
Estudio por DFT de la multicapa 1x1
CrN/GaN;
un motivo para la Enseñanza del
Modelamiento de Materiales



Ricardo Eulises Báez Cruz

Universidad Pedagógica Nacional
Facultad de Ciencia y Tecnología
Departamento de Física
Línea de Profundización: La enseñanza de la física y la relación
física matemática

2013

Estudio por DFT de la multicapa
1x1 CrN/GaN;
un motivo para la Enseñanza del
Modelamiento de Materiales

*Trabajo de Grado presentado como requisito parcial para optar al
título de: Licenciado en Física*

Ricardo Eulises Báez Cruz

Director

Miguel Espitia Rico

CoDirector

John Hernan Diaz Forero

Universidad Pedagógica Nacional

Facultad de Ciencia y Tecnología

Departamento de Física

**Línea de Profundización: La enseñanza de la física y la
relación física matemática**

2013

Dedico este trabajo a:

Alba Lucia Cruz Gonzales, por sus batallas ganadas, sacrificios y tenacidad que me dieron la oportunidad de escribir estos renglones. El constante amor, comprensión, respaldo y educación que me ha brindado durante mi vida. Por su tiempo dedicado a enseñarme a caminar por los caminos de esta vida y su característica lucidez que me ha permitido volar a otros cielos. Son tan impotentes y frías estas palabras, ya que no logran explicar el profundo sentimiento que resuena en mis fibras de saber que sin ella nada en mi vida hubiese sido posible; Nada.

Ricardo Báez Rache, por todas las gotas de sudor derramadas de su frente que permitieron jamás faltara la comida en la casa y hacer de este propósito una realidad. Por su compañía en mi infancia y adolescencia, que de no serlo así, jamás hubiese podido vivir. Darle gracias a usted, sería una completa violación y desconocimiento para con sus actos conmigo, los cuales han hecho todo de mi.

Joel Sebastian Báez Cruz, por darme millones de motivos para vivir y no desfallecer. Por enseñarme a vivir y alegrarme cada uno de los días desde su nacimiento hasta hoy con su presencia en mi vida. Debido, a la admiración y respeto que siento por usted es que he logrado una que otra cosa. Son sus consejos en silencio.

Barbará González, por sus enseñanzas y cálida presencia en mi vida. Por su presencia en este mundo. Ya que de no serlo, nada de mi esencia, fibras, personalidad y existencia en esta realidad podrían tener algún sentido. Por sus juegos, impregnados de felicidad durante mi niñez que me permitieron sonreír a plenitud y me dieron armas para buscar la sensatez de un adulto. Su recuerdo resonando en mi corazón y mente, fue y es el motor que me llevo a jamás desfallecer.

Sandy Vanesa Rodríguez Merchan, por su incondicional apoyo en este vuelo. Por su cálida luz, que me ha brindado tanto calor en momentos de frío. Por sus palabras de sabiduría que han impregnado mi vida de motivos. Escribir una palabra como gracias, amor o admiración para usted sería algo tan rutinario y recurrente que todo el significado de lo que es usted en estas letras y en mi vida no brillaría con una luz propia similar a la suya.

Barrigon, por su incondicional compañía en las noches y madrugadas Bogotanas. Sentí y siento respaldo de él.

Agradecimientos

Pese a que escribir palabras de agradecimiento para el profesor Miguel no logra abarcar el significado de sus aportes, agradezco con especial afecto y respeto al profesor Miguel Espitia Rico, por acogerme como su alumno, creer en mí y guiar mi trayecto. Su sabiduría y humildad hicieron de mí un gladiador en momentos de lluvia. De no contar con su constante presencia y apoyo, hubiese desfallecido en la materialización de mis pocos logros. Agradecimientos profundos al profesor John Hernán Díaz Forero, por brindarme su invaluable compañía, confianza, tiempo, enseñanza y sensibilidad lo que ha sido indispensable en mi construcción como profesional y hombre. Gracias por hacerme enamorar de ese mundo solido que tanto bien le hace a la humanidad.

Agradezco a la Universidad Pedagógica Nacional, al Departamento de Física, a las y los Profesores por su academia, conocimiento y la confianza brindada para representar su gran nombre a nivel nacional y en el exterior y así ratificar todo el vasto talento que se gesta desde sus aulas. De igual forma agradezco a la Universidad Distrital Francisco José de Caldas, por sus aportes y acogerme como estudiante.

Mi sentimiento especial de gratitud para la profesora Rosa Nidia Tuay por su hospitalidad, guía e invaluable confianza, permitiéndome no desfallecer en momentos críticos. Al profesor Carlos Mario Montes por compartir su conocimiento, consejos y ser soporte desde la educación media, para luego concederme oportunidades de gran responsabilidad. A Yudi Andrea Arias Florez por su calidez y gestión, lo cual fue indispensable para los logros alcanzados. Para Claudia Soraya Gonzalez por su apoyo y labor que facilitaron mi que hacer estudiantil.

También hago extensivo mi sentimiento de afecto y gratitud para con:

Los hermanos Manuel Eduardo y Miguel Antonio Cruz González, quienes ostentan con sus logros su capacidad de lucha y se establecen en mí, como el ejemplo a seguir y luz del camino andado.

Armando Báez Rache, por creer en mí y acompañarme a esperar la salida de la Luna.

Al profesor José Joaquín Ruiz Vargas, por su guía, compañía. Por repasar las sumas y restas y ante todo, por enseñarme el don de la humildad.

Al Ingeniero Cesar Castellanos por enmendar mis desprogramadas torpezas, enseñarme el idioma de los computadores y a ser un Guru de la vida.

A los licenciados Jullieth, Javier y Julián, quienes incondicionalmente me aportaron su tiempo, conocimiento y apoyo para este logro.

A todas las personas que con sus grandes aportes, en momentos de dificultad me brindaron su mano.

Resumen

En este trabajo de grado se presentan los resultados del estudio de la Multicapa 1x1 de CrN/GaN (Nitruro de cromo/Nitruro de Galio), Usando el método Ondas Planas Aumentadas y Linealizadas Potencial Completo (LAPW-FP) y la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), en la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) tal como fue implementado en el código Wien2k. El estudio realizado fue la base teórica para la construcción de una guía técnica de uso del paquete Wien2k sintetizada en una cartilla.

Palabras clave: Modelamiento de materiales, multicapa ,DFT ,código Wien2k.

Abstract

In this paper grade presents the results of the study of 1x1 Multilayer CrN / GaN (Chromium Nitride / Gallium Nitride), using the method Linearized Augmented Plane Wave Full Potential (FP-LAPW) and the Functional Theory Density (DFT) in the Generalized Gradient Approximation (GGA) as implemented in the code Wien2k. The study was the theoretical basis for the construction of a technical guide Wien2k synthesized using the package in a primer.

Keywords: Primer, modeling materials, multilayer, DFT, Wien2k code.

Resumen Analítico en Educación - RAE

1. Información General	
Tipo de documento	Trabajo de Grado
Acceso al documento	Universidad Pedagógica Nacional. Biblioteca Central
Título del documento	Estudio por DFT de la multicapa 1x1 CrN/GaN; un motivo para la Enseñanza del Modelamiento de Materiales
Autor(es)	Báez Cruz, Ricardo Eulises
Director	Espitia Rico, Miguel ; Díaz Forero, John
Publicación	Bogotá. Universidad Pedagógica Nacional. 2013, 59p.
Unidad Patrocinante	Universidad Pedagógica Nacional
Palabras Claves	Modelamiento de materiales, Multicapa, DFT, Código Wien2k.

2. Descripción
<p>El presente trabajo pretende aportar una herramienta didáctica que facilite la comprensión, manejo y aplicación de conceptos relacionados con la utilización del paquete Wien2k, el cual utilizado para modelar propiedades físicas de compuestos, tales como, Nitruros de metales de transición, Diboruros, nanotubos, películas delgadas, entre otros; materiales de amplia utilización tecnológica e industrial. Adicionalmente, esta herramienta didáctica será de gran apoyo en la enseñanza de la física del estado sólido, porque introducirá al lector al modelamiento teórico de materiales.</p> <p>Lo anterior, soporta la construcción de una cartilla que guíe expedita y técnica-mente el inicio en la modelación de propiedades estructurales y electrónicas de un sólido, en este caso, la multicapa 1x1 CrN/GaN (Nitruro de Cromo Nitruro de Galio); de manera que el producido final resuelva los niveles de dificultad que el referido paquete y la teoría llevan inmersos, ampliando el rango de aplicación de la temática expuesta en el ámbito de la producción de conocimiento, tanto disciplinar como pedagógico.</p> <p>La investigación realizada condensa el estudio teórico por DFT de la multicapa 1x1 CrN/ GaN haciendo uso del programa Wien2k, con lo cual se logró encontrar que la multicapa posee propiedades magnéticas y alta rigidez en las fases cristalinas Wurzita y NaCl. A su vez, este proceso investigativo permitió la construcción de una guía técnica que soporta, paso a paso y de forma detallada las especificaciones del uso del paquete Wien2k en la modelación de propiedades estructurales y electrónicas de compuestos.</p>

3. Fuentes

- O. Uzengi Akturk and M. Tomak. Lithium and antimony adsorbed on grapheme studied by first-principles calculations. *Applied Surface Science* 258 (2011) 800– 805
- J. Steckl and R. Birkahn. *Appl. Phys. Lett.* 73(12):1700-1702, 1998. doi:10.1063/1.122250.
- Hiroto Tachikawa, Tetsuji Iyama, and Kazuhisa Azumi, Density Functional Theory Study of Boron- and Nitrogen-Atom-Doped Graphene Chips, *Japanese Journal of Applied Physics* 50 (2011) 01BJ03
- T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* 287, 1019 2000
- Zaoui, S. Kacimi, B. Bouhafs and A. Roula. "PHYSICA B". 358 (2005) 63-71.
- Z Dridi, B Bouhafs, P Ruterana and H Aourag. J. "Phys.: Condens. Matter 14. (2002) 10237-10249.
- G. Casiano Jimenez, W. López Pérez, C. Ortega López, y J. A. Rodríguez Martínez. .
- Estabilidad Relativa del Compuesto CrN. *Revista Colombiana de Física*, vol. 41, No. 3, Octubre 2009.
- O. Arbouche, B. Belgoumène, B. Soudini and M. Driz. "First principles study of the relative stability and the electronic properties of GaN. *Computational Materials Science* 47 (2009) 432-438.
- Norikatsu Koide, Toshiki Hikosaka, Yoshio Honda and Masahito Yamaguchi. "Journal of Crystal Growth. 284 (2005) 341-346.
- S. Saib, N. Bouarissa, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz. "Structural and dielectric properties of AlN under pressure. *Physica B* 403 (2008) 4059-4062, 2008 Elsevier B.V.
- J. Birch, T. Joelsson, F. Eriksson, N. Ghafoor, L. Hultman. "Single crystal CrN/ScN super lattice soft X-ray mirrors: Epitaxial growth, structure, and properties. *Thin Solid Films* 514 (2006) 10-19.
- J. Birch, T. Joelsson, F. Eriksson, N. Ghafoor, L. Hultman. "Single crystal CrN/ScN super lattice soft X-ray mirrors: Epitaxial growth, structure, and properties. *Thin Solid Films* 514 (2006) 10-19.

4. Contenidos

En consecuencia, el capítulo dos titulado antecedentes y estado actual expone los antecedentes referentes a los estudios teóricos de los compuestos binarios CrN y GaN independientemente, sus favorables espectros de aplicación en la industria y crecimiento de los mismo. Adicional a ello, se presentan los antecedentes respecto a la elaboración de guías técnicas relacionadas al uso del paquete Wien2k como herramienta de cálculo en las predicciones estructurales y electrónicas de sólidos cristalinos. Por último, se presenta una sección de en donde se destaca la importancia de la simulación en Ciencias Físicas, resaltando los métodos y paquetes que se utilizan en dicha labor.

En el capítulo tres se exponen: el planteamiento del problema, la formulación del problema y la pregunta problema. Además de esto, se presenta el objetivo general y los objetivos específicos. Así, como la justificación.

El capítulo cuatro con título Fundamentos Teóricos presenta la base disciplinar de la Teoría del Funcional de la Densidad, las aproximaciones utilizadas para construir el funcional de intercambio y correlación electrónico, los diversos métodos para expandir las funciones de onda y la relación entre D.F.T y el paquete numérico Wine2k.

Para el capítulo quinto se exponen los resultados obtenidos del estudio teóricos de las propiedades estructurales y electrónicas de la Multicapa 1x1 CrN/GaN. De igual forma, los resultados obtenidos de la prueba diagnóstica de la cartilla se exponen en este capítulo. Por último, en el sexto capítulo titulado conclusiones y prospectivas, se presentan las colusiones extraídas de los resultados de la investigación y el proceso de construcción del mismo.

5. Metodología

La primera de ellas es la investigación exploratoria que permitirá realizar un acercamiento al tema a tratar. En un segundo momento será usada la investigación descriptiva la cual permitirá analizar como es y cómo se manifiesta un fenómeno y sus componentes, de esta forma permitiendo comprobar la asociación existente entre las variables de investigación.

Esta implementación metodológica permite direccionar el trabajo según dos ejes transversales. El primero se titula *Optimización de parámetros* por medio del cual se realiza el estudio teórico de las propiedades estructurales de la Multicapa 1X1 CrN/GaN en las tres estructuras cristalográficas Wurtzita, Zicblenda y NaCl, por medio de las siguientes actividades: Ejecutar proceso de inicialización y manejo del Wien2k, Optimizar parámetros en la fase Wurtzita, optimizar parámetros en la fase NaCl, Determinar cual estructura energéticamente más favorable, calcular entalpía en función de la presión y calcular la energía de formación de la multicapa. Por otro lado, el segundo eje teórico se titula *Propiedades electrónicas* que atreves del cumplimiento de este se encontraran las propiedades electrónicas de la Multicapa 1X1 CrN/GaN en las estructuras cristalográficas que presenten mayor estabilidad estructural. El cumplimiento de este eje teórico se realiza por medio de las siguientes actividades: Calcular la densidad de estado DOS y Calcular la estructura de bandas.

Finalmente, se realiza un análisis de los resultados obtenidos en las dos etapas descritas anteriormente.

6. Conclusiones

Se realizaron cálculos de primeros principios para determinar las propiedades estructurales y electrónicas de las multicapas 1x1 de CrN/GaN. De lo cual se concluye que:

1. Se encuentra que la fase más favorable de cristalización más favorable para multicapa 1x1 CrN/GaN es la hexagonal tipo wurtzita.
2. Se observa que la multicapa 1x1 CrN/GaN, puede sufrir una transición de fase, de la estructura wurtzita a la estructura NaCl, mediante la aplicación de una presión externa, siendo la presión de transición de $PT = 13,5$ GPa.
3. Se encuentra que los valores de los módulos de volumen son 191,5 GPa en la fase wurtzita y 264,4 GPa en la fase NaCl. Estos módulos de volumen son altos, por lo que la multicapa es bastante dura, haciéndola atractiva para posibles aplicaciones a altas temperaturas y altas potencias, como un recubrimiento duro, como contacto metal semiconductor, entre otras.
4. Se encuentra que la multicapa 1x1 CrN/GaN posee un comportamiento metálico, debido principalmente a la contribución de los electrones Cr-d.
5. Se observa que la densidad de estados DOS para la polarización de espín arriba y abajo en multicapa 1x1 CrN/GaN, cerca del nivel de Fermi, no son simétricas, por tanto, la multicapa presenta propiedades magnéticas, con momentos magnéticos por celda de $2; 96 \mu_B$ y $6; 0 \mu_B$ en las fases wurtzita y NaCl respectivamente. Lo que le abre la a la multicapa la posibilidad de aplicaciones en espintrónica.
6. Como perspectiva de este estudio, en un trabajo posterior, se propone estudiar como varía la constante de red, el modulo de volumen, las propiedades electrónicas y magnéticas, al aumentar el número de monocapas de CrN.

El desarrollo del estudio teórico referente a las propiedades estructurales y electrónicas de la Multicapa 1X1 CrN/GaN permitió la construcción de una cartilla como guía técnica de uso del paquete numérico Wien2k, el cual se realizo para efectuar los cálculos. La construcción y diagnostico de la cartilla permite concluir que la aceptación de la esta guía, basada en la modelación de la supered 1x1 NCr/NGa, obtuvo elevados puntajes según los criterios de Contenido, Diseño y Uso. Lo que le abre un espacio significativo y destacado como una guía técnica de uso para estudiantes interesados en la modelación de compuestos haciendo uso del paquete Wien2k.

Elaborado por:	Ricardo Eulises Báez Cruz
Revisado por:	Miguel Espitia Rico ; John Díaz Forero

Fecha de elaboración del Resumen:	8	Noviembre	2013
--	---	-----------	------

Índice

Índice alfabético	I
Agradecimientos	VII
Resumen	IX
Abstract	XI
Resumen Analítico en Educación - RAE	XIII
Lista de símbolos	1
1. Introducción	3
1.1. Introducción	3
En el próximo capítulo	4
2. Antecedentes y Estado Actual	5
2.1. Importancia de la simulación en Ciencia Física	6
2.1.1. Modelos Teóricos	7
3. Planteamiento del problema	9
3.1. Descripción del problema	9
3.2. Formulación del problema	10
3.3. Objetivos	10
3.3.1. Objetivo general	10
3.3.2. Objetivos específicos	10
3.4. Justificación	11
4. Fundamentos Teóricos	13
4.1. Interacción entre N-núcleos y n-electrones del sólido cristalino.	13
4.2. Aproximación del core congelado	16
4.3. Aproximación de Born-Oppenheimer	19

4.3.1. Ecuaciones asociadas a la dinámica de los electrones de Valencia. Problema electrónico	22
4.4. Teoría del Funcional de la Densidad	25
4.4.1. Teoremas de Hohenmber Kohn	25
4.4.2. Las ecuaciones y el método de Kohn Sham	28
4.5. Aproximación de Densidad Local	35
4.6. Aproximación de Gradiente Generalizado	35
4.7. Métodos para la base de las funciones de onda	36
4.7.1. El conjunto base de ondas planas aumentadas (APW)	36
4.7.2. El conjunto base de ondas planas aumentadas y linealizadas (LAPW)	38
4.7.3. El método FP-LAPW	39
4.8. D.F.T y Wien2k	39
5. Resultados y Discusión	45
5.1. Cartilla. Resultados y Discusión	45
5.1.1. Descripción de la Población	45
5.1.2. Diagnostico	46
5.2. Multicapa 1x1 CrN/GaN. Resultados y Discusión	50
5.2.1. Detalles de Cálculo	50
5.2.2. Resultados de las propiedades estructurales	51
5.2.3. Resultados de las propiedades electrónicas	54
6. Conclusiones y Perspectivas	59
A. Publicaciones y Presentaciones	63
A.1. Publicaciones	63
A.2. Presentaciones	64
A.3. Copia de las publicaciones	65

Índice de figuras

2.1. Esquema que representa la división entre los modelos teóricos usados en cálculos de propiedades físicas de sólidos y materiales.	7
4.1. N-núcleos y n-electrones interactuando	14
4.2. core	17
4.5. Esquema que representan los elementos de los cuales está constituido el solido	17
4.3. Diagrama de electrones	18
4.4. nucleo y core	19
4.6. Representación de los electrones de valencia y los Iones	20
4.7. Pierre C. Hohenberg y Walter Kohn. Quienes se encargaron de proponer los teoremas de la DFT. 1964	26
4.8. Walter Kohn y Lu Sham. Quienes se encargaron de proponer el método de DFT. Ganadores del nobel en 1998 por el desarrollo de la DFT 1965	29
4.9. Modelo asociado a las ecuaciones de Kohn Sham. En el cual se muestra el desacople entre electrones e iones del cristal y la no interacion.	34
4.10. Esquema que representa la división de la celda unitaria en las regiones <i>S</i> e <i>I</i> según el método APW.	37
4.11. Diagrama esquemático del ciclo autoconsistente en el cálculo de energía total mediante DFT.	41
4.12. Logo de paquete numerico Wien2k.	42
4.13. diagrama de flujo Wien2k	43
5.1. Comportamiento de los valores obtenidos en el diagnostico del contenido de la cartilla.	46
5.2. Comportamiento de los valores obtenidos en el Diseño de la cartilla.	47
5.3. Comportamiento de los valores obtenidos en la Utildiad de la cartilla.	48
5.4. Celda unitaria de la multicapa 1x1 CrN/GaN cristalizada en la estructura NaCl.	51
5.5. Celda unitaria de la multicapa 1x1 CrN/GaN cristalizada en la estructura wurtzita.	52

5.6. Celda unitaria de la multicapa 1x1 CrN/GaN cristalizada en la estructura zincblenda.	52
5.7. Energía cohesión en función del volumen ajustadas a la ecuación de estado de Murnaghan para las tres estructuras estudiadas de la multicapa 1x1 CrN/GaN.	53
5.8. Entalpía en función de la presión para la multicapa CrN/GaN en las fases wurtzita y NaCl con una presión de transición de 13.5 GPa. . .	54
5.9. Densidad de estados total y parcial de la multicapa 1x1 CrN/GaN en la fase wurtzita en el volumen de equilibrio.	55
5.10. Densidad de estados total y parcial de la multicapa CrN/GaN en la fase NaCl en el volumen de equilibrio.	55
5.11. Estructura de bandas, Densidad de estados total y parcial de la multicapa CrN/GaN en la fase wurtzita en el volumen de equilibrio. . .	57
5.12. Estructura de bandas, Densidad de estados total y parcial de la multicapa CrN/GaN en la fase wurtzita en el volumen de equilibrio. . .	57
A.1. Copia de las publicaciones VARIATION OF MAGNETISM OF $Cr_{1-x}Ga_xN$ DUE TO THE PRESSURE: A DFT STUDY .	65
A.2. Copia de las publicaciones Estudio por primeros principios de las propiedades estructurales y electrónicas de la multicapa 1x1 nitruro de cromo/nitruro de galio (CrN/GaN)	66

Índice de Tablas

2.1. Algunos de los códigos utilizados para los métodos ab-initio	8
5.1. Tabulación de resultados respecto al Contenido de la cartilla	46
5.2. Tabulación de resultados respecto al Diseño de la cartilla	47
5.3. Tabulación de resultados respecto al Uso de la cartilla	48
5.4. Parámetros estructurales.	53

Lista de símbolos

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término
CrN/GaN	Nitruro de Cromo Nitruro de Galio
\vec{R}_k	posición k – <i>esimo</i> núcleo.
\vec{r}_j	posición j – <i>esimo</i> electrón
H	Hamiltoniano del Solido Cristalino
T_e	Energía cinética de los electrones
T_N	Energía Cinética de los nucleos
V_{e-e}	Interacción Potencial Coulumbiana entre electrones
V_{N-N}	Interacción Potencial Coulumbiana entre núcleo
V_{e-N}	Interacción Potencial Coulumbiana entre electrón núcleo
m_e	Masa de electrón
m_N	Masa de Núcleos
$\Psi(r_j, R_k)$	m-ésima función de onda asociada al solido
R_i	posición i – <i>esimo</i> Ion
\hat{H}_e	Hamiltoniano asociado a los electrones
\hat{H}_i	Hamiltoniano asociado a los Iones
$E[\rho(r)]$	Funcional de Energía del solido
$\rho(r)$	Densidad eletronica
$F_{HK}[\rho(r)]$	Funcional de Hohenmber Kohn
S	Sistema auxiliar
μ_s	Potencial Químico

Abreviaturas

Abreviatura	Término
<i>ABOP</i>	aproximacion born oppenheimer
<i>ACC</i>	Aproximación core congelado
<i>DFT</i>	Teoría del Funcional de la Densidad
<i>LDA</i>	Aproximación de Densidad Local
<i>GGA</i>	Aproximación Gradiente Generalizado
<i>APW</i>	Ondas Planas Aumentadas
<i>LAPW</i>	Ondas Planas Aumentadas y Linealizadas
<i>FP – LAPW</i>	Full Potential Linearized Aumented Plane Waves

Capítulo 1

Introducción

*Todo lo que una persona puede imaginar,
otras podrán hacerlo realidad.*

Julio Verne

RESUMEN: En este capítulo se presenta una introducción al trabajo, en donde se contextualiza y se exponen los contenidos de cada uno de los capítulo tratados.

