local experimental de los enlaces, relacionando la estructura geométrica del Si con la estructura electrónica de los átomos lo que, unido a su sencillez, explica su enorme éxito.

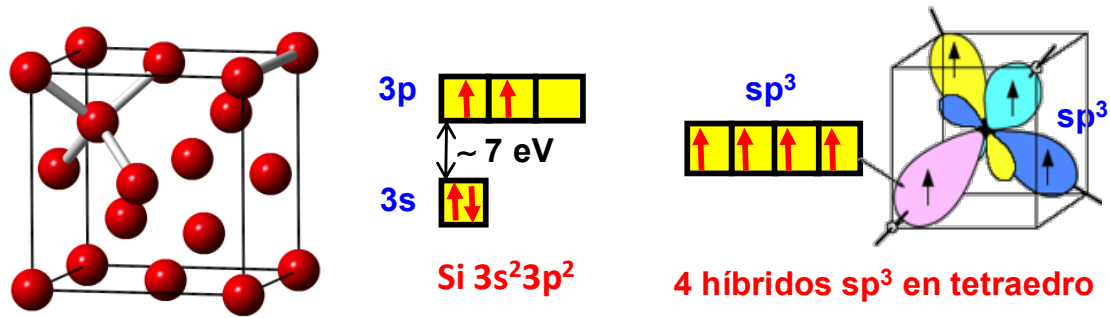


Figura 4.12 *Izquierda*: Celda cúbica F de Si mostrando los 4 enlaces tetraédricos de cada Si. *Centro*: Configuración electrónica $3s^23p^2$ de Si. *Derecha*: Modelo de 4 híbridos sp^3 .

En lo que respecta al origen de las bandas electrónicas del Si, las ideas del modelo de híbridos se condensan en la *Fig. 4.13*. Tal como se ha indicado anteriormente, en cada Si se formarían 4 orbitales híbridos sp^3 , cada uno de ellos con un electrón. Considerando después una “molécula” Si-Si, solaparían los dos híbridos de cada Si formando un orbital σ enlazante, que bajaría en energía respecto a los híbridos y así estaría ocupado por la pareja de electrones, y otro σ^* antienlazante que subiría su energía de forma aproximadamente especular a su contraparte enlazante. Finalmente, si ahora unidos todas las “moléculas” Si_2 para formar el sólido se producirán nuevos solpamientos orbitales que darán lugar a las bandas anchas, de forma que la BV (llena a $T = 0$ K) tendría un carácter antienlazante sp^3 y la BC (vacía a $T = 0$ K) un carácter enlazante sp^3 , con un gap experimental entre ellas de 1.1 eV.

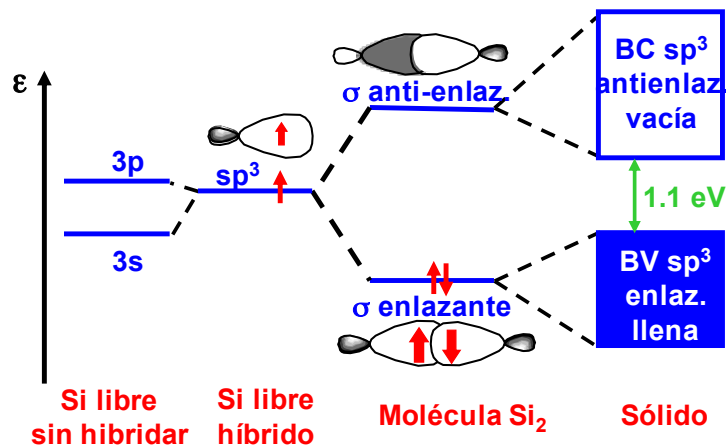


Figura 4.13: Explicación usual del origen de la BV y BC del Si según el modelo sp^3 . El carácter de la BV y BC es de híbridos sp^3 enlazante y antienlazante, respectivamente.

Nuestra idea es analizar si este modelo de bandas tiene o no realidad física.

