



00362 II
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO 5

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

Topología Atómica de Germanio Amorfo, generada
con Métodos *ab-initio*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:

Fís. César Carlos Díaz Torrejón

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente

MÉXICO, D. F. Febrero del 2003.

pcf

PROGRAMA DE CIENCIAS FÍSICAS
UNAM

pcf

posgrado en ciencias físicas
u n a m

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

... la Dirección General de Bibliotecas de la
... a difundir en formato electrónico e impreso el
... nido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Cesar Carlos Diaz
Tejic
FECHA: 13-02-2003
LUGAR: Guatemala

A mi esposa

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1. The first part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee. The names are listed in alphabetical order. The addresses are listed in the same order as the names.

2. The second part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee. The names are listed in alphabetical order. The addresses are listed in the same order as the names.

3. The third part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee. The names are listed in alphabetical order. The addresses are listed in the same order as the names.

4. The fourth part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee. The names are listed in alphabetical order. The addresses are listed in the same order as the names.

5. The fifth part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee. The names are listed in alphabetical order. The addresses are listed in the same order as the names.

Agradecimientos

Mi agradecimiento a:

El Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente por la excelente dirección y su paciente dedicación durante todo el proceso de mi formación académica en la maestría, así como durante la elaboración de este trabajo de tesis.

A los Drs. Renela María Valladares Mc Nelis y Doroteo Mendoza López, quienes como miembros de mi comité tutorial siempre estuvieron al pendiente de mi desarrollo académico y de encaminar por el rumbo correcto las investigaciones que dieron lugar a la presente tesis.

A los Drs. miembros del jurado Ariel Alberto Valladares Clemente, Rubén Santamaría Ortiz, Julia Tagueña Parga, Doroteo Mendoza López y Manuel de Llano de la Garza, por sus acertadas correcciones y sus valiosas sugerencias que ayudaron a mejorar este trabajo de tesis.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM, por aceptarme como alumno asociado y brindarme los recursos materiales necesarios para llevar a buen término el trabajo aquí presentado.

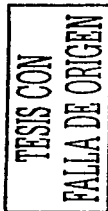
Al Posgrado en Ciencias Físicas de la UNAM, por permitirme dar un paso más en mi formación académica.

A la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP), por la beca otorgada para la realización de los estudios de maestría.

A la Dirección General de Servicios de Computo Académico (DGSCA) a través de su Departamento de Supercómputo por los recursos obtenidos para la realización de todos nuestros cálculos indispensables para la realización de este trabajo de tesis.

A mis amigos y demás personas que contribuyeron directa o indirectamente para la feliz conclusión de este trabajo, en especial a Fernando Alvarez Ramírez por dejarme el camino trazado.

A mis padres, hermanos y muy en especial a mi esposa Maricela Arroyo Gómez, por su apoyo moral, en especie y por su infinita paciencia.



Publicaciones

- ✓ *Radial Distribution Function of ab initio generated amorphous covalent networks*, F. Alvarez, C. C. Díaz, A. A. Valladares y R. M. Valladares, *Phys. Rev. B*, **65**, 113108 (2002).
- ✓ *Ab initio generation of amorphous carbon structures*, F. Alvarez, C. C. Díaz, R. M. Valladares y A. A. Valladares, *Diamond and Related Materials*, **11**, 1015 (2002).
- ✓ *Atomic Topology of α -Ge generated with ab initio methods*, C. C. Díaz, A. A. Valladares y F. Alvarez, en preparación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Introducción

El mayor conocimiento de la estructura atómica proviene de los experimentos de difracción. A través de la Función de Distribución Radial (RDF¹) es posible conocer el promedio de la distancia de separación entre átomos vecinos, el número de coordinación y los ángulos de enlace entre ellos, parámetros esenciales para cualquier teoría básica que pretenda describir en detalle las propiedades electrónicas de los materiales. Aún en el caso de los semiconductores amorfos.

La generación *ab initio*² de estructuras atómicas amorfas para elementos del grupo IV de la tabla periódica que concuerden con las RDF's experimentales ha sido una tarea difícil de concretar.

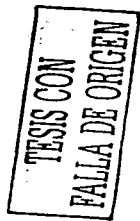
Las estructuras de los semiconductores amorfos del grupo IV con enlace tetraédral ha sido materia de constante estudio. Un punto de vista es que estos materiales corresponden a redes aleatorias continuas (CRN) enlazados tetraédralmente, en tanto el detalle topológico y el papel de los enlaces sueltos y/o el efecto de los átomos de hidrógeno saturantes sigue en discusión.

El modelo de la CRN no presenta orden de mediano o largo alcance, pero tiene un alto grado de orden de corto alcance. En particular el modelo muestra muy poca variación en las distancias entre los vecinos más próximos, en acuerdo con los experimentos de difracción.

En 1932 Zachariassen [1] propuso el modelo de la CRN para describir el SiO_2 , sin embargo, la construcción de la primera CRN para modelar silicio y germanio amorfo, fue realizado por Polk [2] en los años setenta. En la construcción del modelo (el cual se realizó empleando esferas y varillas) se observó que se debían cumplir ciertas reglas para adicionar más átomos. La RDF obtenida para este modelo tuvo un excelente acuerdo con la obtenida en los experimentos de difracción. Connell y Tempkin [3] propusieron un modelo similar al de Polk, pero sin la presencia de anillos con número impar de átomos en la estructura, con el cual Guttman [4] construyó un algoritmo computacional para generar dicha estructura. Wooten y Weaire en 1984 [5] y Wooten, Winer y Weaire en 1985 [6] desarrollaron y aplicaron un algoritmo computacional capaz de generar modelos realistas de redes aleatorias de *a*-Si y *a*-Ge con condiciones periódicas.

¹Por sus siglas en inglés "Radial Distribution Function". Una definición precisa de la RDF se dará en los capítulos siguientes.

²*ab initio* palabra latina que significa "desde el principio".



Este algoritmo posee una forma sistemática para construir los modelos por lo cual se puede emplear para generar modelos de otros materiales amorfos.

El objetivo principal del presente trabajo es generar la estructura atómica de germanio amorfo (*a*-Ge) partiendo de una supercelda de germanio cristalino (*c*-Ge), empleando para ello métodos *ab initio* que nos permitan obtener RDF's que concuerden con las determinadas experimentalmente. En la generación de la estructura de *a*-Ge empleamos el programa *FastStruct_SimAnn* [7], calculando la energía y las fuerzas que actúan en el núcleo y determinando las posiciones nucleares que corresponden a mínimos locales de la energía. *FastStruct_SimAnn* emplea la *Funcional de Harris* (HF) en la determinación de la energía del sistema, en tanto que para la generación de la geometría amorfa se emplean técnicas de simulación de ciclos de calentamiento, enfriamiento y a temperatura constante.

El proceso de amorfización aquí utilizado, se empleó por primera vez para generar estructuras atómicas de silicio amorfo y silicio amorfo nitrogenado [8, 9], mostrando buen acuerdo con los resultados experimentales encontrados en la literatura para dichos sistemas. La aplicación al *a*-Ge y la obtención de resultados que sean comparables con los publicados en la literatura (teóricos y experimentales) será un primer paso en la generalización del proceso mencionado para generar otras estructuras amorfas [10]; objetivo complementario en este trabajo.

Una de las razones por las que se eligió el germanio amorfo es que existen en la literatura datos experimentales precisos con los cuales poder comparar nuestros resultados y a la vez probar la capacidad de predicción y aplicabilidad de nuestro método para generar otras estructuras amorfas y compararlas con otras simulaciones de este tipo.

A diferencia del proceso empleado en la generación de la estructura de *a*-Si, donde se consideraron todos sus electrones [8], y dado que el número de electrones en germanio es grande (comparado con el silicio), en el proceso de modelación se trabajó únicamente con los electrones de las capas más exteriores $4s^2$ y $4p^2$ que son los que participan en el enlace, manteniendo todas las capas interiores ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$) "congeladas" (aproximación Frozen Core).

En el capítulo 1 se presenta la clasificación de los distintos materiales, abundando en las definiciones de lo que es un semiconductor cristalino y sus características, con el propósito de establecer el entorno de desarrollo de este trabajo.

En el capítulo 2 se hace una descripción detallada de los semiconductores amorfos, con especial énfasis en la descripción a partir del orden de corto alcance. Se tratan los diferentes tipos de desorden que aparecen en un semiconductor amorfo, así como los modelos empleados en la descripción de dichas estructuras.

En el capítulo 3 se presenta la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) con especial atención en la funcional de Harris. También en este capítulo se menciona el método de dinámica molecular *ab initio* propuesto por Lin y Harris, así como su instrumentación computacional en el programa *FastStruct_SimAnn* [7].

En el capítulo 4 se muestran las estructuras obtenidas y sus correspondientes RDF's, resultado de nuestros cálculos, así como su comparación con las que se

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

obtienen a través de experimentos de difracción y de otras simulaciones. Se realiza el análisis de estos resultados.

Las conclusiones se presentan en el capítulo 5.

Con el fin de evitar la proliferación de referencias en el texto, la primera cita a un libro de texto que aparece en un capítulo dado corresponde al libro que sirve de base para este capítulo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Índice general

1. Clasificación de los materiales	15
1.1. Tipos de enlaces	15
1.1.1. Enlace mediante fuerzas de van der Waals	15
1.1.2. Enlace iónico	16
1.1.3. Enlace covalente	17
1.1.4. Enlace metálico	19
1.1.5. Enlace de hidrógeno	20
1.1.6. Combinación de enlaces	21
1.2. Hibridación	21
1.3. Gas de electrones libres	21
1.4. Bandas de energía	24
1.4.1. Modelo de electrones casi libres	27
1.5. Aislantes, semiconductores y conductores	29
1.6. Semiconductores en equilibrio	31
1.6.1. Semiconductor intrínseco	34
1.6.2. Semiconductores extrínsecos	34
1.6.2.1. Niveles de impurezas donantes	34
1.6.2.2. Niveles de impurezas aceptantes	37
2. Semiconductores amorfos	39
2.1. Estructura atómica	41
2.2. Enlace químico	44
2.3. Estructura electrónica	47
2.4. Propiedades electrónicas	49
2.5. Localización, borde de movilidad y conducción	49
3. Teoría de Funcionales de la Densidad	53
3.1. El Entorno Teórico	54
3.1.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn	55
3.1.1.1. Primer Teorema	55
3.1.1.2. Segundo Teorema	56
3.1.2. Ecuaciones de Kohn-Sham	57
3.1.3. Energía de correlación e intercambio	61
3.1.3.1. Aproximación de densidad local (LDA)	62

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.1.4. La Funcional de Harris	63
3.2. Instrumentación Computacional	65
3.3. Dinámica Molecular (El Método de Lin y Harris)	66
4. Resultados (análisis y discusión)	69
4.1. El modelo	70
4.2. El método	71
4.3. Resultados y análisis	72
5. Conclusiones	87
A. Abreviaciones Empleadas	89

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 1

Clasificación de los materiales

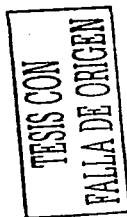
En este capítulo se presentará una clasificación de los materiales basada en la teoría de bandas de los sólidos. Se hablará primero sobre los distintos tipos de enlace que dan lugar a una molécula (que después se generaliza a sólidos), así como del concepto de hibridación en cristales con enlace covalente, básico para entender la estructura electrónica de semiconductores covalentes. Seguidamente se presenta la teoría de bandas que conduce a la clasificación de los materiales en conductores, semiconductores y aislantes. Se concluye haciendo una descripción más extensa de los semiconductores cristalinos puros y los semiconductores cristalinos contaminados[11].

1.1. Tipos de enlaces

Una molécula es la unión estable de dos o más átomos; es decir, para que una molécula se separe en sus átomos constituyentes se le debe suministrar energía de una fuente externa. La existencia de una molécula se debe al hecho de que la energía total del sistema unido es menor que la del sistema de átomos independientes. Si las interacciones entre un determinado grupo de átomos reducen su energía total, es posible formar una molécula, por el contrario si las interacciones aumentan su energía total, los átomos se repelen entre sí impidiendo la formación molecular. Los distintos tipos de enlace mediante los cuales es posible formar una molécula son: enlaces de van der Waals, enlaces iónicos, enlaces covalentes, enlaces metálicos, enlaces de hidrógeno y una combinación de los anteriores.

1.1.1. Enlace mediante fuerzas de van der Waals

Los gases inertes son el ejemplo más simple de sustancias con enlaces del tipo de van der Waals. La configuración electrónica de capas llenas con simetría esférica que presentan los átomos aislados de gas inerte es muy estable y se



ve poco afectada al unirse los átomos para formar el sólido ya que la energía de cohesión¹ de un átomo del cristal es únicamente el 1%, o incluso menos, de la energía de ionización de un electrón atómico. Así pues, no se dispone de gran cantidad de energía para deformar o distorsionar las distribuciones de carga atómica de un átomo libre de este tipo. La fuerza atractiva entre pares de átomos idénticos de gas inerte es debida a que en los átomos se inducen momentos dipolares entre sí los cuales originan una interacción atractiva entre ellos. Esta fuerza atractiva es conocida como la fuerza de van der Waals-London.

Al acercar dos átomos sus distribuciones de carga tienden a traslaparse gradualmente cambiando por tanto la energía electrostática del sistema. Para pequeñas separaciones la energía debida al traslape es repulsiva por la cercanía de los núcleos atómicos y el principio de exclusión de Pauli (PEP), el cual impone restricciones en el número de electrones que pueden ocupar un mismo estado. Cuando las distribuciones de carga de dos átomos se traslapan hay una tendencia para que los electrones de un átomo ocupen en parte estados del otro átomo, ya ocupados por sus propios electrones y viceversa². El PEP impide la ocupación múltiple de un nivel energético por electrones con los mismos números cuánticos y la distribución de electrones de los átomos con capas cerradas puede traslaparse solamente si está acompañada por la promoción parcial de los electrones a estados energéticos más altos, no ocupados, de los átomos. Así pues, el traslape electrónico aumenta la energía total del sistema y da una contribución repulsiva a la interacción.

Las energías de enlace, las fuerzas interatómicas y las propiedades relacionadas en los cristales de gases inertes pueden ser calculadas aceptando que la interacción entre cualesquiera dos átomos en el cristal está dada por una interacción potencial de la forma:

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (1.1)$$

conocida como potencial de Lennard-Jones; los parámetros ϵ y σ se obtienen experimentalmente a partir de la fase gaseosa para un tipo de átomo determinado. La figura 1.1 muestra la forma del potencial de Lennard-Jones para la interacción de dos átomos de gas inerte.

1.1.2. Enlace iónico

Los enlaces iónicos se producen cuando átomos que tienen baja energía de ionización y que pierden electrones con facilidad, entran en contacto con otros átomos con gran afinidad electrónica. Los primeros ceden electrones a los segundos, convirtiéndose así en iones positivos, mientras los segundos se

¹ Se define la energía de cohesión de un cristal como la energía que debe añadirse al cristal para separar sus componentes en átomos libres neutros en reposo, a distancias infinitas unos de otros [1].

² El que un electrón de un átomo pueda ocupar algunos estados en que previamente existen electrones del otro átomo se realiza con el correspondiente rearrreglo de sus espines, siguiendo el mandato del PEP.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

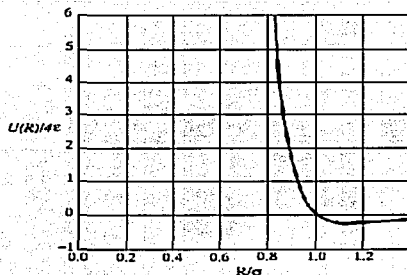


Figura 1.1: Forma del potencial de Lennard-Jones que describe la interacción de dos átomos de gas inerte.

convierten a su vez en iones negativos. En un cristal iónico, los iones forman una configuración en equilibrio, donde la fuerza de atracción entre iones de distinto signo predomina sobre la repulsión entre iones del mismo signo. De la misma forma como ocurre con átomos de gas inerte, el potencial a distancias pequeñas está dominado por la interacción repulsiva resultado del traslape de las distribuciones de carga de cada átomo. El NaCl es un cristal característico de este tipo de enlace. El átomo de Na cede un electrón al átomo de Cl formando así un enlace iónico (ver figura 1.2). La energía resultante del enlace del NaCl es de 7.95 eV.

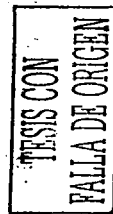
1.1.3. Enlace covalente

En cristales enlazados covalentemente tales como el diamante, silicio y germanio la energía de enlace está asociada con el compartir electrones de valencia entre átomos. Los electrones de valencia de un átomo son aquéllos que participan en el enlace entre átomos. Las definiciones precisas se dan más adelante en este capítulo.

El enlace covalente es un enlace fuerte; ejemplos típicos de energía para cristales con enlace puramente covalente se muestran en la tabla 1.1.

El enlace covalente tiene propiedades direccionales. Así, el silicio y germanio tienen la estructura del diamante con cada uno de sus átomos unidos a cuatro vecinos próximos situados en los vértices de un tetraedro.

El enlace covalente está normalmente formado por dos electrones, uno de cada átomo que participa en el enlace. Los electrones que forman el enlace tienden a estar localizados en la región situada entre los dos átomos unidos por dicho enlace. Los espines de los dos electrones del enlace son antiparalelos.



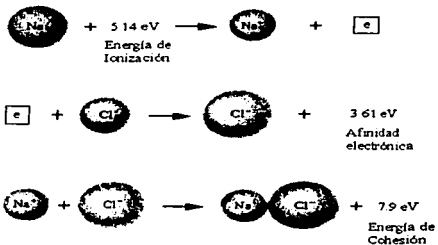


Figura 1.2: Enlace iónico presente en una molécula de NaCl. El átomo de Na cede el electrón de su última capa al átomo de Cl para formar la molécula. La energía de cohesión de la molécula de NaCl es 7.9 eV.

	Energía (eV)
C	7.30
Si	4.64
Ge	3.87

Tabla 1.1: Energía de anarreglo para cristales con enlace puramente covalente.

La unión que constituye el hidrógeno molecular es un ejemplo de un enlace covalente. La unión más intensa se presenta cuando los espines de ambos electrones son antiparalelos (ver figura 1.3). La unión depende de la orientación relativa de los espines, no porque existan fuerzas dipolares magnéticas intensas entre ellos, sino porque el PEP modifica la distribución de carga de acuerdo con la orientación de espines.

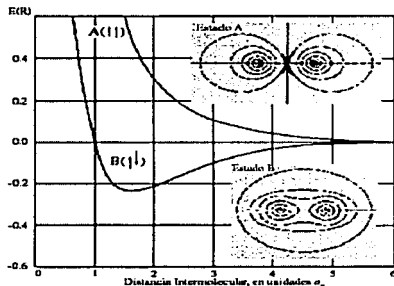


Figura 1.3: Energía del hidrógeno molecular (H_2) referida a los átomos neutros separados. Una energía negativa corresponde al enlace. La curva *A* corresponde a una función de onda espacial antisimétrica y los espines electrónicos son paralelos. La curva *B* (el estado estable) corresponde a una función de onda espacial simétrica y espines antiparalelos. Se esbozan las curvas de nivel para la densidad de carga de los estados *A* y *B*.

El PEP implica una fuerte interacción repulsiva entre átomos con capas completas. Si las capas no están completas, el traslape de los electrones puede acomodarse sin promoción a estados energéticos altos.