1.1. Introducción

El presente trabajo pretende aportar una herramienta didáctica que facilite la comprensión, manejo y aplicación de conceptos relacionados con la utilización del paquete Wien2k, el cual es utilizado para modelar propiedades físicas de compuestos, tales como, Nitruros de metales de transición, Diboruros, nanotubos, películas delgadas, entre otros; materiales de amplia utilización tecnológica e industrial. Adicionalmente, esta herramienta didáctica será de gran apoyo en la enseñanza de la física del estado sólido, porque introducirá al lector al modelamiento teórico de materiales.

Lo anterior, soporta la construcción de una cartilla que guíe expedita y técnicamente el inicio en la modelación de propiedades estructurales y electrónicas de un sólido, en este caso, la multicapa 1x1 CrN/GaN (Nitruro de Cromo Nitruro de Galio); de manera que el producido final resuelva los niveles de dificultad que el referido paquete y la teoría llevan inmersos, ampliando el rango de aplicación de la temática expuesta en el ámbito de la producción de conocimiento, tanto disciplinar como pedagógico. La investigación realizada condensa el estudio teórico por DFT de la multicapa 1x1 CrN/GaN haciendo uso del programa Wien2k, con lo cual se logró encontrar que la multicapa posee propiedades magnéticas y alta rigidez en las fases cristalinas Wurzita y NaCl. A su vez, este proceso investigativo permitió la construcción de una guía técnica que soporta, paso a paso y de forma detallada

las especificaciones del uso del paquete Wien2k en la modelación de propiedades estructurales y electrónicas de compuestos.

En consecuencia, el capítulo dos titulado antecedentes y estado actual expone los antecedentes referentes a los estudios teóricos de los compuestos binarios CrN y GaN independientemente, sus favorables espectros de aplicación en la industria y crecimiento de los mismo. Adicional a ello, se presentan los antecedentes respecto a la elaboración de guías técnicas relacionadas al uso del paquete Wien2k como herramienta de cálculo en las predicciones estructurales y electrónicas de sólidos cristalinos. Por último, se presenta una sección de en donde se destaca la importancia de la simulación en Ciencias Físicas, resaltando los métodos y paquetes que se utilizan en dicha labor.

En el capítulo tres se exponen: el planteamiento del problema, la formulación del problema y la pregunta problema. Además de esto, se presenta el objetivo general y los objetivos específicos. Así, como la justificación.

El capítulo cuatro con título Fundamentos Teóricos presenta la base disciplinar de la Teoría del Funcional de la Densidad, las aproximaciones utilizadas para construir el funcional de intercambio y correlación electrónico, los diversos métodos para expandir las funciones de onda y la relación entre D.F.T y el paquete numérico Wine2k.

Para el capítulo quinto se exponen los resultados obtenidos del estudio teóricos de las propiedades estructurales y electrónicas de la Multicapa 1x1 CrN/GaN. De igual forma, los resultados obtenidos de la prueba diagnóstica de la cartilla se exponen en este capítulo. Por último, en el sexto capítulo titulado conclusiones y perspectivas, se presentan las conclusiones extraídas de los resultados de la investigación y el proceso de construcción del mismo.

Capítulo 2

Antecedentes y Estado Actual

Nuestro conocimiento es necesariamente finito, mientras que nuestra ignorancia es necesariamente infinita.

Karl Raimund Popper

RESUMEN: En el presente capítulo se exponen los estudios realizados tanto teóricos como experimentales respecto a los metales de transición, Nitruros y semiconductores. Se presenta una contextualización referente a la simulación en Física.

Los Nitruros de metales de transición, como el Nitruro de cromo CrN, son de gran importancia actual debido a sus excelentes propiedades físicas, tales como: alta dureza, elevado punto de fusión, alta resistencia a la oxidación y a la corrosión y sus propiedades magnéticas (5). Por tanto, podemos afirmar que el Nitruro de cromo CrN es uno de los compuestos más confiables en lo relacionado al revestimiento duro. La dureza de este material ha sido medida aproximadamente en 204,15 GPa(5). Todas las propiedades físicas presentes en el compuesto CrN han hecho de éste un material muy apetecido en la industria aeronáutica, automotriz, de trenes, y en herramientas troqueladoras. Las industrias textiles y de plásticos han dejado de lado los recubrimientos de Cromo (Cr) y han direccionado su atención en los recubrimientos ofrecidos por el CrN(8). Por otro lado, actualmente el estudio de la gran mayoría de multicapas han generado un gran interés debido a su alta demanda (9).

Estudios teóricos y experimentales muestran que Cr/Sc presentan inestabilidad térmica alrededor de los 300°C (8; 9), por tanto éstas multicapas no son adecuadas bajo la operación en elementos duros o bajo temperaturas elevadas. Por tanto, los compuestos relacionados con Nitruros de metales de transición como CrN y ScN presentan alta estabilidad térmica y mecánica lo cual implica que son una buena alternativa contra las insuficiencias presentes en las multicapas Cr/Sc, en donde los elementos ópticos están expuestos a un exceso de cargas radioactivas, térmicas y/o mecánicas. De tal modo, los estudios teóricos y experimentales se han direccionado hacia los compuestos y multicapas basadas en metales de transición, ya que

debido a sus excelentes propiedades físicas, éstos se ha convertido en los mejores candidatos para ser usados en dispositivos de alta potencia, altas temperaturas y en recubrimientos duros entre otras.

En la escala manométrica los compuestos basados en Nitruros de metales de transición, tales como TiN, VN, CrN, ZrN, NbN y TaN han sido estudiados extensivamente debido a los efectos de extremada dureza (9). La dureza de estos Nitruros aumenta en 2.5 veces comparada con la expuesta de los materiales individuales correspondientes.

Los anteriores materiales han presentado una aplicación puntual en el contexto de recubrimientos duros sobre herramientas de corte, con una destacada resistencia contra el desgaste a altas temperaturas.

Por otro lado, el GaN es un semiconductor de suma importancia, debido a su amplio potencial de aplicación tecnológica, como en dispositivos emisores en el azul y el ultravioleta cercano, diodos y dispositivos basados en contacto Schottky, LEDs y diodos láser. Su eficiencia en LEDs azules, verdes y amarillos, láseres de inyección y detectores ultravioletas es extraordinaria(64). El alto valor de su constante dieléctrica, su alta conductividad térmica y sus favorables propiedades de transporte lo hace buen candidato para nuevas aplicaciones de dispositivos que deben funcionar en alta temperatura y en dispositivos electrónicos de alta potencia(65). Por último, cuando GaN se combina con elementos de transición puede abrir la posibilidad de nuevos dispositivos para spintrónica(66; 67). Muchas de estas aplicaciones se deben a que el GaN un semiconductor que presenta una brecha óptica directa, con un ancho gap de aproximadamente 3.5 eV en su estructura hexagonal tipo wurtzita.

La combinación de las propiedades físicas, mecánicas y químicas del CrN, junto con el carácter semiconductor del GaN, le abren a la multicapa CrN/GaN un amplio espectro de aplicaciones científicas y tecnológicas tales como: en recubrimientos duros, barreras de difusión y como un contacto metal/semiconductor, ser aplicada en dispositivos que deben funcionar a altas potencias y altas temperaturas. Por tanto, dado el gran espectro de aplicaciones de la multicapa CrN/GaN, es importante realizar estudios que brinden información sobre la estabilidad relativa, las propiedades estructurales y electrónicas de ésta multicapa(6; 7).

2.1. Importancia de la simulación en Ciencia Física

En las últimas décadas el campo de la Física Teórica se ha visto reforzado por el desarrollo de métodos de simulación, que constituyen un complemento importante en la física experimental, pues para este caso, posibilitan el estudio de las propiedades de sólidos cristalinos y materiales a un costo inferior del que supondría sintetizarlos y analizarlos en el laboratorio. También, permiten comprobar la validez de algunos modelos teóricos, mediante el desarrollo de programas (como VASP, SIESTA, Wien2K, Gaussian) que utilizan como base esos modelos y usando siempre como referencia los resultados experimentales accesibles. Esto les dota de una gran capacidad de predicción, que se aplica sobre todo en la búsqueda de nuevos materiales con propiedades interesantes desde el punto de vista tecnológico mediante el uso de modelos previamente establecidos y cuyo éxito se ha comprobado para otros

materiales por vía experimental(63).

Por otro lado, muchas veces la simulación permite estudiar magnitudes y propiedades que son difícilmente accesibles experimentalmente. Supone por tanto, un método mucho más efectivo de investigación que se ve complementado con el estudio experimental de los materiales que teóricamente poseen interés por sus propiedades y posibles aplicaciones.

Desde luego, la simulación no podrá nunca sustituir a las medidas experimentales, pues éstas constituyen la última palabra a la hora de verificar las propiedades de un cuerpo y de probar la validez de un modelo teórico, pero sí constituye una herramienta potente, eficaz y a menudo barata que permite orientar los experimentos y hacer una preselección de entre un cúmulo de posibilidades de aquellas que resultan más adecuadas(63).

2.1.1. Modelos Teóricos

Existen diversos métodos de simulación que se utilizan tanto en Física del Estado Sólido como en Física Molecular. Estos métodos se pueden clasificar en tres grandes grupo, esto se esquematiza en la figura 2.1.

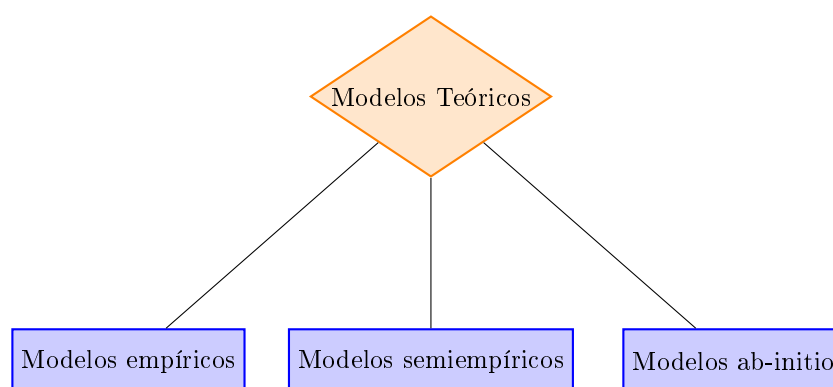


Figura 2.1: Esquema que representa la división entre los modelos teóricos usados en cálculos de propiedades físicas de sólidos y materiales.

Estos tres tipos de métodos resultan complementarios, pues cada uno tiene un rango de aplicación bien definido. Aunque coinciden en algunos campos, resultan todos de utilidad. Así por tanto, los modelos empíricos y semiempíricos permiten obtener las propiedades de sistemas grandes con un costo computacional relativamente pequeño, mientras que los métodos ab-initio consiguen explicar de forma más precisa las propiedades de sistemas más pequeños y son adecuados en el estudio de sólidos y materiales para los que no se dispone de resultados experimentales(63).

2.1.1.1. Modelos empíricos

Realiza aproximaciones simples y de bajo costo computacional, resulta fiable en el estudio de sistemas grandes como sólidos si y solo si los parámetros presentan un buen ajuste. Una de las primordiales limitaciones es que no permite realizar cálculos de propiedades electrónicas. Por otro lado los cálculos realizados crecen linealmente

con el número de átomos(20).

2.1.1.2. Modelos semiempíricos

El tiempo de cálculo es mayor que en el caso de los potenciales empíricos pero permite obtener información acerca de las propiedades electrónicas del sistema. Algunos casos no resultan ser transferibles y por lo general la transferibilidad contiene un número elevado de parámetros(20). Un ejemplo de este tipo de cálculos es el modelo de Tight Binding ¹.

2.1.1.3. Modelos ab-initio

Son los más costosos pero también conducen a resultados más exactos. Utilizan únicamente como datos de entrada el tipo de átomos y el número de electrones del sistema y a partir de ellos permiten deducir todas las propiedades del sistema, tanto electrónicas como estructurales y mecánicas. Sin embargo, el tiempo de cálculo aumenta normalmente como $N^3 - N^4$ siendo N el número de electrones del sistema, con lo que hasta ahora sólo se ha podido usar para sistemas con unos pocos cientos de átomos.

Existen diversos programas que se basan en estos tipos de modelos, entre los cuales existen algunas diferencias(30). Esto se sintetiza en la siguiente tabla 2.1

Tabla 2.1: Algunos de los códigos utilizados para los métodos ab-initio

Nombre	Dinámica Molecular	HF	post HF	DFT
VASP	Si	Si	No	Si
SIESTA	Si	No	No	Si
Wien2k	Si	No	No	Si
Gaussian	Si	Si	Si	Si

¹Es un metodo para calcular la estructura de bandas electrónicas de un solido.

Capítulo 3

Planteamiento del problema

*Rem tene, verba sequentur (Si dominas
el tema, las palabras vendrán solas)*

Catón el Viejo

RESUMEN: En este capítulo se expone, los objetivos y justificación de la investigación. Incluyendo el planteamiento del problema y su formulación.

3.1. Descripción del problema

Al consultar los manuales elaborados para el uso del paquete Wien2k, se puede diagnosticar que solo brindan unas directrices generales y que toman como ejemplo compuestos binarios muy sencillos, por lo que la aplicación a compuestos de más de dos átomos es limitada y en algunos casos impiden el aprovechamiento óptimo de las funciones relacionadas con la modelación que permite realizar dicho programa, a su vez, en el momento que se pretende establecer cálculos para predecir propiedades físicas de superestructuras cristalinas, como por ejemplos multicapas, resulta engorroso para el usuario la deducción de algunos pasos en proceso de cálculo y modelación, dado el nivel de complejidad técnica del lenguaje en estos utilizados.

En la multicapa 1x1 CrN/GaN, están vinculados tres átomos diferentes, Nitrógeno, Galio y Cromo formando una multicapa 1x1, la cual es más compleja estructuralmente que las obtenidas cuando se trabaja materiales constituidos por uno o dos átomos.

Por tanto, la construcción de una cartilla que guíe paso a paso el uso del programa, pretende facilitar la aplicación del paquete en cálculos de compuestos y materiales complejos, con el fin de aprovechar al máximo las ventajas que ofrece el paquete, para predecir las propiedades estructurales y electrónicas de multicapas basadas

en Nitruros de metales de transición como en el caso puntual de la Multicapa 1x1 CrN/GaN.

3.2. Formulación del problema

Los manuales del paquete Wien2k, exigen un alto nivel de experticia dificultando el acceso a la modelación inicial de materiales, dados los requerimientos de programación y Física de materiales; el proceso es más complicado cuando se trata de modelar compuestos con más de dos átomos, como lo es el objeto de estudio del presente trabajo: Multicapa 1x1 CrN/GaN.

Por lo anterior, este documento centra su intención investigativa en la siguiente pregunta problema:

¿De qué manera puede reducirse el nivel de complejidad en la utilización del paquete Wien2k en lo que respecta al proceso de inicialización en la modelación de un sólido cristalino no estudiado como la Multicapa 1x1 CrN/GaN?

3.3. Objetivos

3.3.1. Objetivo general

Elaborar una cartilla, dirigida a profesores en formación de física y áreas afines, basada en el estudio teórico de las propiedades estructurales y electrónicas de la multicapa 1x1 CrN/GaN, que especifique paso a paso la aplicación del paquete Wien2k en los cálculos realizados.

3.3.2. Objetivos específicos

1. Optimizar los parámetros de red en las estructuras Wurtzita, Zicblenda y NaCl, para determinar la fase cristalina más estable del multicapa 1x1 CrN/GaN.
2. Hallar el volumen de equilibrio, y por consiguiente los parámetros de red cristalina para los cuales se obtiene la energía mínima en la ecuación de estado, de la multicapa 1x1 CrN/GaN para las fases Wurtzita, Zinblend y NaCl.
3. Determinar la energía cohesión de equilibrio y el módulo de volumen de la multicapa 1x1 CrN/GaN para la fase más estable.
4. Determinar la estructura de bandas y la densidad de estados - DOS de la multicapa CrN/GaN para la fase más estable.
5. Desarrollar la herramienta didáctica que facilite paso a paso el cálculo de las propiedades estructurales y electrónicas de la superred 1x1 CrN/GaN, haciendo uso del paquete Wien2k.

3.4. Justificación

En las últimas décadas, bajo la intensificación del uso de computadores y las tecnologías de la información para efectos de simulación y modelación estructural de materiales, se han incorporado paulatinamente en la enseñanza de la física nuevas herramientas didácticas como complemento a prácticas tradicionales de dicha área (22).

Sin embargo, la producción de herramientas didácticas para el uso de software relacionado con tales temáticas, a pesar de su abundancia, poseen altos niveles de complejidad dificultando su acceso, manipulación y alcances en la enseñanza, aplicación, comercialización e industrialización de los conocimientos con ello adquiridos.

Además, los estudios teóricos y la modelación computacional de nuevos materiales ha sido clave en el entendimiento y comprensión de sus propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas, ópticas y elásticas. Lo que ha permitido predecir propiedades extraordinarias en los nuevos materiales estudiados. Propiedades que son verificadas cuando el nuevo material es crecido experimentalmente. El estudio de las multicapas basadas en Nitruros de transición es de gran importancia actual, debido a las excelentes propiedades que estas poseen.

Por tanto, es necesario, que tales niveles de complejidad en la programación no se sumen a las dificultades propias de temáticas como la modelación de sólidos cristalinos, incluso si los posibles usuarios cuentan con poco o ningún estudio. Ello implica la elaboración de una herramienta didáctica que aborde de manera accesible las temáticas de la modelación computacional de materiales, tal como se hace en este trabajo de grado; de tal manera se estimule el uso, manipulación y aprovechamiento de los avances en ciencia y tecnología que actualmente ofrecen los paquetes computacionales para el cálculo de las propiedades físicas de nuevos materiales.

Adicionalmente, el gran potencial de aplicación científica y tecnológica que poseen las multicapas basadas en Nitruros de metales de transición, motiva a la realización de una cartilla introductoria al estudio de materiales a través de la física computacional tomando como ejemplo la multicapas 1×1 CrN/GaN, además hasta donde sabemos esta es la primera vez que se hace un estudio teórico de la multicapa CrN/GaN y la construcción de una cartilla de este estilo.

Capítulo 4

Fundamentos Teóricos

La disposición de los átomos en las partes más esenciales de un organismo, y su mutua interacción, difieren de modo fundamental de todos aquellos casos que hasta ahora han ocupado, teórica o experimentalmente, a físicos y químicos.

Erwin Schrödinger

RESUMEN: En el presente capítulo se muestra los fundamentos que generan la Teoría del Funcional de la Densidad. Partiendo de la interacción entre núcleo- electron en el sólido, haciendo uso de la aproximación Born-Oppenheimer, el teorema de Hohenberg-Khon y el método de Kohn-Sham. Además, se exponen el funcionamiento del paquete numérico Wien2k y su relación con la D.F.T

4.1. Interacción entre N-núcleos y n-electrones del sólido cristalino.

En principio, un sólido cristalino está conformado por núcleos atómicos y electrones que generan átomos de distintos caracteres. Dichos núcleos y electrones interactúan entre sí conformando un sistema cerrado de N-núcleos y n-electrones, como se muestra en la figura 4.1. Las esferas amarillas representan los electrones y las esferas grises representan los núcleos, igualmente los vectores \vec{R}_k y \vec{r}_j son las posiciones respecto al sistema de referencia del k -ésimo núcleo y j -ésimo electrón interactuantes respectivamente.