4.3.2 Optimizaciones de geometría, bandas electrónicas, DOS y PDOS

Se han realizado diversas optimizaciones de geometría con los programas CRYSTAL y VASP para el semiconductor Si. Por ejemplo, en la *Tabla 4.7* se muestran los resultados de optimizaciones LDA con distintos muestreos de puntos k utilizando las bases TZVP de alta calidad [Peintinger 2013]. Todos los resultados y conclusiones son parecidos a los de NaCl.

k-sampling	$a/\text{\AA}$	Gap /eV
2x2x2	5.48	0.93
4x4x4	5.36	0.99
8x8x8	5.35	1.00
16x16x16	5.35	1.00
<i>Experim.</i>	5.43	1.1

Tabla 4.7: Resultados de optimizaciones de geometría LDA en Si para distintos muestreos de puntos k .

En la *Fig. 4.14* se muestran las bandas electrónicas obtenidas con VASP usando el funcional LDA, bases normales y k-sampling 8x8x8. Puede observarse que alrededor del punto G ($k = 0$) las BV tienen una estructura típica de banda s (banda no degenerada que asciende desde G a X) y p (3 bandas degeneradas que descienden) sin hibridar. A medida que nos movemos de G hacia X y los otros puntos k las bandas s y p se acercan hasta unirse en X, es decir, dando lugar a hibridación s-p. Por lo que respecta a la BC la estructura de bandas es más compleja. Alrededor de G se tiene más abajo una banda con degeneración 3 y una más arriba con degeneración 1, lo que, más o menos es una situación especular respecto a la BV. Pero al movernos desde G hacia X se levanta la degeneración de la BC de forma que la banda de menor energía (que es la responsable del gap indirecto de Si y así de muchas de sus propiedades) baja en energía y así no tiene nada que ver con una estructura especular con respecto a la BV. Por tanto, parece que el modelo sp^3 , pudiendo tener algo de verdad, es demasiado simple para explicar toda la compleja estructura de bandas de Si y los otros semiconductores. En particular sería interesante poder explicar el descenso de la BC más baja cuando se va desde G hacia X, lo que es básico para poder explicar el importantísimo gap de Si.

Estas conclusiones van en la misma línea de las conclusiones de algunos reconocidos expertos en teoría de semiconductores. Por ejemplo, Chadi y Cohen [Chadi 1975] mostraron que los cálculos tipo enlace fuerte realizados usando híbridos sp^3 y enlaces sólo entre primeros vecinos fallaban al tratar de reproducir el gap indirecto de varios semiconductores con estructuras tipo diamante (por ejemplo, Si o Ge) o blenda de zinc (por ejemplo, GaP o AlAs). También, Vogl et al. [Vogl 1983] indicaron que les resultó imposible describir de forma adecuada las bandas de varios semiconductores (por ejemplo, Si) usando únicamente híbridos sp^3 y la aproximación de primeros vecinos debido a que este modelo omite algo muy importante, los estados excitados tipo s^* que se acoplan con los estados p antienlazantes cerca de los puntos X y L de la zona de Brillouin, empujándolos hacia menores energías. En cambio, cálculos de enlace fuerte incluyendo en la base sp^3 y s^* condujeron a resultados satisfactorios.

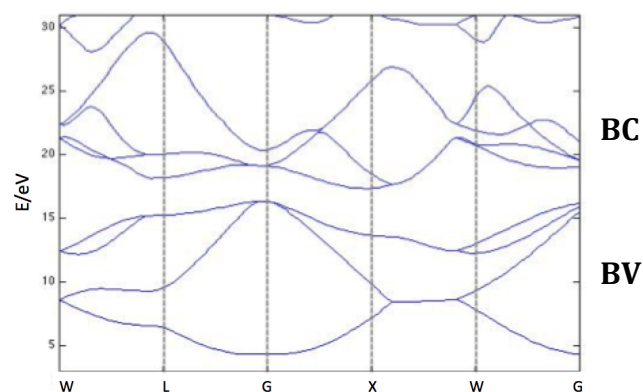


Figura 4.14: Estructura de bandas obtenida para Si con cálculos LDA utilizando bases normales para Si.