A los elementos C, Si y Ge les faltan cuatro electrones para llenar sus capas 2p, 3p y 4p respectivamente y así estos elementos pueden por ejemplo tener una interacción atractiva asociada con el traslape de la carga. La configuración electrónica del carbono es $1s^2 2s^2 2p^2$. Para formar un sistema tetraédrico de enlaces covalentes el átomo de carbono se promociona a la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^3$. Esta promoción desde el estado base requiere 4 eV [11], que es una cantidad que se recupera al formarse los enlaces hibridizados.

1.1.4. Enlace metálico

Es posible considerar el enlace metálico como un caso extremo de enlace en el cual los electrones se encuentran acumulados entre los iones centrales. Sin

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

embargo, en contraste con con el enlace covalente, lo electrones ahora tienen funciones de onda que son muy extendidas en comparación con la separación entre los átomos.

Los metales se caracterizan por una conductividad eléctrica elevada y un gran número de electrones del metal se encuentran disponibles para moverse en su interior. Los electrones disponibles para moverse se denominan electrones de conducción. Los electrones de valencia del átomo resultan ser los electrones de conducción del metal.

1.1.5. Enlace de hidrógeno

Puesto que el hidrógeno neutro tiene un solo electrón, debería formar un enlace covalente con otro hidrógeno. Sin embargo, se sabe que en ciertas condiciones un átomo de hidrógeno es atraído mediante fuerzas electrostáticas hacia otros dos átomos, formándose un enlace entre los dos átomos con el hidrógeno en medio de ellos, con una energía del orden de 0.1 eV. A este tipo de enlace débil se le conoce como puente de hidrógeno. Se cree que el hidrógeno tiene un carácter fundamentalmente iónico, realizándose este puente únicamente entre los átomos más electronegativos, especialmente F, O y N (ver figura 1.4). En el caso extremo se presenta un enlace iónico; es decir, el átomo de hidrógeno cede su electrón hacia uno de los átomos de la molécula; el protón al quedar al descubierto forma el enlace iónico con el otro átomo.

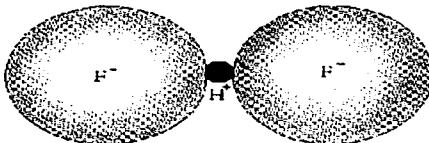


Figura 1.4: Enlace de hidrógeno entre dos átomos de fluor.

El enlace de hidrógeno es una parte importante de la interacción existente en las moléculas de H_2O y es responsable junto con la atracción electrostática de los momentos dipolares eléctricos en algunas propiedades físicas del agua, del hielo y de muchas molecular orgánicas. Es también importante en ciertos cristales ferroeléctricos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.1.6. Combinación de enlaces

En general en un sólido dado puede existir más de un tipo de enlace simultáneamente. En el grafito por ejemplo los átomos de carbón dentro de los planos hexagonales están enlazados covalentemente mientras que las fuerzas débiles entre los planos son en principio similares a las fuerzas entre átomos de gases inertes; la debilidad de las fuerzas interplanares explica la relativa facilidad con que los planos se deslizan unos respecto a otros y es la responsable de las propiedades lubricantes del grafito. Otra consecuencia de la mezcla de enlaces en el grafito es que sea un conductor eléctrico para un flujo de corriente paralelo a los planos y no sea conductor para un flujo de corriente perpendicular a los planos.

1.2. Hibridación

La configuración electrónica de un átomo aislado de carbono es $1s^2 2s^2 2p^2$ [12]. Los estados $2s$ y $2p$ del átomo aislado no tienen la simetría apropiada para formar el arreglo tetraédrico que presenta el carbón al enlazarse con sus vecinos más cercanos en la estructura de diamante, pero es posible crear combinaciones lineales de estos orbitales para formar dicho arreglo. Este procedimiento se usa también para explicar los enlaces tetraédricos del carbón en moléculas orgánicas, tales como el metano; en este caso se mezclan las funciones de onda de los estados s y p para generar una función de onda con simetría tetraédrica, conocida como **hibridación sp^3** debido a que las tres funciones de onda p participan. Se obtienen cuatro diferentes combinaciones lineales de las funciones de onda, donde cada una corresponde a una gran concentración electrónica en un lóbulo localizado a lo largo de una de las cuatro direcciones tetraédricas (ver figura 1.5). La situación para el silicio y el germanio es similar excepto que en estos son los orbitales $3s$, $3p$ y $4s$, $4p$, respectivamente, los que participan en la hibridación.

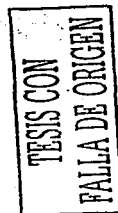
Cuando un átomo en una molécula determinada aporta orbitales híbridos sp a los orbitales moleculares, los enlaces resultantes pueden ser más fuertes que los enlaces que pueden producir los orbitales s y p por sí solos. Así, se producen orbitales híbridos cuando la energía de enlace resultante es mayor que la que producirían los orbitales puros.

1.3. Gas de electrones libres

La ecuación de Schrödinger para la partícula libre en tres dimensiones está dada como:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1.2)$$

con condiciones de frontera periódicas del tipo



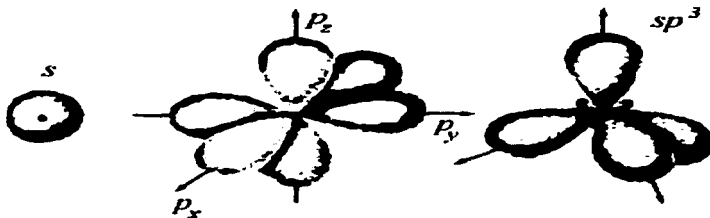


Figura 1.5: Hibridación sp^3 , que se forma al combinar un orbital s y tres orbitales p en el mismo átomo para formar cuatro orbitales híbridos sp^3 .

$$\begin{aligned}\psi(x+L, y, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y+L, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y, z+L) &= \psi(x, y, z)\end{aligned}\quad (1.3)$$

para los electrones confinados en un cubo de arista L . Una solución de la ecuación (1.2) es

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V^{1/2}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (1.4)$$

donde $1/V^{1/2}$ es una constante de normalización para la función de onda que asegura que la probabilidad de encontrar al electrón en algún lugar dentro de la caja (con volumen $V = L^3$) sea uno. Además

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (1.5)$$

Imponiendo las condiciones de frontera dadas en (1.3), se obtiene

$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1, \quad (1.6)$$

de donde se sigue que las componentes del vector \mathbf{k} deben ser de la forma

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z, \quad (1.7)$$

donde n_x , n_y y n_z son números enteros (positivos o negativos).

El vector de onda \mathbf{k} tiene asociado un significado físico debido a que el momento lineal del electrón es directamente proporcional a $|\mathbf{k}|$. Esto puede verse si aplicamos el operador de momento lineal $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ a la función de onda de la ecuación (1.4)

$$\hat{p}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = -i\hbar\nabla\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \hbar\mathbf{k}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1.8)$$

de forma que ψ_k es una función *propia* del momento lineal con valor *propio* $\hbar k$.

El volumen del espacio k ocupado por un sólo estado es $V_k = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{8\pi^3}{V}$, por tanto el número de estados por unidad de volumen en el espacio k es $\frac{1}{V_k} = \frac{V}{8\pi^3}$. En cada estado etiquetado por el vector de onda k se pueden colocar dos electrones con espín opuesto. De esta forma se pueden ir llenando los estados disponibles. La energía más alta de los estados ocupados es la *energía de Fermi* (ϵ_F). De la ecuación (1.5) se observa que la energía del estado con vector de onda k es proporcional a k^2 y por consiguiente todos los vectores de onda hasta un radio máximo k_F están ocupados. Así en el estado base los estados ocupados pueden representarse como puntos de una esfera en el espacio k y el radio máximo de la esfera es k_F , de donde se sigue

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2. \quad (1.9)$$

k_F es el *vector de onda de Fermi* y a la esfera con radio k_F se le llama la *esfera de Fermi*. La superficie de Fermi corresponde a la superficie de esta esfera. Puesto que hay $V/(8\pi^3)$ estados por unidad de volumen del espacio k el número de electrones por unidad de volumen es $2V/(8\pi^3) = V/(4\pi^3)$. Por tanto el número de electrones contenidos en la esfera de Fermi es

$$N = \frac{4\pi k_F^3}{3} \frac{V}{4\pi^3}, \quad (1.10)$$

de donde

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{1/3} = (3\pi^2 \rho)^{1/3}, \quad (1.11)$$

con $\rho = N/V$ la densidad electrónica.

Utilizando (1.9)

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho)^{2/3}. \quad (1.12)$$

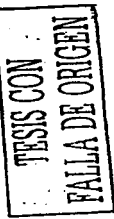
Esta expresión relaciona la energía de Fermi con la densidad electrónica ρ . La velocidad de los electrones v_F en la superficie de Fermi es

$$v_F = \left(\frac{\hbar k_F}{m}\right) = \left(\frac{\hbar}{m}\right) (3\pi^2 \rho)^{1/3}. \quad (1.13)$$

El número de estados por unidad de intervalo de energía, $g(\epsilon)$ que se denomina **densidad de estados**, se obtiene utilizando la ecuación (1.10) que corresponde al número total de electrones con energía $\leq \epsilon$:

$$n = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m\epsilon}{\hbar^2}\right)^{3/2}, \quad (1.14)$$

de modo que la densidad de estados es (ver figura 1.6)



$$g(\epsilon) = \frac{dn}{d\epsilon} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2}. \quad (1.15)$$

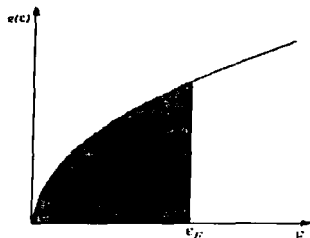


Figura 1.6: Densidad de estados para un gas de electrones libres como función de la energía (ver ecuación 1.9). El área sombreada representa los orbitales llenos en el cero absoluto.

Reescribiendo la ecuación (1.14) se obtiene una forma alternativa de la ecuación (1.15); es decir,

$$\ln n = \frac{3}{2} \ln \epsilon + \text{constante}; \quad \frac{dn}{n} = \frac{3}{2} \frac{d\epsilon}{\epsilon}, \quad (1.16)$$

y por tanto,

$$g(\epsilon) = \frac{dn}{d\epsilon} = \frac{3n}{2\epsilon}. \quad (1.17)$$

1.4. Bandas de energía

El modelo de electrones libres aplicado a los metales nos permite tener una idea razonable sobre la capacidad calorífica, la conductividad térmica, la conductividad eléctrica, la susceptibilidad magnética y la electrodinámica de los metales [11]. Pero el modelo no sirve para resolver algunos otros problemas como la distinción entre metales, semiconductores y aislantes, la relación existente entre los electrones de conducción del metal y los electrones de valencia de los átomos libres y otras propiedades de transporte; por lo que se requiere de una nueva teoría menos simplificada que pueda ayudar a resolver estas interrogantes.

La diferencia entre un buen conductor y un buen aislante es notable. La resistividad eléctrica de un metal puro puede ser tan baja como 10^{-10} ohm-cm a la temperatura de 1K, mientras que la resistividad de un buen aislante puede ser

tan alta como 10^{22} ohm-cm. Este intervalo de 10^{32} puede que sea el más amplio entre todas las propiedades físicas comunes de los sólidos.

Para comprender la diferencia entre aislantes y conductores, se debe ampliar el modelo de electrones libres para tomar en cuenta la red periódica del sólido. La propiedad más importante es la aparición de bandas de energía prohibidas.

Iniciaremos considerando el caso de un sólo átomo de hidrógeno aislado [13]. El Hamiltoniano está dado por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r}. \quad (1.18)$$

La solución de $H\psi = \epsilon\psi$ da un conjunto de niveles de energía como se muestran en la figura 1.7. Cada nivel es doblemente degenerado debido al espín de los electrones. El estado base de este átomo está dado por la función de onda

$$\psi_{100}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}, \quad (1.19)$$

donde 100 corresponde a los números cuánticos nlm respectivamente y $a_0 = 0.529177\text{Å}$ es el radio de Bohr.

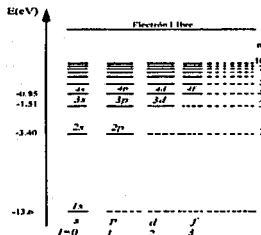


Figura 1.7: Representación esquemática de los niveles de energía del átomo de hidrógeno. Cada nivel es doblemente degenerado debido a las dos posibilidades del espín $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

Si ahora tratamos el caso de dos átomos de hidrógeno inicialmente muy separados uno del otro, estos tendrían niveles de energía y funciones de onda idénticos. A medida que estos átomos se acercan entre sí, sus funciones de onda se ven afectadas por la interacción; al estar muy próximos uno del otro se observa un apreciable traslape de sus respectivas funciones de onda (ver sección 1.1.3). La función de onda total del sistema podría ser de la forma $\psi(+)=\psi_A+\psi_B$ ó bien $\psi(-)=\psi_A-\psi_B$, como se muestra en la figura 1.8; esto es, la función

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

de onda resultante puede aproximarse como la suma o la diferencia de las dos funciones de onda individuales. La función de onda $\psi(+)$ tiene un valor finito entre los núcleos, mientras que $\psi(-)$ es cero en la región entre los núcleos (ver figura 1.8). En la figura 1.3 se muestra esta situación en donde $\psi(+)$ y $\psi(-)$ corresponden a la función de onda espacial simétrica (curva S en la figura 1.3) u orbital de enlace y la función de onda espacial antisimétrica (curva A en la figura 1.3) u orbital de antienlace, respectivamente.

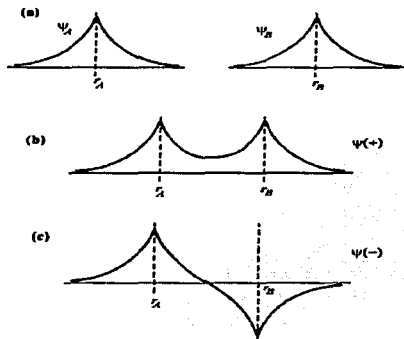


Figura 1.8: (a) La función de onda $1s$ de dos átomos de hidrógeno aislados. (b) Estado simétrico $\psi(+)$ = $(\psi_A + \psi_B)$. (c) Estado antisimétrico $\psi(-)$ = $(\psi_A - \psi_B)$. Como resultado de la proximidad entre los átomos se elimina la degeneración.

Con el incremento del número de átomos se aumenta el número de niveles; esto es, para N átomos inicialmente muy alejados entre sí, los niveles de energía corresponden a los de N átomos aislados, excepto que cada nivel es doblemente degenerado, por lo que hay $2N$ estados degenerados. Cuando estos átomos se aproximan entre sí, cada nivel se desdobra en N subniveles muy cercanos, cada uno de estos subniveles es doblemente degenerado (por las dos posibilidades del espín). Estos subniveles están tan próximos entre sí que para todo propósito práctico constituyen una *banda continua de niveles de energía* (ver figura 1.9).

En el estado base ($T=0$) todos los electrones se encuentran en la banda de menor energía ($1s$). La energía del nivel más alto ocupado corresponde a la energía de Fermi. En el estado base, se llama *banda de valencia* (BV) a la banda más energética totalmente ocupada por electrones. Llamamos *banda de conducción* (BC) a la banda menos energética que cuente con niveles disponibles.

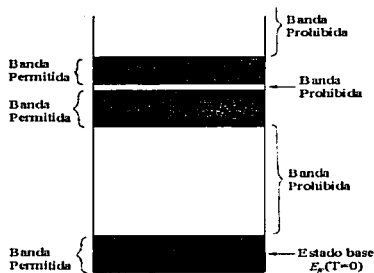


Figura 1.9: Formación de bandas como resultado de un gran número de átomos que forman un ensamble. Cada banda está formada de N subniveles, cada uno doblemente degenerado. La energía de Fermi corresponde al nivel ocupado más alto.

Las regiones entre una banda y la siguiente, son zonas de energías no permitidas en las que no pueden permanecer los electrones, por lo que se les llama *bandas prohibidas* (BP) (ver siguiente sección).

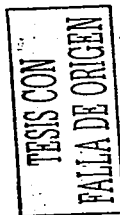
1.4.1. Modelo de electrones casi libres

Con frecuencia puede explicarse la estructura de bandas de un cristal mediante el modelo de electrones casi libres donde se tratan los electrones en las bandas permitidas como si sólo estuviesen débilmente perturbados por el potencial periódico de los núcleos iónicos [11]. Este modelo responde a casi todas las cuestiones cualitativas acerca del comportamiento de los electrones en los metales.

Se sabe que la reflexión de Bragg es una propiedad característica de la propagación de las ondas en los cristales. La reflexión de Bragg de las ondas de los electrones en los cristales es la causa de las bandas prohibidas³. Estas bandas prohibidas son decisivas para determinar si un sólido es un aislante o un semiconductor.

En la figura 1.10 se muestran de manera cualitativa las porciones de baja energía de la estructura de bandas, en (a) el caso de electrones totalmente libres y en (b) el caso de electrones casi libres, donde se observa la aparición de bandas prohibidas en $k = \pm n\pi/a$. La condición de Bragg $(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 = k^2$ para la difracción de una onda con vector de onda \mathbf{k} se transforma en una dimensión en

³ En el caso de sólidos amorfos no existe una simetría traslacional con la cual se pueda definir la red recíproca o zona de Brillouin, pero sigue siendo válido hablar de bandas prohibidas para la densidad de estados, con algunas modificaciones.



$$k = \pm \frac{1}{2}G = \pm n\pi/a, \quad (1.20)$$

en donde $G = 2n\pi/a$ es un vector de la red recíproca y n es un número entero. Las primeras reflexiones y la primera banda prohibida se presentan en $k = \pm\pi/a$. La región en el espacio \mathbf{k} entre $-\pi/a$ y π/a corresponde a la **primera zona de Brillouin** de esta red (ver figura 1.10). Aparecen otras bandas prohibidas para otros valores del entero n .

Una onda estacionaria puede formarse como una combinación de dos ondas viajeras en direcciones opuestas

$$\left. \begin{aligned} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} &= \cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) + i \sin(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \\ e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} &= \cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) - i \sin(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \end{aligned} \right\}, \quad (1.21)$$

la suma de (1.21) es $2 \cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$; la diferencia es $2i \sin(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$; ambas ondas son estacionarias.

Al satisfacerse la condición de reflexión de Bragg $k = \pm\pi/a$ por el vector de onda, una onda que se encontraba moviéndose hacia la derecha ($e^{i\pi x/a}$) pasa a moverse hacia la izquierda ($e^{-i\pi x/a}$) al sufrir la reflexión de Bragg y viceversa. Cada reflexión de Bragg posterior invertirá el sentido de movimiento de la onda, dando lugar a una onda estacionaria. De esta manera podemos construir las funciones de onda

$$\left. \begin{aligned} \psi_+ &= e^{i\pi x/a} + e^{-i\pi x/a} = 2 \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) \\ \psi_- &= e^{i\pi x/a} - e^{-i\pi x/a} = 2i \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \end{aligned} \right\}. \quad (1.22)$$

Las ondas estacionarias se designan por los subíndices (+) y (-) según cambien o no de signo al reemplazar x por $(-x)$. Ambas ondas estacionarias están compuestas de partes iguales de ondas móviles hacia la derecha y hacia la izquierda.