Si nos preguntamos por la energía de aquel sistema la respuesta se encontrara en el Hamiltoniano. Descrito por la siguiente ecuación 4.1

$$\mathbb{H} = T + V \quad (4.1)$$

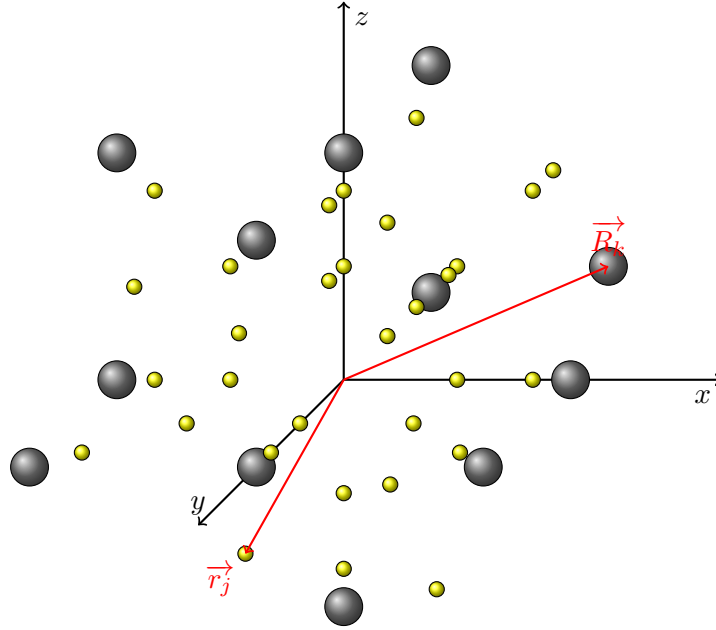


Figura 4.1: Sistema físico estable conformado por N -núcleos y n -electrones interactuando, pertenecientes a un sólido cristalino.

En donde T es la energía cinética total del sistema, energía cinética tanto de electrones (e^-) como núcleos.

$$T = T_e + T_N \quad (4.2)$$

De igual manera el segundo término de la ecuación 4.1 representa las interacciones Columbianas entre electrones, núcleos y electrones-núcleos.

$$V = V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (4.3)$$

De esta forma podríamos reescribir el Hamiltoniano \mathbb{H} del sistema sumando las ecuaciones 4.2 y 4.3.

$$\mathbb{H} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (4.4)$$

$$\mathbb{H} = T_e(r_j) + T_N(r_j) + V_{e-e}(r_j, r_j) + V_{N-N}(R_k, R_k) + V_{e-N}(r_j, R_k) \quad (4.5)$$

Cada término del Hamiltoniano \mathbb{H} explícitamente será entonces:

$$T_e(r_i) = - \sum_{j=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 \rightarrow \text{energía cinética de los } n \text{ electrones} \quad (4.6)$$

$$T_N(r_j) = - \sum_{k=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_k^2 \rightarrow \text{energía cinética de los } N \text{ nucleos} \quad (4.7)$$

$$V_{e-e}(r_j, r_j) = \sum_{j=1}^n \sum_{j>j}^n \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|r_j - r_j|} \rightarrow \text{Interacción de electrones} \quad (4.8)$$

$$V_{N-N}(R_k, R_k) = \sum_{k=1}^N \sum_{k>k}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k Z_k e^2}{|R_k - R_k|} \rightarrow \text{Interacción de núcleos} \quad (4.9)$$

$$V_{e-N}(R_k, R_k) = - \sum_{k=1}^N \sum_{j=0}^n \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k e^2}{|R_k - r_j|} \rightarrow \text{Interacción electron-núcleo} \quad (4.10)$$

Sin embargo, podemos optar por usar unidades atómicas las cuales permitirán reducir términos de las cinco ecuaciones anteriores. Las unidades atómicas son $\hbar = 1$, $m_e = 1$, $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$ y $c = 1$ con las cuales podemos hacer la siguiente reducción.

$$T_e(r_i) = - \sum_{j=1}^n \frac{1}{2} \nabla_j^2 \rightarrow \text{energía cinética de los n electrones} \quad (4.11)$$

$$T_N(r_j) = - \sum_{k=1}^n \frac{1}{2m_N} \nabla_k^2 \rightarrow \text{energía cinética de los n nucleos} \quad (4.12)$$

$$V_{e-e}(r_j, r_j) = \sum_{j=1}^n \sum_{j>j}^n \frac{e^2}{|r_j - r_j|} \rightarrow \text{Interacción de electrones} \quad (4.13)$$

$$V_{N-N}(R_k, R_k) = \sum_{k=1}^N \sum_{k>k}^N \frac{Z_k Z_k}{|R_k - R_k|} \rightarrow \text{Interacción de núcleos} \quad (4.14)$$

$$V_{e-N}(R_k, R_k) = - \sum_{k=1}^N \sum_{j=0}^n \frac{Z_k}{|R_k - r_j|} \rightarrow \text{Interacción electron-núcleo} \quad (4.15)$$

de esta forma podemos escribir el Hamiltoniano \mathbb{H} de la ecuación 4.5 como sigue

$$\begin{aligned} \mathbb{H} = & - \sum_{j=1}^n \frac{1}{2} \nabla_j^2 - \sum_{k=1}^n \frac{1}{2m_N} \nabla_k^2 + \sum_{j=1}^n \sum_{j>j}^n \frac{e^2}{|r_j - r_j|} + \\ & \sum_{k=1}^N \sum_{k>k}^N \frac{Z_k Z_k}{|R_k - R_k|} - \sum_{k=1}^N \sum_{j=0}^n \frac{Z_k}{|R_k - r_j|} \end{aligned} \quad (4.16)$$

La ecuación anterior representa las posibles energías presentes en un sistema de N -núcleos y n -electrones que interactúan bajo la influencia de un potencial Coulombiano.

Hasta este punto solo hemos caracterizado el sistema en términos energéticos. Sin embargo, la finalidad no es esa, si no encontrar las propiedades electrónicas o el estado base del sólido cristalino. Ello es posible siempre y cuando se haga uso de la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo. Es decir, solucionando dicha ecuación teniendo en cuenta el Hamiltoniano que se construyo posteriormente se obtiene la información física del sólido. La ecuación de Schrodinger independiente del tiempo sera entonces:

$$\hat{\mathbb{H}}\Psi(r_j, R_k) = E\Psi(r_j, R_k) \quad (4.17)$$

Donde $\Psi(r_j, R_k)$ es la función de onda del sistema estudiado, para este caso serán los n -electrones y N -núcleos del sólido. Bajo el mismo orden de ideas E representa entonces la energía total del sistema(18; 23) y por último $\hat{\mathbb{H}}$ es le Hamiltoniano del sistema escrito explícitamente en la ecuación4.16.

Por otro lado, si intentamos buscar una solución analítica de la anterior ecuación nos encontraríamos frente a una tarea imposible de cumplir a excepción de que el sistema fuera monoeléctrico(18). Debido a esta dificultad se hace necesario reducir la complejidad de la ecuación4.17 haciendo uso de algunas aproximaciones(18; 23) que se tendrán en cuenta a continuación.

4.2. Aproximación del core congelado

En principio podemos decir que el sólido está constituido por electrones y núcleos que interactúan entre sí. Sin embargo, los electrones del sólido se dividen en dos grupos, el primero de ellos son los electrones más cercanos al núcleo atómico llamados electrones del core los cuales contribuyen de forma casi insignificante a las propiedades electrónica del sólido. El segundo grupo está representado por los electrones que se encuentra más lejanos del núcleo atómico que son los encargados de realizar los enlaces químicos, estos electrones son conocidos como electrones de valencia(18).

Lo anterior es representado en la figura4.2 donde se muestra un núcleo atómico ubicado en una posición específica \vec{R}_k del espacio y dos electrones ligados a dicho núcleo, los cuales difieren en las posiciones respecto al marco de referencia y al núcleo atómico que los atrae. Se debe considerar que $\|\vec{r}_{j-1}\| \ll \|\vec{r}_j\|$ para que se cumpla lo mencionado en el párrafo inicial. Así entonces, es necesario resaltar las diferencias físicas existentes entre electrones del core y de valencia con la finalidad de realizar de forma natural la aproximación al problema de la no solubilidad de la ecuación de Schrodinger no temporal (ecuación4.17).Para ello se construye un diagrama mostrado en la figura4.3 en donde se destacan algunos aspectos relevantes de los electrones tratados.

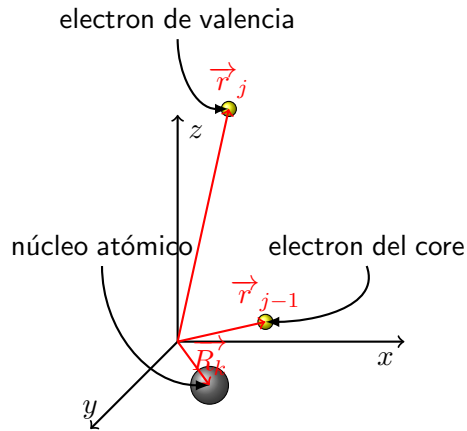


Figura 4.2: Representación de los electrones del core y de valencia según un marco de referencia

Por tanto así, podemos considerar los electrones del core fijos y rígidos a los núcleos atómicos, lo que genera entonces un nuevo cuerpo conocido como los iones. Tener en cuenta la consideración anterior es conocido como la *aproximación del core congelado*(18).

Es de suma importancia aclarar que bajo ningún motivo la aproximación del core congelado realiza una suma de cargas del núcleo y el electrón del core. La aproximación del core se representa en un esquema plasmado en la figura 4.4.

Según esta aproximación el sólido estará conformado por los iones, que serán los elementos más masivos y los electrones de valencia que tendrán menos masa.

En términos generales la aproximación del core congelado no permite reducir el problema de la no solubilidad de la ecuación de Schrodinger del sólido, simplemente permite reescribir la ecuación en términos de los índices de las sumas asociadas a los núcleos, que para este caso serán ahora sumas para los iones. Así entonces el sólido estará constituido como se representa en la figura 4.5 y 4.6.

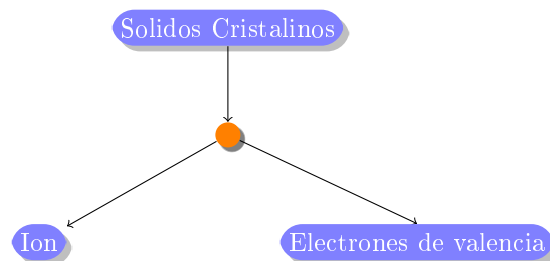


Figura 4.5: Esquema que representan los elementos de los cuales está constituido el sólido

Ahora bien, en términos algebraicos es posible reescribir el Hamiltoniano del sólido (ecuación 4.16) y la ecuación de Schrodinger 4.17 tomando en cuenta la aproxima-

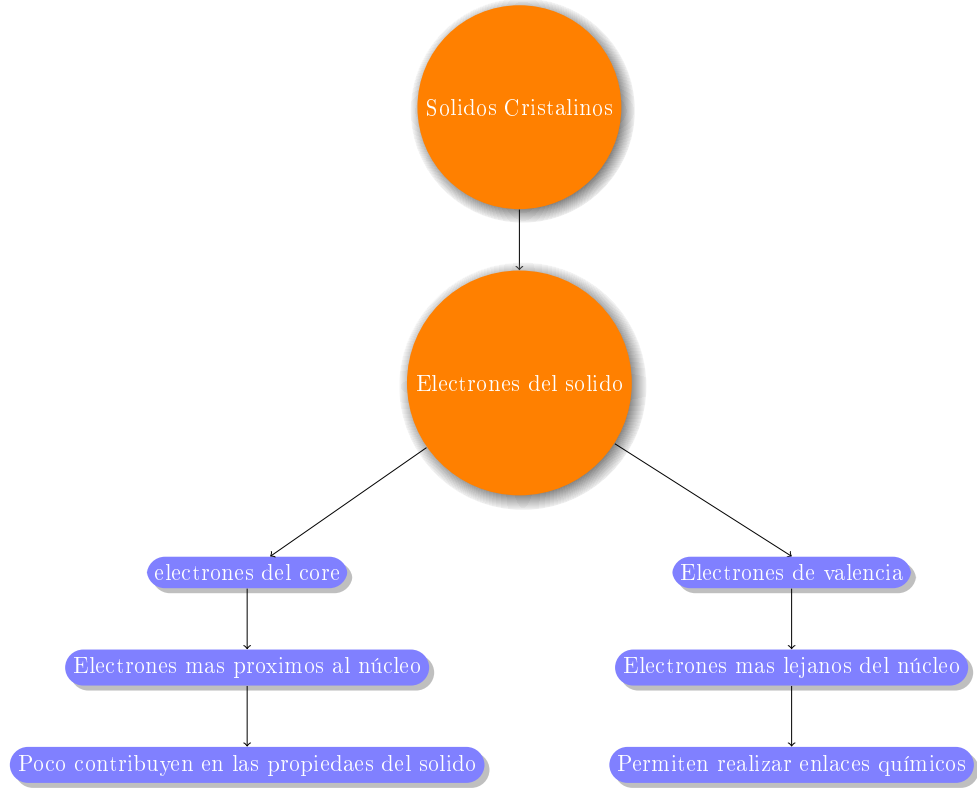


Figura 4.3: Diagrama que muestra las diferencias entre electrones de valencia y de core

ción del core congelado como se muestra a continuación.

$$\begin{aligned}
 \mathbb{H} = & - \sum_{j=1}^n \frac{1}{2} \nabla_j^2 - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2m_I} \nabla_i^2 + \sum_{j=1}^n \sum_{j>j}^n \frac{e^2}{|r_j - r_j'|} + \\
 & \sum_{i=1}^N \sum_{i>i}^N \frac{Z_i Z_i'}{|R_i - R_i'|} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^n \frac{Z_i}{|R_i - r_j|}
 \end{aligned} \tag{4.18}$$

Por tanto la ecuación de Schrodinger del sólido se escribirá en términos de la ecuación 4.18 como sigue:

$$\hat{\mathbb{H}} \Psi_m(r_j, R_i) = E_m \Psi_m(r_j, R_i) \tag{4.19}$$

Y de igual forma $\Psi_m(r_j, R_i)$ es la m -ésima función de onda del sólido y E_m es la energía total del sistema o el m -ésimo valor propio de energía (18; 23). Sin embargo, así se haya tomado en cuenta la aproximación del core congelado la ecuación 4.19 al igual que en el caso anterior no es posible desacoplarla en ecuaciones independientes lo que genera la imposibilidad de encontrar una solución analítica. Dicha dificultad se justifica debido a que se trata, para este caso, con un sistema multicompuerto de muchas partículas que interactúan entre sí (N -Iones y n -electrones de valencia)

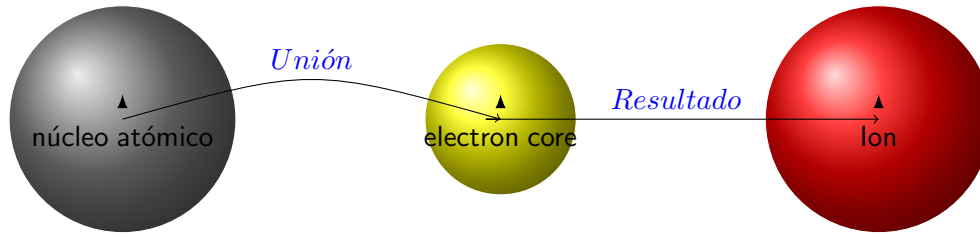


Figura 4.4: Esquema que representa la unión que genera el ion a partir del núcleo atómico y el electrón del core

y por tanto, la función de onda $\Psi_m(r_j, R_i)$ no es posible expresarla como factores multiplicativos ya que se presentan correlaciones columbianas que se encargan de acoplar las coordenadas de cada partícula interactuante (18).

Entonces, teniendo en cuenta lo anterior se hace necesario el uso de una segunda aproximación que tiene en cuenta tanto las masas de los iones como los electrones de valencia¹. Esta consideración es conocida como la *aproximación de Born-Oppenheimer*, la cual se tratará en la siguiente sección.

4.3. Aproximación de Born-Oppenheimer

Consideremos el sistema N -iones y n -electrones que hasta este punto hemos tratado, figuras 4.6. Sabemos que los iones y los electrones presentan diferentes masas y que estos dos conjuntos de partículas interactúan bajo un mismo potencial Columbianos del mismo orden de magnitud. Esta diferencia de masas genera que el movimiento de los iones sea mucho más lento que el movimiento de los electrones (sí $m_e \ll m_i \Rightarrow v_e \gg v_i$). Para este caso los valores para el movimiento de los electrones e iones son aproximadamente 10^5 cm/s y 10^8 cm/s respectivamente(20).

Aquella diferencia de velocidades y masas permite eliminar el acople que existe entre el movimiento iónico y electrónico (18; 20). Dicha consideración es conocida como la *aproximación de Born-Oppenheimer*. Esta aproximación nos permite abordar el problema del sólido cristalino como dos problemas independientes los cuales permitirán analizar la dinámica iónica y electrónica de forma separada; el primero es el movimiento de los electrones en presencia de un potencial estacionario creado por los iones, justificándose en que para los electrones los iones están inmóviles o en un estado estacionario (23) lo cual permite considerar que los iones formen una configuración instantánea y fija. El segundo es el movimiento de los iones bajo la influencia de un potencial promedio generado por los electrones (18).

Bajo los argumentos anteriores es posible asociar una función de onda tanto para los electrones como los iones, lo que admite asociar una ecuación de Schrodinger para electrones e iones permitiendo encontrar la dinámica electrónica e iónica de

¹A partir de la siguiente sección al referirse a los electrones de valencia se hará simple-

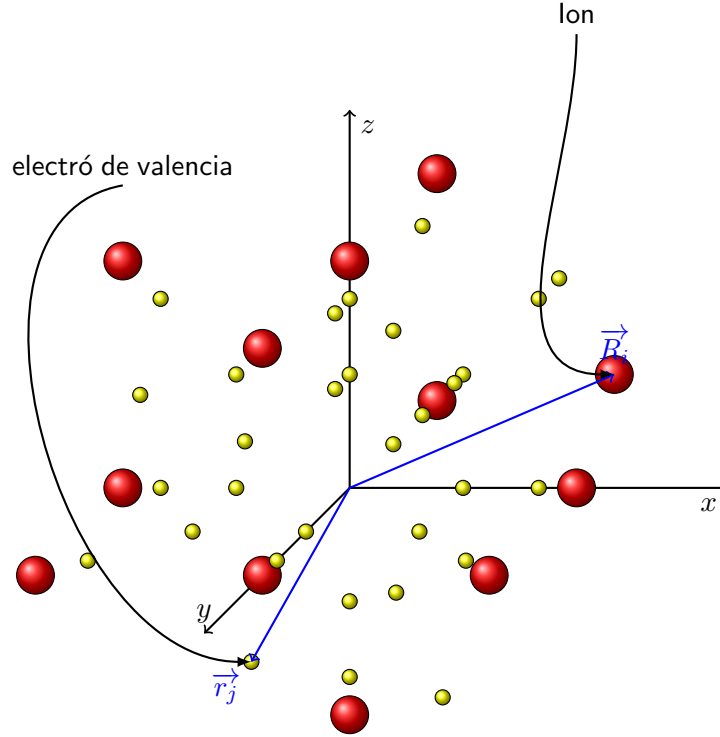


Figura 4.6: Representación de los electrones de valencia y los Iones

forma más viable. Esto se logra partiendo de la siguiente ecuación.

$$\Psi_m(r_j, R_i) = \psi_e(r_j; R_i)\psi_i(R_i) \quad (4.20)$$

En donde $\psi_e(r_j; R_i)$ es la función de onda asociada a los electrones de valencia la cual tiene como parámetro las posiciones de los iones R_i debido a que para este caso se consideran fijos. La segunda componente de la función es $\psi_i(R_i)$ la cual representa la función de onda asociada a los iones que se mueven bajo la influencia de un campo promedio electrónico.