Con el fin de continuar este estudio, se ha calculado la DOS y PDOS de Si. En la Fig. 4.15 se muestran los resultados correspondientes a un cálculo LDA con bases normales y k-sampling $8 \times 8 \times 8$. El análisis de las contribuciones PDOS a la DOS total muestra claramente lo que ya se intuía desde el análisis de las bandas. Por lo que respecta a la DOS de la BV, puede verse que en las menores energías tiene un carácter dominante s, después se mezcla bastante con p y finalmente tiene un carácter casi total p. Por tanto, si siquiera la BV parece compatible con el modelo de híbridos sp^3 . Por lo que respecta a la BC, se ve que en absoluto es el reflejo especular de la BV y que las mezclas s-p varían mucho entre los diversos estados.

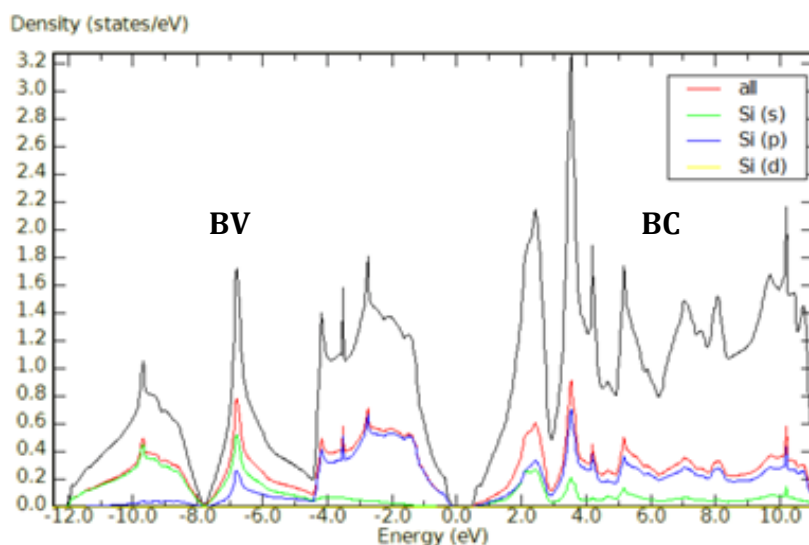


Fig. 4.15 DOS y PDOS de Si obtenidas en un cálculo LDA con la base normal de Si.

4.3.3 Funciones de Wannier

Se han obtenido las funciones de Wannier del Si para tener una visión más intuitiva de las contribuciones de los orbitales s y p a las bandas electrónicas. La Fig. 4.16 muestra los resultados para la BV (con poca dispersión de $2.059 \text{ \AA}$ y buena ratio Im/Re de $6 \cdot 10^{-6}$ y $4 \cdot 10^{-6}$ para s y p_x , respectivamente) y la BC (gran dispersión de $11.858 \text{ \AA}$ y mala ratio Im/Re de $2.4 \cdot 10^{-1}$ y $2.6 \cdot 10^{-1}$ para s y p_x , respectivamente). Las funciones de Wannier

obtenidas parecen acordes con el modelo de hibridación sp^3 puesto que se observan orbitales enlazantes en la BV (Fig 4.16 izda.) y antienlazantes en la BC (Fig. 4.16 dcha.). Sin embargo, como se ha visto en la Fig. 4.14 las BC antienlazantes no siguen el esperado comportamiento especular respecto a las BV enlazantes, en particular la BC más baja asciende entre los puntos G y X en lugar de descender, dando lugar al gap indirecto de Si en dirección G-X. De hecho, si se construye la BC más baja a partir de las Wannier obtenidas se ha observado que no se reproduce el comportamiento del gap indirecto del Si. Todo esto indica que el modelo de híbridos sp^3 no es suficiente y se necesitan orbitales excitados para reproducir la BC del Si.