La dos ondas estacionarias ψ_+ y ψ_- acumulan densidad de electrones en regiones diferentes y por tanto, las dos ondas tienen valores diferentes de energía potencial y de energía total. Éste es el origen de la banda prohibida. La densidad de probabilidad ρ de una partícula es $\psi^* \psi = |\psi|^2$. En el caso de una onda móvil pura $e^{i(kx)}$, tenemos $\rho = e^{(-ikx)} e^{i(kx)} = 1$, de forma que la densidad de carga es constante. La densidad de carga no es constante en el caso de una combinación lineal de ondas planas. Consideremos la onda estacionaria ψ_+ en 1.22, para la cual la densidad de probabilidad es

$$\rho_+ = |\psi_+|^2 \propto \cos^2 \pi x/a. \quad (1.23)$$

Esta función concentra electrones (cargas negativas) sobre las regiones centradas en $x = 0, a, 2a, \dots$ de la figura 1.11(a). Estas posiciones corresponden a la ubicación de los iones positivos (ver figura 1.11(a)) y la energía potencial de los electrones es mínima en estas regiones.

En el caso de la otra onda estacionaria ψ_- la densidad de probabilidad es

$$\rho_- = |\psi_-|^2 \propto \sin^2 \pi x/a, \quad (1.24)$$

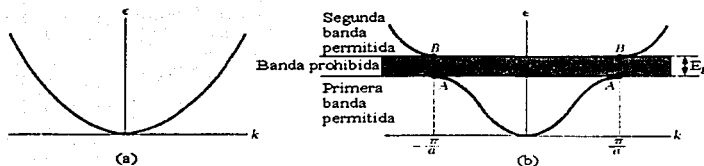


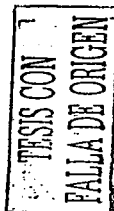
Figura 1.10: (a) Representación de la energía ϵ como función del vector de onda k correspondiente a un electrón libre. (b) Energía como función del vector de onda k para un electrón en una red monoatómica lineal con constante de red a . La banda de energía prohibida está asociada con la primera reflexión de Bragg en $k = \pm\pi/a$; aparecen otras bandas prohibidas en $\pm n\pi/a$, correspondientes a valores enteros de n .

que concentra los electrones entre los núcleos iónicos, donde la energía potencial es máxima. En la figura 1.11(b) se muestra la concentración de electrones para las ondas estacionarias ψ_+ y ψ_- y para una onda móvil.

1.5. Aislantes, semiconductores y conductores

Un *conductor* es aquel material en el que los electrones no son suficientes para llenar la banda más energética. Los niveles energéticos vacíos permiten que un buen número de electrones se comporten como electrones libres que sirven como portadores de carga. Estos materiales presentan buena conductividad tanto térmica como eléctrica. Los valores de conductividad eléctrica de estos materiales varían en un intervalo de 10^3 a $10^5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente, mientras que su conductividad térmica puede tener valores entre 0.1 y $4 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a temperatura ambiente. Existen conductores con bandas de valencia y de conducción parcialmente llenas. La primera banda llena se traslapa con la primera banda vacía permitiendo que los electrones puedan emigrar a estados de esta última. La que inicialmente era una banda completamente llena tiene ahora estados vacíos y la que era la primera banda completamente vacía está ahora parcialmente ocupada.

En un *aislante* el número de electrones llena un número entero de bandas de energía. Por arriba de estas bandas energéticas se tiene una serie de bandas de energía vacías. La banda prohibida que separa la banda de valencia de la banda de conducción es tan grande que es casi imposible excitar térmicamente un número significativo de electrones de la parte superior de la banda de valencia a la parte baja de la banda de conducción. No exhiben conductividad eléctrica ya que todas las bandas están o completamente llenas o completamen-



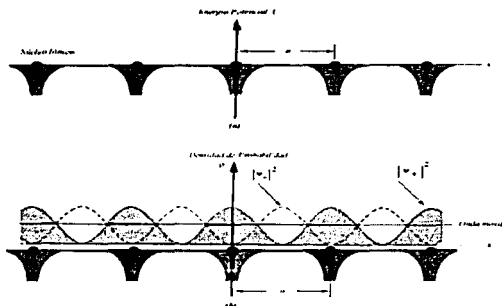


Figura 1.11: (a) Variación de la energía potencial de un electrón de conducción en el campo de los núcleos iónicos de una red lineal. (b) Distribución de la densidad de probabilidad ρ en la red para $|\psi_{-}|^2 \propto \sin^2 \pi x/a$; $|\psi_{+}|^2 \propto \cos^2 \pi x/a$; y en el caso de una onda móvil.

te vacías. Debido al principio de exclusión de Pauli, nunca se puede dar una excitación electrónica dentro de una banda llena dado que todos los estados ya están ocupados.

La diferencia entre un *semiconductor* y un aislante radica en el tamaño de sus bandas prohibidas⁴. En un semiconductor la banda prohibida es tal que existe una probabilidad considerable de que los electrones sean térmicamente excitados de la parte alta de la banda de valencia, a través de la banda prohibida, a estados en la parte baja de la banda de conducción. Los huecos que se originan en la banda de valencia (producto de los electrones promovidos a la banda de conducción) también participan en la conducción eléctrica al ser ocupados por otros electrones de la misma banda que a su vez originan otro hueco. De esta manera la conducción se realiza tanto por electrones en la banda de conducción como por huecos en la banda de valencia. Esta conductividad es una propiedad inherente de estos materiales y no el resultado de la existencia de impurezas. Por lo tanto, se le llama *semiconductividad intrínseca* (ver siguiente sección). En la figura 1.12 se presenta un esquema de la ocupación electrónica de las bandas de energía permitidas correspondiente a un material aislante, un semiconductor y un material conductor.

⁴Se considera que una brecha energética de 2 eV es la transición de un semiconductor a un aislante.

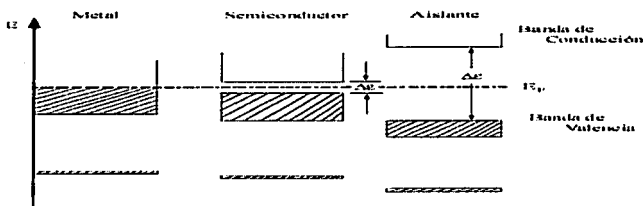


Figura 1.12: Esquema de la ocupación electrónica de las bandas de energía permitidas correspondientes a un material aislante, un material semiconductor y un material conductor [14].

1.6. Semiconductores en equilibrio

Los materiales semiconductores silicio y germanio forman cristales enlazados tetraedralmente con la estructura del diamante [12] como se muestra en la figura 1.13. El comportamiento de los semiconductores está dominado por los huecos en estados cercanos a la parte alta de la banda de valencia y por los electrones en la parte baja de la banda de conducción, para los cuales la relación de dispersión de energía $\epsilon(k)$ es como se muestra en la figura 1.14.

Para los estados cercanos al máximo o mínimo de energía, se puede considerar con buena aproximación una forma parabólica de la curva de dispersión $\epsilon(k)$ y escribir:

$$\begin{aligned} \text{Banda de conducción} \quad \epsilon &= E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \\ \text{Banda de valencia} \quad \epsilon &= -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h} \end{aligned} \quad (1.25)$$

donde E_g es la energía de la banda prohibida y se está tomando la parte alta de la banda de valencia como el cero de la energía total. Los electrones cercanos a la parte baja de la banda de conducción tienen comportamiento como partículas libres con masa positiva m_e . Aquellos que se encuentran en estados cercanos a la parte alta de la banda de valencia se comportan como si tuvieran una masa efectiva "negativa"⁵ $-m_h$.

⁵ El hablar de "masa negativa" es únicamente para cambiar la dirección del movimiento de los electrones en la parte alta de la banda de valencia manteniendo el signo de la carga del electrón. Esto se elimina posteriormente al tratar dichos electrones como unas nuevas

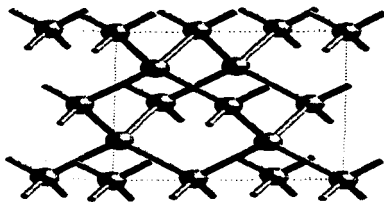


Figura 1.13: Estructura cristalina de germanio. Se observa el enlace tetraedral de cada átomo a sus cuatro vecinos próximos.

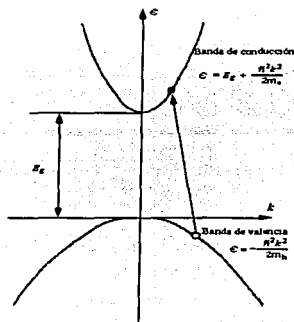


Figura 1.14: Relación de dispersión para huecos cerca de la parte alta de la banda de valencia y para electrones cerca de la parte baja de la banda de conducción. La transición de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción crea un hueco en la banda de valencia.

El comportamiento de una banda de valencia casi llena puede parecer a primera vista un problema difícil de resolver, pero existe una aproximación simple y elegante que evita las complejidades. El comportamiento de una banda de valencia casi llena puede ser estudiado ignorando los estados completamente llenos y considerando cada estado vacío como ocupado por una partícula de carga positiva $|e|$, masa positiva m_h y energía $\hbar^2 k^2 / 2m_h$. Estas partículas ficticias son conocidas como *huecos*.

El hueco puede desplazarse porque un electrón de un enlace covalente adyacente al hueco puede moverse hacia el hueco, completando así la pareja de enlace en el sitio original del hueco; pero transfiriendo la ubicación del hueco al sitio de donde provino el electrón [14]. Los electrones y los huecos se moverán también en respuesta a un campo eléctrico y pueden dar origen a una corriente macroscópica que fluye por el cristal (ver figura 1.15). En este caso, todos los electrones del cristal se encuentran sometidos a la fuerza $-e\vec{E}$ con \vec{E} actuando de izquierda a derecha en el diagrama. Los electrones se mueven hacia la izquierda produciendo un flujo de corriente convencional a la derecha, debido a su carga negativa. Además un electrón de un enlace covalente adyacente a un hueco se puede desplazar a la izquierda hacia el sitio vacío asociado con el hueco y éste se desplaza hacia la derecha al sitio de donde provino el electrón. Este proceso se puede repetir y el resultado neto es una transferencia de un electrón hacia la izquierda que va acompañada del movimiento del hueco a la derecha, es decir en la dirección en que una partícula de carga positiva se movería bajo la influencia de un campo eléctrico externo aplicado. Así pues, el flujo de la corriente eléctrica puede deberse tanto al movimiento de electrones como a la migración de huecos.

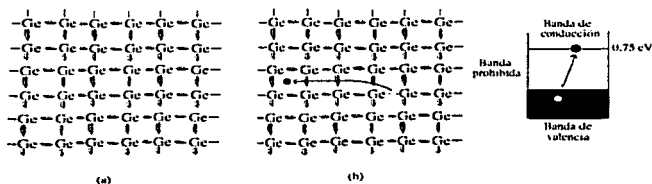


Figura 1.15: (a) Representación esquemática de un semiconductor de Ge donde se muestran los electrones en sus enlaces covalentes. (b) Un electrón y un hueco producidos por la ionización térmica de un electrón que originalmente se encontraba en un enlace covalente. Se muestra el ancho de la banda prohibida que el electrón debe saltar para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción.

“partículas” dotadas de carga positiva (huecos).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.6.1. Semiconductor intrínseco

En un semiconductor puro la concentración de electrones y huecos son iguales debido a que un hueco en la banda de valencia únicamente puede ser creado por la excitación de un electrón hacia la banda de conducción. Los huecos y electrones creados de esta manera a menudo se denominan *portadores intrínsecos de carga* y la conductividad originada por estos portadores se llama *conductividad intrínseca*. El silicio y germanio puros son ejemplo de este tipo de semiconductores.

La población de electrones como función de la temperatura en un semiconductor intrínseco se describe estadísticamente de acuerdo con la función de distribución de Fermi-Dirac (ver figura 1.16) [12]:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/k_B T} + 1}, \quad (1.26)$$

la cual da la probabilidad de que en un gas ideal de electrones en equilibrio térmico un orbital con energía ϵ pueda ser ocupado. La cantidad μ llamada el potencial químico es una función de la temperatura que debe elegirse para cada problema en particular de tal forma que el número de partículas en el sistema sea el correcto; es decir, igual a N . En el cero absoluto $\mu = \epsilon_F$. Además, las funciones de densidad de estados para las bandas de valencia y de conducción son importantes para conocer la población de electrones para una energía dada (ver [12]).

1.6.2. Semiconductores extrínsecos

Un *semiconductor extrínseco* se forma introduciendo impurezas sustitucionales en cristales puros de semiconductores intrínsecos, por ejemplo silicio y germanio. Estas impurezas ocuparán sitios de la red que normalmente estarían ocupados por los átomos propios del semiconductor. Es claro que en un semiconductor de este tipo también existen los portadores de carga producto de excitaciones térmicas, pero lo que caracteriza a un *semiconductor extrínseco* es que la mayoría de sus portadores de carga se originan gracias a los átomos de impureza introducidos en el cristal puro. La introducción de impurezas trae como consecuencia, entre otras cosas, la aparición de niveles dentro de la banda prohibida muy cercanos a las bandas (ver siguientes secciones). A la componente de la conductividad eléctrica que surge de los átomos de impureza se le denomina *conductividad extrínseca* y en general el aumento de la misma será directamente proporcional a la concentración de impurezas y también a la temperatura.

1.6.2.1. Niveles de impurezas donantes

La estructura que se muestra en la figura 1.17 muestra una carga positiva sobre el átomo de impureza (que ha perdido un electrón). Estudios sobre las constantes de la red han comprobado que las impurezas pentavalentes entran en la red substituyendo a los átomos normales y no en posiciones intersticiales. Los

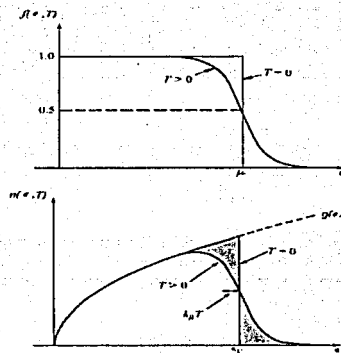


Figura 1.16: Arriba: función de distribución de Fermi $f(\epsilon, T)$ a $T = 0$ y a una temperatura finita. Abajo: Número de electrones por unidad de energía de acuerdo al modelo de electrón libre. El área sombreada muestra el cambio en la distribución entre el cero absoluto y una temperatura finita.

átomos que pueden ceder un electrón se denominan *donantes*. El cristal como un todo permanece neutro debido a que el electrón permanece dentro del cristal.

El electrón se mueve en el potencial Coulombiano e/er (para mayor sencillez del cálculo esta parte se trabaja en unidades cgs) del ion de impureza, en donde ϵ es la constante dieléctrica estática del medio. El factor $1/\epsilon$ toma en cuenta la reducción de la fuerza de Coulomb entre cargas causada por la polarización electrónica del medio.

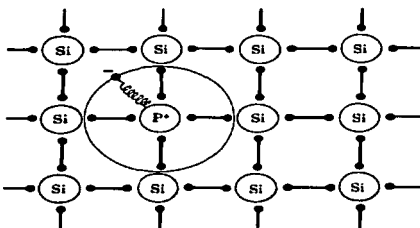


Figura 1.17: Cargas asociadas con un átomo de impureza de fósforo en silicio. El fósforo tiene cinco electrones de valencia, mientras que el silicio tiene sólo cuatro electrones de valencia. Por tanto, cuatro de los electrones del fósforo forman enlaces tetraédricos covalentes semejantes a los del silicio y el quinto electrón está disponible para la conducción. El átomo de fósforo recibe el nombre de donante porque, al ionizarse contribuye con un electrón a la banda de conducción.

Para estimar la energía de ionización de la impureza donante, se puede modificar la teoría de Bohr del átomo de hidrógeno para tener en cuenta la constante dieléctrica del medio y la masa efectiva del electrón en el potencial periódico de un cristal. La energía de ionización del hidrógeno atómico es, $m_e^4/2\hbar^2$.

En el semiconductor se sustituye $e^2 \rightarrow e^2/\epsilon$ y $m \rightarrow m_e$ para obtener

$$E_d = -\frac{m_e e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2} = \left(-\frac{13.6}{\epsilon^2} \frac{m_e}{m}\right) eV, \quad (1.27)$$

como la energía de ionización de un donante en un semiconductor extrínseco.

El radio de Bohr del estado base del hidrógeno es $\hbar/m_e e^2$. Así pues, el radio de Bohr del donante es

$$a_d = \frac{\epsilon \hbar^2}{m_e e^2} = \left(\frac{0.53\epsilon}{m_e/m}\right). \quad (1.28)$$

La energía de ionización del átomo de hidrógeno libre es 13.6 eV. En el caso del germanio la energía de ionización del donante (para una masa efectiva

de $m_e \approx 0.1m$) en este modelo es 5 meV, reducida con respecto al hidrógeno por el factor $m_e/m_e^2 = 4 \times 10^{-4}$. El resultado correspondiente para el silicio empleando como masa efectiva $m_e \approx 0.2m$, es 20 meV. Los cálculos, utilizando el tensor de masa, predicen 9.02 meV para el germanio y 29.8 meV para el silicio. En la tabla 1.2 se dan los valores observados de las energías de ionización de los donantes en silicio y germanio.

El radio de la primera órbita de Bohr se incrementa en em/m_e sobre el valor 0.53Å correspondiente al átomo de hidrógeno. El radio correspondiente es $\approx 80\text{Å}$ para el Ge y $\approx 30\text{Å}$ en Si. Estos radios son grandes de modo que las órbitas de los donantes se traslapan con concentraciones de donantes relativamente bajas, en comparación con el número de átomos huéspedes. Con un traslape apreciable se forma una banda de impurezas con los estados donantes.

El semiconductor puede conducir en la banda de impurezas haciendo saltar los electrones de donante en donante.

	P	As	Sb
Si	45.0	49.0	39.0
Ge	12.0	12.7	9.6

Tabla 1.2: Energías de ionización experimentales de donantes E_d de impurezas pentavalentes en el germanio y silicio, en meV ($1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$) [11].

1.6.2.2. Niveles de impurezas aceptantes

Un hueco puede estar ligado a una impureza trivalente en el germanio o silicio (ver figura 1.18), de la manera análoga a como un electrón está ligado a una impureza pentavalente. Las impurezas trivalentes como el B, Al, Ga e In se denominan *aceptantes* porque aceptan electrones procedentes de la banda de valencia con objeto de completar los enlaces covalentes con los átomos vecinos, dejando huecos en la banda.

Cuando un aceptante se ioniza acepta un electrón de la banda de valencia y se libera un hueco, lo cual requiere un aporte de energía. En los diagramas normales de bandas de energía, un electrón se eleva cuando adquiere energía, mientras que un hueco se hunde al ganar energía.

En la tabla 1.3 se dan las energías de ionización experimentales del germanio y silicio. Se aplica el modelo de Bohr cualitativo en el caso de los huecos igual que en el de los electrones, pero la degeneración en la parte superior de la banda de valencia complica el problema de la masa efectiva.