Como para este caso se está tratando con un número significativo en cantidad tanto de electrones como de núcleos la función de onda se debería escribir como la suma del producto de las funciones correspondientes a cada partícula, dicha función entonces quedaría escrita como sigue.

$$\Psi_m(r_j, R_i) = \sum_n \psi_e^n(r_j; R_i)\psi_i^n(R_i) \quad (4.21)$$

Así cómo es posible separar la función de onda original $\Psi_m(r_j, R_i)$ en el producto de otras dos funciones podemos desacoplar tanto el Hamiltoniano $\hat{\mathbb{H}}$ del sistema como la energía total E_m en la suma de dos componentes, esto es:

$$\hat{\mathbb{H}} = \hat{\mathcal{H}}_e + \hat{\mathcal{H}}_i \quad (4.22)$$

mente con la palabra electrón. Si es necesario realizar alguna diferencia entre electrones

$$E_m = E_e + E_i \quad (4.23)$$

Si sustituimos las ecuaciones 4.23 4.22 4.21 en la ecuación 4.19 esta quedará reescrita como

$$(\widehat{\mathcal{H}}_e + \widehat{\mathcal{H}}_i) \sum_n \psi_e^n(r_j; R_i) \psi_i^n(R_i) = (E_e + E_i) \sum_n \psi_e^n(r_j; R_i) \psi_i^n(R_i) \quad (4.24)$$

Despreciando las sumatorias de la ecuación anterior y asociando términos, tenemos que

$$(\widehat{\mathcal{H}}_e + \widehat{\mathcal{H}}_i) \psi_e^n(r_j; R_i) \psi_i^n(R_i) = (E_e + E_i) \psi_e^n(r_j; R_i) \psi_i^n(R_i) \quad (4.25)$$

$$\widehat{\mathcal{H}}_e \psi_e^n(r_j; R_i) \psi_i^n(R_i) + \widehat{\mathcal{H}}_i \psi_e^n(r_j; R_i) \psi_i^n(R_i) = E_e \psi_e^n(r_j; R_i) \psi_i^n(R_i) + E_i \psi_e^n(r_j; R_i) \psi_i^n(R_i) \quad (4.26)$$

$$\{\widehat{\mathcal{H}}_e \psi_e^n(r_j; R_i) \psi_i^n(R_i) - E_e \psi_e^n(r_j; R_i) \psi_i^n(R_i)\} + \{\widehat{\mathcal{H}}_i \psi_e^n(r_j; R_i) \psi_i^n(R_i) - E_i \psi_e^n(r_j; R_i) \psi_i^n(R_i)\} = 0 \quad (4.27)$$

$$\{\widehat{\mathcal{H}}_e \psi_e^n(r_j; R_i) \psi_i^n(R_i) - E_e \psi_e^n(r_j; R_i) \psi_i^n(R_i)\} = -\{\widehat{\mathcal{H}}_i \psi_e^n(r_j; R_i) \psi_i^n(R_i) - E_i \psi_e^n(r_j; R_i) \psi_i^n(R_i)\} = 0 \quad (4.28)$$

En este punto podemos separar la ecuación asociada para los iones de la ecuación que relaciona los electrones

$$-\{\widehat{\mathcal{H}}_i \psi_e^n(r_j; R_i) \psi_i^n(R_i) - E_i \psi_e^n(r_j; R_i) \psi_i^n(R_i)\} = 0 \quad (4.29)$$

$$-\psi_e^n(r_j; R_i) \{\widehat{\mathcal{H}}_i \psi_i^n(R_i) - E_i \psi_i^n(R_i)\} = 0 \quad (4.30)$$

$$\{\widehat{\mathcal{H}}_i \psi_i^n(R_i) - E_i \psi_i^n(R_i)\} = 0 \quad (4.31)$$

$$\widehat{\mathcal{H}}_i \psi_i^n(R_i) = E_i \psi_i^n(R_i) \quad (4.32)$$

En donde la ecuación anterior representa la ecuación de valores propios para los iones. Sin embargo, a esta ecuación se le debe sumar la función que representa el campo promedio generado por los electrones E_e^n o el potencial nuclear efectivo bajo el cual se mueven los iones. Así entonces la ecuación de Schrodinger que se le asocia a la dinámica de los iones será:

$$\{\widehat{\mathcal{H}}_i + E_e^n\} \psi_i^n(R_i) = E_i \psi_i^n(R_i) \quad (4.33)$$

Explícitamente el término $\{\widehat{\mathcal{H}}_i + E_e^n\}$ de la ecuación de Schrodinger de los iones es

$$-\sum_{i=1}^n \frac{1}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} + E_e^n \quad (4.34)$$

de valencia y del core de hará explícitamente

En donde

$$U(R_i) = \sum_{i=1}^N \sum_{i>i}^N \frac{Z_i Z_i}{|R_i - R_i|} + E_e^n \quad (4.35)$$

Entonces la ecuación 4.34 sera

$$-\sum_{i=1}^n \frac{1}{2m_i} \nabla_i^2 + U(R_i) \quad (4.36)$$

La función $U(R_i)$ es una superficie de energía potencial (*Potential Energy Surface*, PES) y es por la cual se mueven los iones de forma independiente a los electrones de valencia (23). Por tanto al ser resuelta la ecuación 4.33 describirá los estados vibracionales, rotacionales y transnacionales de los iones (38). Esto se logra siempre y cuando sea explícita la función E_e^n .

En este punto dejamos de lado el problema asociado a la dinámica de los iones dentro del sólido, para iniciar la construcción del problema electrónico. Para ello retomemos la ecuación para el caso de los electrones 4.28.

$$\{\hat{\mathcal{H}}_e \psi_e^n(r_j; R_i) \psi_i^n(R_i) - E_e \psi_e^n(r_j; R_i) \psi_i^n(R_i)\} = 0 \quad (4.37)$$

$$\psi_i^n(R_i) \{\hat{\mathcal{H}}_e \psi_e^n(r_j; R_i) - E_e \psi_e^n(r_j; R_i)\} = 0 \quad (4.38)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_e \psi_e^n(r_j; R_i) - E_e \psi_e^n(r_j; R_i) = 0 \quad (4.39)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_e \psi_e^n(r_j; R_i) = E_e \psi_e^n(r_j; R_i) \quad (4.40)$$

La expresión anterior es la ecuación de Schrodinger para la dinámica de los electrones bajo la influencia de un potencial estacionario generado por los iones inmóviles, por tanto en la ecuación 4.40 R_i será un parámetro.

A partir de ahora se fijará la atención en hacer explícita las ecuaciones que rigen el problema electrónico en el sólido. Esto se tratara en el siguiente titulo.

4.3.1. Ecuaciones asociadas a la dinámica de los electrones de Valencia.

Problema electrónico

Si consideramos a los iones en reposo y en equilibrio² R_i^0 por tanto, la interacción potencial entre iones es una constante $V_{i-i}(R_i, R_i) = cte$ y debido a las consideraciones de $v_e \gg v_i$ es posible despreciar la energía cinética asociada a los iones $T_i \cong 0$. Bajo estas condiciones el problema se reduce la ecuación(18).

$$\hat{\mathcal{H}}_e \psi_e^n(r_j; R_i^0) = E_e \psi_e^n(r_j; R_i^0) \quad (4.41)$$

²Las posiciones de equilibrio bajo las cuales vibran los iones es la que presenta mayor periodicidad

Considerando el Hamiltoniano $\widehat{\mathcal{H}}_e$ del sólido explícitamente la ecuación 4.41 quedará escrita como

$$[\widehat{T}_e(r_j) + \widehat{V}_{e-e}(r_j, r_j) + \widehat{V}_{e-i}(r_j, R_i)]\psi_e^n(r_j; R_i^0) = E_e\psi_e^n(r_j; R_i^0) \quad (4.42)$$

$$\left(-\sum_{j=1}^n \frac{1}{2} \nabla_j^2 + \sum_{j=1}^n \sum_{j>j}^n \frac{e^2}{|r_j - r_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^n \frac{Z_i}{|R_i - r_j|} \right) \psi_e^n(r_j; R_i^0) = E_e\psi_e^n(r_j; R_i^0) \quad (4.43)$$

Esta ecuación es la Ecuación de Schrodinger para los electrones del sólido la cual representa el problema de un sistema de electrones interactuantes entre si en presencia de una red rígida de iones cargados positivamente(18).

Por tanto la interacción entre electrones e iones no podrá ser la misma que la interacción existente antes de considerar los iones fijos por tanto esta interacción será implícita y se escribirá de la siguiente manera.

$$-\sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^n \frac{Z_i}{|R_i - r_j|} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^n V_{e-i}(r_j - R_i^0) = \sum_j V(r_j) \quad (4.44)$$

En donde $\sum_j V(r_j)$ representa la interacción total que experimentan todos los electrones de valencia debido a los iones estáticos del solido.

Así como se reescribió la interacción potencial entre electrón e ión también es necesario reescribir la interacción potencial entre electrón-electrón debido a las consideraciones relacionada a la dinámica de los iones, según la aproximación de Born-Oppenheimer.

$$\sum_{j=1}^n \sum_{j>j}^n \frac{e^2}{|r_j - r_j|} = \sum_{j,j} V_{j,j} \quad (4.45)$$

Podemos entonces reconstruir la ecuación 4.43 como

$$\left(-\sum_{j=1}^n \frac{1}{2} \nabla_j^2 + \sum_j V(r_j) + \sum_{j,j} V_{j,j} \right) \psi_e^n(r_j; R_i^0) = E_e\psi_e^n(r_j; R_i^0) \quad (4.46)$$

Si consideramos

$$\widehat{V}_j = -\frac{1}{2} \nabla_j^2 + V(r_j) \quad (4.47)$$

Entonces 4.45 sera:

$$\left(\sum_j \widehat{V}_j + \sum_{j,j} \widehat{V}_{j,j} \right) \psi_e^n(r_j; R_i^0) = E_e\psi_e^n(r_j; R_i^0) \quad (4.48)$$

Por consiguiente, si se está interesado en conocer el estado base del solido cristalino es necesario resolver la ecuación anterior. Sin embargo, la dificultad que se genera al intentar solucionar dicha ecuación radica en que dentro del sistema están involucrados un elevado número de grados de libertad y una cantidad muy grande de interacción entre electrones.

La solución a este problema se realizará haciendo uso del formalismo de la Teoría del Funcional de la Densidad (*Density Functional Theory*, DFT). La cual es uno de los métodos de primeros principios (*ab-initio*) más usados en la actualidad para realizar cálculos y predicciones respecto a la estructura electrónica de átomos, moléculas, sólidos y superficies. Teoría que se abordará en la siguiente sección.

4.4. Teoría del Funcional de la Densidad

La Teoría del funcional de la densidad es el nombre con el cual se conoce a este método(39). Consiste en encontrar un método que permita calcular la energía y otras cualesquiera propiedades de un sistema de N electrones sin conocer el funcio- na de onda ni el Hamiltoniano. Lo cual es posible lograrlo por medio de la densidad electrónica, basándose en que esta contiene todo tipo de información física del sis- tema a tratar (Átomos, Moléculas o Sólidos).(39)

Es de suma importancia aclarar que esta teoría no es una teoría, es un método el cual está basado en la teoría cuántica. Sin embargo, para casos prácticos se aceptará la tendencia mayoritaria y se hará referencia a este como Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

Esta teoría está basada en los postulados de Hohenberg y Kohn en 1964 (40) y el método de cálculo presentado por Kohn-Sham en 1965(41). Lo cual permitió expo- ner una ruta alternativa para encontrar la solución electrónica del sólido cristalino respecto a métodos establecidos para la época, los cuales se basaban en funciones de onda polieletrónicas, que requieren de tres variables espaciales para cada uno de los N electrones del sistema cristalino. Mientras que lo propuesto por Hohenmber - Kohn y Kohn - Sham es basado en la densidad electrónica que depende simplemente de tres variables(23).

Tanto los postulados y métodos en los cuales se basa DFT serán presentados a continuación. Sin embargo, es de suma importancia presentar los elementos varia- cionales que sustentarán, en términos del cálculo funcional, los teoremas y métodos de la DFT. Para ello, es importante resaltar la definición algebraica de una variación funcional, presentada en el siguiente cuadro.

Diferencial de un funcional

Sea $F[f(x)] \in \mathbb{R}$ un funcional. Su diferencial δ esta definido por:

$$\delta F[f(x)] = \int \frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x)} \delta f(x) dx$$

4.4.1. Teoremas de Hohenmber Kohn

Para el año de 1964 Hohenmber y Kohn publican un artículo en la Physical Review(40) en donde plantan los soportes teóricos de la DFT. Asumiendo una relación única entre la densidad electrónica $\rho(r)$ del estado base de N electrones y sus correspondientes propiedades físicas. Relación materializada haciendo uso del cálculo funcional y sus variaciones respecto a una función.



Figura 4.7: Pierre C. Hohenberg y Walter Kohn. Quienes se encargaron de proponer los teoremas de la DFT. 1964

Teorema 1.

Sea un sistema de electrones interactuantes en presencia de un potencial externo $V_{ex}(r)$, tanto la energía E como las propiedades del estado base serán un funcional único de la densidad electrónica $\rho(r)$ asociado a este.

Este teorema permite afirmar que, el valor esperado de cualquier observable del estado base de los N electrones, será un funcional de la densidad de dicho estado. Según lo cual, si tomamos como ejemplo el operador Hamiltoniano \hat{H} , este será funcional de la densidad a través de la siguiente operación; $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = H[\rho(r)]$. La demostración del **Teorema 1.** parte del hecho de considerar dos potenciales externos distintos $V_{ex}(r)$ y $V'_{ex}(r)$, los cuales hagan parte de dos Hamiltonianos \hat{H} y \hat{H}' . Lo común entre dichos potenciales es la densidad electrónica $\rho(r)$ del estado fundamental de los N electrones. Sin embargo, es importante aclarar que los dos Hamiltonianos hacen parte de dos estados fundamentales diferentes Ψ , Ψ' .

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ex}$$

$$\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ex}$$

De forma esquemática se representa la consideración anterior en el siguiente diagrama

$$\hat{V}_{ex} \rightarrow \hat{H} \rightarrow \Psi \rightarrow \rho(r) \leftarrow \Psi' \leftarrow \hat{H}' \leftarrow \hat{V}'_{ex}$$

Ahora, si aplicamos lo mencionado anteriormente y el principio variacional (véase recuadro al principio de la sección) podremos escribir la energía del estado base E_0 , como:

$$\begin{aligned}
E_0 &< \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\
&< \langle \Psi | \hat{H}' + \hat{H} - \hat{H}' | \Psi \rangle \\
&< \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi \rangle \\
&< E'_0 + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ex} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - \hat{V}'_{ex} | \Psi \rangle \\
&< E'_0 + \langle \Psi | \hat{V}_{ex} - \hat{V}'_{ex} | \Psi \rangle \\
&< E'_0 + \int \rho(r) \{ \hat{V}_{ex} - \hat{V}'_{ex} \} dr^3
\end{aligned}$$

Realizando el mismo procedimiento para la energía E'_0 tenemos :

$$\begin{aligned}
E'_0 &< \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle \\
&< \langle \Psi | \hat{H} + \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle \\
&< \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle \\
&< E_0 + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ex} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - \hat{V}_{ex} | \Psi \rangle \\
&< E_0 + \langle \Psi | \hat{V}'_{ex} - \hat{V}_{ex} | \Psi \rangle \\
&< E_0 + \int \rho(r) \{ \hat{V}'_{ex} - \hat{V}_{ex} \} dr^3
\end{aligned}$$

Hacemos la suma de los dos ultimos resultados, esto es $E_0 + E'_0$ y obtenemos :

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$$

Esta desigualdad conduce a una contradicción, debido a que solamente la densidad $\rho(r)$ del estado fundamental es la que especifica el potencial externo V_{ex} . Por lo cual, no pueden existir dos potenciales que generen la misma densidad del estado fundamental.

El segundo teorema de Hohnembreg y Konh da respuesta a la pregunta: ¿Dada una densidad $\rho(r)$, cómo estar seguro que dicha densidad es la del estado fundamental de los N electrones?

Teorema 2.

El funcional de energía $E[\rho(r)]$ asociado a los N electrones, será un mínimo únicamente cuando a este se le asocie la densidad electrónica $\rho(r)$ del estado base.

Teniendo en cuenta el segundo teorema y las condiciones del primero, es posible escribir el funcional de energía del estado base del sistema electrónico como sigue;

$$\begin{aligned}
E[\rho(r)] &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\
&= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \\
&= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle
\end{aligned} \tag{4.49}$$

El termino $\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$ es conocido como funcional universal o funcional de Hohenmber Kohn y se representa como $F_{HK}[\rho(r)]$. Es universal ya que el funcional de energía cinetica $T[\rho(r)]$ como el de interaccion electrónica $V_{ee}[\rho(r)]$ no tienen ninguna dependencia de la configuración del sistema, ni del número de electrones N , tampoco de las cargas nucleares Z y mucho menos de las posiciones de los núcleos atómicos R_i . Es por ello que se llama funcional universal y en principio sería aplicable tanto al átomo de hidrógeno como a la molécula de ADN. Bajo el mismo orden de ideas el funcional universal³ explícitamente será la suma de los funcionales de energía cinética e interacción electrónica, esto es:

$$\begin{aligned} F_{HK}[\rho(r)] &= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \\ &= T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \end{aligned} \quad (4.50)$$

De tal modo que el funcional de energía del estado fundamental, ecuación 4.49, se escribirá como:

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext}[\rho(r)] dr^3 \quad (4.51)$$

O, explícitamente en términos de los funcionales como:

$$E[\rho(r)] = \underbrace{T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)]}_{\text{Elemento universal}} + \underbrace{\int \rho(r) V_{ext}[\rho(r)] dr^3}_{\text{Elemento dependiente al sistema}} \quad (4.52)$$

Hasta este punto los teoremas de Hohenberg Kohn han garantizado la existencia de un funcional energético y su relación en términos funcionales con la densidad electrónica asociada al estado base de los N electrones del cristal. Bajo este orden de ideas, surgiría la pregunta: ¿Cómo se encontrará la energía del estado fundamental de los N electrones asociados al cristal? La respuesta a esta se encuentra con los métodos variacionales de Kohn Sham, los cuales completan la Teoría del Funcional de la Densidad.

4.4.2. Las ecuaciones y el método de Kohn Sham

Los argumentos publicados en el año de 1964 por Hohenberg Kohn desencadenaron la admiración por el tema, debido a que los teoremas propuestos por estos garantizaban la posibilidad de encontrar toda la información física del cristal siempre y cuando fuera conocida la densidad del estado fundamental. Así entonces, en el transcurso del año 1965 Kohn Sham (41) publican un artículo donde presentan un método ingenioso para calcular la densidad del estado fundamental de los electrones del cristal.

³Es de importancia aclarar que V_{ee} , \hat{V}_{ee} y $V_{ee}[\rho(r)]$ son entidades diferentes, aunque traten el mismo efecto físico.



Figura 4.8: Walter Kohn y Lu Sham. Quienes se encargaron de proponer el método de DFT. Ganadores del nobel en 1998 por el desarrollo de la DFT 1965

4.4.2.1. Método de Kohn Sham

Para desarrollar el método que sustentaría la DFT Kohn y Sham parte de una suposición en particular, que puede ser enunciado como sigue

Suposición de Kohn Sham

Para el sistema de N electrones interactuantes existe un sistema auxiliar S de N electrones no interactuantes cuya densidad del estado base coincide con la densidad del estado base del sistema real.

Teniendo en cuenta dicha suposición se entiende que para el sistema auxiliar⁴ S no existirá la interacción electrón-electrón V_{ee} . Por tanto, el sistema S solo tendrá la energía cinética de los electrones y un potencial v_s que represente la interacción con el campo generado por los núcleos estacionarios. Debido a que los electrones no interactúan entre si, es posible asociarle a cada electrón un Hamiltoniano, el cual será:

$$H_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_s \quad (4.53)$$

Este Hamiltoniano no corre bajo una sumatoria debido a que los electrones no interactúan y por tanto cada uno de los electrones es independiente de los demás. Bajo el mismo orden de ideas, si a cada electrón del sistema auxiliar se le asocia un único Hamiltoniano H_i entonces le corresponderá una y solo una ecuación de

⁴El sistema auxiliar es una abstracción que no es real, la cual permite tratar el problema de forma más amable.

Schrodinger⁵, con una sola función de onda y una energía. Escrita como sigue.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_s(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (4.54)$$

La pregunta que surge en este punto es ¿Qué y cual es el potencial de los electrones en el sistema auxiliar? La tarea entonces será construir el potencial y así especificar la ecuación. Para edificar este potencial es necesario considerar el funcional de energía del estado fundamental asociado a los N electrones del sistema auxiliar S , el cual es posible escribirlo según los teoremas de Hohenber Kohn como

$$E_s[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + \int \rho(r)v_s(r)dr^3 \quad (4.55)$$

Ahora, minimicemos $E_s[\rho(r)]$ respecto a $\rho(r)$, bajo la condición $\int \rho(r)dr^3 - N = 0$, esto es:

$$\frac{\delta E_s[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \delta \left\{ T_s[\rho(r)] + \int \rho(r)v_s(r)dr^3 - \mu_s \left[\int \rho(r)dr^3 - N \right] \right\} = 0 \quad (4.56)$$

En donde μ_s es un multiplicador de Lagrange. Continuando con el desarrollo de la acción variacional sobre $E_s[\rho(r)]$, tendremos

$$\delta T_s[\rho(r)] + \delta \int \rho(r)v_s(r)dr^3 - \delta \mu_s \left[\int \rho(r)dr^3 - N \right] = 0 \quad (4.57)$$

Aplicando la variación sobre cada uno de los funcionales del término anterior (sec4.4,pag.30), obtendremos

$$\int \frac{\delta T_s[\rho(r)]}{\rho(r)} \delta \rho(r) dr^3 + \int v_s(r) \delta \rho(r) dr^3 - \mu_s \int \delta \rho(r) dr^3 + \mu_s \delta N = 0 \quad (4.58)$$

Considerando que la variación sobre los N electrones es nula agrupamos la acción en un solo termino

$$\int \left\{ \frac{\delta T_s[\rho(r)]}{\rho(r)} + v_s(r) - \mu_s \right\} \delta \rho(r) dr^3 = 0 \quad (4.59)$$

Del anterior término lo único que podrá ser nulo es el integrado, con lo cual tendremos el siguiente término

$$\frac{\delta T_s[\rho(r)]}{\rho(r)} + v_s(r) - \mu_s = 0 \quad (4.60)$$

$$\boxed{\mu_s = \frac{\delta T_s[\rho(r)]}{\rho(r)} + v_s(r)} \quad (4.61)$$

⁵Para profundizar en los argumentos base de estas consideraciones leer respecto al método de Hartree Fock. Física del estado sólido - Pavlov, capítulo 7, pag. 236-242.