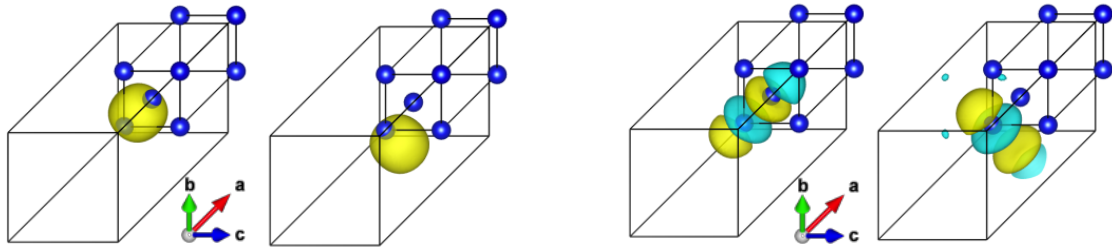


Figura 4.16: *Izquierda*: Funciones de Wannier correspondientes a la BV de Si, con proyecciones sobre orbitales localizados s (izda.) y p_x (dcha.). Las proyecciones p_y y p_z son equivalentes a la p_x . *Derecha*: Lo mismo para la BC.

4.4 Resultados en GaP

El Si (estructura tipo diamante) es un semiconductor con enlace covalente puro. Parece interesante comparar sus resultados con lo que ocurre con semiconductores de similar estructura cristalina (estructura tipo blenda de zinc, en este caso, Fig. 2.2) pero con un enlace que tenga cierto carácter iónico polar, como ocurre en los importantes semiconductores GaAs (gap directo de 1.42 eV, muy usado en aplicaciones en LEDs) y GaP (gap indirecto de 2.26 eV). Las bandas de estos semiconductores también se suelen explicar, como en Si, en base al modelo de híbridos sp^3 .

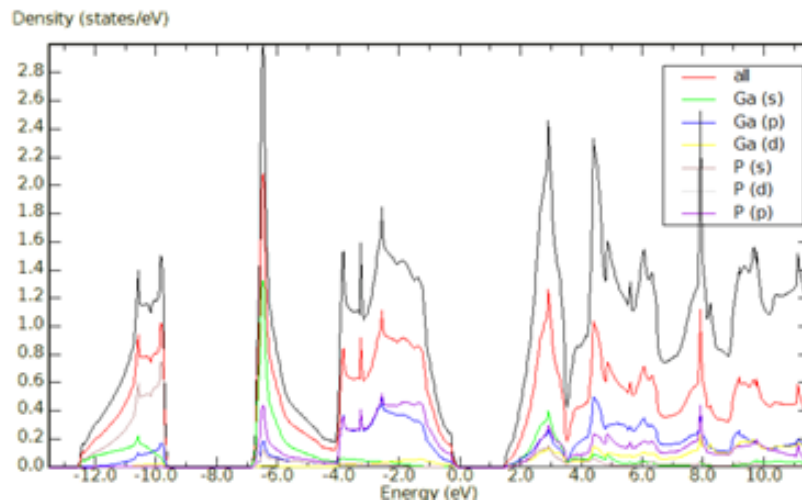


Fig. 4.17: DOS y PDOS de GaP obtenidas en un cálculo LDA con las base normales de Ga y P.

Se han realizado optimizaciones de geometría con VASP y se han obtenido las bandas y analizados las DOS en los dos materiales. En la Fig. 4.17 se muestra la DOS de GaP correspondiente a cálculos LDA con bases normales para Ga ($4s^2 4p^1$) y P ($3s^2 3p^3$) y k-sampling $8 \times 8 \times 8$. Puede observarse que existe una brecha de energía en la BV (cúmulo de estados desde -12 eV hasta 0.0 eV). Dentro de esta región se diferencian tres grandes acumulaciones de estados: el cúmulo de menor energía (entre -13 y -9.5 eV) corresponde con la parte s(P), el siguiente (entre -7 y -4 eV) se refiere a la parte s(Ga) y el último cúmulo (entre -4 y 0 eV) recoge el carácter p(Ga) y p(P). Este resultado indica que el modelo de hibridación sp^3 no explica adecuadamente el carácter de la BV del GaP pues no se observa la hibridación entre los orbitales s y los p del Ga y del P sino todo lo contrario.