Las tablas 1.2 y 1.3 muestran que las energías de ionización de donantes y aceptores en el Si y Ge son comparables con $k_B T$ a temperatura ambiente (26 meV), de modo que la ionización térmica de donantes y aceptores es importante en la conductividad eléctrica del silicio y del germanio a temperatura ambiente. Si los átomos donantes están presentes en número considerablemente mayor que los aceptores, la ionización térmica de los donantes libera electrones hacia la

	B	Al	Ga	In
Si	45.0	57.0	65.0	16.0
Ge	10.4	10.2	10.8	11.2

Tabla 1.3: Energías de ionización de aceptores E_a de impurezas trivalentes en germanio y silicio, en meV ($1 \text{ meV} \cong 10^{-3} \text{ eV}$) [11].

banda de conducción. Entonces la conductividad de la muestra será controlada por los electrones (cargas *negativas*) y por tanto se dice que el material es del tipo *n*.

Si predominan los aceptores, se liberarán huecos dentro de la banda de valencia y la conductividad estará controlada por los huecos (cargas *positivas*); por tanto, se dice que se trata de un material tipo *p*.

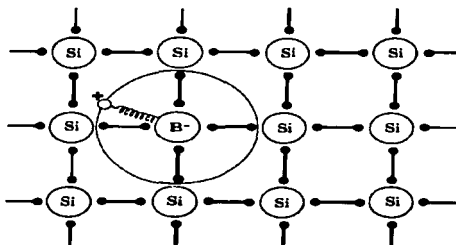


Figura 1.18: El boro tiene sólo tres electrones de valencia; puede completar sus enlaces tetraédricos sólo tomando un electrón procedente de un enlace Si-Si, dejando detrás de él un hueco en la banda de valencia del silicio. Se tiene entonces el hueco positivo disponible para la conducción. El átomo de boro recibe el nombre de aceptor porque cuando se ioniza acepta a un electrón de la banda de valencia.

En este capítulo se ha establecido el entorno de desarrollo del presente trabajo y con base a lo presentado en él, en el siguiente capítulo se tratará de establecer la teoría para describir de manera adecuada los semiconductores amorfos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 2

Semiconductores amorfos

En la actualidad la ciencia de materiales ha tenido un avance considerable en el conocimiento de los materiales cristalinos, pero en el caso de los materiales desordenados o amorfos aún existen grandes interrogantes. Los materiales amorfos *per se* no son nuevos, el hombre los ha manufacturado desde hace miles de años, y se tiene evidencia de que han existido por millones de años¹.

El objetivo de este capítulo es dar la definición de lo que es un material amorfo, sus características y propiedades, así como cuales son las modificaciones necesarias a la teoría de los semiconductores cristalinos para tratar de manera adecuada los semiconductores amorfos.

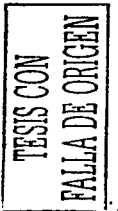
Cuando se habla de un material amorfo, inmediatamente se piensa en un material que presenta algún tipo de desorden comparado con un material perfectamente ordenado (*i.e.* un cristal perfecto). El "desorden" en estos materiales puede ocurrir en varias formas además de la topológica; están, el desorden de espín, el desorden sustitucional y el desorden vibracional entre los más importantes.

Nos referimos a un cristal perfecto como aquel en el cual los átomos o grupos de átomos están arreglados en un patrón que se repite periódicamente en tres dimensiones y se extiende al infinito. Así el *desorden topológico* [15] o geométrico es aquel en el cual no se presenta ningún tipo de periodicidad traslacional. No obstante existen grados de desorden topológico: ciertos materiales amorfos poseen un considerable *orden local* (orden de corto alcance²), en tanto que otros carecen casi por completo de él, sin embargo comparten el hecho de que ninguno de ellos presenta *orden de largo alcance*. Todos los materiales desordenados topológicamente se distinguen entonces por su falta de periodicidad.

El desorden magnético o de espín es aquél en el cual la celda cristalina perfecta se preserva, pero cada sitio atómico posee un espín y éste se orienta de

¹Las misiones Apollo recobraron materiales vídriosos ricos en hierro de la superficie lunar con antigüedad de algunos miles de millones de años [15].

²El orden de largo alcance es aquel en que la correlación entre átomos se extiende más allá de 10 Å, mientras que el orden de corto alcance es una especie de correlación entre los átomos primeros vecinos.



manera aleatoria. Esta situación se presenta en algunas aleaciones magnéticas tales como Cu-Mn o Au-Fe con 0.1 a 10% de componente magnética. A los materiales que presentan además del desorden topológico desorden de espín se les conoce como *vidrios de espín*. La siguiente forma de aleatoriedad es el *desorden substitucional* en el que la celda cristalina fundamental se conserva, pero el material es una aleación (por ejemplo Cu-Au) con un tipo de átomo substituido de manera aleatoria por otro átomo en la celda. Estos sistemas son de gran importancia en metalurgia y otras ramas de la ciencia de materiales. La categoría final de aleatoriedad mencionada es el *desorden vibracional* de una celda cristalina. Aquí se debe aclarar que el concepto de cristal perfecto sólo es válido a la temperatura del cero absoluto, esto dado que a cualquier temperatura finita el movimiento aleatorio de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio destruye la periodicidad perfecta. Es importante señalar, no obstante, que el desorden vibracional no es otra forma de desorden topológico, pues aunque los átomos están vibrando, lo hacen alrededor de su posición de equilibrio cristalino, la cual por supuesto no es topológicamente desordenada. En la figura 2.1 se muestran los tipos de desorden antes mencionados.

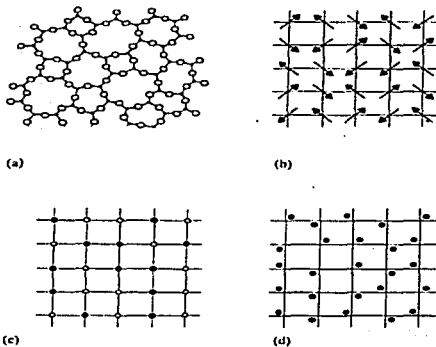


Figura 2.1: Tipos de desorden presentes en un material amorfo. En (a) desorden topológico, en (b) desorden de espín, en (c) desorden substitucional y en (d) desorden vibracional instantáneo.

2.1. Estructura atómica

El desorden de la estructura atómica es la principal característica que distingue un material amorfo de uno cristalino [16, 17, 18]. Este es un hecho de gran importancia en el estudio de los semiconductores, puesto que la teoría de los semiconductores cristalinos está basada en la periodicidad de su estructura atómica. El teorema de Bloch³ es una consecuencia directa de la periodicidad y describe a los electrones y huecos por medio de funciones de onda que se extienden en el espacio con estados cuánticos definidos por su momento. La ausencia de una estructura atómica ordenada en los semiconductores amorfos hace necesario el uso de diferentes aproximaciones para su estudio.

Gracias a la periodicidad de la estructura cristalina sólo debe considerarse en el estudio la celda primitiva unitaria y utilizando simetría traslacional pueden predecirse las propiedades opto-electrónicas del material extendido. Desde un punto de vista conceptual, el orden de corto alcance es importante en la determinación de las propiedades opto-electrónicas. Por ejemplo, de experimentos de difracción de rayos X se ha encontrado que el ambiente vecino promedio en *a*-Ge y *a*-Si es aproximadamente el mismo que se encuentra en sus contrapartes cristalinas. Esto es, existen en promedio un número de vecinos próximos para el amorfo muy cercano al valor encontrado en cristales. También se ha encontrado que en el caso de la estructura electrónica del *c*-Si hay tres subbandas⁴ principales en la densidad de estados electrónicos, mientras que para el *a*-Si, únicamente se observan dos. Cálculos realizados parecen indicar que esto se debe principalmente a la presencia de anillos con número impar de miembros (cinco y siete) en *a*-Si, mientras que en el cristalino únicamente están presentes anillos de seis miembros [19]. El concepto de densidad de estados, $g(\epsilon)$, permanece en la descripción de sólidos amorfos.

La estructura topológica de los materiales amorfos puede determinarse a partir de los patrones de difracción de rayos X o neutrones; estos patrones de difracción aparecen muy difusos y en ocasiones no es posible determinar de manera certera la estructura tridimensional del material; la máxima información que se puede obtener es una representación unidimensional de la estructura tridimensional la cual se emplea como un examen crítico a los modelos teóricos. A esta representación unidimensional se le conoce como la *función de distribución radial* (RDF) $J(r)$, la cual se define como el número de átomos que se encuentran a una distancia entre r y $r + dr$ desde el centro de un átomo arbitrario elegido como origen. Esta puede ser escrita como:

$$J(r) = 4\pi r^2 \rho(r). \quad (2.1)$$

A la función $\rho(r)$ se le conoce como la función de correlación de pares atómicos;

³El teorema de Bloch es una proposición matemática relacionada con la forma de las funciones de onda de un electrón para un potencial perfectamente periódico. Las funciones de onda electrónicas se pueden escribir en términos de ondas planas multiplicadas por una función que contiene la periodicidad de la red: $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$.

⁴Hablamos de subbandas para hacer la distinción dentro de la banda de valencia de las correspondientes *s*, *sp* y *p*.

esta función alcanza un máximo para un valor de r del orden de la distancia promedio entre átomos primeros vecinos (r_1) y tiende al valor promedio de la densidad del material ρ_0 (ver figura 2.2).

A la función $\rho(r)$ suele dividírsele por ρ_0 para generar una nueva función adimensional, cuya interpretación es la probabilidad de encontrar un átomo a una cierta distancia r de otro átomo cualquiera del material; esta nueva función suele denotarse como $g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0}$ y refleja en esencia las propiedades estructurales de los materiales amorfos, independientemente de la densidad de éste, las cuales dependen en gran medida del método de preparación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

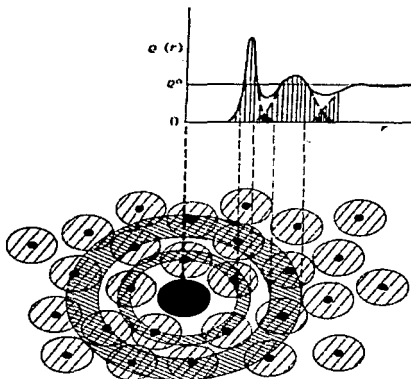


Figura 2.2: Función de distribución radial para un sólido amorfo [15]. ρ_0 corresponde a la densidad atómica promedio y generalmente se normaliza a 1.

En la RDF el área bajo el primer pico nos da el número de átomos a primeros vecinos (la coordinación), el área bajo el segundo pico el número de átomos a segundos vecinos, etc. El primer pico es generalmente agudo y su posición corresponde al valor promedio para la longitud de enlace a primeros vecinos r_1 . La posición del segundo pico corresponde a la siguiente distancia más próxima r_2 , del conocimiento de ambos se obtiene inmediatamente un valor para el ángulo de enlace θ (ver figura 2.3), dado por

$$\theta = 2 \sin^{-1} \left(\frac{r_2}{2r_1} \right). \quad (2.2)$$

Nótese que el segundo pico es en general más ancho que el primero para sólidos amorfos covalentes, lo cual se debe a la variación estadística en los ángulos de enlace (típicamente $\pm 10\%$).

Existen otros parámetros que, aunque no son medibles directamente de la RDF, nos dan información estructural del material. Estos parámetros que nos dan información a alcance intermedio ($r \approx 5\text{Å}$), son los ángulos diedrales (ó torsiones), los cuales se definen como los ángulos existentes entre las proyecciones de las posiciones atómicas sobre un plano perpendicular a un enlace común (ver figura 2.4).

El ángulo diedral promedio queda determinado por la RDF a través de los valores de la distancia a primeros vecinos (primer pico en la RDF) y a terceros vecinos (tercer pico en la RDF), el efecto de su distribución es apreciable en la RDF.

Otro parámetro útil en la descripción de la estructura de un material amorfo es la distribución de anillos en el material, que para materiales con enlace tetraédral en la fase cristalina es exclusivamente de anillos de seis átomos (ver capítulo anterior), en tanto que en las fases amorfas se observa además la presencia de anillos de cinco y siete elementos, lo cual tiene una influencia directa en las propiedades electrónicas del material [17, 18].

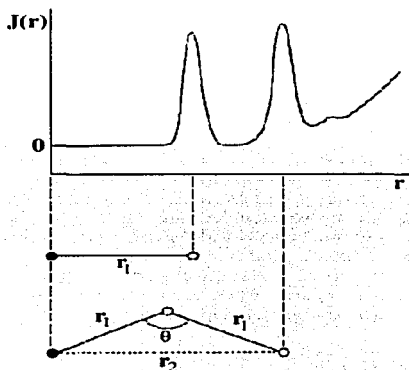


Figura 2.3: Ilustración de la relación entre los parámetros estructurales de corto alcance para los primeros dos picos de la RDF: longitudes de enlace a primeros y segundos vecinos r_1 y r_2 y ángulo de enlace.

El orden de corto alcance y el desorden de largo alcance conducen al modelo

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

de la *red aleatoria continua* (CRN), introducido por Zachariassen [1] para describir vidrios como el silicio. La estructura cristalina periódica es reemplazada por una red aleatoria en la cual cada átomo tiene un número específico de enlaces con sus vecinos inmediatos (el número de coordinación). La figura 2.5 muestra un esquematización bidimensional de esta red que contiene átomos con diferente coordinación (4, 3 y 1). La red aleatoria continua tiene la propiedad de que se le pueden incorporar fácilmente átomos con diferente número de coordinación en pequeñas concentraciones. Esta es una marcada diferencia con la celda cristalina en la que la impureza generalmente está restringida a poseer el mismo número de coordinación del huésped para que conserve el orden de largo alcance. Existen varios modelos para la generación de estructuras aleatorias además del CRN, pero este es el que mejor se aplica a materiales que tienen predominantemente enlaces covalentes direccionales [15].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

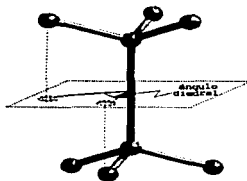


Figura 2.4: Ilustración esquemática de la definición de ángulo diedral ϕ .

Un cristal real tiene defectos que comúnmente se identifican como sitios vacantes, intersticiales y dislocaciones para mencionar solo algunos. La red aleatoria continua puede también contener defectos, pero la definición de defecto convencionalmente se modifica. Cualquier átomo que esté fuera de lugar en el cristal es un defecto, siendo los más simples los sitios vacantes y los intersticiales. La única característica estructural específica de una red aleatoria es el número de coordinación de un átomo con sus vecinos (ver figura 2.6).

2.2. Enlace químico

El modelo de la red continua aleatoria hace énfasis en el enlace químico local de los átomos. La mayoría de los semiconductores amorfos están enlazados covalentemente, con geometrías de enlace y coordinación bien definidas. Un modelo de orbital molecular para el silicio se presenta en la figura 2.7. Los electrones de un átomo de silicio aislado ocupan dos estados $3s$ y dos estados $3p$, adicionales a los estados profundos de las capas centrales que no participan en

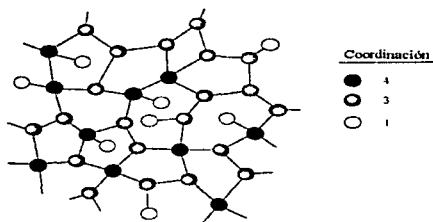


Figura 2.5: Ejemplo de red continua aleatoria que contiene átomos con diferente número de coordinación, como se indica.

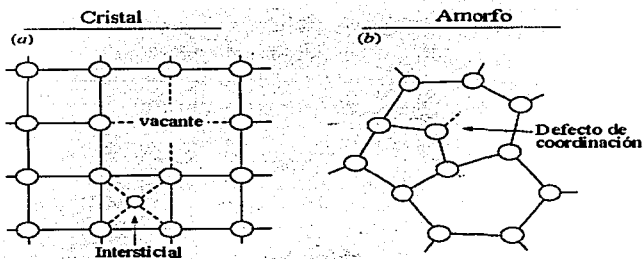


Figura 2.6: Esquematización de los diferentes tipos de defectos simples en una (a) red cristalina y (b) red amorfa.

la formación del enlace. Cuando los átomos se combinan para formar el sólido, la interacción de los electrones desdobra los estados de valencia en niveles de *enlace* y niveles de *antienlace* (ver figura 2.7). El material ocurre porque los estados de enlace tiene una energía menor que los niveles atómicos aislados y el material tiene la menor energía total cuando el número máximo de electrones se encuentra ocupando estados de enlace (restringidos en su ocupación por el principio de exclusión de Pauli). Para optimizar el número de estados de enlace, las funciones de onda atómicas se combinan para formar orbitales moleculares híbridos (ver sección 1.2), descritos por,

$$\Phi(\mathbf{r}) = c_1 h_1(\mathbf{r}) + c_2 h_2(\mathbf{r}) + c_3 h_3(\mathbf{r}) + c_4 h_4(\mathbf{r}), \quad (2.3)$$

donde

$$\begin{aligned} h_1 &= \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) \\ h_2 &= \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z) \\ h_3 &= \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z) \\ h_4 &= \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z). \end{aligned}$$

Los cuatro electrones de valencia del silicio⁵ se combinan para dar cuatro orbitales sp^3 . Estos cuatro orbitales forman el enlace covalente con los átomos adyacentes, con dos electrones por orbital, uno de cada átomo. La hibridación minimiza la energía total por el arreglo de los electrones en orbitales moleculares.

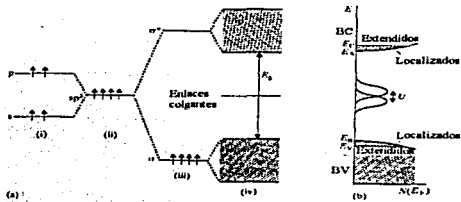


Figura 2.7: Configuración de enlaces de átomos de silicio construidos por orbitales moleculares híbridos. La presencia de enlaces sueltos o colgantes que introducen estados dentro de la banda prohibida así como la aparición de estados localizados es la característica de una estructura amorfa.

⁵El silicio tiene valencia dos, pero se habla de sus cuatro electrones de valencia por la combinación de los electrones de los estados $3s^2$ y $3p^2$ para formar los cuatro orbitales híbridos sp^3 responsables del enlace covalente.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

2.3. Estructura electrónica

Una de las propiedades fundamentales de un semiconductor o un aislante es la presencia de una banda prohibida que separa la banda de valencia llena de los estados vacíos en la banda de conducción⁶. De acuerdo a la teoría del electrón casi libre, las bandas son una consecuencia de la periodicidad de la celda cristalina. En el pasado, hubo fuertes debates en torno a si los semiconductores amorfos tenían una banda prohibida similar a la correspondiente al caso cristalino. Trabajos posteriores explicaron que la banda prohibida es descrita de forma equivalente por el desdoblamiento de los estados enlazantes y antienlazantes del enlace covalente.