Hasta este punto solo encontramos la variación del funcional de energía $E_s[\rho(r)]$ en términos de un multiplicador de Lagrange, que aun no hemos caracterizado físicamente. Sin perder el rumbo hacia encontrar quien es v_s de la ecuación 4.54 deberemos tener en cuenta el sistema real de los N electrones interactuantes. Por tanto debemos recordar que el funcional de energía $E[\rho(r)]$ del estado base de este sistema real se puede escribir, según los teoremas de Hohenberg Kohn, como

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + \int \rho(r)v(r)dr^3 \quad (4.62)$$

En donde el funcional de interacción electrón - electrón $V_{ee}[\rho(r)]$ (también conocido como potencial de Hartree) es la suma de dos funcionales

$$V_{ee}[\rho(r)] = J[\rho(r)] + E^{nc}[\rho(r)] \quad (4.63)$$

El primero de estos $J[\rho(r)]$ representa la interacción Coulombiana clásica entre electrones y el segundo $E^{nc}[\rho(r)]$ son todas las interacciones no clásicas entre electrones presentes en el sistema real. De tal modo que el funcional de energía, ecuación 4.62, quedará escrito de la siguiente manera.

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + J[\rho(r)] + \int \rho(r)v(r)dr^3 + E^{nc}[\rho(r)] \quad (4.64)$$

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr^3 dr'^3 + \int \rho(r)v(r)dr^3 + E^{nc}[\rho(r)] \quad (4.65)$$

Si pensamos en la diferencia existente entre el funcional de energía cinética del sistema real y auxiliar podríamos encontrar una relación entre la dinámica de los electrones de cada sistema y la energía correspondiente a cada uno de los estados bases. Dicha diferencia funcional podría ser escrita como se representa a continuación.

$$\Delta T[\rho(r)] = T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)] \quad (4.66)$$

Despejando el funcional de energía cinética del sistema real $T[\rho(r)]$ en términos de la diferencia funcional tendremos:

$$T[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + \Delta T[\rho(r)] \quad (4.67)$$

Lo cual, nos permite escribir el funcional de energía del estado fundamental del sistema real, ecuación 4.65, como sigue

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr^3 dr'^3 + \int \rho(r)v(r)dr^3 + \Delta T[\rho(r)] + E^{nc}[\rho(r)] \quad (4.68)$$

Los dos últimos términos de la ecuación anterior, $\Delta T[\rho(r)] + E^{nc}[\rho(r)]$, se conjugan en un solo funcional conocido como funcional de intercambio y correlación electrónica $E_{XC}[\rho(r)]$. El cual será explicado en la sección posterior. Por lo pronto el funcional energético $E[\rho(r)]$ del estado base del sistema real será escrito como sigue

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr^3 dr'^3 + \int \rho(r)v(r)dr^3 + E_{XC}[\rho(r)] \quad (4.69)$$

Este último término es conocido como el funcional de energía de Kohn Sham.

Minimicemos $E[\rho(r)]$ con respecto a $\rho(r)$, teniendo en cuenta la condición $\int \rho(r) dr^3 - N = 0$, esto será:

$$\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} - \mu \left[\int \rho(r) dr^3 - N \right] = 0$$

$$\begin{aligned} \delta T_s[\rho(r)] + \frac{1}{2} \delta \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr^3 dr'^3 + \delta \int \rho(r)v(r) dr^3 + \\ \delta E_{XC}[\rho(r)] - \mu \delta \int \rho(r) dr^3 + \mu \delta N = 0 \end{aligned} \quad (4.70)$$

$$\begin{aligned} \int \frac{\delta T_s[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \delta \rho(r) dr^3 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \delta dr^3 dr'^3 + \int v(r) \delta \rho(r) dr^3 + \\ \int \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \delta \rho(r) dr^3 - \mu \int \delta \rho(r) dr^3 = 0 \end{aligned} \quad (4.71)$$

$$\int \left\{ \frac{\delta T_s[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'^3 + v(r) + \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} - \mu \right\} \delta \rho(r) dr^3 = 0 \quad (4.72)$$

En este último término, el integrando será el único que podrá ser cero y por tanto tendremos

$$\frac{\delta T_s[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'^3 + v(r) + \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} - \mu = 0 \quad (4.73)$$

$$\boxed{\mu = \frac{\delta T_s[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'^3 + v(r) + \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}} \quad (4.74)$$

Término conocido como potencial químico. Sin embargo, el interés no está en este término sino en el potencial $v_s(r)$ de la ecuación 4.54. De tal forma, que para hacer explícito este último debemos comparar las ecuaciones 4.74 y 4.61, para obtener la siguiente expresión.

$$v_s(r) + \frac{\delta T_s[\rho(r)]}{\rho(r)} = \frac{\delta T_s[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'^3 + v(r) + \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (4.75)$$

$$v_s(r) + \frac{\delta T_s[\rho(r)]}{\rho(r)} = \frac{\delta T_s[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'^3 + v(r) + \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (4.76)$$

$$v_s(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'^3 + v(r) + \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (4.77)$$

Este último término, es conocido como potencial efectivo. Potencial bajo el cual se mueve cada electrón independientemente en el campo generado por los demás electrones y núcleos del cristal.

$$v_s(r) = v_{ef}(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'^3 + v(r) + \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (4.78)$$

Con lo cual, la ecuación de Schrodinger asociada a cada electrón, ecuación 4.54, será escrita como sigue.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'^3 + v(r) + \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (4.79)$$

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{ef}(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (4.80)$$

Estas ecuaciones son conocidas como las ecuaciones de Kohn Sham. De las cuales, le corresponde a cada electrón, de los N existentes que conforman el sistema, una y solo una ecuación de estas.

La solución a estas ecuaciones conforma un procedimiento práctico para encontrar la densidad electrónica $\rho(r)$ asociada al estado base de los N electrones del sistema cristalino, dada por la siguiente expresión.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(r) \phi_i(r) \quad (4.81)$$

Las ecuaciones de Kohn Sham transforman un problema de N electrones interactuando a un problema de N electrones no interactuando moviéndose bajo la acción de un potencial efectivo $v_{ef}(r)$ creado por los demás electrones y los iones del cristal. En otras palabras esto quiere decir que ya no es necesario resolver una ecuación acoplada polifuncional de la forma 4.17, si no ahora solo hay que resolver N ecuaciones desacopladas de la forma 4.80. Esto se esquematiza en la figura 4.9.

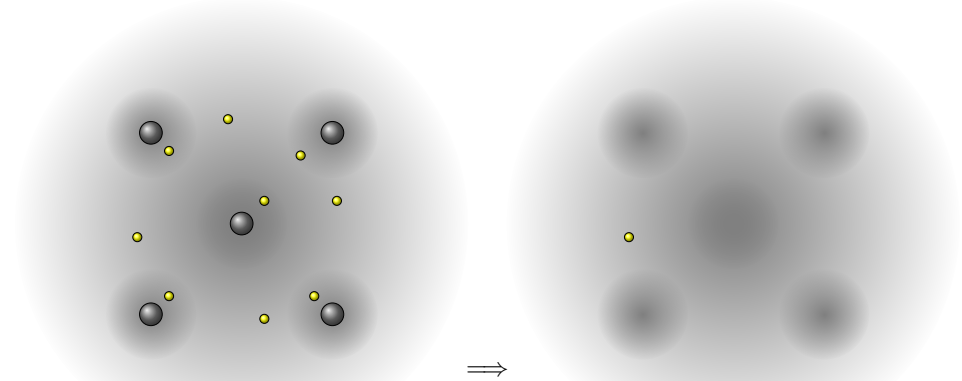


Figura 4.9: Modelo asociado a las ecuaciones de Kohn Sham. En el cual se muestra el desacople entre electrones e iones del cristal y la no interacción.

El objetivo en este punto es encontrar una expresión que represente el intercambio y la correlación electrónica E_{XC} , ya que este término dentro del potencial efectivo

de las ecuaciones 4.80 de Kohn Sham es un elemento desconocido. La búsqueda de este término es el santo grial hoy por hoy de la física teórica de materiales en la actualidad. Dos propuestas muy sólidas en términos computacionales que permiten describir muy bien el término de intercambio y correlación son la Aproximación de Densidad Local y la Aproximación de Gradiente Generalizado. Estas dos propuestas serán tratadas a continuación.

4.5. Aproximación de Densidad Local

Esta aproximación considera la densidad de carga electrónica del sólido como la de un gas homogéneo de electrones localmente, esto conduce a pensar que se asume que la densidad de carga electrónica varía suavemente en el espacio del sólido. Debido a esto se le conoce como Aproximación de Densidad Local (LDA). Por tanto, el funcional de energía propuesto para el término de intercambio y correlación electrónica es

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int dr \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (4.82)$$

En donde $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ representa la energía de correlación e intercambio por electrón de un gas homogéneo electrónico que tenga densidad $\rho(r)$ uniforme. La LDA a pesar de ser una aproximación bastante atrevida respecto a las grandes variaciones que presenta la densidad en sistemas moleculares y condensados, en bastantes casos los resultados obtenidos de implementar LDA concuerdan muy bien con los experimentos (18). Esta aproximación predice constantes de red con un grado de aceptación alto para metales, mientras que en semiconductores y aislantes los resultados no son muy favorables. Respecto a estos dos últimos materiales los resultados no son buenos al calcular el gap y la energía de cohesión.

4.6. Aproximación de Gradiente Generalizado

La segunda opción para encontrar el funcional de intercambio y correlación $E_{XC}[\rho(r)]$ es haciendo uso de la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) en la cual se considera que la contribución de intercambio y correlación de un volumen infinitesimal depende de la densidad local y del gradiente de densidad. Para esta aproximación el funcional de intercambio y correlación está dado por

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r), \|\nabla\rho(r)\|] = \int dr \rho(r) F_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r)) \quad (4.83)$$

Existen varias parametrizaciones numéricas para definir el funcional F_{xc} , como Perdew y Wang (PW86), Becke y Perdew (BP), Lee-Yang-Parr (LYP) y Perdew-Wang (PW91), en este trabajo se usó la denominada PBE93 desarrollada por Perdew, Burke y Ernzerhof, una descripción detallada de esta parametrización se encuentra en la referencia (42). La GGA obtiene buenos resultados al calcular los parámetros de red de metales alcalinos y 3d, aunque no son muy buenos al ser implementado en sistemas 5d y semiconductores (18). Sin embargo, mejora el valor de la energía de cohesión en semiconductores y aislantes al ser comparada con las obtenidas de

la LDA(23).

En este punto, teniendo una expresión para el funcional de energía de intercambio y correlación electrónica $E_{XC}[\rho(r)]$, ya sea con LDA o GGA, resta por escoger una base adecuada en la cual sea posible expresar las funciones asociadas a los electrones $\phi_i(r)$ las cuales permita resolver las ecuaciones de Kohn Sham 4.79. Diversos métodos se han formulado para escoger una base adecuada, brevemente se describirán los métodos más usados en la siguiente sección.

4.7. Métodos para la base de las funciones de onda

La finalidad es determinar una función de onda para todos los electrones, la cual permita describir de forma adecuada las propiedades físicas del sólido cristalino(18). Como primera medida se podría pensar que un conjunto discreto de ondas planas puede expandir las funciones de onda electrónicas, de forma semejante a como lo establece el teorema de Bloch o Floquet(43).

$$\Phi(\vec{r}) = u(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \iff u(\vec{r}) = u(\vec{r} + \vec{R}) \quad (4.84)$$

Sin embargo, es bien sabido que en la región muy cercana al ion del cristal las funciones de onda presentan rápida oscilaciones las cuales no se pueden expandir de forma adecuada en un número razonable de ondas planas.

Esto conlleva a proponer otros métodos que definan una base la cual permita definir de forma adecuada dichas funciones de onda. Entre estos métodos están APW, LAPW y FP-LAPW.

4.7.1. El conjunto base de ondas planas aumentadas (APW)

Para 1937 Slater define que cerca del núcleo atómico el potencial como las funciones de onda varían fuertemente y son aproximadamente esféricas, mientras que en el espacio comprendido entre átomos del cristal estas mismas funciones de onda son ondas planas y el potencial es constante. Según este planteamiento se divide el espacio de la celda unitaria del cristal en dos regiones: alrededor de cada átomo se dibuja una esfera de radio R (denotada por S_α) conocida como esfera de *Muffin-tin*. Mientras que el espacio restante fuera de las esferas se le conoce como región intersticial (denotada por I). Esto se puede representar esquemáticamente como lo muestra la figura 4.10

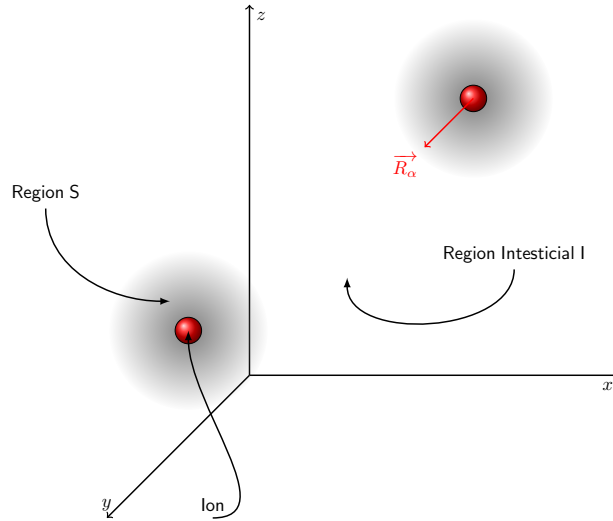


Figura 4.10: Esquema que representa la división de la celda unitaria en las regiones S e I según el método APW.

Así entonces, la función de onda se escribirá como

$$\phi_i(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} & r \in I \\ \sum_{l,m} A_{l,m}^\alpha u_l^\alpha(r, E) Y_m^l & r \in S \end{cases} \quad (4.85)$$

En la anterior relación ondulatoria \vec{G} es el vector de onda de la red recíproca, \vec{k} es el vector de onda de la primera zona de Brillouin, \vec{r} es la posición en el espacio real. V determina el volumen de la celda unitaria, Y_m^l son los armónicos esféricos, $A_{l,m}^\alpha$ y E son parámetros indeterminados y $u_l^\alpha(r, E)$ es la solución radial de la ecuación de Schrodinger del átomo libre α .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad (4.86)$$

Es de importancia aclarar que las funciones U no tiene significado físico, simplemente hacen parte de una función base, no de la función propia buscada. Y ya que tienen gran parecido con la función propia en la región del cristal, funcionan como una base muy buena.

Bajo ese orden de idea, la motivación que llevó a Slater por la elección de esas funciones radica en que encontró que las ondas planas son la solución de la ecuación de Schrodinger en un potencial constante y las funciones radiales son soluciones en un potencial esférico siempre y cuando E_l sea igual al eigenvalor. Lo importante por destacar es que la función no presenta continuidad en la frontera de la región S , lo cual genera la necesidad de imponer ciertas condiciones. Se necesita entonces, que la onda plana fuera de la esfera empalme en valor con la función dentro de la esfera en la región superficial de esta misma. Para lograr este objetivo se escribe la

onda plana en términos de armónicos esféricos al rededor del origen de la esfera del átomo α como sigue

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}_\alpha} \sum_{l,m} i^l j_l(|\vec{G}+\vec{k}||\vec{r}|) Y_m^{l*}(\vec{G}+\vec{k}) Y_m^l(r) \quad (4.87)$$

En la cual el termino j_l representa la función de Bessel de orden l . Así entonces, para garantizar la continuidad en la frontera S_α es necesario que la parte lm de la ecuación 4.87 sea igual a la misma parte de la ecuación 4.85, de lo cual se obtiene.

$$A_{l,m}^\alpha = \frac{4\pi e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}_\alpha}}{\sqrt{V} u_l^\alpha(r, E)} (|\vec{G}+\vec{k}||\vec{r}|) Y_m^{l*}(\vec{G}+\vec{k}) \quad (4.88)$$

Lo cual genera un problema de valor propio no lineal, que entrar a resolverlo es una tarea desgastante debido a que las funciones $u_l(r_\alpha, E)$ solo están definidas en los autovalores energéticos de las ecuaciones de Konh-Sham 4.79 por lo cual el conjunto base será independiente de la energía.

Esta dificultad sugiere buscar una base más fácil de trabajar, que para la década de los 70 aparecería.

4.7.2. El conjunto base de ondas planas aumentadas y linealizadas (LAPW)

En el año de 1975 Andersen propone hacer una expansión en series de Taylor para la función $u_l(r_\alpha, E)$ con el fin de encontrar una continuidad estable de las funciones $\phi_i(r)$ en la frontera entre la región I y S (18).

Para entender lo propuesto por Anderson es necesario recordar que lo complejo en el método APW radica en que las funciones $u_l(r_\alpha, E)$ deben ser construidas con la energía propia E , la cual es desconocida. Así entonces, lo ideal sería encontrar las funciones $u_l(r_\alpha, E)$ a partir de cantidades conocidas. Para ello partimos del hecho que las funciones base dentro de las esferas matemáticas S son combinaciones lineales de las funciones radiales $u_l^\alpha(r, E) Y_m^l$ y sus respectivas derivadas respecto a la energía $\dot{u}_l^\alpha(r, E) Y_m^l$. Derivada la cual, satisface la siguiente relación

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad (4.89)$$

Ahora calculemos $u_l^\alpha(r, E)$ en sobre una energía E_0 fija y desarrollamos esa función en una serie de Taylor, esto es:

$$u_l^\alpha(r', \epsilon_k^n) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \epsilon_k^n) \underbrace{\frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E}}_{\dot{u}_l^\alpha(r, E)} \Big|_{E=E_0} + 0(E_0 - \epsilon_k^n)^2 + \dots \quad (4.90)$$

Reemplazamos este término por el semejante de la ecuación 4.85 del método APW con lo cual se obtiene el conjunto base de ondas planas aumentadas y linealizadas (LAPW). Conjunto mostrado a continuación

$$\phi_i(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} & r \in I \\ \sum_{l,m} \left(A_{l,m}^\alpha u_l^\alpha(r, E) + B_{l,m}^\alpha \dot{u}_l^\alpha(r, E) \right) Y_m^l & r \in S \end{cases} \quad (4.91)$$

Con lo cual se define continuidad en la frontera entre la zona esférica e intersticial de la celda cristalina del sólido. Para más detalle concerniente al tema presentado en esta sección dirigirse a la referencia (44).

Es de importancia aclarar que dentro del método LAPW las funciones $u_l(r)$ y $\dot{u}_l(r)$ se encuentra haciendo uso de integración numérica de la ecuación radial de Schrodinger, es decir de las ecuaciones 4.89, sobre una grilla radial dentro de la región S . Aparte de esto, los valores C_G se obtienen utilizando principios variacionales.

La continuidad en las funciones $\phi_i(r)$ que garantiza este método en las dos regiones tratadas lo ha catalogado como un buen método para realizar cálculos de superficies, estructuras electrónicas y el pionero en el cálculo del modelamiento de materiales que contengan átomos de metales de transición(45).

4.7.3. El método FP-LAPW

En el método LAPW la dificultad se presenta en que las funciones tratadas no son ortogonales, dicho método puede ser perfeccionado adicionando funciones base independientes de K_n , a través de un procedimiento que se encargue de realizar extensión en los orbitales locales necesarios.

Aquellos orbitales son combinaciones lineales de dos funciones radiales, dos energías propias diferentes y la derivada de la energía. Esta especificidad de orbital genera un cambio en la función asociada de la región S de métodos LAPW, de tal modo que dicha función se transformara en:

$$\phi_i^S(\vec{r}) = \sum_{l,m} \left(A_{l,m}^\alpha u_l^\alpha(\vec{r}, E_{1,l}) + B_{l,m}^\alpha \dot{u}_l^\alpha(\vec{r}, E_{1,l}) + C_{l,m}^\alpha u_l^\alpha(\vec{r}, E_{2,l}) \right) Y_m^l r \in S \quad (4.92)$$

Así entonces, los términos $A_{l,m}^\alpha, B_{l,m}^\alpha$ y $C_{l,m}^\alpha$ deben ser determinados para que garanticen la normalización de los orbitales $\phi_i^S(\vec{r})$ y valor nulo de estos en la superficie de la región S . En el método LAPW se realizaba la expansión de los potenciales según los dos siguientes términos

$$V(\vec{r}) = \sum_{l,m} V(\vec{r}) Y_m^l(\vec{r}) \quad r \in S \quad (4.93)$$

$$V(\vec{r}) = \sum_G V_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \quad r \in I \quad (4.94)$$

Aproximación bajo la cual se tomaba a $l = 0$, $m = 0$ y $G = 0$ lo que generaba la aproximación de *muffin-tin*. Esto genera restricciones en la expansión de los potenciales y su forma conllevando a un moldeamiento muy rígido de estos.

Lo más adecuado posible seria entonces tener en cuenta componentes adicionales en la expansión de los potenciales de las ecuaciones 4.93 4.94 y realizar una expansión adecuada en ondas planas en la zona intersticial I , esto es lo que se le conoce como el método Full Potential Linearized Augmented Plane Waves Method (FP-LAPW).

4.8. D.F.T y Wien2k

Teniendo una expresión aproximada para el potencial de intercambio y correlación y una base adecuada en la cual se puedan expandir las funciones de una partícula

de Kohn-Sham podemos resolver las ecuaciones asociadas. En cálculos basados en DFT las ecuaciones de Kohn-Sham se resuelven separadamente sobre una grilla de puntos de muestreo en la zona irreducible de Brillouin y los orbitales resultantes se usan para construir la densidad de carga. El proceso consiste en fijar una densidad de carga y resolver una ecuación de valores propios en cada punto de la zona irreducible de Brillouin. Esto equivale a resolver auto-consistentemente las ecuaciones de Kohn-Sham, ya que los estados electrónicos ocupados generan una nueva densidad de carga, la cual produce el potencial electrónico que a su vez fue usado para construir las ecuaciones. De esta manera la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham se reduce a un problema de valores propios que se resuelve mediante la diagonalización de una matriz hamiltoniana cuyo tamaño está determinado por el número de ondas base que se utilizan para expandir las funciones de onda electrónicas. En la figura 4.11 se muestra un diagrama de flujo en el que se indica, de manera general, los pasos de la solución autoconsistente de las ecuaciones de Kohn-Sham (13; 18).