Para entender la brecha de energía de la BV de GaP (P es 0.5 unidades más electronegativo que Ga en la escala de Pauling, provocando en enlace covalente-polar) se realizaron algunos cálculos atómicos de primeros principios DFT con el programa ADF (*Amsterdam Density Functional*), que utiliza funciones de base localizadas en cada átomo. En la Fig. 4.18 se muestran los niveles de energía correspondientes a los átomos neutros Ga y P y sus corrimientos cuando se consideran, por ejemplo, los iones $Ga^{+0.5}$ y $P^{-0.5}$, donde puede verse que los niveles s de los dos iones están separados unos 2.5 eV. Esta diferencia en los niveles de los iones parece entonces que es el origen de la brecha de energía de la BV de GaP ya que ambos valores son similares.

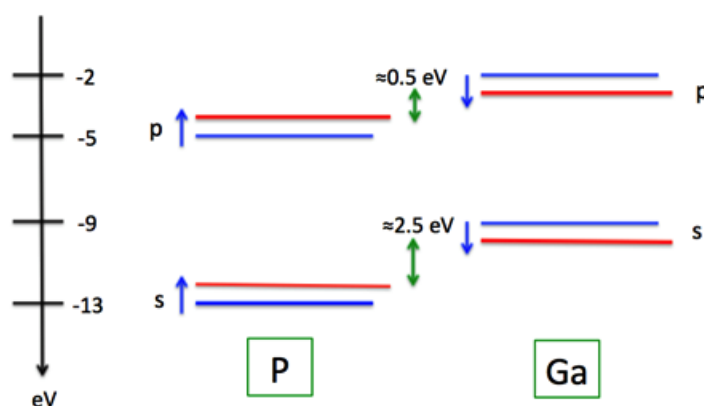


Figura 4.18 Niveles de energía (en eV) de los orbitales s y p de los átomos/iones libres Ga y P. Los niveles azules corresponden a los átomos neutros y los rojos a $Ga^{+0.5}$ y $P^{-0.5}$.

En la Fig. 4.19 se muestran las funciones de Wannier de GaP. Para la BV la dispersión de las proyecciones s y p_x es de nuevo pequeña, 2.528 Å y 4.901 Å, y la ratio Im/Re es muy baja, $1 \cdot 10^{-5}$ y $2 \cdot 10^{-5}$, respectivamente. Para la BC la dispersión de las proyecciones es mucho mayor, 9.070 Å y 9.626 Å, y las ratio Im/Re son $1.7 \cdot 10^{-5}$ y $8.5 \cdot 10^{-5}$, respectivamente. Al igual que en Si, las funciones de Wannier obtenidas parecen estar acordes con el modelo de híbridos sp^3 pues se observan orbitales enlazantes en BV y antienlazantes en BC. Sin embargo, al representar la BC más baja a partir de las Wannier obtenidas se observa que dicha BC se reproduce muy mal.

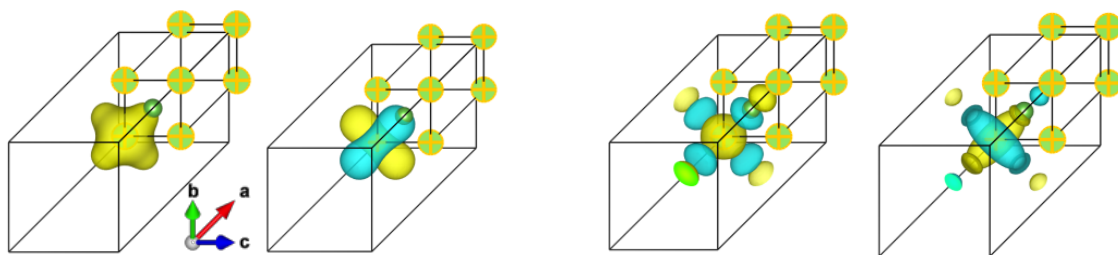


Figura 4.19: *Izquierda*: Funciones de Wannier correspondientes a la BV de GaP con proyecciones sobre orbitales localizados s (izda.) y p_x (dcha.). Las proyecciones p_y y p_z son equivalentes a la p_x . *Derecha*: Lo mismo para la BC.