Estos resultados fueron establecidos de forma clara por Weaire y Thorpe [20], quienes utilizaron un Hamiltoniano de enlace fuerte de la forma

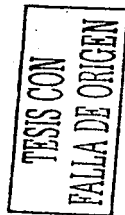
$$H = V_1 \sum_{i,j \neq j'} |\Phi_{ij}\rangle \langle \Phi_{ij'}| + V_2 \sum_{i \neq i', j} |\Phi_{ij}\rangle \langle \Phi_{i'j}|. \quad (2.4)$$

donde i corresponde al átomo y j al enlace. La interacción V_1 es la responsable del ancho de las bandas y V_2 es la responsable de la separación de las bandas de enlace y antienlace; éstas se muestran de forma esquemática en la figura 2.8. Las funciones de onda Φ , son los orbitales híbridos sp^3 del silicio enlazado tetraedralmente. El primer término en la ecuación 2.4 es una suma sobre las interacciones para el cual las dos funciones de onda Φ_{ij} corresponden al mismo átomo y el segundo término suma pares de orbitales que corresponden al mismo enlace. Este Hamiltoniano describe la información del enlace de corto alcance, pero no contiene la información acerca del orden de largo alcance y se aplica equivalentemente a silicio cristalino y amorfo. Weaire y Thorpe mostraron que existen intervalos de interacción V_1/V_2 para los que las bandas de valencia y conducción están separadas por una banda prohibida, independiente de la estructura de largo alcance. Esto es, si $|V_2| > 2|V_1|$ no hay traslape entre las bandas y debe existir una banda prohibida de magnitud

$$E_g \geq 2|V_2 - 2V_1|. \quad (2.5)$$

Las características principales de la estructura de un semiconductor amorfo son: el orden de corto alcance, el desorden de largo alcance y los defectos de coordinación. La preservación del orden de corto alcance resulta en general en una estructura electrónica similar entre un material amorfo y su equivalente cristalino. Los bordes abruptos de las bandas en el cristal son reemplazadas por una cola de estados extendidos dentro de la banda prohibida, que son originados por la fluctuación en las longitudes y ángulos de enlace proveniente del desorden estructural de largo alcance. Las colas de las bandas son importantes a pesar de su poca concentración, porque en ellas hay transporte electrónico. La estructura electrónica de un semiconductor amorfo (ver figura 2.9) está formada de las bandas, las colas de las bandas y los estados de defectos en la banda prohibida.

⁶En esta sección el concepto de banda electrónica se refiere a $g(c)$ y no a la relación E vs k .



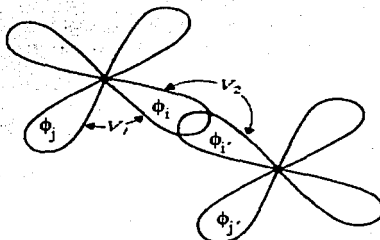


Figura 2.8: Interacción y funciones base en el Hamiltoniano de Weaire-Thorp [18].

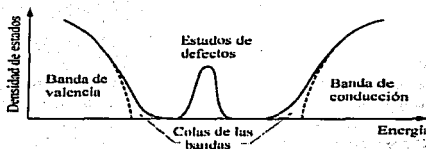


Figura 2.9: Densidad de estados para un semiconductor amorfo. La líneas punteadas corresponden a la densidad de estados en un semiconductor cristalino.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.4. Propiedades electrónicas

En un semiconductor amorfo no es posible aplicar la solución a la ecuación de Schrödinger dada por el teorema de Bloch, debido a que el desorden que presenta la estructura origina un potencial $V(\mathbf{r})$ que no es periódico. En este caso, el efecto del desorden es suficientemente fuerte para provocar que, por la frecuente dispersión de la función de onda, se pierda la coherencia de fase en una distancia de uno o dos espaciamentos atómicos. En la figura 2.10 se muestra la función de onda de estados electrónicos extendidos en semiconductores cristalinos y amorfos en el modelo de Anderson (ver figura 2.11), donde se observa el rápido cambio de fase inducido por el desorden.

La fuerte dispersión ocasiona una gran incertidumbre en el momento del electrón, a través del principio de incertidumbre,

$$\Delta k \Delta x \geq 1.$$

Por ejemplo, para los electrones que pierden la coherencia de fase en una distancia de un espaciamento atómico a_0 , Δx es del orden de a_0 y, por tanto

$$\Delta k = \frac{1}{\Delta x} \cong \frac{1}{a_0} \cong k_0; \quad (2.6)$$

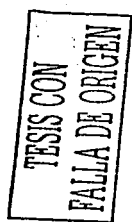
Es decir, la incertidumbre en k es del orden de k_0 , por lo que el momento ya no es un buen número cuántico y no se conserva en transiciones electrónicas.

La pérdida de la conservación de k es uno de los resultados más importantes del desorden y cambia la descripción básica de los estados electrónicos. Algunas consecuencias de la pérdida de la conservación de k son:

1. Las bandas de energía descritas en un cristal por las relaciones de dispersión E vs \mathbf{k} no pueden ser definidas para materiales amorfos, pero sigue siendo válido el concepto de densidad de estados $g(E)$ (ver figura 2.9). Los conceptos de masa efectiva para electrones y huecos deben ser redefinidos porque usualmente se expresan como la curvatura de $E(\mathbf{k})$.
2. La conservación del momento en las reglas de selección no se aplica a transiciones ópticas en semiconductores amorfos.
3. El desorden reduce la movilidad de los portadores por la continua dispersión y provoca el efecto de localización de la función de onda.

2.5. Localización, borde de movilidad y conducción

Un incremento del desorden del potencial ocasiona primeramente una fuerte dispersión electrónica y eventualmente electrones localizados, en los que



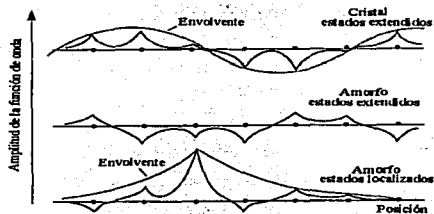


Figura 2.10: Funciones de onda de estados localizados y extendidos en un material amorfo, comparado con los estados extendidos de un cristal. Estas funciones de onda son el resultado del modelo de Anderson[21] para un potencial aleatorio.

la función de onda está confinada a un pequeño volumen del material en vez de ser extendida. La forma de la función de onda localizada se muestra en la figura 2.10. La teoría de localización de Anderson [21] utiliza el modelo ilustrado de la figura 2.11. El cristal está descrito por un arreglo de pozos de potencial atómicos idénticos y la banda correspondiente de estados electrónicos es de ancho B , producto de la interacción entre átomos. Los estados desordenados están representados por el mismo arreglo de sitios con un potencial aleatorio de amplitud promedio V_0 adicional. Anderson mostró que cuando V_0/B excede un valor crítico, la probabilidad de que un electrón tunelee alguno de los pozos de potencial es cero. Todos los estados electrónicos del material están localizados y no hay conducción eléctrica a 0K.

El valor crítico de V_0/B para una localización completa es de alrededor de tres. Puesto que los anchos de las bandas son del orden de 5 eV, se requiere un potencial muy desordenado para localizar todos los estados electrónicos. Los semiconductores amorfos tienen un pequeño potencial desordenado porque el orden de corto alcance restringe la distorsión de los enlaces. Sin embargo, aún cuando el desorden de un semiconductor amorfo es insuficiente para usar el criterio de Anderson, algunos de los estados son localizados y se encuentran en los bordes de las bandas. El centro de la banda incluye estados extendidos en los que es fuerte la dispersión y los estados en los extremos de los bordes de las bandas están localizados. Los estados extendidos y localizados están separados por un borde de movilidad con energía E_c , que deriva su nombre porque a 0K, sólo los electrones en la banda de conducción por encima de E_c son móviles y contribuyen a la conducción. Esta es la esencia del modelo estándar de semiconductores amorfos propuesto por Mott y Davis [22].

La estructura electrónica se muestra en la figura 2.12. La energía del borde de movilidad dentro de la banda depende del grado de desorden y es típicamente 0.1-0.5 eV desde el borde de la banda en todos los semiconductores amorfos. Las

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

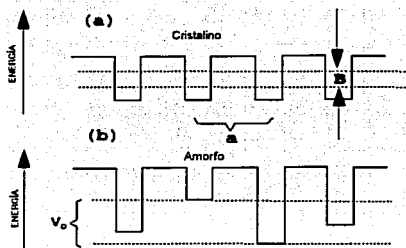
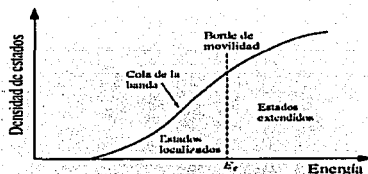


Figura 2.11: Modelo de Anderson de pozos de potencial para (a) una celda cristalina y (b) para una red amorfa. V_0 es el potencial desordenado; es decir, el incremento o disminución en el tamaño del pozo de potencial con respecto al tamaño que presenta el caso cristalino.

propiedades de los estados cercanos al borde de movilidad son más complicadas que en este modelo simplificado de un abrupto borde de movilidad. Sin embargo, el modelo de la figura 2.12 provee una buena descripción de los semiconductores amorfos.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 2.12: Densidad de estados cerca del borde de la banda de un semiconductor amorfo, se observa la separación de los estados localizados y extendidos por el borde de movilidad.

En este capítulo se presentaron los conceptos que se emplean en la descripción de los materiales amorfos, así como sus modelos teóricos asociados. En el siguiente capítulo se sientan las bases para mostrar las ideas centrales de la teoría de funcionales de la densidad, teoría que se empleó al tratar el problema de

describir la topología atómica del α -Ge.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

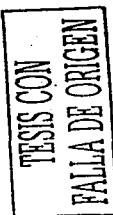
Capítulo 3

Teoría de Funcionales de la Densidad

Debido a la enorme dificultad que presenta el tratar de describir de manera exacta las interacciones entre electrones en los materiales, en la mayoría de los cálculos de propiedades de materiales se tratan las interacciones de manera colectiva a través de un campo promedio. Donde generalmente este campo promedio es determinado de manera autoconsistente a partir de la densidad electrónica del sistema.

Sin embargo se ha observado que en el cálculo de la mayoría de las propiedades y en la mayoría de los materiales el efecto de las interacciones de Coulomb son frecuentemente de menor importancia. No siendo este el caso para los sistemas llamados *Sistemas Fuertemente Correlacionados* en donde la correlación entre electrones en el corto alcance, debida al intercambio y sus mutuas repulsiones coulombianas debe ser tomada en cuenta para describir de manera correcta el comportamiento observado.

Un importante avance en el cálculo de la energía total de sistemas atómicos, ocurrió con los trabajos de Hohenberg y Kohn [23] y posteriormente con los de Kohn y Sham [24], quienes mostraron la forma en cómo la teoría del campo promedio podía ser aplicada a este problema. En su método la densidad electrónica juega un papel principal, al ser ésta la variable empleada en la descripción de un sistema electrónico; de aquí el nombre dado a esta teoría, *Teoría de Funcionales de la Densidad* (DFT).



3.1. El Entorno Teórico¹

En la DFT la energía no está escrita en términos de la función de onda de muchos electrones, ahora es una funcional² de la densidad electrónica.

La idea de utilizar la densidad electrónica como variable básica en la descripción de un sistema electrónico inició con la teoría de los metales de Drude, pero con los trabajos de Thomas y Fermi [27, 28, 29, 30, 31] empieza su formalización.

El modelo de Thomas-Fermi (TF) es una primera aproximación en que se calcula la energía total del sistema como una funcional de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, tomando la energía cinética $T[\rho] = C_F \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r}$ de la teoría de un gas de electrones uniforme no interactuante, y tomando de la energía de interacción electrón-electrón $V_{ee}[\rho]$ únicamente la parte clásica que corresponde a la energía potencial de Coulomb; $J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ (despreciando el término de energía de intercambio³).

La funcional de energía de TF está dada como

$$E_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (3.1)$$

donde $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ son coordenadas de electrones, el segundo término corresponde a la energía de interacción electrón-núcleo $V_{ne}[\rho]$ y $C_F = 2.8712$.

Dirac en 1930 hace una extensión al modelo de Thomas-Fermi agregando a la energía de interacción electrón-electrón el término de intercambio $K[\rho] = -C_x \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r}$ para un gas de electrones uniforme derivada por él. La funcional de energía de Thomas-Fermi-Dirac (TFD) está dada por:

$$E_{TFD}[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - C_x \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \quad (3.2)$$

donde $C_x = 0.7386$.

El poder escribir la energía total de un sistema como una funcional única de la densidad electrónica es una ventaja importante respecto a los demás métodos, pues a diferencia de la función de onda, la densidad electrónica es un observable [30, 31]. Desafortunadamente el modelo TFD no predice de manera adecuada la energía de enlace molecular, además de que la precisión en los cálculos de energía para átomos no es tan buena como la de los métodos

¹ El desarrollo de la teoría DFT que se presenta en esta primera parte del capítulo, está basado casi en su mayoría en el texto del libro de Parr y Yang [25].

² Una funcional en el sentido matemático simplista es una función cuyo argumento es a su vez otra función.

³ La energía de intercambio es la que resulta de intercambiar entre sí las posiciones de dos electrones. La interacción de intercambio es una consecuencia del hecho de que la función de onda de dos electrones debe ser antisimétrica para satisfacer el principio de exclusión de Pauli.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

tradicionales (i.e. Hartree-Fock). Estos hechos provocaron que el modelo TFD se considerara como un modelo sobresimplificado y de no mucha importancia para cálculos atómicos, moleculares o de la física del estado sólido.

En 1964 Hohenberg y Kohn [23] proponen teoremas, que muestran que el modelo TFD para el estado base del sistema puede ser considerado como una aproximación de una teoría exacta: la (DFT), en la que existe una funcional exacta⁴ de la energía $E[\rho]$ y un principio variacional.

3.1.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

En su artículo de 1964 Hohenberg y Kohn (HK) [23] consideran un sistema de electrones, encerrados en un volumen grande, moviéndose bajo la influencia de un potencial externo $v(\mathbf{r})$ y de la repulsión coulombiana entre los propios electrones. El Hamiltoniano en unidades atómicas⁵ que representa a este sistema tiene la forma

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ee}, \quad (3.3)$$

con \hat{T} el operador de energía cinética, \hat{V} el operador de energía potencial de los electrones en presencia de un campo externo y \hat{V}_{ee} el operador de repulsión electrón-electrón. Por simplicidad se considera un sistema de N electrones, moviéndose en un potencial externo $v(\mathbf{r})$, con estado base Ψ no degenerado.

La densidad electrónica⁶ está definida por la siguiente ecuación:

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \int \dots \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_n, \quad (3.4)$$

donde $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ es la solución para el estado base del Hamiltoniano. La energía total del sistema está dada por

$$E_o = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_n = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (3.5)$$

3.1.1.1. Primer Teorema

El primer teorema de Hohenberg y Kohn se refiere al uso de la densidad electrónica como variable básica.

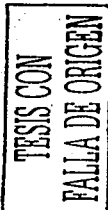
El potencial externo $v(\mathbf{r})$ ⁷ es una funcional única de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, salvo una constante trivial aditiva.

⁴En la teoría existe tal funcional exacta, aunque en la práctica nadie ha podido encontrarla.

⁵En los sucesivos se seguirán utilizando unidades atómicas ($m = \hbar = 1$), hasta que se indique de manera explícita lo contrario.

⁶Las restricciones para la densidad electrónica son: $\rho(\mathbf{r}) \geq 0$, $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ y $\rho(\mathbf{r})$ continua.

⁷ $v(\mathbf{r})$ no está restringido únicamente a potenciales coulombianos.



Puesto que $\rho(\mathbf{r})$ determina el número de electrones, se sigue que $\rho(\mathbf{r})$ también determina la función de onda Ψ para el estado base y todas las demás propiedades del sistema.

La demostración del teorema se hace por *reducción al absurdo*. Supongamos que existe otro potencial externo $v'(\mathbf{r})$ con estado base Ψ' que dan la misma densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Claramente (a menos que $v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r}) = \text{cte.}$) $\Psi' \neq \Psi$ puesto que satisfacen diferentes ecuaciones de Schrödinger. Se denotan la función de onda, el Hamiltoniano y las energías del estado base asociadas con Ψ y Ψ' por H, H' y E_0, E'_0 respectivamente. Tomando Ψ' como una función de prueba para el problema H y del principio variacional para el estado base se tiene que:

$$E_0 < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | H - H' | \Psi' \rangle \\ = E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (3.6)$$

De la misma forma, tomando Ψ como una función de prueba para el problema H' y del principio variacional para el estado base

$$E'_0 < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | H' - H | \Psi \rangle \\ = E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (3.7)$$

y sumando 3.6 y 3.7 obtenemos una contradicción

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0 \quad (3.8)$$

Entonces las propiedades del estado base, por ejemplo la energía cinética T , la energía potencial V , y la energía total E se pueden expresar como una función de la $\rho(\mathbf{r})$.

3.1.1.2. Segundo Teorema

Este teorema se refiere al principio variacional para la energía total. Puesto que Ψ es una funcional de $\rho(\mathbf{r})$, se sigue que la energía cinética y la energía de interacción de Coulomb también lo son. Se define

$$F[\rho] = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle, \quad (3.9)$$

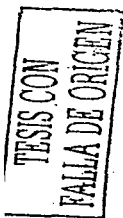
donde $F[\rho]$ es una funcional universal, válida para cualquier número de partículas y cualquier potencial externo.

Considérese un sistema de N electrones que interactúan en un potencial externo $v(\mathbf{r})$ dado. Para este sistema se define la siguiente funcional de la energía:

$$E_v[\tilde{\rho}] = \int v(\mathbf{r}) \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\tilde{\rho}], \quad (3.10)$$

claramente, para la $\rho(\mathbf{r})$ correcta, $E_v[\rho(\mathbf{r})]$ es igual a la energía del estado base E .

El segundo teorema de HK establece que:



Para cualquier densidad electrónica de prueba $\bar{\rho}(\mathbf{r})$, tal que $\bar{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ y $\int \bar{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, se tiene que

$$E_0 = E_v[\bar{\rho}] \leq E_v[\rho], \quad (3.11)$$

donde $E_v[\bar{\rho}]$ es la funcional de energía de la forma 3.10.

La demostración de este teorema consiste en hacer ver que $E_v[\bar{\rho}]$ toma el valor mínimo sólo para la $\rho(\mathbf{r})$ correcta no para cualquier otra densidad $\bar{\rho}(\mathbf{r})$, con el mismo número de partículas N .

Es sabido que para un sistema de N partículas, la funcional de energía de Ψ'

$$\varepsilon_v[\Psi'] \equiv \langle \Psi' | V | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | T + U | \Psi' \rangle, \quad (3.12)$$

toma el valor mínimo sólo para la Ψ correcta y no para cualquier otra Ψ' con el mismo número de partículas. Sea Ψ' la función de onda del estado base asociada con un potencial externo diferente $v'(\mathbf{r})$. Entonces por 3.12 y 3.9 se tiene que:

$$\varepsilon_v[\Psi'] = \int v(\mathbf{r}) \bar{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\bar{\rho}], > \varepsilon_v[\Psi] = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho]. \quad (3.13)$$

por tanto

$$E_v[\rho] \leq E_v[\bar{\rho}].$$

Se acostumbra separar de $F[\rho]$ la energía clásica de Coulomb y escribir

$$G[\rho] \equiv F[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (3.14)$$

de esta forma la funcional de energía se puede reescribir como:

$$E_v[\rho] = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + G[\rho], \quad (3.15)$$

donde $G[\rho]$ es una funcional universal, dado que $F[\rho]$ en la ecuación 3.9 es una funcional universal de $\rho(\mathbf{r})$ al estar definida independientemente del potencial externo $v(\mathbf{r})$. Así si se conoce una forma explícita de $F[\rho]$ (exacta o aproximada), es posible aplicar este método a cualquier sistema.

3.1.2. Ecuaciones de Kohn-Sham

Encontrar (3.15), está relacionado con poder construir la forma explícita para $T[\rho]$ y para $V_{ee}[\rho]$. Los modelos de Thomas-Fermi y relacionados constituyen una aproximación directa, en los cuales se construye una forma explícita aproximada para $T[\rho]$ y $V_{ee}[\rho]$. Esto da una gran simplificación, pues las ecuaciones involucran sólo densidades electrónicas. Desafortunadamente como

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

se mencionó anteriormente los modelos Thomas Fermi y relacionados (Thomas-Fermi-Dirac, Thomas-Fermi-Weizsacker, etc.) tienen serias dificultades que repercuten fuertemente en la precisión obtenida.