Primero se construye el potencial iónico, definiendo los tipos de átomos y sus respectivas posiciones. Se escoge la energía de corte para la expansión del conjunto de ondas base y se calcula una densidad electrónica inicial con la que se establecen los potenciales de Hartree y de intercambio-correlación, para después resolver las ecuaciones de Kohn-Sham y obtener una nueva densidad electrónica. Se comparan las densidades electrónicas inicial y nueva, si las densidades no son similares se repite el ciclo usando la nueva densidad para resolver nuevamente las ecuaciones de Kohn-Sham, el proceso termina cuando la densidad electrónica obtenida en uno de estos ciclos no presenta una variación significativa con respecto a la lograda en el ciclo anterior; con esta última densidad se calcula la energía total (13; 18). Existen diversos paquetes numéricos para solucionar estas ecuaciones, entre los cuales esta, *QUANTUM-ESPRESSO*, *ADF*, *ABINIT*, *CPMD*, *GAUSSIAN*, *SIESTA*. El paquete usado en este trabajo fue *Wien2k*. El código de este paquete fue escrito en lenguaje Fortran 90, para su óptimo funcionamiento requiere ser instalado en un sistema operativo UNIX LINUX. En la Figura 4.13 se muestra⁶ el diagrama de flujo que indica los pasos de la solución autoconsistente de las ecuaciones de Kohn-Sham usados en *Wien2k*.

Los pasos de uso que se implementaron para estudiar las propiedades estructurales y electrónicas de la multicapa 1x1 CrN/GaN con Wien2k puede consultarlos en la cartilla (Esta cartilla se encuentra en el CD incluido al final de este documento.) “*Multicapa 1X1 CrN/GaN con Wien2k; Proceso de inicialización*” construida como objetivo general del presente trabajo.

⁶Extraído del manual de usuario. <http://www.wien2k.at/>

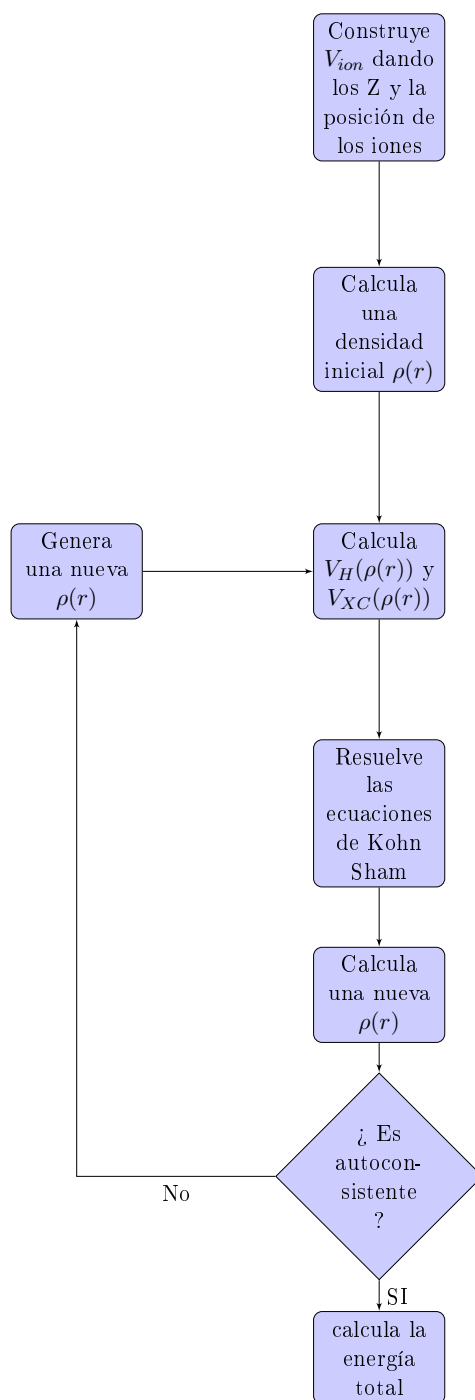


Figura 4.11: Diagrama esquemático del ciclo autoconsistente en el cálculo de energía total mediante DFT.

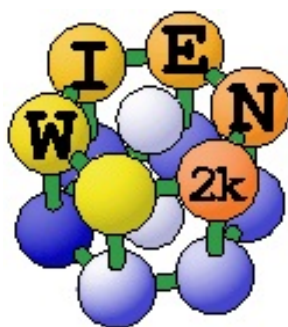


Figura 4.12: Logo de paquete numerico Wien2k.

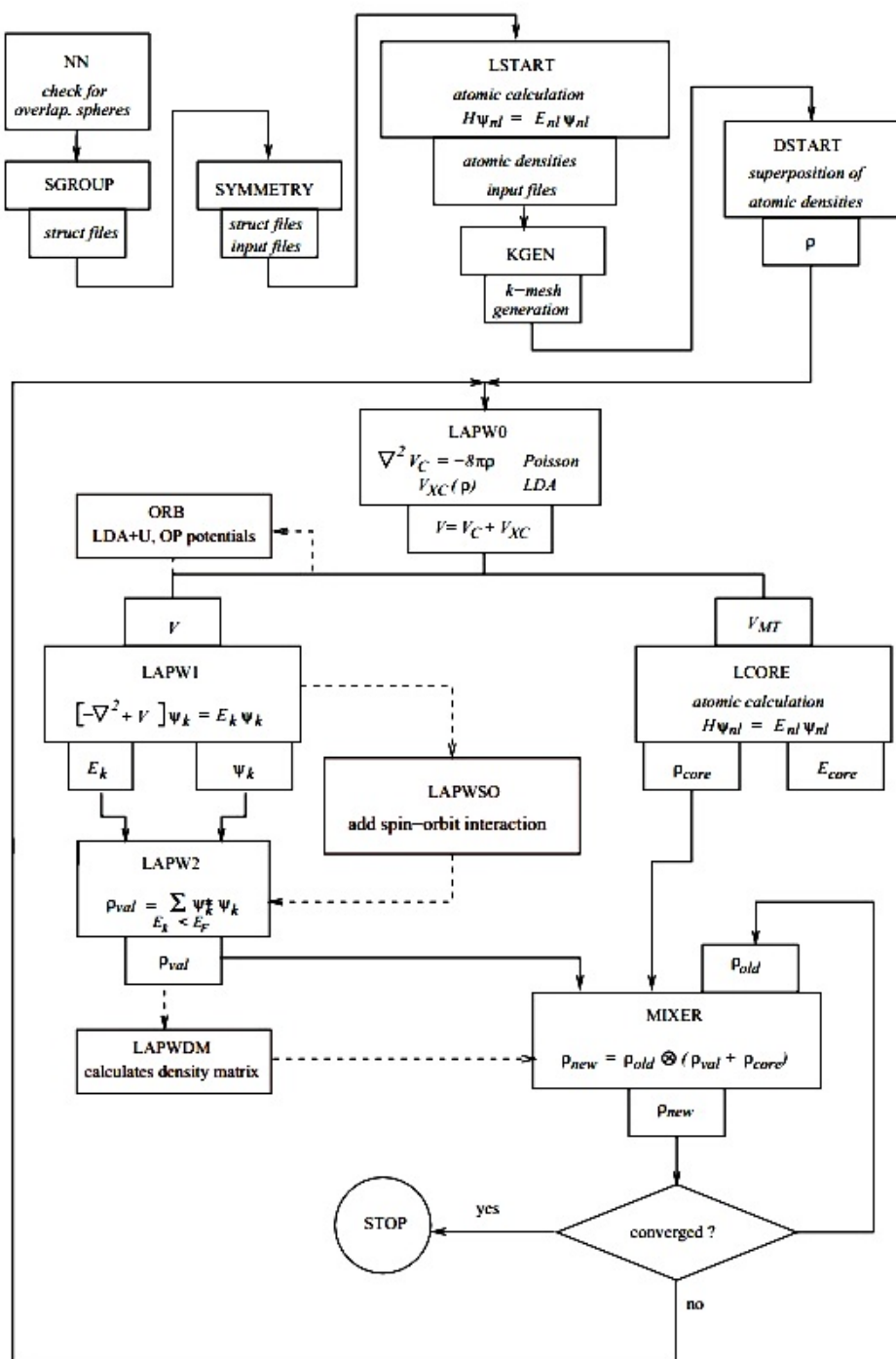


Figura 4.13: diagrama de flujo Wien2k

Capítulo 5

Resultados y Discusión

El científico encuentra su recompensa en lo que Henri Poincare llama el placer de la comprensión, y no en las posibilidades de aplicación que cualquier descubrimiento pueda conllevar.

Albert Einstein

RESUMEN: En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos sujetos al objetivo general y los objetivos específicos. Se realiza una división en dos secciones, la primera de estas expone los resultados referentes a la construcción de la cartilla en la segunda se presentan los resultados obtenidos del modelamiento de la multicapa 1x1 CrN/GaN.

5.1. Cartilla. Resultados y Discusión

La cartilla se construyó siguiendo los lineamientos de uso del paquete Wien2k. Mostrando dentro de la misma, el detalle técnico al hacer uso del software para modelar propiedades estructurales y electrónicas. Se tomó como ejemplo y guía de cálculo la multicapa 1x1 CrN/GaN en la fase cristalográfica NaCl. Se realizó una prueba piloto a la cartilla haciendo uso de una matriz de evolución, teniendo en cuenta tres aspectos de interés; Contenido, Diseño y Uso.

5.1.1. Descripción de la Población

Las personas quienes dieron el diagnostico en términos del contenido, diseño y uso de la cartilla, fueron estudiantes de decimo ($10^{\text{º}}$) semestre de Licenciatura en Física de la Universidad Francisco José de Caldas, los cuales desarrollan trabajos de grado dirigidos a la modelación de propiedades estructurales y electrónicas de compuestos basados en metales de transición haciendo uso del paquete Wien2k.

5.1.2. Diagnostico

Se construyó un matriz de evolución para diagnosticar la funcionalidad de la cartilla de acuerdo a la población descrita en la sección 5.1.1.

5.1.2.1. Contenido de Cartilla

La tabla 5.1 muestra los resultados obtenidos con relación al contenido de la cartilla según la opinión de los tres jurados. En esta se observa que la descripción realizada del proceso de uso del wien2k obtuvo un puntaje de 5 sobre 5, lo que proyecta a la cartilla como una buena guía técnica. Con relación al vocabulario usado se logró un puntaje de 4.3 sobre 5, permitiendo asegurar que aunque fue bueno el vocabulario usado, la cartilla dirigida a este tipo de población hubiese podido ser escrita con un lenguaje más profesional con relación al contexto de estudio.

Usuario	Contenido									
	Descripción de proceso					Vocabulario				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
e1					✓					✓
e2					✓				✓	
e3					✓				✓	

Tabla 5.1: Tabulación de resultados respecto al Contenido de la cartilla

La grafica de la figura 5.1 muestra el comportamiento de los valores relacionados al diagnostico del contenido de la cartilla. Se observa que los datos presentan una tendencia elevada sobre el espectro del puntaje de evaluación, lo que afianza los resultados expuestos anteriormente.

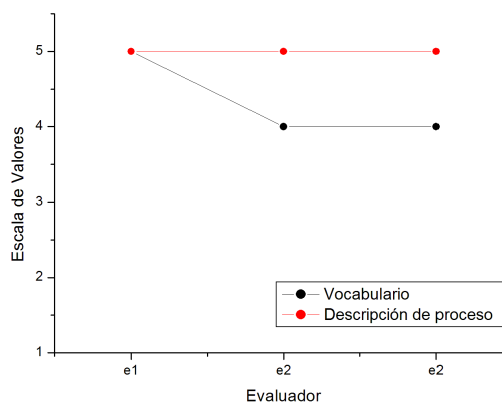


Figura 5.1: Comportamiento de los valores obtenidos en el diagnostico del contenido de la cartilla.

5.1.2.2. Diseño de Cartilla

En la tabla 5.2 se muestra los resultados del diagnóstico evaluativo de la cartilla con relación al diseño. Se obtuvo, que tanto el tamaño de la letra como la calidad de las imágenes son bastante favorables para el uso de la cartilla, con un valor de 4.6 sobre 5.

La valoración de los colores usados en la cartilla, dio como resultado un máximo puntaje como se ve observa en el segundo espacio de la tabla 5.2. Mostrando, que los colores usados dentro de la cartilla fueron favorables en la lectura y presentación de la misma.

Usuario	Diseño									
	Letra e Imagen					Color				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
e1					✓					✓
e2				✓						✓
e3					✓					✓

Tabla 5.2: Tabulación de resultados respecto al Diseño de la cartilla

Los resultados expuestos anteriormente se corroboran con el comportamiento de estos en la gráfica de la figura 5.2, mostrando una tendencia alta sobre el espectro de calificación.

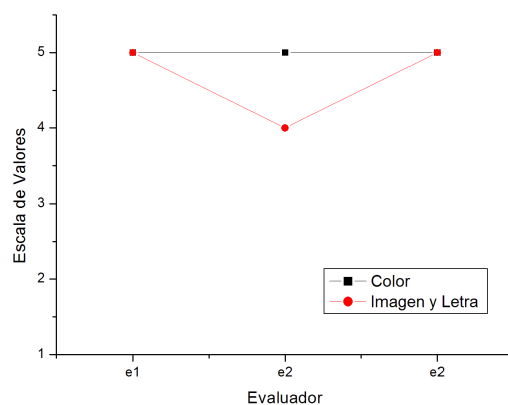


Figura 5.2: Comportamiento de los valores obtenidos en el Diseño de la cartilla.

5.1.2.3. Uso de Cartilla

En la tabla 5.3 se observa que la utilidad de la cartilla es bastante favorable como guía específica del Wien2k. El valor obtenido respecto a su utilidad fue 4.6 sobre un escala de 5.

Usuario	Uso				
	Utilidad				
	1	2	3	4	5
e1				✓	
e2					✓
e3					✓

Tabla 5.3: Tabulación de resultados respecto al Uso de la cartilla

La gráfica de la figura permite resaltar la excelente aprobación en la utilidad de la cartilla. Donde se observa un comportamiento al alza de la utilidad sobre el espectro de calificación, corroborando los resultados obtenidos en los criterios de *Contenido* y *Diseño* de la cartilla.

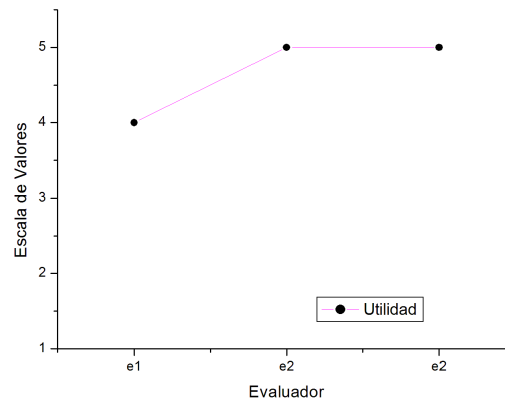


Figura 5.3: Comportamiento de los valores obtenidos en la Utilidad de la cartilla.

5.1.2.4. Observaciones complementarias de evaluadores

A fin de reforzar los resultados anteriores, se exponen las observaciones escritas por los evaluadores.

Evaluador 1

“La cartilla describe de forma general el uso de Wien2k paso a paso una multicapa en función de calcular las propiedades estructurales y electrónicas. Sin embargo, hace falta incluir una sección de errores comunes que se pueden generar en el uso del paquete y las soluciones directas. En general, es una buena descripción para iniciar en Wien2k.”

Julieth Villamarin Vargas
Lic. En Física/Modelación del NSi

Evaluador 2

“La cartilla me parece muy buena para mí que conozco el programa. Tiene una manera clara y concisa de lo que toca hacer y cómo hacerlo.”

Javier Villanueva Hernandez
Lic. En Física/Universidad Distrital/Modelación del NSi/NTi

Evaluador 3

“Es de muy buena ayuda la cartilla para nosotros porque nos guía en los temas que estamos manejando, además es poca la documentación que se encuentra sobre el software y es de difícil acceso a una cartilla tan puntual y de fácil comprensión como la que se presenta, por lo que es aplicable a una población que este inicializando con el mundo Linux (OpenSuse) y con el software Wien2k.

Por otro lado, la explicación de los cristales es un buen inicio para entender la complejidad que maneja el software.”

Julián Andrés Rico Vanegas
Lic. En Física/Universidad Distrital/Modelación del CeO

Según los resultados obtenidos y expuestos anteriormente, se encuentra que la cartilla como una guía técnica de usuario, obtuvo una excelente aceptación por parte de la comunidad evaluadora. Permitiendo asegurar que dicha cartilla es y será de utilidad para futuros usuarios o estudiantes interesados en la modelación de compuestos, basados en metales de transición, haciendo uso del paquete numérico Wien2k.

La construcción y gestación de la cartilla cobra sentido al momento de haber realizado el estudio y la modelación de las propiedades estructurales y electrónicas de la multicapa 1x1 de NCr/NGa en las fases cristalográficas Wurtzita, Zicblenda y NaCl; a través del paquete Wien2k. Por tal razón, se exponen los resultados del estudio realizado a continuación.

5.2. Multicapa 1x1 CrN/GaN. Resultados y Discusión

5.2.1. Detalles de Cálculo

Los cálculos se realizan dentro del marco de la Teoría del Funcional Densidad (DFT) y usando Ondas Planas Aumentadas y linealizadas-Potencial Completo (FP-LAPW) implementado en el paquete WIEN2k (56). Los efectos de correlación e intercambio de los electrones se tratan usando la aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) (57). En el método LAPW la celda se divide en dos tipos de regiones, las esferas atómicas centradas en los sitios nucleares y la región intersticial entre las esferas no superpuestas, ver capítulo 4 sección 4.7. Dentro de las esferas atómicas S las funciones de ondas se reemplazan por funciones atómicas, mientras que en la región intersticial I , la función se expande en ondas planas. La densidad de carga y los potenciales se expanden en armónicos esféricos hasta $l_{max} = 10$ dentro de las esferas atómicas y la función de onda en la región intersticial I se expande en ondas planas con un parámetro de corte $K_{max} = 8/R_{mt}$ donde R_{mt} es el radio más pequeño de la esfera atómica en la celda unitaria y K_{max} es la magnitud del vector \vec{k} más grande de la red recíproca. Para asegurar convergencia en la integración de la primera zona de Brillouin se utilizaron 1600 puntos, lo que corresponde a 140 puntos k en la parte irreducible de la primera zona de Brillouin para la fase NaCl, 126 puntos k en la parte irreducible de la primera zona de Brillouin para la fase Zinblendita y 144 puntos k en la parte irreducible de la primera zona de Brillouin para la fase wurtzita.

Las integrales sobre la zona de Brillouin se resuelven usando la aproximación especial puntos k de Monkhorst-Pack. La autoconsistencia se logra exigiendo que la convergencia de la energía total sea menor que $10^{-4} Ry$. Para la expansión del potencial en la región intersticial, se considera $G_{max} = 12$. Los radios *Muffin-tin* fueron de 1.6 bohr para el N , 1.95 bohr para el Ga y 1.85 para el Cr . Los cálculos se realizan teniendo en cuenta la polarización de espín, debido a la presencia del átomo Cr .

Para determinar tanto la fase de cristalización más estable a una presión y temperatura finita, como una posible transición de fase producida por presión, utilizamos la energía libre de Gibb, ecuación 5.1

$$G = E + pV + TS \quad (5.1)$$

Adicionalmente, dado que se han reportado transiciones de fase estructurales para los nitruros de metales de transición y las transiciones de fase de la estructura NaCl \rightarrow wurtzita son independientes de la temperatura (58), se puede despreciar el último término de la energía de Gibb 5.1 y tomando la entalpía H , la energía libre de Gibb se simplifica a: $H = E + PV$ (58), (59), (60). Usamos esta ecuación para las tres estructuras cristalinas consideradas en este trabajo. Sin embargo, no podemos excluir la posible existencia de otras estructuras estables o metaestables para la multicapa 1x1 CrN/GaN. Para obtener la constante de red, el volumen mínimo, el módulo de volumen y la energía de cohesión de cada estructura estudiada, los datos calculados fueron ajustados a la ecuación de estado de Murnaghan, ecuación 5.2.

$$E(V) = E(V_o) + \frac{B_o V}{B_o} \left[\frac{(V_o/V)^{B'}}{B'_o - 1} + 1 \right] - \frac{B_o V}{B'_o - 1} \quad (5.2)$$

Donde B_o es el modulo de volumen, su primera derivada es B'_o , V_o es el volumen de equilibrio de la celda y E_o es la energía de cohesión, definida en la ecuación 5.3.

$$E_o(r) = E_{atm}(r) - \underbrace{\sum_{\vec{k}} -\frac{1}{2} \int V^C(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} - \int \Delta V^{XC} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + E_{ion-ion}}_{\text{energía total } E^{tot}(r)} \quad (5.3)$$

5.2.2. Resultados de las propiedades estructurales

Encontramos que la multicapa 1x1 CrN/GaN modelada en la fase NaCl mediante la intercalación de una capa de GaN y una capa de CrN a lo largo de eje z, cristaliza en una estructura tetragonal con grupo espacial 123 ($P4/mmm$), estructura mostrada a continuación.

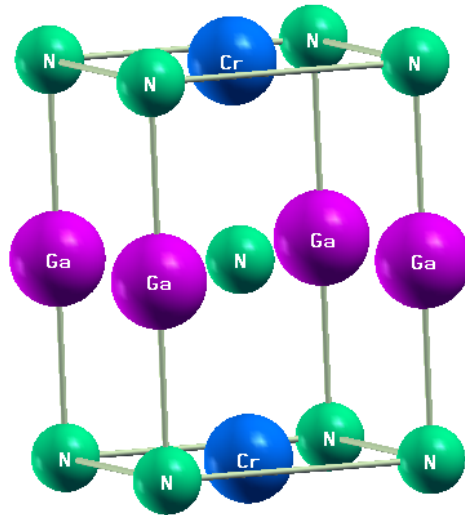


Figura 5.4: Celda unitaria de la multicapa 1x1 CrN/GaN cristalizada en la estructura NaCl.