En definitiva, el modelo de hibridación sp^3 plasmado en los textos tradicionales no parece describir adecuadamente la naturaleza de las bandas electrónicas de los semiconductores (covalentes puros e iónicos) aunque es una aproximación resulta útil para hacer una explicación simple y rápida de las bandas en estos semiconductores. Pero comprender con rigor cualitativa y cuantitativamente el carácter de dichas bandas es una tarea compleja que requiere tener en cuenta más orbitales, efectos de muchos vecinos y hacer complejos cálculos de primeros principios con diversas herramientas, como las funciones de Wannier, para clarificar las contribuciones de los distintos orbitales atómicos.

4.5 Resultados en Cu

El Cu es un metal y así plantea problemas específicos. Por ejemplo, a la hora de usar el programa CRYSTAL, que describe los electrones usando bases de orbitales atómicos (localizados), no son muy adecuadas para describir el comportamiento de los electrones de la BC de los metales. Por eso, en el caso del Cu, fallaron todas las optimizaciones de geometría que se intentaron usando las bases localizadas estándar proporcionadas por la base de datos del programa. Sólo se pudo conseguir la optimización usando una base, tomada de un tutorial del programa CRYSTAL, con orbitales muy difusos, que había sido preparada específicamente para el Cu metálico. El parámetro de malla obtenido fue $a = 3.52 \text{ \AA}$, muy próximo al valor experimental $a = 3.59 \text{ \AA}$.

En la *Tabla 4.8* se muestran los resultados obtenidos con VASP en optimizaciones de geometría LDA en Cu para diferentes muestreos de puntos k utilizando las bases normales. En el caso de Cu, al tratarse de un metal con la BC semillena no hay un gap de bandas. Es importante notar que, dado que VASP usa bases con ondas planas deslocalizadas, permite hacer un cálculo estándar de metales como Cu, sin necesidad de manipular las bases, como ocurre con CRYSTAL.

k-sampling	$a/\text{\AA}$
4x4x4	3.52
8x8x8	3.52
12x12x12	3.52
<i>Experm.</i>	3.59

Tabla 4.8: Resultados de optimizaciones de geometría LDA con bases normales en Cu para distintos muestreos de puntos k .

5. Resumen y principales conclusiones

En este trabajo se ha analizado el carácter de las bandas de valencia y conducción de un amplio número de sólidos cristalinos (NaCl, KCl, NaBr, NaI, Si, Diamante, GaAs, GaP y Cu) a fin de verificar si son correctos o no los esquemas que se emplean habitualmente para explicar el origen de dichas bandas. Aunque se trata de un trabajo académico, también ha tenido una importante componente de investigación en aspectos novedosos. Para ello ha habido que realizar previamente una búsqueda bibliográfica para revisar todos los antecedentes.

Para conseguir el objetivo propuesto se han realizado rigurosas simulaciones computacionales de primeros principios de tipo Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), usando dos programas (CRYSTAL y VASP) que emplean metodologías muy diferentes y así se complementan sus resultados: CRYSTAL describe los electrones mediante combinaciones lineales de orbitales atómicos localizados, mientras que VASP usa ondas planas deslocalizadas (más algunas funciones localizadas). Hay que notar que la experiencia del grupo de Física Computacional de Materiales en el uso de este último programa era muy limitada. Por tanto, se ha requerido aprender el uso de los 2 programas y hacer muchas pruebas para comprobar el correcto funcionamiento y así la fiabilidad de los resultados obtenidos.

Los cálculos realizados en cada material han seguido el siguiente orden:

1. Determinar la geometría de equilibrio y compararlo con datos experimentales.
2. Obtener y analizar la estructura de bandas para la geometría optimizada.
3. Calcular la densidad de estados (DOS) y sus contribuciones por orbitales atómicos (PDOS).
4. Obtener las proyecciones de los estados deslocalizados de Bloch en funciones localizadas de Wannier.