En 1965 Kohn y Sham [24] inventan una ingeniosa aproximación indirecta a la funcional de energía cinética $T[\rho]$, el método Kohn-Sham (KS). De este modo ellos convierten la teoría de funcionales de la densidad en una herramienta práctica para realizar cálculos rigurosos.

Basados en los trabajos de Slater y otros [26] Kohn y Sham emplean orbitales atómicos en los problemas en que la energía cinética puede calcularse de forma sencilla con buena precisión, manteniendo una corrección residual que se trata de manera separada.

La expresión exacta para la energía cinética del estado base,

$$T = \sum_i^N n_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle, \quad (3.16)$$

donde las ψ_i y las n_i son los orbitales de espín naturales y sus números de ocupación⁸ respectivamente. De la teoría de Hohenberg y Kohn [23] se asegura que T es una funcional de la densidad electrónica total

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N n_i \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2. \quad (3.17)$$

Para cualesquier sistema de interés, hay en (3.16) ó (3.17) un número infinito de términos. Kohn y Sham mostraron que es posible construir una teoría utilizando formulas simplificadas,

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle \quad (3.18)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2. \quad (3.19)$$

Las ecuaciones (3.18) y (3.19) son un caso especial de (3.16) y (3.17) con $n_i = 1$ para N orbitales y $n_i = 0$ para el resto; esta representación de la energía cinética y la densidad es válida para la función de onda determinantal que describe exactamente un sistema de N electrones no interactuantes.

En analogía con la definición de HK de la funcional universal $F_{HK}[\rho]$, Kohn y Sham invocan un correspondiente *sistema de referencia no interactuante*, con Hamiltoniano

$$\widehat{H}_s = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N v_s(\mathbf{r}_i), \quad (3.20)$$

⁸Del principio de exclusión de Pauli se requiere que $0 \leq n_i \leq 1$.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

en el cual no hay términos de repulsión electrón-electrón y para el cual la densidad electrónica del estado base es exactamente ρ . Para este sistema habrá una función de onda determinantal exacta para el estado base

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det [\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N], \quad (3.21)$$

donde las ψ_i son los N funciones propias más bajos de un Hamiltoniano de un sólo electrón \widehat{h}_s :

$$\widehat{h}_s \psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (3.22)$$

La energía cinética $T_s[\rho]$, está dada por (3.18),

$$\begin{aligned} T_s[\rho] &= \langle \Psi_0 | \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) | \Psi_0 \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle, \end{aligned} \quad (3.23)$$

y la densidad se descompone como en (3.19).

La cantidad $T_s[\rho]$, aunque está definida para cualesquier densidad, aún no es la funcional de energía cinética exacta $T[\rho]$. La idea de Kohn y Sham, es elegir un problema de interés en el cual, $T_s[\rho]$ es una componente de la energía cinética, exactamente. La teoría resultante tiene la forma de partícula independiente.

Para dar la separación deseada de $T_s[\rho]$ como una componente de la energía cinética, reescribimos $F[\rho]$ como:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (3.24)$$

donde

$$E_{xc}[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]. \quad (3.25)$$

La cantidad definida $E_{xc}[\rho]$ es llamada la *energía de correlación e intercambio*, la cual contiene la diferencia entre T y T_s y la parte no clásica de $V_{ee}[\rho]$.

Entonces la energía total se puede escribir como:

$$E_v[\rho] = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + T_s[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (3.26)$$

Asumiendo que $E_v[\rho]$ es diferenciable, el principio variacional 3.11 requiere que la densidad del estado base satisfaga la condición de estado estacionario, con la restricción

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (3.27)$$

De la propiedad mínima para $E_v[\rho]$, ecuación (3.26), sujeto a la restricción (3.27), se obtienen las ecuaciones de Euler-Lagrange

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0, \quad (3.28)$$

donde μ es el multiplicador de Lagrange (que corresponde al potencial químico) asociado a la restricción. Entonces al tomar la variación se obtiene

$$\int \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0, \quad (3.29)$$

$$\begin{aligned} \int v(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\ + \int \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \mu \int \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0, \end{aligned}$$

aplicando la restricción (3.27)

$$\begin{aligned} \int v(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\ + \int \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0, \end{aligned}$$

de ahí,

$$\int \delta \rho(\mathbf{r}) \left\{ v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right\} d\mathbf{r} = 0,$$

ó bien,

$$\int \delta \rho(\mathbf{r}) \left\{ v_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \right\} d\mathbf{r} = 0, \quad (3.30)$$

donde

$$\mu = v_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (3.31)$$

donde el potencial efectivo de KS se define como:

$$\begin{aligned} v_{eff}(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ &= v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}'), \end{aligned} \quad (3.32)$$

con el potencial de correlación e intercambio

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (3.33)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El tratamiento KS se inicia como sigue. La ecuación (3.31) con la restricción (3.27) es precisamente la ecuación que se obtiene de la teoría de funcionales de la densidad convencional cuando se aplica a un sistema de electrones no interactuantes moviéndose en el potencial externo $v_s(\mathbf{r}) = v_{eff}(\mathbf{r})$. Por lo tanto, para un $v_{eff}(\mathbf{r})$ dado, se obtiene el $\rho(\mathbf{r})$ que satisface (3.31) simplemente resolviendo las N ecuaciones de un sólo electrón:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i, \quad 1 \leq i \leq N \quad (3.34)$$

conjuntamente con la ecuación 3.19

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2,$$

donde ψ_i son los orbitales de espín natural y \mathbf{r} y s corresponden a las posiciones electrónicas y valores de espín respectivamente.

Aquí v_{eff} depende de $\rho(\mathbf{r})$ a través de (3.33); por consiguiente (3.32), (3.34) y (3.19) deben resolverse de forma autoconsistente. Se inicia proponiendo una $\rho(\mathbf{r})$, se construye v_{eff} de (3.32) y entonces se encuentra una nueva $\rho(\mathbf{r})$ utilizando (3.34) y (3.19). La energía total puede calcularse directamente de (3.15). Este proceso se repite hasta obtener un valor "acceptable"⁹ de la energía.

Para obtener la energía total, se hace notar que

$$\begin{aligned} \sum_i \epsilon_i &= \sum_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) | \psi_i \rangle \\ &= T_s[\rho] + \int v_{eff}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (3.35)$$

con (3.35) y (3.26) se puede reescribir la energía total como

$$E_T[\rho] = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho]. \quad (3.36)$$

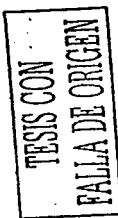
El conjunto de ecuaciones (3.32)-(3.34) y (3.19) son las llamadas ecuaciones de Kohn-Sham [24].

3.1.3. Energía de correlación e intercambio

La contribución a la energía debida al término de correlación e intercambio requiere algún tipo de aproximación para poder ser tratada computacionalmente [32]. Para sistemas en que la densidad tiene variaciones suaves, una aproximación simple y sorprendentemente buena es la *Aproximación de Densidad Local* (LDA)¹⁰. Cálculos más refinados requieren dar el siguiente paso que consiste en tomar en cuenta de forma explícita las inhomogeneidades del

⁹Por valor "acceptable", entendemos una precisión definida inicialmente, en estos cálculos se utilizó el valor de 10^{-5} como criterio de convergencia para la densidad.

¹⁰Cálculos a *posteriori* con esta aproximación han mostrado, que también da buenos resultados al tratar sistemas con fuertes inhomogeneidades como son los átomos o moléculas.



gas electrónico que ocurren naturalmente en un sistema molecular. Esto puede ser realizado por una expansión de gradiente, conocida como aproximación de gradiente corregido. Esta aproximación entra dentro de las aproximaciones no locales, tales como la *Non-Local Spin Density Approximation* (NLSD), *Gradient Corrected* (GC), *Generalized Gradient Approximation* (GGA), etc [33, 34, y referencias citadas].

3.1.3.1. Aproximación de densidad local (LDA)

Para sistemas en que la densidad varía suavemente, se puede hacer uso de la aproximación de densidad local (LDA), donde $E_{xc}^{LDA}[\rho]$ tiene la forma siguiente

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (3.37)$$

donde $\varepsilon_{xc}[\rho]$ es la energía de correlación e intercambio por partícula de un gas de electrones homogéneo de densidad $\rho(\mathbf{r})$. Entonces el correspondiente potencial de correlación e intercambio de (3.33) viene dado por

$$v_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] \equiv \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho}, \quad (3.38)$$

y las ecuaciones de KS resultantes,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (3.39)$$

La solución autoconsistente de (3.39) define la aproximación de densidad local Kohn-Sham (KS-LDA), la cual en la literatura es usual llamarla simplemente el *método LDA*. Sin embargo la aproximación *LDA* no nos da la forma explícita de $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, por lo que el problema se traslada a encontrar una aproximación a este.

La aproximación de $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ consiste en dividirlo en dos partes, una que corresponde a la energía de intercambio y la otra a la energía de correlación,

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3.40)$$

La parte de intercambio es conocida y está dada por la funcional de energía de intercambio deducida por Dirac,

$$\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] = -C_x \rho(\mathbf{r})^{1/3}, \quad C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (3.41)$$

Obtener el valor de $\varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$ se vuelve un problema muy difícil; únicamente en los casos límites se conoce la forma analítica. En el límite de alta densidad [35], $\varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$ toma la forma:

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

$$\varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})] = 0.0311 \ln r_s - 0.048 + r_s (A \ln r_s + C), \quad r_s \ll 1, \quad (3.42)$$

donde r_s es el radio de una esfera cuyo volumen es el volumen efectivo de un electrón

$$\frac{3}{4} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho}. \quad (3.43)$$

En el límite de baja densidad [36]

$$\varepsilon_c = \frac{1}{2} \left(\frac{g_0}{r_s} + \frac{g_1}{r_s^{3/2}} + \frac{g_2}{r_s^2} + \dots \right), \quad r_s \gg 1. \quad (3.44)$$

La aproximación desarrollada por Vosko, Wilk y Nusair [37], mejor conocida como la aproximación VWN, es una de las más empleadas (y es la que se empleó en este trabajo), en la cual están incorporados los casos límites de alta y baja densidad y ε_c tiene la siguiente forma:

$$\varepsilon_c(r_s) = \frac{A}{2} \left\{ \ln \frac{\pi}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} + \right. \\ \left. - \frac{bx}{X(x_o)} \left[\ln \frac{(x-x_o)^2}{X(x_o)} + \frac{2(b+2x_o)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\}, \quad (3.45)$$

donde $x = r_s^{1/2}$, $X(x) = x^2 + bx + c$, y $Q = (4c - b^2)^{1/2}$. Para el caso de espín restringido $A = 0.0621814$, $x_o = -0.409286$, $b = 13.0720$ y $c = 42.7198$. Para los cálculos de espín no restringido $A = \frac{1}{2}(0.0621814)$, $x_o = -0.743294$, $b = 20.1231$ y $c = 101.578$.

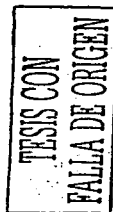
3.1.4. La Funcional de Harris

Otra manera de determinar la energía y las fuerzas del sistema es vía una funcional alterna de energía, que es comúnmente referida como *La Funcional de Harris* (FH). Esta funcional propuesta por J. Harris [38] en 1985 proporciona un método para calcular en forma aproximada la energía de acoplamiento entre fragmentos con poca interacción, lo cual se logra al realizar una linealización de las ecuaciones de KS.

Se parte de considerar dos fragmentos¹¹ F_1 y F_2 de los cuales nos interesa calcular su energía de acoplamiento. Sean $\rho_1(\mathbf{r})$ y $\rho_2(\mathbf{r})$ las densidades que corresponden al mínimo de energía calculado mediante KS para cada fragmento en forma aislada. Por tanto la energía del primer fragmento estará dada como;

$$E_1 = \sum_n a_n^1 \varepsilon_n^1 - \int d\mathbf{r} \rho_1(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2} \phi_1(\mathbf{r}) + \mu_{xc}^{\rho_1}(\mathbf{r}) \right] + E_{xc}[\rho_1(\mathbf{r})] + E_N^1, \quad (3.46)$$

¹¹ Los fragmentos pueden ser átomos.



donde ϵ_n^1 , $\rho_1(\mathbf{r})$ son los valores propios y las densidades obtenidas de manera autoconsistente y a_n^1 representa los números de ocupación para el fragmento. Una expresión idéntica se obtendrá para el caso del fragmento dos.

Supongamos que ahora los fragmento son colocados a una distancia \mathbf{R} uno de otro. Resolviendo las ecuaciones autoconsistentes de KS para el nuevo sistema compuesto, se obtiene una nueva densidad $\rho(\mathbf{r})$, números de ocupación a_n , valores propios ϵ_n y energía;

$$E_R = \sum_n a_n \epsilon_n - \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2} \phi(\mathbf{r}) + \mu_{xc}^0(\mathbf{r}) \right] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + E_N^R. \quad (3.47)$$

Desarrollando la densidad $\rho(\mathbf{r})$ como la suma de las densidades de cada fragmento más un término de corrección $\delta\rho(\mathbf{r})$, el cual suponemos pequeño, de tal forma que las correcciones a segundo orden puedan ser ignoradas, se obtiene

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_f(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r}), \quad (3.48)$$

donde $\rho_f(\mathbf{r}) = \rho_1(\mathbf{r}) + \rho_2(\mathbf{r})$.

Introduciendo ahora el potencial

$$\tilde{V}(\mathbf{r}) = \phi_f(\mathbf{r}) + \mu_{xc}^0(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}), \quad (3.49)$$

donde $V_{ext}(\mathbf{r})$ es el potencial externo real para la separación \mathbf{R} y tanto $\phi_f(\mathbf{r})$ como $\mu_{xc}^0(\mathbf{r})$ son calculados del traslape de las densidades de los fragmentos. Por tanto la diferencia entre el potencial autoconsistente real $V(\mathbf{r})$ y el potencial $\tilde{V}(\mathbf{r})$ estará dado por

$$\Delta V_{ef}(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) - \phi_f(\mathbf{r}) + \mu_{xc}^0(\mathbf{r}) - \mu_{xc}^0(\mathbf{r}), \quad (3.50)$$

la cual se asume pequeña. Si $\tilde{\epsilon}_n$ son los valores propios correspondientes a $\tilde{V}(\mathbf{r})$, tenemos que

$$\sum_n a_n \epsilon_n = \sum_n a_n \tilde{\epsilon}_n + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \Delta V(\mathbf{r}) + O(\Delta V^2(\mathbf{r})). \quad (3.51)$$

con lo que al sustituirlo en 3.47, se obtiene

$$E_R \simeq \sum_n a_n \tilde{\epsilon}_n + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2} \phi(\mathbf{r}) - \phi_f(\mathbf{r}) - \mu_{xc}^0(\mathbf{r}) \right] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + E_N^R. \quad (3.52)$$

Desarrollando el término de correlación e intercambio alrededor de la densidad $\rho_f(\mathbf{r})$ encontramos que,

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_{xc}[\rho_f(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} \mu_{xc}^0(\mathbf{r}) \delta\rho(\mathbf{r}) + O(\delta\rho^2(\mathbf{r})), \quad (3.53)$$

y notando que $\phi(\mathbf{r})$ es lineal con respecto a $\rho(\mathbf{r})$, encontramos que;

$$E_R \simeq E_{II} = \sum_n a_n \bar{\epsilon}_n - \int d\mathbf{r} \rho_f(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2} \phi_f(\mathbf{r}) + \mu_{xc}^{\rho_f}(\mathbf{r}) \right] + E_{xc}[\rho_f(\mathbf{r})] + E_N^R, \quad (3.54)$$

más correcciones a segundo orden en $\delta\rho(\mathbf{r})$ y $\delta V(\mathbf{r})$.

La ecuación 3.54 es la llamada Funcional de Harris. En su artículo [38] Harris hace notar el carácter variacional de esta funcional debido a la ausencia de términos en $\delta\rho(\mathbf{r})$, además de señalar que esta funcional no debe considerarse como una mera sustitución de $\rho_f(\mathbf{r})$ por $\rho(\mathbf{r})$ en las ecuaciones KS, ya que el potencial $\bar{V}(\mathbf{r})$ no genera la densidad $\rho_f(\mathbf{r})$.

La generalización a sistemas de varios átomos es directa, y se realiza en conjunción con una densidad de prueba de la forma

$$\rho_f(\mathbf{r}) = \sum_i \sum_v Z_i^v \rho_i^v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|), \quad (3.55)$$

donde $\rho_i^v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|)$ es una densidad esféricamente simétrica centrada en el átomo i y Z_i^v es un parámetro que puede permanecer fijo o variar. En 3.55 la suma sobre i se refiere a suma sobre sitios y la suma sobre v permite la existencia de una ó mas bases por sitio. El potencial de Coulomb $\phi_f(\mathbf{r})$ obtenido del ajuste de $\rho_f(\mathbf{r})$ se emplea en la determinación del potencial efectivo $\bar{V}(\mathbf{r})$ y en la evaluación de la funcional de energía.

La Funcional de Harris se utiliza para el cálculo de energía y fuerzas, esencialmente por tres razones

1. A diferencia de $E_{KS}[\rho(\mathbf{r})]$, $E_{II}[\rho(\mathbf{r})]$ se define en el espacio de funciones y puede ser evaluada para cualquier densidad de prueba $\rho_f(\mathbf{r})$, por lo que esta densidad de prueba no necesita ser la densidad resultante de resolver la ecuación mono-electrónica de Schrödinger.

2. La curvatura de $E_{II}[\rho(\mathbf{r})]$ alrededor de un punto estacionario es menor que la curvatura de $E_{KS}[\rho(\mathbf{r})]$. Esto significa en la práctica que una evaluación de $E_{II}[\rho(\mathbf{r})]$ para una densidad de prueba $\rho_f(\mathbf{r})$ arroja resultados suficientemente precisos para propósitos prácticos.

3. $E_{II}[\rho(\mathbf{r})]$ es igual a $E_{KS}[\rho(\mathbf{r})]$ en la densidad del estado base y $E_{II}[\rho(\mathbf{r})]$ es correcta a segundo orden en $\delta\rho(\mathbf{r})$ y en $\delta V(\mathbf{r})$.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

3.2. Instrumentación Computacional

En la instrumentación computacional de la Funcional de Harris en el programa *FastStruct_SimAnn* se observa que el proceso de cálculo que más consume tiempo, es la determinación de la solución a la ecuación mono-electrónica de Schrödinger. En la solución cada orbital $\psi_n(\mathbf{r})$ se expande en una base de orbitales atómicos $\chi_i(\mathbf{r})$, de la siguiente forma;

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \sum_i C_i^{\prime} \chi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (3.56)$$

Utilizando esta representación para los orbitales $\psi_n(\mathbf{r})$ en 3.34 se transforma el problema en un problema de valores propios que involucra Hamiltonianos y matrices de traslape,

$$\{H_{ij} - \bar{\epsilon}_n O_{ij}\} C_j^n = 0. \quad (3.57)$$

A continuación se muestra el proceso de evaluación de la Funcional de Harris.