Mientras que la multicapa modelada en la fase wurtzita cristaliza en una estructura perteneciente al grupo espacial 156 ($P3m1$), presentada en la figura 5.5

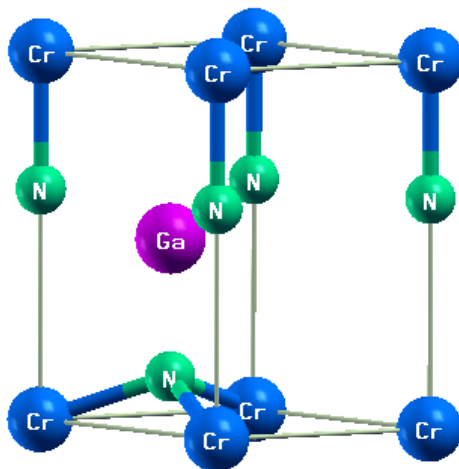


Figura 5.5: Celda unitaria de la multicapa 1x1 CrN/GaN cristalizada en la estructura wurtzita.

Y la modelada en la fase zincblenda cristaliza en la estructura perteneciente al grupo espacial $122 I - 42d$, mostrada en la figura 5.6

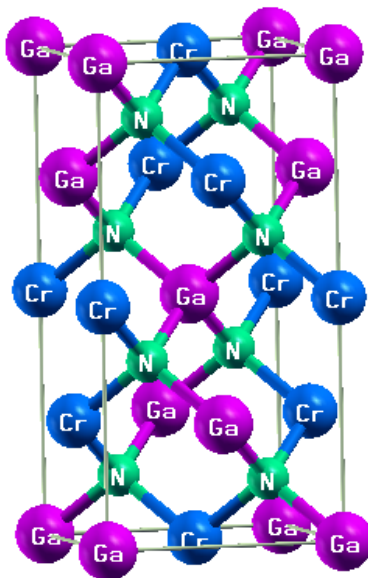


Figura 5.6: Celda unitaria de la multicapa 1x1 CrN/GaN cristalizada en la estructura zincblenda.

La constante de red de la multicapa, los valores c/a , el módulo de volumen (B_o), el volumen mínimo (V_o) y la energía mínima (E_o) (por fórmula unidad) de la multicapa 1x1 CrN/GaN calculadas en las estructuras wurtzita, zincblenda y NaCl son mostrados en la tabla 5.4.

Tabla 5.4: Parámetros estructurales.

Fase	a(Å)	c/a	$V_o(\text{Å}^3)$	$B_o(\text{GPa})$	$E_o(\text{eV})$
Wurtzita	3.20	1.639	46.39	191.5	- 22.96
ZincBlenda	4.55	-	46.95	179.6	- 22.78
NaCl	2.99	1.412	37.59	264.4	- 22.44

Se observa que el valor más pequeño del mínimo de energía ocurre en la fase wurtzita, por tanto, la estructura más favorable de cristalización para la multicapa 1x1 CrN/GaN es la hexagonal tipo wurtzita. Los valores de los módulos de volumen son altos, lo que confirma que este compuesto posee alta dureza, lo que los hace atractivo para posibles aplicaciones en altas temperaturas y en recubrimientos duros.

La Figura 5.7 muestra las curvas de energía cohesión como una función del volumen y ajustadas a la ecuación de estado de Murnaghan ecuación 5.2 para cada una de las tres fases estructurales consideradas en el presente estudio. Las energías y volúmenes están dados por fórmula unidad de la multicapa CrN/GaN.

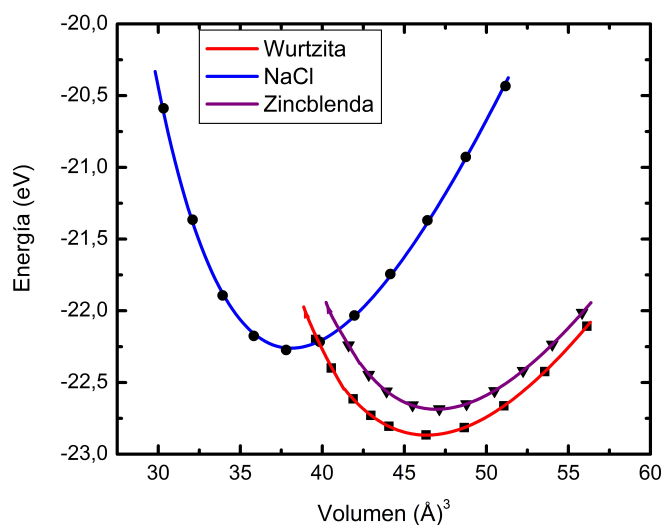


Figura 5.7: Energía cohesión en función del volumen ajustadas a la ecuación de estado de Murnaghan para las tres estructuras estudiadas de la multicapa 1x1 CrN/GaN.

Hemos tomado como cero la suma de las energías de los átomos neutros del Cr, Ga y N aislados. Por consiguiente, el valor absoluto del mínimo de la energía de cada curva, es la energía de cohesión de la multicapa 1x1-CrN/GaN en la fase correspondiente. En la figura 5.7 se observa que cada estructura considerada es metaestable, ya que existe un mínimo de energía en la curva correspondiente. La fase estructural más estable calculada en el estado base ($T = 0^\circ K$) es la hexagonal tipo wurtzita, debido a que su valor mínimo de energía es el más bajo de todas las curvas examinadas. Lo que confirma el resultado mostrado en la tabla 5.4.

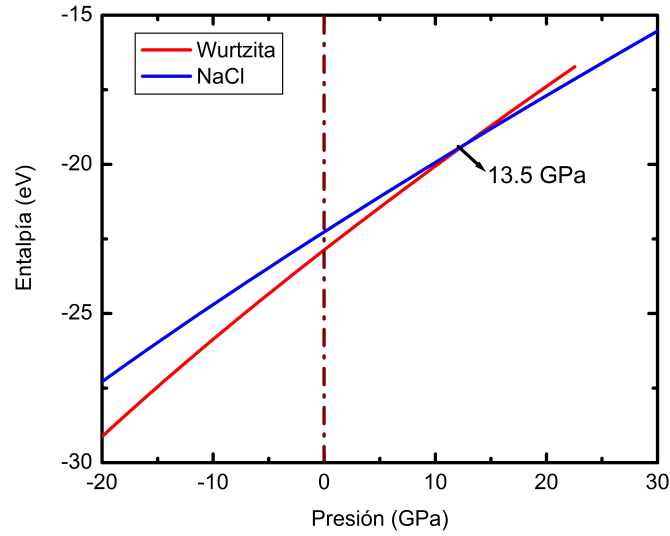


Figura 5.8: Entalpía en función de la presión para la multicapa CrN/GaN en las fases wurtzita y NaCl con una presión de transición de 13.5 GPa.

Adicionalmente, en la figura 5.7 se observa que la curva correspondiente a la fase más estable, hexagonal tipo wurtzita, se cruza con la curva de la estructura NaCl de menor volumen de equilibrio, lo que indica una posible transición de fase de la multicapa, de la fase wurtzita a la fase NaCl. La energía mínima E_0 de la multicapa CrN/GaN en la fase NaCl es 0,2164 eV/(fórmula unidad) más alta que la correspondiente a la fase wurtzita; por lo tanto, la transición de fase en la multicapa se debe inducir aplicando una presión externa. Con el fin de describir la transición de fase, calculamos la entalpía en función de la presión para cada estructura. Al sobreponer las rectas de entalpía en función de la presión, como muestra la Figura 5.8, obtenemos un valor de $P_T = 13,5$ GPa para la presión de transición. Nótese que antes de la transición ($p < P_T$) el valor más bajo de la entalpía corresponde a la fase wurtzita, indicando estabilidad relativa de esta fase en ese rango de presiones; mientras que, después de la transición ($p > P_T$) la fase NaCl tiene la entalpía más baja, confirmando su estabilidad en esta región del diagrama de fase. Durante la transición de fase se presenta una reducción del 18,96% del volumen, cuando pasa de $46,39 \text{ \AA}^3$ en la fase wurtzita a $37,59 \text{ \AA}^3$ en la fase NaCl. También encontramos que el módulo de volumen de la multicapa CrN/GaN en la fase NaCl aumenta significativamente respecto al módulo de volumen en la fase wurtzita, lo que indica que la cristalización de la multicapa 1×1 CrN/GaN en la fase NaCl da como resultado un material mucho más rígido que en la fase wurtzita.

5.2.3. Resultados de las propiedades electrónicas

La Figura 5.9 muestra la densidad de estados total y parcial en la fase más favorable calculada en este trabajo.

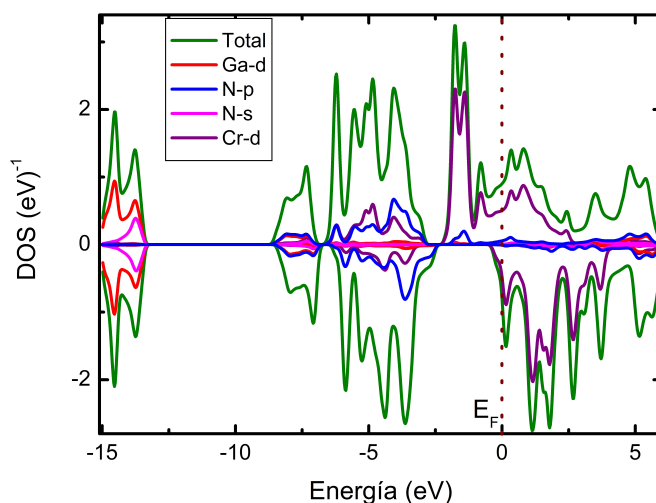


Figura 5.9: Densidad de estados total y parcial de la multicapa 1x1 CrN/GaN en la fase wurtzita en el volumen de equilibrio.

Y la Figura 5.10 muestra la densidad de estados total y parcial en la fase NaCl calculada en este trabajo.

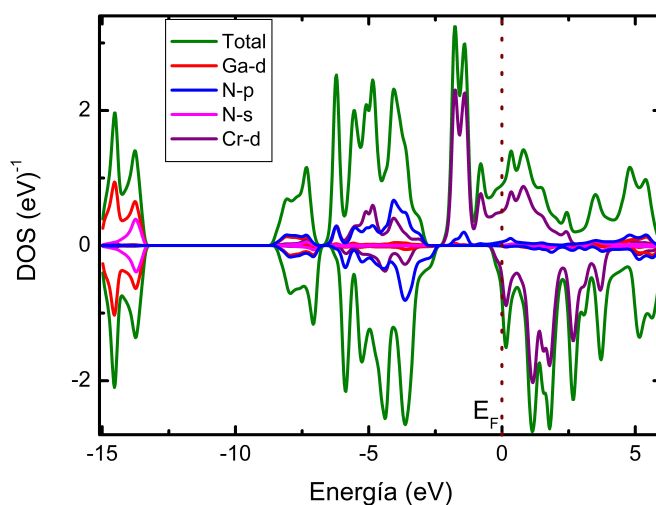


Figura 5.10: Densidad de estados total y parcial de la multicapa CrN/GaN en la fase NaCl en el volumen de equilibrio.

Encontramos que, tanto en la fase wurtzita como en la NaCl la multicapa 1x1 CrN/GaN presenta un comportamiento metálico, en oposición al GaN tipo wurtzita que tiene un comportamiento semiconductor (gap experimental ~ 3.4 eV). El comportamiento metálico de la multicapa CrN/GaN, está determinado principalmente por los electrones Cr-d y en una mínima proporción por los electrones N-p. Por otro lado, el acoplamiento entre los estados metálicos Cr-d y los estados no metálicos N-p

resultan en un fuerte enlace covalente responsable de la alta dureza del compuesto (61).

En la fase wurtzita la banda de valencia está dividida en tres regiones, la primera entre ~ -15 eV y ~ -13 eV está gobernada principalmente por los estados Ga-d con una pequeña contribución de los estados N-s. La región entre ~ -7 eV y ~ -2.5 eV se compone por los estados híbridos N-p y Cr-d en la misma proporción. La región entre ~ -2.5 eV y el nivel de Fermi se compone principalmente por los estados Cr-d con una pequeña contribución de los electrones N-p. La multicapa presenta propiedades magnéticas, siendo el momento magnético por celda de $6,0\mu_{\beta}$, además se observa mayor localización de los estados, indicada por los picos cercanos al nivel de Fermi y constituidos básicamente por los estados Cr-d.

En la fase NaCl figura 5.10, la banda de valencia presenta una región profunda alrededor de los ~ -15 eV, constituida principalmente por el estado Ga-d, la región comprendida entre ~ -9 eV y el nivel de Fermi, se compone principalmente por los electrones Cr-d y en menor contribución por los electrones N-p. Entre ~ -2 eV y el nivel de Fermi se observa mayor localización de los estados, indicada por los picos cercanos al nivel de Fermi y constituidos básicamente por los estados Cr-d. La multicapa presenta un comportamiento magnético, con un momento magnético por celda de $2,96\mu_{\beta}$.

Tanto en la fase wurtzita como NaCl, la multicapa presenta propiedades magnéticas, debido principalmente a los estados Cr-d. Un resultado teórico similar fue encontrado en closter de GaN dopados con Cr (62).

La figura 5.11 muestra un diagrama de bandas calculado para la fase cristalina más favorable en este trabajo (hexagonal tipo wurtzita), calculado a lo largo de caminos de alta simetría para las orientaciones de espín arriba y espín abajo. Evidencia este diagrama un comportamiento metálico del compuesto, por la ausencia de una brecha de energía prohibida con respecto al nivel de Fermi y por lo tanto se superponen las bandas alrededor de este nivel cero de energía.

La clara invasión de los espaguetis sobre el nivel de Fermi de la figura 5.12 y la ausencia de una brecha energética en esta misma confirman el comportamiento conductor del la multicapa en la fase cristalina NaCl al igual que el diagrama de bandas para la estructura wurtzita de la figura 5.11.

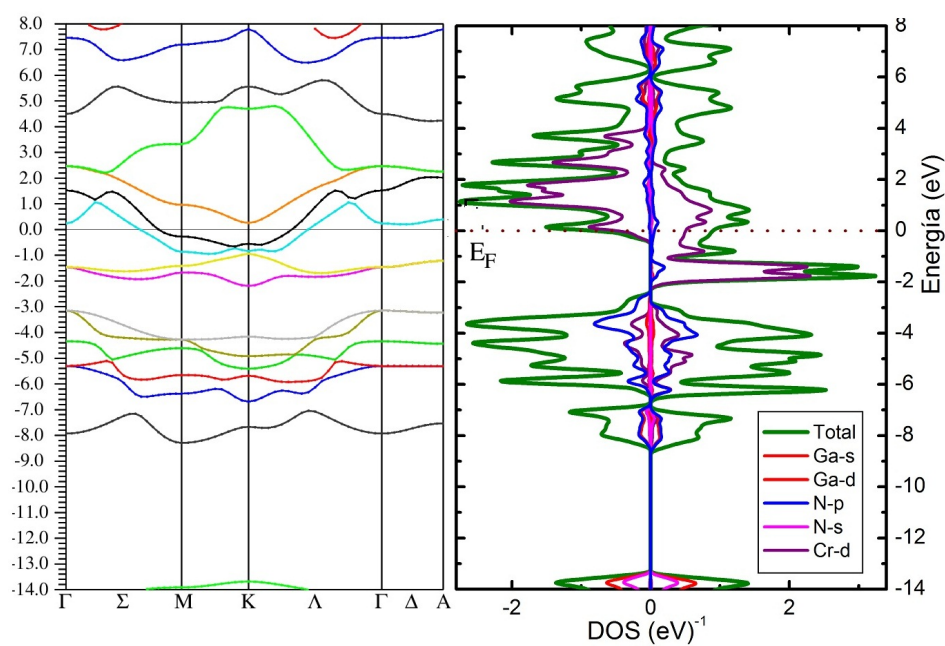


Figura 5.11: Estructura de bandas, Densidad de estados total y parcial de la multicapa CrN/GaN en la fase wurtzita en el volumen de equilibrio.

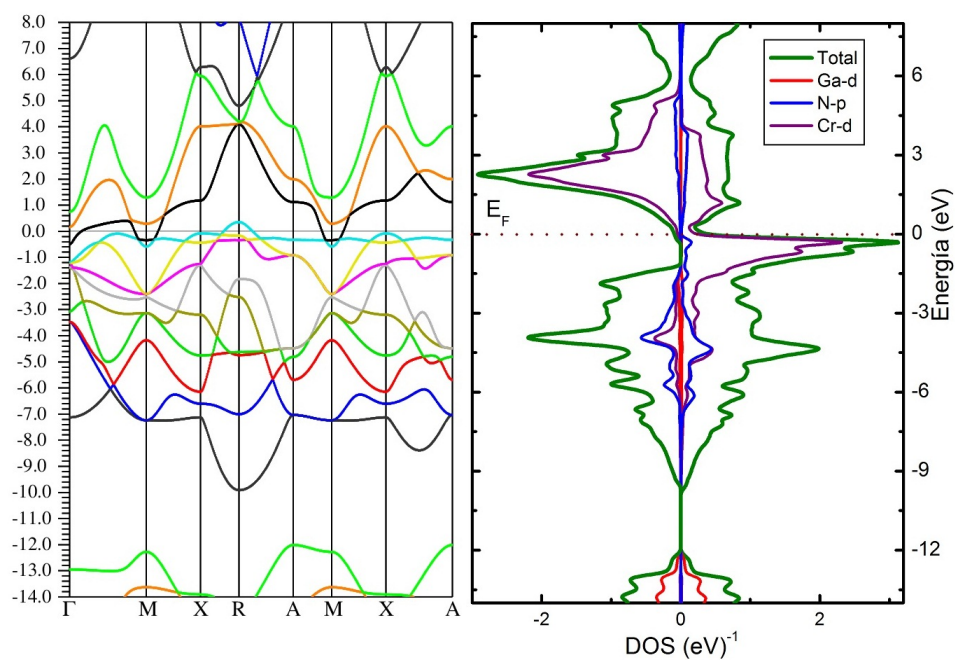


Figura 5.12: Estructura de bandas, Densidad de estados total y parcial de la multicapa CrN/GaN en la fase wurtzita en el volumen de equilibrio.

Capítulo 6

Conclusiones y Perspectivas

La ciencia hace a la gente tratar de luchar desinteresadamente para llegar a la verdad y la objetividad, enseña a la gente a aceptar la realidad, con asombro y admiración, por no mencionar el asombro y alegría que el orden natural de las cosas produce en el verdadero científico.

Lise Meitner

RESUMEN: En el presente capítulo se exponen las conclusiones de los resultados obtenidos en el trabajo y las perspectivas que se generan del estudio realizado.

Se realizaron cálculos de primeros principios para determinar las propiedades estructurales y electrónicas de las multicapas 1x1 de CrN/GaN. De lo cual se concluye que:

1. Se encuentra que la fase más favorable de cristalización para multicapa 1x1 CrN/GaN es la hexagonal tipo wurtzita.
2. Se observa que la multicapa 1x1 CrN/GaN, puede sufrir una transición de fase, de la estructura wurtzita a la estructura NaCl, mediante la aplicación de una presión externa, siendo la presión de transición de $P_T = 13,5$ GPa.
3. Se encuentra que los valores de los módulos de volumen son 191,5 GPa en la fase wurtzita y 264,4 GPa en la fase NaCl. Estos módulos de volumen son altos, por lo que la multicapa es bastante dura, haciéndola atractivas para posibles aplicaciones a altas temperaturas y altas potencias, como un recubrimiento duro, como contacto metal semiconductor, entre otras.
4. Se encuentra que la multicapa 1x1 CrN/GaN posee un comportamiento metálico, debido principalmente a la contribución de los electrones Cr-d.

5. Se observa que la densidad de estados DOS para la polarización de espín arriba y abajo en multicapa 1x1 CrN/GaN, cerca del nivel de Fermi, no son simétricas, por tanto, la multicapa presenta propiedades magnéticas, con momentos magnéticos por celda de $2,96\mu_B$ y $6,0\mu_B$ en las fases wurtzita y NaCl respectivamente. Lo que le abre a la multicapa la posibilidad de aplicaciones en espintrónica.
6. Como perspectiva de este estudio, en un trabajo posterior, se propone estudiar cómo varía la constante de red, el módulo de volumen, las propiedades electrónicas y magnéticas, al aumentar el número de monocapas de CrN.

El desarrollo del estudio teórico referente a las propiedades estructurales y electrónicas de la Multicapa 1x1 CrN/GaN permitió la construcción de una cartilla como guía técnica de uso del paquete numérico Wien2k. De la prueba diagnostico, a la cual fue sometida la cartilla se halló que:

1. Se encuentra que la descripción de uso del paquete Wien2k usado en la cartilla es adecuado para la tarea propuesta. Según el alto puntaje que presentó este criterio en el diagnostico realizado, proyectando a la cartilla como una buena guía de técnica de uso del paquete numérico ya mencionado.
2. Se observa que el vocabulario de la cartilla hubiese podido ser escrito con un nivel más alto, de acuerdo con el puntaje obtenido por este criterio en el diagnostico. Haciendo de la cartilla una guía explicita en su contenido y forma.
3. Se obtuvo, que tanto el tamaño de la letra como la calidad de las imágenes son bastante favorables para el uso de la cartilla, con un valor de 4.6 sobre 5. Lo que afianza la cartilla como una destacada guía técnica del paquete Wien2k.
4. Los colores usados dentro de la cartilla fueron favorables en la lectura y presentación de la misma, debido a su alto puntaje obtenido en el diagnostico. Corroborando el apropiado uso de la cartilla para sus fines.
5. El valor obtenido respecto a su utilidad fue 4.6 sobre un escala de 5. Afianzando a la cartilla como una buena guía técnica de uso del paquete dentro de la población específica de estudiantes descritos posteriormente.

La construcción y diagnostico de la cartilla permite concluir que la aceptación de está, obtuvo elevados puntajes según los criterios de Contenido, Diseño y Uso evaluados. Posicionándola como importante guía para estudiantes interesados en la modelación de compuestos haciendo uso del paquete Wien2k. Ello, debido a su excelente descripción y especificación técnica que se realiza al momento de explicar la modelación de un compuesto tan complejo como lo es la multicapa 1x1 CrN/GaN.

Adicionalmente, se concluye que la cartilla tiene gran aplicación como guía técnica para estudiantes que se encuentren inmersos en la modelación de materiales y la física del estado sólido de acuerdo a la sencillez en el lenguaje y metodología que describe paso a paso el proceso de inicialización de la modelación de la multicapa 1x1 CrN/GaN.

Como perspectiva de este estudio, en un trabajo posterior, se propone realizar una cartilla como guía técnica dirigida no solo a estudiantes de licenciatura en física si no a profesores de licenciatura en física o áreas afines interesados en la inicialización de la modelación de sólidos cristalinos.

Publicaciones y Presentaciones

A.1. Publicaciones

- **Estudio teórico de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas del compuesto $Ga_{0.5}Cr_{0.5}N$. Revisión**
Revista Colombiana de Física.
Palabras Claves: Compuesto $Ga_{0.5}Cr_{0.5}N$, DFT, propiedades estructurales y electrónicas.
Sector: *Física de Materiales-Primeros Principios.*
Ricardo Eulises Báez Cruz, Miguel Espitia Rico, John Hernan Diaz Forero
- **VARIATION OF MAGNETISM OF $Cr_{1-x}Ga_xN$ DUE TO THE PRESSURE: A DFT STUDY.**
Latin American Journal Metallurgy and Materials(RLMM). 2013; 34 (2): 142-147.
Keywords: FP-LAPW, Magnetic semiconductors, Pressure dependence.
Sector: *Materiales.*
Ricardo Eulises Báez Cruz, Miguel Espitia Rico, John Hernan Diaz Forero
- **Estudio por primeros principios de las propiedades estructurales y electrónicas de la multicapa 1x1 nitruro de cromo/nitruro de galio (CrN/GaN).**
Revista Ingeniería y Ciencia.
Palabras Claves: Multicapa 1x1 CrN/GaN, DFT, propiedades estructurales y electrónicas.
Sector: *Física de Materiales.*
Ricardo Eulises Báez Cruz, Cesar Ortega López, Miguel Espitia Rico.

A.3. Copia de las publicaciones

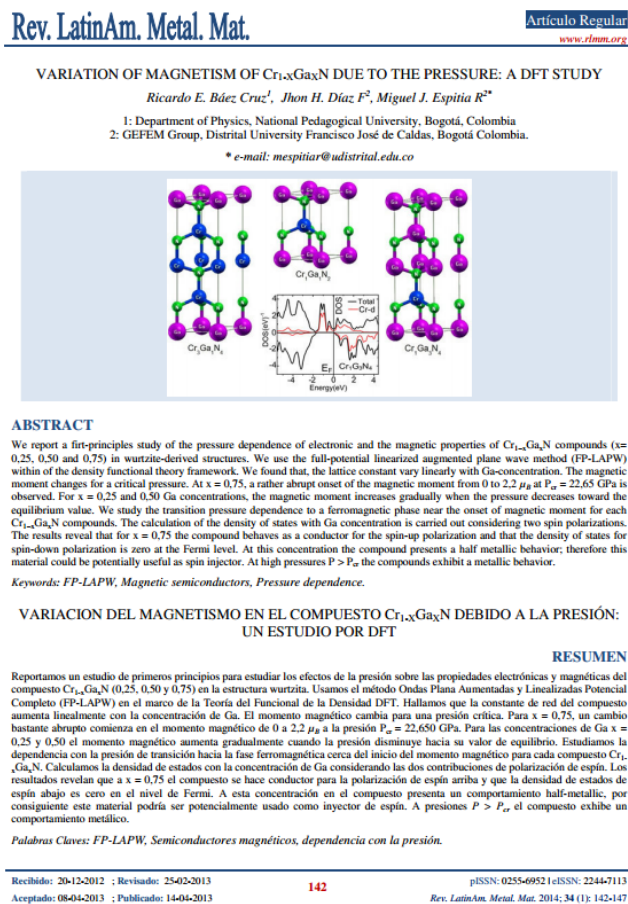


Figura A.1: Copia de las publicaciones **VARIATION OF MAGNETISM OF $Cr_{1-x}Ga_xN$ DUE TO THE PRESSURE: A DFT STUDY**

Ingeniería y Ciencia

ISSN:1794-9165

ISSN-e: 2256-4314

ing. cienc., vol. 9, no. 17, pp. 163-174, enero-junio. 2013.

<http://www.eafit.edu.co/ingciencia>

This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License.

Estudio por primeros principios de las propiedades estructurales y electrónicas de la multicapa CrN/GaN

Ricardo Eulises Báez Cruz ¹, César Ortega López ² y Miguel J. Espitia R. ³Recepción: 6-oct-2012, Aceptación: 31-ene-2013
Disponibile en línea: 22-03-2013

PACS: 71.15.Mb, 71.15.Nc, 71.20.Nr

Resumen

En este trabajo realizamos cálculos de primeros principios para investigar las propiedades estructurales y electrónicas de la multicapa 1x1 CrN/GaN. Los cálculos se realizan en las fases zincblenda y wurtzita, debido a que este es el estado base del nitruro de cromo CrN y el nitruro de galio GaN, respectivamente. Sin embargo, se estudia la estabilidad de la multicapa en la fase NaCl, con el fin de predecir posibles transiciones de fase. Encontramos que la fase más favorable para multicapa, es la hexagonal tipo wurtzita, con posibilidad de pasar a la fase NaCl mediante la aplicación de una presión externa. Nuestros cálculos nos permiten predecir que la presión de transición es $\sim 13,5$ GPa. A partir de la densidad de estados encontramos que la multicapa posee un comportamiento metálico debido a la hibridación de los orbitales Cr-d y N-p que atraviesan el nivel de Fermi.

¹Licenciado en Física(C) dfi.rbaez@pedagogica.edu.co, Universidad Pedagógica Nacional Bogotá, Colombia.

² Ph.D. en Física, cortegal@unicor.edu.co, Universidad de Córdoba, Montería, Colombia.

³ Ph.D. (C) en Física, mespitiar@udistrital.edu.co, Universidad Distrital Francisco José de Caldas, Bogotá, Colombia.

Figura A.2: Copia de las publicaciones **Estudio por primeros principios de las propiedades estructurales y electrónicas de la multicapa 1x1 nitruro de cromo/nitruro de galio (CrN/GaN)**

Bibliografía

- [1] SCIENTIFIC AMERICAN. *"Física del estado sólido"*
. (1993) 1-7.

Artículos D.F.T compuestos y materiales

- [2] A. Zaoui, S. Kacimi, B. Bouhafs and A. Roula. *"PHYSICA B"*,
. 358 (2005) 63-71.
- [3] Z Dridi, B Bouhafs, P Ruterana and H Aourag. J. *"Phys.: Condens. Matter 14"*
. (2002) 10237-10249.
- [4] M. Guemmaz, G moraitiz, A. Mosser, M. A. Khan. *Relad Phenom, 83*
. (1997) 173- 175.
- [5] G. Casiano Jimenez, W. López Pérez, C. Ortega López, y J. A. Rodríguez
Martínez. *Estabilidad Relativa del Compuesto CrN*
. Revista Colombiana de Física, vol. 41, No. 3, Octubre 2009.
- [6] O. Arbouche, B. Belgoumène, B. Soudini and M. Driz. *"First principles study
of the relative stability and the electronic properties of GaN"*
. Computational Materials Science 47 (2009) 432-438.
- [7] Norikatsu Koide, Toshiki Hikosaka, Yoshio Honda and Masahito Yamaguch.
"Journal of Crystal Growth"
. 284 (2005) 341-346.
- [8] S. Saib, N. Bouarissa, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz. *"Structural and die-
lectric properties of AlN under pressure"*
. Physica B 403 (2008) 4059-4062, 2008 Elsevier B.V.
- [9] J. Birch, T. Joelsson, F. Eriksson, N. Ghafoor, L. Hultman. *"Single crystal
CrN/ScN superlattice soft X-ray mirrors: Epitaxial growth, structure, and pro-
perties"*
. Thin Solid Films 514 (2006) 10-19.
- [10] J. Birch, T. Joelsson, F. Eriksson, N. Ghafoor, L. Hultman. *"Single crystal
CrN/ScN superlattice soft X-ray mirrors: Epitaxial growth, structure, and pro-
perties"*
. Thin Solid Films 514 (2006) 10-19.

- [11] V. Rajagopal Reddy, P. Koteswara Rao, C.K. Ramesh. *Annealing effects on structural and electrical properties of Ru/Au on n-GaN Schottky contacts*. Materials Science and Engineering B 137 (2007) 200-204.
- [12] Rafael González, William López, Jairo Arbey Rodríguez M. *First-principles calculations of structural properties of GaN:V*. Solid State Communications 144 (2007) 109-113.
- [13] C. Ortega L. a, R. González H. b, J. A. Rodríguez M. *Estudio De Primeros Principios De Las Propiedades Estructurales Y Electrónicas De Las Multicapas (001) GaN/RuN*. Revista Colombiana de Física, Vol. 43, No. 3 de 2011.
- [14] Alberto Debernardi. *Mn-doped GaN/AlN heterojunction for spintronic devices*. Superlattices and Microstructures 40 (2006) 530-532.
- [15] Vijay Rawat and Timothy D. Sands. *Physical Review B* 80 . 024114 2009.
- [16] O. Arbouche, B. Belgoumène, B. Soudini and M. Driz. *First principles study of the relative stability and the electronic properties of GaN*. Computational Materials Science 47 (2009) 432-438.
- [17] M. Y. Al-Jaroudi, H. T. G. Hentzel, S. E. Harstrom. *Thin Film Solid* 190 . (1999) 265.
- [18] César Ortega López. *Adsorción de átomos de Ru sobre la superficie(0001)GaN y superredes hexagonales (0001)GaN/RuN*. Tesis de Doctorado, Universidad Nacional de Colombia Departamento de Física Sede Bogotá (2009) 17-26.
- [19] *Metodología de la investigación I*. Universidad Nacional de Santiago del Estero (2008) 5-7.
- [20] Jorge Serrano Gutierrez. *Propiedades estructurales y electrónicas del GaN y AlN por DFT*. .
- [21] J.P.McKelvey. *Física del estado sólido y de semiconductores*. Editorial Limusa S.A.de C.V. Grupo Noriega editores, Mexico (1996) 13-14.
- [22] Patricia Fernandez , Alberto Jardon. *Simulaciones en la enseñanza de la física*. Revista de Enseñanza de la Física.Vol 24 N°2.(2011) 27-48.
-
- Tesis D.F.T**
- [23] Rafael Julián González Hernández. *Adsorción y difusión de metales de transición 3d sobre la superficie(0001)GaN. Estudio mediante DFT*. Tesis de Doctorado.Universidad Nacional de Colombia-Facultad de Ciencias-Departamento de Física Sede Bogotá.(2010) 7-21.

- [24] Xavier Iago Andrade Valencia. *Cálculo de la estructura electrónica por un método multinivel*
. TESIS DE MAGÍSTER. FACULTAD DE CIENCIAS. UNIVERSIDAD DE CHILE.(2004).
- [25] GERARDO MARTÍNEZ RUGERIO. *Cálculo de primeros principios de la superficie si (001)c(2x4) Saturada con flúor*
. CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA.(2009).
- [26] MARÍA JOSÉ HERRERA CABRERA. *Estudio desde primeros principios de propiedades electrónicas y estructurales de compuestos binarios y ternarios*
. (2005).
- [27] Carlos Franca. *ESTUDIO TEÓRICO DE PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE COMPUESTOS DE INTERÉS FARMACOLÓGICO*
. Departamento de Química Facultad de Ciencias Exactas Universidad Nacional de la Plata.(2012).
- [28] Ivan Sciveti. *"Hidrogeno más allá de la aproximación clásica*
. Instituto Balseiro Comisión Nacional de Energías Atómicas Universidad Nacional de Cuyo.(2003).
- [29] Juan Carlos Sancho García. *"La teoría del funcional densidad y las ecuaciones variacionales de Kohn-Sham: aportación de nuevos aspectos sobre sus posibilidades y limitaciones*
. Departamento de Química -Física Universidad de Alicante.(2001).
- [30] Joaquín Andrés Peralta Camposano. *"Propiedades Físicas de Materiales Complejos mediante Simulación Computacional*
. Facultad de ciencias Universidad de Chile.(2010).
- [31] Diego Alfonso Pacheco Sáenz. *."Análisis de la variación del gap de películas de óxido de titanio respecto a la desviación estequiométrica y su relación con las propiedades físicas*
. Universidad Distrital Francisco José De Caldas. Proyecto Curricular Licenciatura En Física. Facultad de Ciencias y Educación. Bogotá D,C. Colombia.(2013).
- [32] Nidia Johanna Rojas Cárdenas. *"Diseño de una presentación didáctica dirigida al estudio de compuestos binarios a partir de TiC*
. Universidad Distrital Francisco José De Caldas. Proyecto Curricular Licenciatura En Física. Facultad de Ciencias y Educación. Bogotá D,C. Colombia.(2013).
- [33] P.Dip. *."Algunas Consideraciones en Sistemas Moleculares*
. Escuela de Postgrado Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas Universidad de Chilea.
- [34] A.REQUEMA y F.ROMERO. *"La aproximación de Born-Oppenheimer*
.

- [35] Shohini Ghose, Paul M. Alsing, Ivan H. Deutsch. *Atomic motion in magneto-optical double-well potentials: A new testing ground for quantum chaos*. Dept. of Physics and Astronomy, University of New Mexico, Albuquerque, NM, 87131
- [36] V.L. Pokrovsky. *Semiclassical and Adiabatic Approximation in Quantum Mechanics*
- [37] Henrik Stegeby, Konrad Piszczatowski, Hans O Karlsson, Roland Lindh and Piotr Froelich. *Variational calculations for the hydrogenantihydrogen system with a massscaled BornOppenheimer potential*. Department of Chemistry-Angstrom, The Theoretical Chemistry Programme, Uppsala University, Box 518, 75120 Uppsala, Sweden. (2012).
- [38] *Fundamentos de cálculos electrónicos*. "teoria de Hartree-fock capitulo2"
- [39] *Funcionales de la densidad*. introduccion
- [40] P. Hohenmber; W. Kohn. "Phys.Rev.,1964"
- [41] W. Kohn; L. J. Sham. "Phys.Rev.,1965"
- [42] Perdew J., Burke K., Ernzerhof M. "Generalized Gradient Approximation Made Simple". Physical Review Letter. , ISSN 1079-7114, 77 (18), 3865-3868, 1996.
- [43] Allen Nussbaum. "Teoría de grupos aplicada para químicos físicos e ingenieros". Editorial Reverté S.A. España (1974) 271.
- [44] Cinvestav. <http://www.fis.cinvestav.mx/~daniel/thELA.pdf> 41-52.
- [45] Lady Andrea Salguero Cruz. "Estudio mediante FP-LAPW de las propiedades estructurales y electrónicas del SrN y el ZrN". Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Física Sede Bogotá (2004) 28-45.
- [46] A. Zaoui, S. Kacimi, B. Bouhafs and A. Roula. "First-principles study of bonding mechanisms in the series of Ti, V, Cr, Mo, and their carbides and nitrides". Physica B: Condensed Matter.,ISSN 0921-4526, 358, 63-71, 2005.
- [47] Z Dridi, B Bouhafs, P Ruterana, H Aourag. "First-principles calculations of vacancy effects on structural and electronic properties of TiCx and TiNx". Journal Physic Condensed Matter.,ISSN 1361-648X, 14, 1023710249 (2002).
- [48] I. Pollini, A. Mosser and J. C. Parlebas. "Electronic, spectroscopic and elastic properties of early transition metal compounds". Physics Reports., ISSN 0370-1573, 355, 172, 2001.

- [49] C. Kral, W. Lengauer, D. Rafaja and P. Ettmayer. "Critical review on the elastic properties of transition metal carbides, nitrides and carbonitrides". Journal of Alloys and Compounds., ISSN 0925-8388, 265, 215234, 1998.
- [50] Gladys Casiano, William López y Jairo Arbey Rodríguez. "Relative Stability of compound CrN ". Revista Colombiana de Física., ISSN 0120-2650, 41 (3), 580-583, 2009.
- [51] Abbes Beloufa, Zouaoui Bensaad, Bel-Abbes Soudini, Nadir Sekkal, Abdellah Bensaad and Hamza Abid. "First-principles calculations of the structural and electronic properties of AlN , GaN , InN , $AlGaIn$ and $InGaIn$ ". International Journal of Nanoelectronics and Materials., ISSN 2232-1535, 2 (1), 11- 22, 2009.
- [52] O. Arbouche, B. Belgoumène, B. Soudini and M. Driz. "First principles study of the relative stability and the electronic properties of GaN ". Computational Materials Science., ISSN 0927-0256, 47, 432438, 2009.
- [53] J.-M. Wagner and F. Bechstedt. "Properties of strained wurtzite GaN and AlN : Ab initio studies". Physical Review B., ISSN 1550-235x, 66, 115202, 2002.
- [54] Vijay Rawat and Timothy D. Sands. "Growth of TiN/GaN metal/semiconductor multilayers by reactive pulsed laser deposition". Journal of Applied Physics., ISSN 1286-0050, 100, 064901, 2006.
- [55] Vijay Rawat and Timothy D. Sands. "Pseudomorphic stabilization of rocksalt GaN in TiN/GaN multilayers and superlattices". Physical Review B, ISSN 1550-235x, 80, 024114, 2009.
- [56] Schwarz Karlheins. "DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k". Journal of Solid State Chemistry, ISSN 0022-4592, 176, 319-328, 2003.
- [57] Perdew J., Burke K., Ernzerhof M. "Generalized Gradient Approximation Made Simple". Physical Review Letter., ISSN 1079-7114, 77 (18), 3865-3868, 1996.
- [58] Rafael González, William López y Jairo Arbey Rodríguez M. "First-principles calculations of structural properties of $GaNV$ ". Solid State Communications., ISSN 0038-1098, 144, 109113, 2007.
- [59] Luis Mancera, Jairo A. Rodríguez y Noboru Takeuchi. "Theoretical study of the stability of wurtzite, zinc-blende, $NaCl$ and $CsCl$ phases in group IIIB and IIIA nitrides". Physic Status Solid B, ISSN 1521-3951, 241 (10), 2424 (2004).
- [60] Noboru Takeuchi. "First-principles calculations of the ground-state properties and stability of ScN ". Physical Review B., ISSN 1550-235x, 65, 045204, 2002.
- [61] S.-H. Jhi, J. Ihm, S.G. Louie and M.L. Cohen. "Electronic Mechanism of Hardness Enhancement in Transition-Metal Carbonitrides". Nature., ISSN 0028-0836, 399, 132134, 1999.
- [62] J. Rufinus. "Magnetic properties of M-doped ($M = Ti, V, \text{ or } Cr$) GaN clusters". Journal of Magnetism and Magnetic Materials., ISSN 0304-8853, 310, 16661668, 2007.

-
- [63] *Jorge Serrano Gutiérrez. "Modelos teóricos"5-7.*
- [64] *O. Uzenji Akturk and M. Tomak. "Lithium and antimony adsorbed on graphene studied by first-principles calculations. roperties of M-doped (M = Ti, V, or Cr) GaN clusters", Applied Surface Science.,258.*
- [65] *A. J. Steckl and R. Birkahn., Appl. Phys. Lett.,73(12):1700-1702, 1998. doi:10.1063/1.122250.*
- [66] *Hiroto Tachikawa, Tetsuji Iyama, and Kazuhisa Azumi. "Density Functional Theory Study of Boron- and Nitrogen-Atom-Doped Graphene Chips", Japanese Journal of Applied Physics.50 (2011) 01BJ03.*
- [67] *T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand.Science.287, 1019 2000.*

Índice alfabético

- ADN, 28
- Aproximación de Densidad Local, 35
- Aproximación de Gradiente Generalizado, 35
- aproximación
 - Born-Oppenheimer , 19
 - core congelado, 17
- armónicos esféricos, 50
- atomo de hidrogeno, 28

- banda de valencia, 56

- comportamiento metálico, 56
- constante de red, 52

- densidad de estados, 55
- diagrama de bandas, 56

- ecuación de estado de Murnaghan, 50
- electrones
 - core, 16
 - valencia, 16
- energía de cohesión, 51
- energía libre de Gibb, 50

- fase NaCl, 50
- fase wurtzita, 50
- funcional de Hohenmber Kohn, 28
- funcional universal, 28

- grupo espacial, 51

- Hamiltoniano, 13
- Hohenmber Kohn, 25

- metodo Kohn y Sham, 30
- multicapa 1x1 CrN/GaN, 45

- paquete WIEN2k, 50

- potencial externo, 26
- primera zona de Brillouin, 50
- propiedades magnéticas, 56

- Schrodinger
 - ecuación, 16
- sistema auxiliar, 30
- sólido
 - crystalino, 13

- Teoría del Funcional de la Densidad, 25

- valor esperado, 26
- variación funcional, 25