A continuación, se detallan las principales conclusiones obtenidas:

1. En los cálculos con pequeñas celdas primitivas como las usadas en este trabajo (2 átomos en NaCl, Si,...), para obtener resultados de razonable precisión es necesario usar un muestreo de puntos k de al menos $4 \times 4 \times 4$ puntos. Si se usan menos puntos los cálculos son más rápidos pero los resultados empeoran rápidamente. Si se usan más puntos los cálculos incrementan su coste rápidamente y las mejoras son muy pequeñas. Un muestreo de $8 \times 8 \times 8$ puntos sería el límite máximo, ya que por encima de ese valor las mejoras son insignificantes.
2. En CRYSTAL, la calidad de las bases de funciones atómicas afecta poco a algunas propiedades, como la geometría de equilibrio, pero mucho a otras como la estructura y carácter de la BC, y así el gap de bandas. Siempre que sea posible, se recomienda usar bases de calidad *all electron* TZVP (los orbitales atómicos se describen con 3 funciones gaussianas y una función extra de polarización). Las bases TZVPP (2 funciones de polarización) apenas mejoran los resultados.
3. No se aconseja usar CRYSTAL para hacer cálculos en metales como Cu. Si se realizan estos cálculos hay que estar seguros de que la base usada es apropiada para el metal concreto a calcular. En cambio, en VASP se pueden hacer cálculos rutinarios de metales con cualquiera de las bases disponibles.

4. En VASP, los resultados de las bandas con las bases normales son muy razonables y se obtiene poca mejora (¡y a veces empeoran!) usando bases más largas.
5. Los cálculos VASP usando funcionales de intercambio-correlación híbridos son muy costosos en tiempo de computación, hasta el punto de hacerlos inviables en celdas que contengan más de unas pocas decenas de átomos.
6. En VASP, los cálculos de las bandas electrónicas mediante funcionales híbridos son muy engorrosos, teniendo que seguir un pesado procedimiento en dos pasos con muchos cambios manuales en los inputs.
7. Los cálculos con funcionales GGA apenas mejoran los resultados de los funcionales LDA, aunque el tiempo de cómputo aproximadamente se dobla. En cambio, los funcionales híbridos mejoran mucho todos los resultados, especialmente el gap de bandas, aunque los tiempos computacionales pueden incrementarse un orden de magnitud o aún más. Si se desea todavía una mejor precisión en el gap hay que acudir a funcionales específicos.
8. Mientras que la mayoría de la literatura sobre bandas electrónicas en sólidos (incluidos los libros de texto más usados) afirma que la BC más baja de NaCl tiene un carácter dominante del orbital $3s(\text{Na}^+)$ desocupado, hemos comprobado que esto es incorrecto y que el carácter dominante es $s(\text{Cl}^-)$ aunque con una cierta mezcla de $s(\text{Na}^+)$. Aunque este resultado fue mostrado mediante cálculos de primeros principios en 1999 por de Boer y de Groot y corroborado en 2007 por Freysoldt, sin embargo, estos resultados son prácticamente desconocidos por la comunidad científica. Nosotros lo hemos probado usando 2 programas muy distintos de última generación, usando diversas bases y funcionales, y lo hemos analizado usando diferentes herramientas: el análisis de las bandas, de la DOS y sus PDOS y el cálculo y visualización de las funciones localizadas de Wannier.
9. Se ha realizado con VASP un cálculo de bandas en NaCl pero sustituyendo los iones Na^+ por un fondo de carga positiva homogénea, obteniendo una estructura de bandas básicamente similar a la NaCl completo. Esto indica claramente que la BC tiene un carácter dominante de Cl^- .
10. Se ha dado una posible explicación al carácter mezclado $s(\text{Cl}^-)$ - $s(\text{Na}^+)$ de la BC de NaCl en base a que el potencial electrostático del cristal posee pozos más profundos en los núcleos de Cl^- que en los Na^+ .
11. Mientras que la mayor parte de la literatura sobre bandas en sólidos considera que el modelo de orbitales híbridos sp^3 es adecuado para describir las BV y BC del Si y otros semiconductores con estructura tipo diamante (Ge, etc.) o blenda de zinc (GaAs, GaP, etc.), nuestros cálculos de bandas, DOS y funciones de Wannier en Si y GaP han mostrado que el modelo presenta importantes problemas. Aún reconociendo su utilidad para dar una visión rápida y sencilla del origen de las bandas en estos materiales (básicamente debido a que el modelo considera la correcta simetría local tetragonal alrededor de cada Si), se ha mostrado que es necesario introducir orbitales s excitados para la correcta descripción de la BC.

REFERENCIAS

- [Ashcroft 2003] N.W. Ashcroft y N. Mermin, *Solid State Physics* (2003)
- [Bennebroek 1995] M.T. Bennebroek, O.G. Poluektov, A. J. Zakrzewski, P. G. Baranov y J. Schmidt, *Structure of the Intrinsic Shallow Electron Center in AgCl Studied by Pulsed Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy at 95 GHz*, Phys. Rev. Lett. **74**, p. 442 (1995)
- [Boer 1998] P. K. De Boer y R. A. De Groot, *Conduction abnds and invariant energy gaps in alkali bromides*, Eur. Phys. J. B **4**, p.25-28 (1998)
- [Boer 1999] P. K. De Boer y R. A. De Groot, *The origin of the conduction band in table salt*, Am. J. Phys. **67**, p. 443 (1999)
- [Chadi 1975] D. J. Chadi, M. L. Cohen, *Tight-Binding Calculations of the Valence Bands of Diamond and Zinblende Crystals*, Phys. St. Solidi **68**, p. 405 (1975)
- [Ching 1995] W.Y. Ching, F. Gan y M.Z. Huang, *Band theory of linear and nonlinear susceptibilities of some binary ionic insulators*, Phys. Rev. B **52**, p.1596–1611 (1995)
- [Cortona 1992] P. Cortona, *Direct determination of self-consisten total energies and charge densities of solids: A study of the cohesive properties of the alkali halides*, Phys. Rev, **46** (1992)
- [Cramer 2004] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models*, Wiley (2004)
- [Fang 2003] C.M. Fang, K.V. Ramanujachary, H.T. Hintzen y G. De With, *Electronic Structure of magnesium nitride-fluorides from first-principles calculations*, J. All. Comp. **351**, p. 72-76 (2003)
- [Fang 2007] C.M. Fang y R.A. de Groot, *The nature of electron states in AlN and α -Al₂O₃*, J. Phys, **19**, 386223 (6pp) (2007)
- [Ferysoldt 2007] C. Fresysoldt, Thesis, Freien Universitat, Berlin (2007), Appendix D.2
- [Groot 1998] P. K. De Boer y R. A. De Groot, *The conduction bands of MgO y HfO₂*, Am. J. Phys., Condes. Matter **10**, p. 10241-10248 (1998)

- [Groot 1999] P. K. De Boer y R. A. De Groot, *With a grain of salt*, Phys. Lett. A **256**, p.227-229 (1999)
- [Harrison 1989] W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, p.320 (1989)
- [Ibach 2009] H. Ibach y H. Lüth, *Solid-State Physics*, Springer (2009)
- [Jensen 2007] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley (2007)
- [Kittel 1995] C. Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido*, Reverté (1995)
- [Marzari 2012] N. Marzari, A. Mostofi, J. Yates, I. Souza y D. Vanderbilt, *Maximally localized Wannier functions: Theory and applications*, Am. Rev. Phys **84**, p. 1420-1468
- [Peintinger 2013] M.F. Peintginer, D.V. Oliveira y T.Bredow, *Consistent Gaussian Basis Sets of Triple-Zeta Valence with Polarization Quality for Solid-State Calculations*, Journal of Computacional Chemistry **34**, p. 451-459 (2013)
- [Seitz 1949] F. Seitz, *Modern Theory of Solids*, McGraw–Hill, p. 441–447 (1940)
- [Slater 1936] J. C. Slater and W. Shockley, *Optical absorption by the alkali halides*, Phys. Rev. **50**, p. 705–719 (1936)
- [Stoneham 1975] A.M. Stoneham, *Theory of Defects in Solids*, p.31 (1975)
- [Vogl 1983] P. Vogl, H. P. Hjalmarson, J. D. Dow, *A semi-empirical tight-binding theory of the electronic structure of semiconductors*, J. Phys. Chem. Solids **44**, p. 365 (1983)