1. Se parte de una densidad de prueba dada como en 3.55.
2. Se evalúa el potencial $\phi_f(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho_f(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$.
3. Se construye el potencial efectivo (ecuación 3.49).
4. Se resuelve $[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \tilde{V}(\mathbf{r})] \psi_n(\mathbf{r}) = \bar{\epsilon}_n \psi_n(\mathbf{r})$. Usando 3.56.
5. Se plantea y resuelve la ecuación secular 3.57.
6. Se evalúa la Funcional de Harris 3.54.

3.3. Dinámica Molecular (El Método de Lin y Harris)

Car y Parrinello [39], utilizando dinámica molecular y funcionales de la densidad, generaron un método¹² exitoso en el cual la funcional de la energía se considera como función tanto de los grados de libertad de las coordenadas de los iones atómicos $\{\mathbf{R}_I\}$, como de los grados de libertad de las funciones monoeléctricas $\{\psi_i\}$; es decir,

$$E[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}] = \sum_i \langle \psi_i(\mathbf{r}) | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) [V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}\phi(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (3.58)$$

donde $E[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}]$ se consideran como la funcional de KS.

Dentro del formalismo de las funcionales de la densidad el problema de determinar la estructura más estable implica dos tipos de minimizaciones distintas. En la primera, dada una geometría se requiere del principio variacional en la densidad para determinar el mínimo en la energía. Para la segunda es necesario

¹²El método de Lin y Harris se apoya en el de Car y Parrinello. Esta sección ha sido tomado de la referencia [8].

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

determinar la estructura que más favorezca la energía mínima. Para minimizar 3.58, Car y Parrinello emplearon una técnica de dinámica molecular que sigue las trayectorias de las variables $\{\psi_i\}$ y $\{\mathbf{R}_I\}$ dadas por el Lagrangiano,

$$\mathfrak{S} = \sum_i \mu_i \int_{\Omega} \left| \frac{d\psi_i}{dt} \frac{d\psi_i}{dt} \right| d\mathbf{r} + \sum_I \frac{1}{2} M_I \frac{d\mathbf{R}_I^2}{dt^2} - E[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}] + \quad (3.59)$$

$$+ \sum_{ij} \Lambda_{ij} \left(\int_{\Omega} \psi_i \psi_j^* - \delta_{ij} \right).$$

De resolver la ecuación 3.59 se obtienen las ecuaciones de movimiento,

$$\mu_i \left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi_i(\mathbf{r}, t) \right] = - \frac{\delta E}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r}, t)} + \sum_k \Lambda_{ik} \psi_k(\mathbf{r}, t) \quad (3.60)$$

$$M_I \frac{d^2 \mathbf{R}_I}{dt^2} = - \nabla_{\mathbf{R}_I} E,$$

donde M_I denota las masas de los iones atómicos, μ_i son masas *ficticias* asociadas a los grados de libertad electrónicos y Λ_{ij} son multiplicadores de Lagrange para satisfacer la condición de ortogonalidad entre las $\psi_i(\mathbf{r}, t)$. A partir de estos orbitales y de la densidad $\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r}, t)|^2$ es posible evaluar 3.59. En el esquema de Car y Parrinello se asume que el movimiento de los átomos es puramente clásico. Además presupone la aproximación adiabática de Born-Oppenheimer para separar los grados de libertad electrónicos de los grados de libertad nucleares. Para evitar la transferencia de la energía de los grados de libertad nucleares a los grados de libertad electrónicos en periodos prolongados de simulación, la masa ficticia se ajusta y resulta ser mucho menor que las masas iónicas.

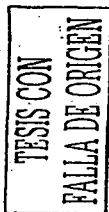
Un método alternativo de dinámica molecular cuántica (método que está instrumentado en el programa *FastStruct SimmAnn*, que utilizamos en nuestros cálculos) basado en una expansión de orbitales localizado fue propuesto en 1992 por Z. Lin y J. Harris [40]. En esta aproximación las fuerzas se derivan a partir de la Funcional de la Densidad de Harris (ver sección 3.1.4), con lo que se logra una reducción significativa en el cálculo de las fuerzas. Este método presenta grandes ventajas al aplicarse a sistemas donde se encuentran fuertes potenciales.

De manera equivalente al método de Car y Parrinello la dinámica se introduce a través de un Lagrangiano que depende tanto de las grados de libertad electrónicos como de los grados de libertad iónicos,

$$\mathfrak{S}[\mathbf{R}_I, \frac{d\mathbf{R}_I}{dt}, \lambda_i, \frac{d\lambda_i}{dt}, \alpha_i, \frac{d\alpha_i}{dt}] = \frac{1}{2} \sum_i \left[M_i \left(\frac{d\mathbf{R}_I}{dt} \right)^2 - M_{\lambda_i} \left(\frac{d\lambda_i}{dt} \right)^2 + M_{\alpha_i} \left(\frac{d\alpha_i}{dt} \right)^2 \right] - E_{II}(\lambda_i, \alpha_i, \mathbf{R}_I). \quad (3.61)$$

El carácter adiabático durante la dinámica molecular se obtiene al tratar a λ_i y α_i como variables dinámicas, con las cuales se asocian las masas M_{λ_i} y M_{α_i} , respectivamente.

Las ecuaciones de movimiento están dadas por,

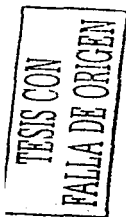


$$M_i \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{R}_i = -\nabla_{\mathbf{R}_i} E_H, \quad M_{\lambda_i} \frac{d^2}{dt^2} \lambda_i = \frac{\partial E}{\partial \lambda_i}, \quad M_{\alpha_i} \frac{d^2}{dt^2} \alpha_i = -\frac{\partial E}{\partial \alpha_i}. \quad (3.62)$$

Este esquema, al igual que el empleado por Car y Parrinello, permite relajar en forma simultánea todos los grados de libertad involucrados en el sistema al conocer tanto las fuerzas reales (sobre los iones \mathbf{R}_i), como las ficticias (sobre α_i y λ_i). De esta manera es posible, en el marco de la dinámica molecular, actualizar las fuerzas de los iones atómicos dadas sus coordenadas en cada paso.

A continuación se esquematiza el proceso autoconsistente que se sigue en la dinámica molecular empleando la Funcional de Harris,

1. Se parte de unas coordenadas iniciales conocidas.
2. Se evalúa la Funcional de Harris, de acuerdo al proceso descrito en la sección anterior.
3. Utilizando 3.62 se calculan las fuerzas actuantes sobre los iones.
4. Durante un tiempo Δt del orden de $\sqrt{\frac{m_{\text{min}}}{5}}$, los iones se mueven en la dirección de las fuerzas hasta las nuevas coordenadas.
5. Tomando las nuevas coordenadas obtenidas en el paso cuatro, se repite el proceso a partir del paso dos.



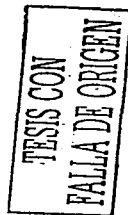
Capítulo 4

Resultados (análisis y discusión)

Mientras que para un material cristalino es posible, en la práctica, determinar su estructura de manera absoluta, para un material amorfo la determinación de su estructura presenta múltiples complicaciones. Aún con excelentes datos de difracción la determinación de la estructura de una muestra de material amorfo no dejará de presentar cierto grado de ambigüedad, puesto que la naturaleza anisotrópica de la muestra implica que la máxima información que puede obtenerse de experimentos de difracción de rayos X o EXAFS es una función de correlación unidimensional (la RDF, ver capítulo 2), a partir de la cual la regeneración de una estructura tridimensional nunca puede ser única. En la práctica la situación es más compleja pues generalmente se parte de muestras inhomogéneas lo que implica que la función de correlación medida es una especie de promedio sobre el volumen irradiado. Debido a las dificultades referidas, una de las principales aproximaciones a la interpretación de los datos acerca de la estructura de los materiales amorfos ha sido el empleo de modelos, contruidos completamente a mano o mediante simulaciones computacionales [1, 2]. Tal es el caso del trabajo que aquí se presenta. La validación de estos modelos se realiza calculando algunas cantidades que pueden ser comparadas con las correspondientes medidas experimentales sobre materiales reales. La prueba más importante de un modelo es sin embargo la consistencia que éste presente con respecto a la función de distribución radial (RDF) experimental. Otros modelos con diferentes características estructurales, sin embargo, pueden también presentar una RDF similar. Por tanto la función de correlación es una condición necesaria, pero no suficiente, en la validación de un modelo.

En este capítulo se presenta el método empleado en la simulación para la generación de la estructura de α -Ge, los resultados obtenidos, el análisis y la discusión de éstos, así como también se hace la comparación con los datos experimentales disponibles, y con otras simulaciones.

Se eligió el α -Ge por no existir una adecuada descripción ab-initio y para



analizar la aplicabilidad de nuestro método a otros semiconductores amorfos diferentes al α -Si con el que se ideó el método.

4.1. El modelo

Se parte de una estructura cristalina tipo diamante con 64 átomos de germanio generada computacionalmente a partir de datos experimentales (ver figura 4.1), con condiciones periódicas y con una densidad 10 % ($\rho = 4.7928 \text{ gr/cm}^3$ [41]) menor que la que presenta el germanio cristalino. Mediante una simulación computacional en la que se emplea la funcional de Harris (ver capítulo 3) en la dinámica molecular cuántica (método *ab initio*), la estructura se somete a un proceso térmico de fundido-templado, seguido de un ciclo de recocido con procesos intermedios de templado. El proceso empleado en la generación de la estructura amorfa del germanio (ver figura 4.2) se especifica a continuación [8]:

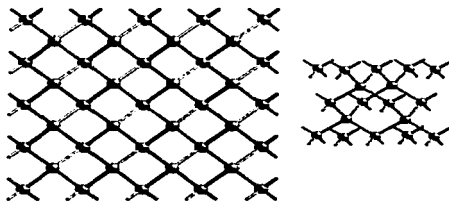


Figura 4.1: Estructura cristalina tipo diamante de 64 átomos de germanio. En la figura de la derecha se muestra la celda básica en la generación de la supercelda, donde se puede observar claramente la estructura tipo silla que presentan sus anillos con seis átomos.

1. Se parte de una estructura cristalina tipo diamante de 64 átomos de germanio (ver figura 4.1).
2. En 100 pasos¹ se calienta la estructura desde 300 K a 1200 K; temperatura ligeramente menor a la temperatura que corresponde al punto de fusión (1212 K).

¹La definición precisa de lo que llamamos pasos se presenta más adelante. Vale la pena señalar que la elección del número de pasos empleados en el calentamiento de la estructura fue resultado de un proceso de prueba y error en múltiples ensayos y de la experiencia previa en silicio amorfo.

3. Inmediatamente después en 133 pasos² se enfría desde 1200 K a 0 K.
4. Una vez concluida esta primera etapa y para permitir el relajamiento de la estructura, ésta se somete a ciclos de recocido con procesos intermedios de templado a temperaturas indicadas por el experimento. Los recocidos se realizan a 300 K, como se muestra en la figura 4.2.

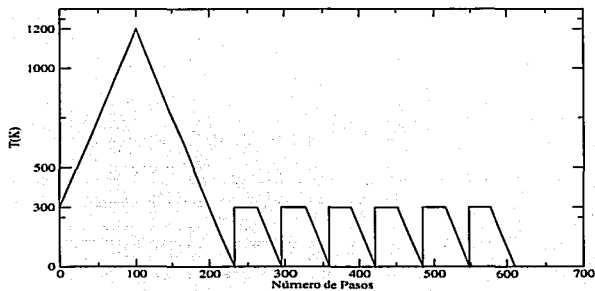


Figura 4.2: Proceso empleado en la generación de la estructura de germanio amorfo.

4.2. El método

En la realización de los cálculos se empleó el programa *FastStruct_SimAnn* [7], con la parametrización debida a Vosko, Wilks y Nusair (VWN) [37] para la simulación. Para la simulación del *a*-Ge se utilizó la aproximación de *Frozen Core* que consiste en mantener fijos todos los electrones de las corzas más internas del átomo y trabajar únicamente con los electrones que participan en el

²Los 33 pasos adicionales al proceso de calentamiento se deben a que ahora la estructura es llevada hasta 0 K.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

enlace (los de las capas más exteriores). Esta aproximación se emplea con frecuencia al tratar átomos con un gran número de electrones, debido al esfuerzo computacional que se requiere para tratar el átomo completo. Para la expansión de los orbitales moleculares se empleó un conjunto de bases orbitales atómicas minimales con un radio de corte de 5 \AA^3 el cual representa un compromiso razonable entre precisión y costo computacional.

El *time step* (ts) por defecto está dado por $\sqrt{\frac{m_{min}}{6}}$ donde m_{min} es el valor de la masa más pequeña del sistema. Sin embargo para asegurar una mejor simulación se empleó un valor de ts de 15 fs , por lo que al enfriarse el sistema desde 1200 K a 0 K en 133 pasos nos da una razón de enfriamiento de $9.02 \times 10^{15} \text{ K/s}$, la cual es mucho más rápida que la que se emplea en el templado experimental que tiene razones de enfriamiento típicas de 10^3 a 10^8 K/s .

La temperatura del sistema se introduce a través de la dinámica molecular, del hecho de que la temperatura T y la energía cinética K están relacionadas a través del teorema de equipartición de la energía, asignando $k_B T/2$ por cada grado de libertad del sistema; por tanto se tiene que

$$K = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{1}{2} \sum_i m_i \langle v_i^2 \rangle. \quad (4.1)$$

De lo anterior, se ve que se puede agregar o quitar calor al sistema mediante un proceso de reescalamiento de las velocidades con lo que se incrementa o disminuye la temperatura del sistema.

Como se mencionó anteriormente la condición necesaria para validar un método de generación de redes amorfosas proviene de la comparación de la RDF calculada con las obtenidas experimentalmente. En nuestro caso utilizamos las RDF's obtenidas por Etherington *et al.* [41], Shevchik y Paul [42] y Kortright *et al.* [43] cuyos trabajos experimentales (con diferentes técnicas) han sido citados en múltiples ocasiones (ver figura 4.3).

4.3. Resultados y análisis

En esta sección se presentan los resultados obtenidos durante nuestras simulaciones y se comparan con los resultados experimentales presentados en la sección anterior. Partiendo de una estructura como la de la figura 4.1 y empleando el proceso de amorfización anteriormente descrito se realizaron tres corridas (cálculos) con las mismas condiciones iniciales, de cuyos resultados se tomaron las dos más significativas, la restante se descartó, por presentar fuertes variaciones respecto a los resultados experimentales⁴. Se calcularon promedios de las RDF, distribución de ángulos (planos y diedrales) y distribución de anillos

³ En la mayoría de los trabajos simulacionales que se encuentran en la literatura, el radio de corte empleado está siempre por debajo de los 5 \AA .

⁴ El cálculo se interrumpió en varias ocasiones por problemas con el equipo de supercómputo, por lo que el resultado final no es confiable.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

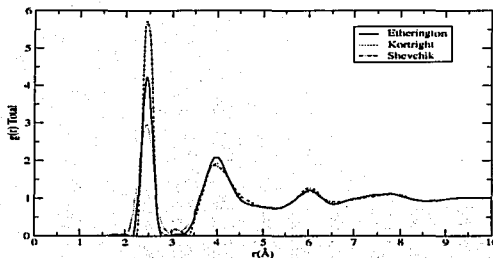


Figura 4.3: RDF's experimentales obtenidas por Etherington *et al.* [41] (por difracción de neutrones); Kortright *et al.* [43] y Shevchik y Paul [42] (por difracción de rayos X).

a partir de los dos cálculos confiables⁵.

La figura 4.4 muestra las celdas de germanio resultado del proceso de amorfización, donde se observa claramente la ausencia del orden de largo alcance característico de cualquier estructura amorfa.

Como se mencionó anteriormente el principal criterio experimental disponible para la caracterización de un material que carece de simetría traslacional es la Función de Distribución Radial. La correcta RDF asegura el número de coordinación correcto, así como las distancias adecuadas entre primeros y segundos vecinos y en órdenes superiores.

La figura 4.5 muestra la RDF⁶ obtenida de nuestra simulación y su comparación con la experimental dada por Etherington *et al.*. Se observa el buen acuerdo que presentan. La mejor resolución se da en el primer pico, el cual, como en el caso cristalino permanece como el aspecto más prominente del material. El segundo y tercer pico aparecen ensanchados debido principalmente a la distorsión en los ángulos de enlace del orden de 6% (ver figura 4.8), mas allá del tercer pico es muy poca la información posible de obtener. Esto muestra el fuerte orden de corto alcance y la casi ausencia total del orden de largo alcance

⁵Todas los resultados presentados corresponden al promedio de las dos corridas más significativas de nuestras simulaciones.

⁶Las comparaciones con el experimento se hacen con los resultados promedios de nuestros dos cálculos.

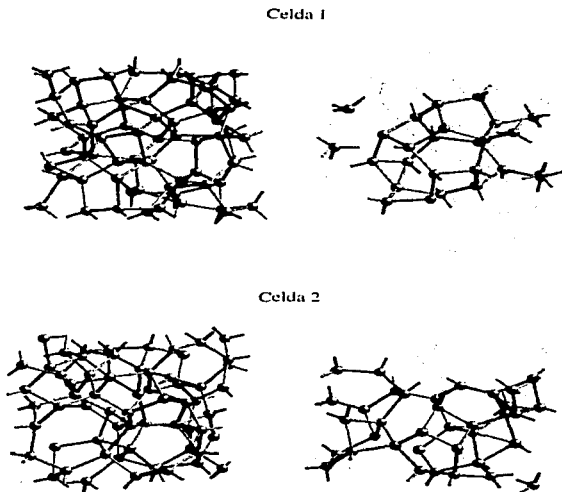


Figura 4.4: Celdas de germanio amorfo resultado de las simulaciones computacionales. Se muestran dos vistas de cada una de las estructuras finales, en las que se puede ver claramente la presencia de anillos con un número variado de átomos (especialmente con número impar de átomos), lo cual no aparece en una estructura cristalina, donde todos son anillos de seis miembros, tipo silla.

que presenta la estructura.

La posición del primer pico permite determinar la distancia promedio entre átomos primeros vecinos; en germanio cristalino los primeros vecinos se encuentran a 2.450 Å, en nuestra simulación la posición del primer pico está a 2.450 Å, en buen acuerdo con los trabajos de Etherington *et al.* (2.463 Å) [41], Temkin *et al.* (2.47±0.01 Å) [44], Shevchick y Paul (2.46±0.02 Å) [45], Shevchick y Paul (2.46±0.03 Å) [42], Stetsiv (2.45 Å) [46] y Kresse y Hatner (2.48 Å) [47]. La posición del segundo pico para nuestra simulación se encuentra a 3.950 Å, en razonable acuerdo con los experimentales, como se observa en la tabla 4.1.

Pico	r(A) (simulación)	Experimentales		
		r(A) [41]	r(A) [42]	r(A) [43]
1	2.450	2.463	2.46±0.03	2.47
2	3.950	3.997	3.85±0.1	-
3	5.850	6.03	-	-
4	-	7.80	-	-

Tabla 4.1: Resultados obtenidos de las RDF simuladas para la estructura de germanio amorfo y su comparación con los valores experimentales.

Debido a que la estructura del germanio amorfo depende en gran medida de las condiciones de preparación, existe una variedad infinita de posibles arreglos. Sin embargo, como ya se mencionó con anterioridad, existen aspectos generales netos de la topología reflejados en la RDF, pero surge la pregunta sobre cual de todas las RDF's obtenidas experimentalmente es la que realmente refleja la estructura amorfa y por consecuencia la que debemos emplear para comparar nuestro modelo. Para ello, al superponer las RDF's experimentales que conocemos obtuvimos las cotas superior e inferior es estas, lo que nos permite una mejor comparación de nuestros resultados. En la figura 4.6 se muestra dicha comparación, donde se puede observar como el primer pico en la RDF obtenida en nuestra simulación se encuentra bien acotada entre los límites experimentales. Lo cual en principio al menos para el primer pico muestra las bondades del modelo. Es importante señalar también que al estar trabajando con un celda con tan sólo 64 átomos (número mucho menor a las muestras empleadas en los experimentos y en las simulaciones con métodos clásicos), las fluctuaciones inherentes al tamaño de la celda se ven reflejadas en las RDF's obtenidas.

Una integración del área bajo el primer pico nos da información del número de coordinación, o del número de átomos primeros vecinos. En nuestra simulación se obtiene un valor de 3.936 átomos, lo cual muestra que se preserva el arreglo tetraedral de la estructura cristalina de cuatro átomos primeros vecinos en enlace tetraedral. Se observa el acuerdo del valor obtenido con los trabajos de Etherington *et al.* (3.68) [41], Temkin *et al.* (3.91±0.1) [44], Shevchick y Paul (3.93±0.1) [45], Stetsiv (3.94) [46] y Kresse y Hatner (4.04) [47] (ver tabla 4.2). La figura 4.7 muestra la fracción de átomos del total de estos en la celda con enlace di-, tri-, tetra- y penta-enlazados, se observa en acuerdo con lo mencio-

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

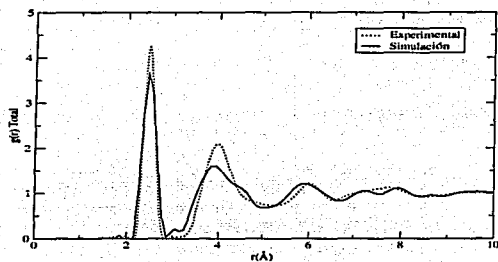


Figura 4.5: Comparación de la RDF obtenida en nuestra simulación con la experimental obtenida por Etherington *et al.* [41] para germanio amorfo. Se observa el acuerdo en la posición y forma de los picos.

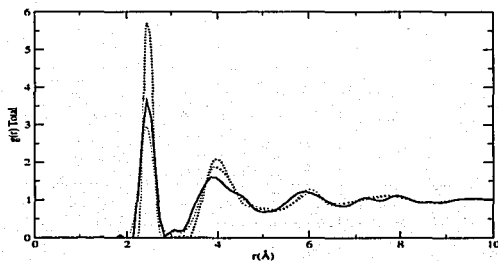


Figura 4.6: RDF para germanio amorfo, las líneas punteadas corresponden a los límites superior e inferior obtenidos a partir de los tres resultados experimentales. La línea continua es la obtenida en nuestra simulación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

nado anteriormente que el mayor porcentaje corresponde a coordinación cuatro conservándose mucha de la información del caso cristalino.

	n_1	n_2
Simulación	3.936	-
Etherington <i>et al.</i> [41]	3.68	12.11
Shevchik y Paul [45]	3.93 ± 0.1	10.0 ± 2.0
Kortright y Bienenstock [43]	4.0	-

Tabla 4.2: Cálculo del área bajo el primer pico de la RDF de germanio amorfo obtenida de nuestra simulación y su comparación con los valores experimentales.

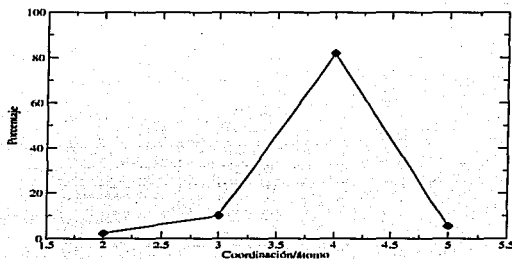


Figura 4.7: Porcentaje de átomos coordinados con 2, con 3, con 4 y con 5 vecinos próximos en el germanio amorfo obtenido en nuestra simulación.

Dos parámetros que son muy utilizados en la descripción de la estructura local de un material amorfo, son el ángulo plano ϕ de enlace θ y el ángulo diedral ϕ . El ángulo de enlace θ es simplemente el ángulo entre dos enlaces que se originan en el mismo átomo, en tanto que el ángulo diedral ϕ es el ángulo entre dos enlaces unido por un tercero (ver figura 2.4).

La figura 4.8 muestra la distribución de ángulos planos para nuestra simulación. Se sabe que en el caso de la estructura cristalina de germanio, el pico se encuentra en 109.47° que corresponde al ángulo típico de un átomo en enlace tetraedral, en tanto que en el caso del germanio amorfo observamos un amplio

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

rango de medidas angulares desde 60° hasta más allá de 150° con máximos alrededor del valor cristalino. La presencia de valores angulares en los intervalos de 60° a 90° y de 120° hasta 150° es indicativo de la presencia de anillos con un número menor y mayor de átomos que el que presenta la estructura cristalina (ver figura 4.10). Los picos que se observan en nuestros resultados son consecuencia de las fluctuaciones estadísticas debido al reducido número de átomos (64) que utilizamos.

El fuerte orden de corto alcance y la virtual ausencia del orden de largo alcance es una característica típica de una red continua aleatoria, la cual se refleja en las mediciones de ángulos diedrales, que presenta una distribución continua de valores (esto es debido a que la distribución de ángulos diedrales abarca distancias mayores que las de vecinos próximos, típicos del ángulo de enlace), caso contrario al material cristalino. El ángulo diedral es usado frecuentemente para identificar anillos tipo "bote" ó tipo "silla" en el arreglo estructural [48]. En una estructura cristalina tipo diamante hay únicamente anillos tipo "silla" con ángulos diedrales de 60° y 180° . La distribución de ángulos diedrales para germanio amorfo obtenida de nuestra simulación se muestra en la figura 4.9, donde se puede observar una remanencia de la estructura cristalina indicada por la presencia de picos en 70° y 160° . Se observa también como en nuestra simulación la presencia de ángulos diedrales de 0° y 180° es diferente de cero, lo que intuitivamente es correcto, ya que no hay por qué suponer que los ángulos de 0° y 180° no existen en la estructura amorfa (ver también 4.12).

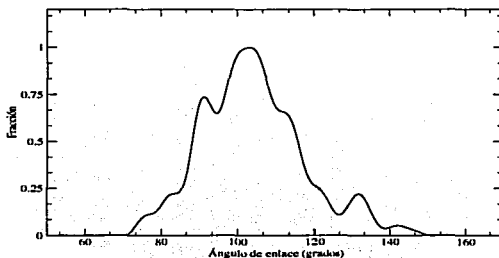


Figura 4.8: Distribución promedio normalizada de ángulos planos en germanio amorfo obtenidos de nuestras simulaciones.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

La figura 4.10 nos muestra la distribución de anillos resultado de nuestra simulación, se observa la presencia de anillos con número de átomos mayor y menor que el que presenta el germanio cristalino, predominando los anillos de cinco átomos, pero manteniéndose un número importante de ellos como en el caso cristalino, lo cual ya había sido puesto de manifiesto en los otros resultados mostrados anteriormente (ver figuras 4.7 y 4.8). Recientemente se ha mostrado la existencia de anillos con número impar de átomos en silicio amorfo [16, 49], lo cual es un posible soporte para corroborar nuestros resultados acerca de la presencia de este tipo de anillos en germanio amorfo. Se sabe también que la presencia de anillos de cinco átomos en silicio amorfo afecta significativamente la banda de valencia, la densidad de estados y la brecha energética [49, 50, 51], por lo que se esperaba que la presencia de estos anillos en germanio amorfo lo afectara de manera similar. En este trabajo no se hizo un estudio electrónico del material, por lo que dicha conclusión sería resultado de un trabajo posterior.

En las figuras 4.11, 4.12 y 4.13 hemos hecho una comparación de nuestros resultados con el trabajo reciente de Bording [52], en donde se puede observar un acuerdo razonable con la RDF; tanto la forma como la posición de los picos principales de la distribución de ángulos diedrales son similares en ambos trabajos. Como se mencionó anteriormente, en el caso de ángulos diedrales nuestros resultados muestran un valor diferente de cero para valores de 0° y 180° a diferencia de lo mostrado por Bording, por lo que creemos que nuestra estructura final está más amorfizada que la obtenida en su trabajo, ya que, en principio al tratarse de un amorfo, todo el intervalo de valores angulares diedrales debería ser posible.

En el caso de la comparación de resultados para ángulos planos se observa un corrimiento a la izquierda de nuestros valores con respecto a los de Bording.

TESIS CON
FALLA DE ORDEN

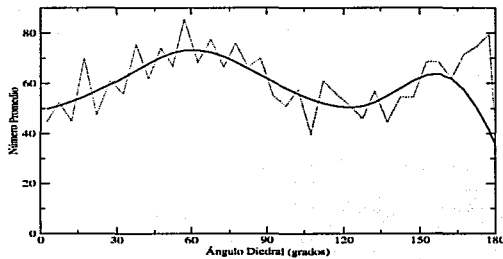


Figura 4.9: Distribución promedio de ángulos diedrales en germanio amorfo, obtenidos de nuestras simulaciones. Se muestra con línea continua la curva suavizada.

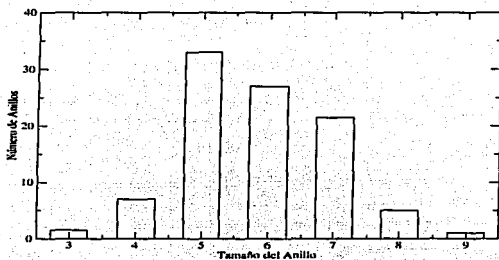


Figura 4.10: Distribución promedio de anillos en germanio amorfo. Se observa una importante presencia de anillos con número impar de átomos, los cuales sólo están presentes en estructuras amorfas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

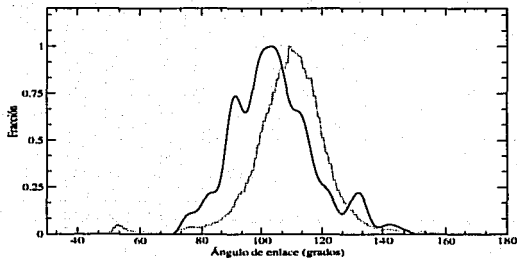


Figura 4.11: Comparación de la distribución promedio de ángulos de enlace obtenidos de nuestra simulación (línea continua) y las obtenida por K. Bording (línea punteada) [52]. Las gráficas se normalizaron para su comparación.

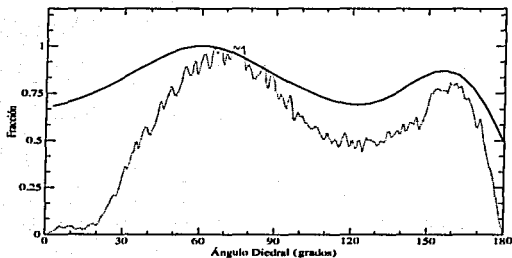


Figura 4.12: Comparación de la distribución promedio de ángulos diedrales obtenidos de nuestra simulación (línea continua) y la obtenida por K. Bording (línea punteada) [52]. Las gráficas se normalizaron para su comparación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

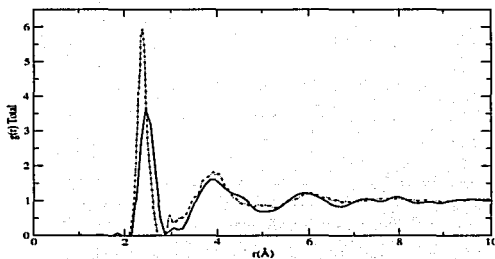


Figura 4.13: Comparación de la Función de Distribución Radial promedio obtenida de nuestra simulación (línea continua) y la obtenida por K. Bording (línea punteada) [52].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 5

Conclusiones

Las conclusiones obtenidas en la realización del presente trabajo se resumen de la siguiente manera.

- 9-1. Se empleó un proceso capaz de generar la estructura del germanio amorfo. Este proceso ya había sido utilizado en la generación de otros tipos de estructuras, tales como carbono y silicio amorfo, y nitruro de silicio [9, 10, 54], con lo que se da un paso adicional en la generalización del proceso para obtener modelos de cualquier estructura amorfa semiconductoras.
- 9-2. La RDF obtenida y promediada presenta buena definición de los tres primeros picos.
- 9-3. La RDF simulada está acotada por los límites superior e inferior de las RDF's experimentales, excepto para el segundo pico. Lo cual puede ser indicativo de que nuestro modelo subestima el número de átomos segundos vecinos.
- 9-4. En la estructura de germanio amorfo, predominan los anillos con cinco átomos, en acuerdo con lo encontrado por Melinon *et al.* [49] para silicio amorfo.
- 9-5. El número de coordinación del germanio amorfo es 3.963, siendo la diferencia del valor esperado de cuatro debido a la presencia de algunos enlaces sueltos. El valor está en buen acuerdo con los trabajos presentados en las referencias [44, 45, 46, 47].
- 9-6. El proceso empleado en este trabajo no pretende reproducir el procedimiento experimental para la producción del material amorfo; sólo pretende poder generar adecuadamente estructuras con RDF comparables con los experimentos.
- 9-7. El empleo del método de Frozen Core aquí utilizado representa un buen compromiso entre precisión y costo computacional.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Apéndice A

Abreviaciones Empleadas

Algunas de las abreviaciones empleadas en este trabajo son las siguientes:

c-Si	Silicio Cristalino.
a-Si	Silicio Amorfo.
c-Ge	Germanio Cristalino.
a-Ge	Germanio Amorfo.
BV	Banda de Valencia.
BC	Banda de Conducción.
BP	Banda Prohibida.
RDF	Función de Distribución Radial (<i>Radial Distribution Function</i>).
CRN	Red Aleatoria Continua (<i>Continous Random Network</i>).
AOs	Orbitales atómicos (<i>Atomic Orbitals</i>).
MOs	Orbitales moleculares (<i>Molecular Orbitals</i>).
EXAFS	Estructura fina de la absorción extendida de rayos-X (<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Bibliografía

- [1] W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3841 (1932).
- [2] D. E. Polk, *J. Non-Cryst. Solids*, **5**, 365 (1971).
- [3] G. A. N. Conell y R. J. Temkin, *Phys. Rev. B* **9**, 5323 (1974).
- [4] L. Guttman, *Structure and Excitations of Amorphous Solids*, AIP, New York, (1976).
- [5] F. Wooten y D. Weaire, *J. Non-Cryst. Solids*, **64**, 325 (1984).
- [6] F. Wooten, K. Winer y D. Weaire, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1392 (1985).
- [7] *FastStruct_SimAnn, User Guide*, Release 4.0.0, Molecular Simulation Inc., San Diego CA (1996).
- [8] F. Alvarez, *Tesis Doctoral*, Posgrado en Ciencias Físicas UNAM, abril del 2002.
- [9] A. A. Valladares, F. Alvarez, Z. Liu, J. Sticht y J. Harris, *Eur. Phys. J. B*, **42**, 443 (2001).
- [10] F. Alvarez, C. C. Díaz, R. M. Valladares y A. A. Valladares, *Diamond and Related Materials* **11**, 1015 (2002).
- [11] Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, sixth edition, USA, (1986).
- [12] J. R. Hook y H. E. Hall, *Solid State Physics*, John Wiley & Sons, second edition, Great Britain, (1991).
- [13] R. A. Levy, *Principles of Solid State Physics*, second printing, Academic Press, USA, (1968).
- [14] J. P. McKelvey, *Física del Estado Sólido y de Semiconductores*, LIMUSA, México, D.F., (1996).
- [15] S. R. Elliot, *Physics of Amorphous Materials*, Longman Scientific & Technical, New York, (1984).

- [16] R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge Univ. Press, Great Britain, (1991).
- [17] R. M. Valladares, A. G. Calles, Ariel A. Valladares, *Synthetic Metals*, **103**, 2570 (1999).
- [18] R. M. Valladares, C. C. Dfaz. M. Arroyo, M. A. Mc Nelis y Ariel A. Valladares, *Phys. Rev. B*, **62**, 2220 (2000).
- [19] J. D. Joannopoulos y M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **7**, 2644 (1973).
- [20] M. F. Thorpe, y D. Weaire, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 1581 (1971).
- [21] P. W. Anderson, *Phys. Rev. B* **109**, 1492 (1958).
- [22] N. F. Mott y E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Oxford University Press, Oxford, (1979).
- [23] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [24] W. Kohn y L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [25] R. G. Parr y W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Univ. Press, Oxford (1989).
- [26] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385-390 (1972).
- [27] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [28] E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei* **6**, 602 (1927).
- [29] E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).
- [30] E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei* **7**, 342 (1928).
- [31] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **26**, 376-385 (1930).
- [32] R. M. Dreizler y E. K. Gross, *Density Functional Theory*, Springer-Verlag, Germany (1990).
- [33] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1665 (1995).
- [34] J. P. Perdew y W. Yue, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [35] M. Gell-Mann y K. A. Brueckner, *Phys. Rev. B*, **106**, 364 (1957).
- [36] P. Nozieres y D. Pines, *The Theory of Quantum Liquids*, Benjamin Press, New York (1966).
- [37] S. H. Vosko, L. Wilk y M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58**, 1200 (1980).
- [38] J. Harris, *Phys. Rev. B* **31**, 1770 (1985).
- [39] R. Car y M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).

- [40] Z. Lin y J. Harris, *J. Phys. Condens. Matter* **5**, 1055 (1992).
- [41] G. Etherington, A. C. Wright, J. T. Wenzel, J. C. Dore, J. T. Clarke y R. N. Sinclair, *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 265 (1982).
- [42] N. J. Shevchik y W. Paul, *J. Non-Cryst. Solids*, **13**, 1 (1973).
- [43] J. B. Kortright y A. Bienenstock, *Phys. Rev. B* **37**, 2979 (1988).
- [44] R. J. Temkin, W. Paul y G. A. N. Connell, *Adv. Phys.* **22**, 581 (1973).
- [45] N. J. Shevchik y W. Paul, *J. Non-Cryst. Solids*, **8-10**, 381 (1972).
- [46] Ya. I. Stetsiv, *Sov. Phys-Sol. St.* **17**, 67 (1975).
- [47] G. Kresse y J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
- [48] K. Tanaka, E. Murayama, T. Shimada y H. Okamoto, *Amorphous Silicon*, Wiley & Son. New York (1999).
- [49] P. Melinon, P. Kechelian, B. Prevel, J. Lerme, M. Broyer, J. L. Rousset y P. Delichere, *J. Chem. Phys.* **108**, 4607 (1998).
- [50] R. P. Vasquez, A. Madhukar y A. R. Tanguay Jr., *J. Appl. Phys.* **58**, 2337 (1985).
- [51] S. Saito y A. Oshiyama, *Phys. Rev. B*, **51**, 2628 (1995).
- [52] J. K. Bording, *Phys. Rev. B* **62**, 7103 (2000).
- [53] N. Takeuchi y I. L. Garzón, *Solid State Comm.* **98**, 591 (1996).
- [54] F. Alvarez, C. C. Díaz, A. A. Valladares y R. M. Valladares, *Phys. Rev. B*, **65**, 113108 (2002).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN