

# UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

UNIDAD DE INVESTIGACIÓN



INFORME FINAL DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

## “ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DEL COMPUESTO SEMICONDUCTOR DE INDIO- FÓSFORO InP”

AUTOR: Mag. CÉSAR CABRERA ARISTA

PERIODO DE EJECUCIÓN: Del 1-02-2020 al 31-01-2021

Resolución Rectoral N° 107-2020-R

Callao, 2021

A handwritten signature in blue ink, appearing to be the initials of the author, César Cabrera Arista.



Dedicada a mi esposa Lina Haydee, quien me  
acompaña y alienta en cada trabajo asumido.

A small, handwritten signature in blue ink, located in the bottom right corner of the page. The signature is stylized and appears to be a name or initials.

Mis sinceros agradecimientos a la FIQ por darme la oportunidad de realizar los proyectos de investigación.

## ÍNDICE

	Página
ÍNDICE	1
TABLAS DE CONENIDO	4
Índices de Figuras	4
Índices de Tablas	5
RESUMEN	6
ABSTRAC	7
INTRODUCCIÓN	8
CAPÍTULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	9
1.1 Descripción de la realidad problemática	9
1.2 Formulación del problema.	10
1.3 Objetivos:	11
1.3.1 Objetivo general	11
1.3.2 Objetivos específicos	11
1.4 Limitantes de la investigación	11
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO	12
2.1 Antecedentes	12
2.1.1 Antecedente internacional	12
2.1.2 Antecedente nacional	12
2.2 Marco:	12
2.2.1 Teórico	13
A.- Teoría del funcional de la densidad	13
B.- El modelo de Kohn-Sham	14
C.- La energía total del compuesto cristalino	17
D.- El potencial electrónico	20
E.- El potencial de la red cristalina	21
F.- El método LMTO	24

	Páginas
G.- Los orbitales lineales muffin-tin	28
H.- La carga electrónica de red cristalina	29
2.2.2 Conceptual	33
2.2.3 Teórico-conceptual	34
2.3 Definición de términos básicos	34
<b>CAPÍTULO III: HIPÓTESIS Y VARIABLES</b>	<b>35</b>
3.1 Hipótesis	35
3.2 Definición conceptual de variables	35
3.3 Operacionalización de las variables	36
<b>CAPÍTULO IV: DISEÑO METODOLOGICO</b>	<b>37</b>
4.1 Tipo y diseño de la investigación.	37
4.2 Método de investigación	37
4.3 Población y muestra.	38
4.4 Lugar de estudio y período de desarrollo	38
4.5 Técnicas e instrumentos de recolección de información	38
4.6 Análisis y procesamiento de datos.	38
<b>CAPITULO V: RESULTADOS</b>	<b>39</b>
5.1 Resultados descriptivos	39
5.1.1 El potencial electrónico de la red del sólido	39
5.1.2 Los parámetros potenciales LMTO de InP	41
5.1.3 Las bandas de energía en la aleación InP.	42
5.1.4 La densidad de estados DOS del InP	47
5.1.5 La energía total del compuesto de InP	51
5.2 Resultados inferenciales	52
5.3 Otro tipo de resultados según naturaleza de la hipótesis	52

	Páginas
CAPÍTULO VI: DISCUSIÓN DE RESULTADOS	53
6.1 Contrastación y demostración de la hipótesis	53
6.1.1 La estructura electrónica de la aleación InP.	53
6.1.2 La densidad de estados de InP	53
6.1.3 La energía total de la red cristalina de InP.	54
6.2 Contrastación de hipótesis con estudios similares	54
6.3 Responsabilidad ética	55
CONCLUSIONES	56
RECOMENDACIONES	57
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
ANEXOS	60
Equivalencias de unidades	60
Siglas usadas	60
Matriz de consistencia	61



## TABLAS DE CONTENIDO

	Página
Índice de Figuras	
Figura 1: Estructura cristalina del InP.	22
Figura 2: Densidad de carga electrónica de valencia del Indio	30
Figura 3: Densidad de carga electrónica de valencia del Fósforo	31
Figura 4: Densidad de carga electrónica de la coraza del Indio	32
Figura 5: Potencial electrónico del Indio en la red del InP.	39
Figura 6: Potencial electrónico del Fósforo en la red del InP.	40
Figura 7: Potencial electrónico de esferas vacías en la red del InP.	40
Figura 8: Bandas de energía del InP, $\gamma = 0.0$	46
Figura 9: Bandas de energía del InP, $\gamma = 0.2$	46
Figura 10: Bandas de energía del InP, $\gamma = 0.4$	46
Figura 11: Bandas de energía del InP, $\gamma = 0.6$	46
Figura 12: Bandas de energía del InP, $\gamma = 0.8$	47
Figura 13: Bandas de energía del InP, $\gamma = 1.0$	47
Figura 14: Densidad de estados en aleación de InP, $\gamma = 0.0$	49
Figura 15: Densidad de estados en aleación de InP, $\gamma = 0.2$	49
Figura 16: Densidad de estados en aleación de InP, $\gamma = 0.4$	50
Figura 17: Densidad de estados en aleación de InP, $\gamma = 0.8$	50
Figura 18: Densidad de estados en aleación de InP, $\gamma = 1.0$	51
Figura 19: Energía total en aleación semiconductor de InP.	52





## Índice de Tablas

Tabla 1: Parámetros potenciales en aleación de InP.	41
Tabla 2: Parámetros potenciales de esferas vacías en aleación de InP.	42
Tabla 3: Auto-valores de las bandas de energía en dirección $\Gamma$ - L.	43
Tabla 4: Auto-valores de las bandas de energía en dirección $\Gamma$ - X.	44
Tabla 5: Auto-valores de las bandas de energía en dirección $\Gamma$ - K.	45
Tabla 6: La densidad de estados ocupados en aleación de InP.	48
Tabla 7: Resultados de la energía total en aleación de InP.	52



## RESUMEN

En el presente trabajo se efectúa el estudio teórico de las propiedades electrónicas del estado fundamental del compuesto semiconductor de Indio-Fósforo. Se calcularon la estructura de las bandas de energía y la densidad de estados (DOS) al resolver la ecuación de Schrödinger usando el método de los orbitales LMTO, en la que se usó un potencial efectivo de la red cristalina del sólido formulado con la teoría del funcional de la densidad (DFT), formalismo que usa la aproximación LDA (Ceperley & Alder, 1980) para la energía de intercambio y de correlación. De los resultados para las propiedades electrónicas: las bandas de energía y la densidad de estados con  $\gamma = 0.0$ , se obtuvo una brecha de energía prohibida de 0.107 Ry ó 1.46 eV entre el valor máximo de la banda de valencia y el valor mínimo de la banda de conducción, justo en el punto  $\Gamma$ . Brecha de energía prohibida que difiere en 2.1% del valor experimental de 1.43 eV reportado en la literatura (Vurgaftman, Meyer, & Ram-Mohan, 2001). El valor mínimo de la energía total de la red cristalina obtenida fue de -18.37 Ry para una estructura electrónica calculada con  $\gamma = 0.0$  y que corresponde a una transferencia del 100% de la pequeña carga electrónica fuera de las esferas atómicas, a las esferas vacías de la red cristalina.

Palabras claves: Red cristalina, bandas de energía, semiconductores



## ABSTRACT

In this work the theoretical study of the electronic properties of the fundamental state of the semiconductor compound of Indio-Phosphorus is carried out.

The structure of the energy bands and the density of states (DOS) were calculated when solving the Schrodinger equation using the LMTO orbital method, in which an effective potential of the crystalline solid network formulated with density functional theory (DFT) was used, formalism that uses the LDA (Ceperley & Alder, 1980) approach for exchange and correlation energy.

From the results for electronic properties: the energy bands and the density of states with  $\gamma = 0.0$ , a prohibited energy gap of 0.107 Ry or 1.46 eV was obtained between the maximum value of the valence band and the minimum value of the driving band, just at point  $\Gamma$ . Prohibited energy gap that differs by 2.1% of the experimental value of 1.43 eV reported in the literature (Vurgaftman, Meyer, & Ram-Mohan, 2001). The minimum value of the total energy of the crystalline grid obtained was -18.37 Ry for an electronic structure calculated with  $\gamma = 0.0$  and corresponding to a transfer of 100% of the small electronic charge out of the atomic spheres, to the empty spheres of the crystalline network.



Key Word: Crystal Lattice, energy bands, semiconductors

## INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se han efectuado diferentes trabajos de investigación con el propósito de conocer las propiedades electrónicas de diversas aleaciones y de compuestos semiconductores con gran potencial de uso, en las que se resaltan la estructura electrónica del compuesto semiconductor de Indio-Fósforo (InP), como: la estructura electrónica de semiconductores III-V con estructura cristalina tipo Zinblende obtenidas a partir de primeros principios, (Wang, 2013); que calcula la estructura electrónica de varios semiconductores con el modelo de Becke-Johnson para el potencial de intercambio; ó el estudio que calcula la estructura de bandas de semiconductores con teoría generalizada del funcional de la densidad, (Remediakis, 1999); entre otros trabajos, usando métodos teóricos de alta complejidad y técnicas experimentales muy sofisticadas y de alto costo para nuestro medio.

La estructura de las bandas de energía y de la densidad de estados ocupados (las propiedades electrónicas) del compuesto semiconductor de InP se determinaron resolviendo la ecuación de Schrödinger de sólido cristalino con un potencial efectivo de tipo LMTO con una dependencia de la densidad de carga electrónica de las esferas atómicas de Indio, de Fósforo y de las esferas vacías en la red cristalina (Cabrera Arista, 2018). Este potencial fue calculado con un término de intercambio y correlación en la aproximación LDA fundamentado en la teoría del funcional de la densidad (DFT), (Hohember & Kohn, 1964). La brecha de energía prohibida (*gap*) fue determinada indirectamente de la estructura de las bandas de energía y corroboradas por la densidad de estados calculadas. La energía total se calculó usando la densidad de carga electrónica del sólido cristalino, los autovalores de energía de las bandas previamente calculados.



## CAPÍTULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

### 1.1 Descripción de la realidad problemática

En las últimas décadas en diversos centros e instituciones de investigación a nivel mundial se han efectuado trabajos de investigación teóricos y experimentales con el fin de conocer la estructura electrónica de muchas aleaciones semiconductoras con estructura cristalina tipo blenda de cinc, como la del compuesto binario de Indio-Fósforo (InP).

Entre los estudios teóricos que más han destacado son las propiedades electrónicas de materiales semiconductores con estructura cristalina tipo blenda de cinc a partir de primeros principios que usa una aproximación novedosa para el termino de intercambio y correlación (Wang Y. , 2013); ó el estudio de la energía total, la ecuación de estados y los módulos de bulk de ciertas aleaciones semiconductoras (Jivani, 2005); ó la estructura de bandas calculadas para materiales semiconductores usando la teoría del funcional de la densidad generalizada (Remediakis, 1999); o el estudio de la estructura de bandas con técnicas de espectroscopia óptica de alta resolución (Klahold, 2017), una técnica experimental muy sofisticada y muy costosa para nuestro medio.

De acuerdo a lo propuesto inicialmente nuestro país tiene carencia de equipos experimentales sofisticados para efectuar los estudios experimentales de las propiedades electrónicas de materiales, sin embargo es posible realizar el estudio teórico de las propiedades electrónicas del compuesto de Indio-Fósforo (InP) que nos permita conocer y usar la estructura electrónica indirectamente para conocer la brecha de energía prohibida de estos tipos de materiales.

Las propiedades electrónicas de compuestos semiconductores como Indio-Fósforo son posibles de conocer usando el método de los orbitales lineales Muffin-Tin ó LMTO, ideado en la década de los 70s por profesor danés O. K. Andersen



(Andersen O. K., 1975) investigador del Instituto Max-Planck de Stuttgart en Alemania y estudiado en los 80s en Roskilde Dinamarca por H. L. Skriver (Skriver, 1984). En la década de los 90s el método LMTO es implementado y usado en la Unidad de Post Grado de la Facultad de Ciencias Físicas en la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el profesor alemán Dr. H. J. Nowak (Nowak, 1991).

## 1.2 Formulación del problema.

De lo ya expuesto en el proyecto inicialmente el Perú es un país que carece de equipos experimentales sofisticados para realizar estudios experimentales sobre las propiedades electrónicas, es posible realizar una investigación teórica de la estructura electrónica de la aleación Indio-Fósforo (InP), que permita usar la estructura electrónica para analizar la región de la energía prohibida y determinar indirectamente alguna posible transición de fase de la aleación Indio-Fósforo. El potencial tecnológico de la aleación Indio-Fósforo (InP) depende principalmente de sus buenas propiedades electrónicas, tales como la estructura de las bandas de energía, la densidad de estados y la brecha de la energía prohibida, además de los posibles cambios físicos que experimente bajo la acción de campos externos.

Ciertamente el problema de conocer las propiedades electrónicas y los posibles cambios físicos de esta aleación radica en el alto riesgo de manipular la muestra, del gran costo económico de los equipos y de las técnicas experimentales a usar para determinar las propiedades electrónicas. Por tanto, resulta económicamente ventajoso realizar una investigación teórica que minimice los riesgos y nos permita determinar las propiedades electrónicas de la aleación indio-fósforo usando un método conocido y que esté al alcance.

¿Es posible determinar la estructura electrónica: las bandas de energía, la densidad de estados DOS y la brecha de energía prohibida del compuesto de Indio-Fósforo

(InP) usando el método LMTO? Ante la pregunta se propone como alternativa de solución la presente investigación usando la teoría del funcional de la densidad DFT (Kohn, 1999) y el método LMTO para calcular las propiedades electrónicas de materiales sólidos cristalinos.

### 1.3 Objetivos:

#### 1.3.1 Objetivo general

De lo ya planteado en el proyecto inicial de la investigación, el objetivo general es estudiar las propiedades electrónicas del estado fundamental del compuesto cristalino de Indio-Fósforo (InP), con estructura cristalina tipo blenda de cinc (zinc-blende), resolviendo la ecuación de Schrödinger para el sólido cristalino con el método LMTO usando un potencial formulado con la teoría del funcional de la densidad (DFT) (Perdew & Zunger, 1981) y en la aproximación LDA para el término de intercambio y correlación.

#### 1.3.2 Objetivos específicos

- a) Calcular el potencial en la aproximación LDA de aleación Indio-Fósforo con estructura cristalina zincblende.
- b) Determinar las bandas de energía, la densidad de estados (DOS) de la aleación Indio-Fósforo con estructura cristalina tipo zincblende.
- c) Calcular la energía total de esta aleación Indio-Fósforo con estructura cristalina tipo zincblende.



#### 1.4 Limitantes de la investigación

Como se expuso al iniciar esta investigación, la investigación es Básica y Teórica no tiene limitantes en los aspectos de metodología y de materiales.

## CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

### 2.1 Antecedentes

#### 2.1.1.- Antecedente internacional

Los antecedentes extranjeros de estudios a este proyecto, se pueden tomar en cuenta los siguientes trabajos de investigación: Electronic structure of III-V zinc-blende semiconductors from first principles, (Wang, 2013) que usa una aproximación de Becke-Johnson en el potencial de intercambio y correlación para el cálculo de la estructura electrónica; ó el estudio Band-Structure calculations for semiconductors within generalized-density-functional theory, (Remediakis, 1999) que usa la teoría generalizada del funcional de la densidad para el cálculo de la estructura electrónica de materiales semiconductores; ó la investigación Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloy, (Vurgaftman, 2001) que usa el método de la aproximación de multi-bandas  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  para el cálculo de la estructura electrónica de materiales semiconductores del grupo III-V de la tabla periódica entre otros estudios.

#### 2.1.2 Antecedente nacional

En la década de los 90s se hicieron los primeros cálculos de la estructura electrónica de materiales sólidos usando el método LMTO y el modelo de los pseudo potenciales (Nowak, 1991). También el cálculo de la estructura electrónica de compuestos de GaP y SiC (Cabrera, 2017) y estudio de la energía prohibida en la aleación semiconductor de AlAs (Cabrera, 2018) entre otros.

### 2.2 Marco

La presente investigación fue motivada por el interés de conocer las propiedades electrónicas de nuevos materiales y de nuevas aleaciones cristalina con alto potencial de aplicación tecnológica. La investigación teórica de las propiedades electrónicas de los materiales es importante porque reduce el riesgo y el costo de



la manipulación de materiales que pueden ser tóxicos, además los resultados se pueden usar para determinar otras propiedades físicas de la aleación Indio-Fósforo (InP), tales como: el calor específico, la conductividad térmica, la conductividad eléctrica, etc. Como la investigación es Básica y Teórica no tiene limitantes en los aspectos de metodología y de materiales. La presente investigación se justifica por el desarrollo de software de cálculo como herramientas propias en el Perú, no solo nos hace autónomos e independientes, sino que nos da la experiencia que podría ser usada en otras áreas de mayor prioridad nacional. La densidad de estados es de gran utilidad para determinar otras propiedades físicas de un material o una aleación, pues a partir de esta se puede conocer otras propiedades tal como: la conductividad térmica, la conductividad eléctrica. Es un aporte científico que contribuye con el desarrollo de software para estudiar las propiedades electrónicas de materiales, el cual es considerado una herramienta.

### 2.2.1 Teórico

#### A.- Teoría del funcional de la densidad (DFT)

Conocer las propiedades electrónicas de los materiales es de suma importancia en la física de la materia condensada, pues la estructura electrónica se relaciona con muchas otras de las propiedades físicas de los materiales y de las aleaciones sólidas cristalinas, tales como los metales, los semiconductores y los aislantes. La teoría de la estructura electrónica de la materia tiene su fundamento en la ecuación de Schrödinger no relativista para un sistema de muchos electrones descrita con una función de onda  $\psi$ , (Kohn, Nobel Lecture, Electronic structure of matter-wave functions and density functionals, 1999), que es de la forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \nabla_j^2 \psi + \left\{ - \sum_{j,l} \frac{Z_l e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|} \right\} \psi = E\psi \quad (2.1)$$

En la que los términos  $\mathbf{r}_j$  denotan los vectores de posición de los electrones, los términos  $\mathbf{R}_l, Z_l$  denotan los vectores de posición y el número atómico de los núcleos; las demás cantidades en la ecuación (2.1) tal como:  $\hbar$  es la constante de Planck dividida entre la constante  $2\pi$ ; por otro lado,  $m$  es la masa fundamental del electrón y la constante  $e^2 = (e^+)^2/(4\pi\epsilon_0)$  es la carga eléctrica fundamental del electrón multiplicada por la constante de Coulomb y la cantidad denotada con  $E$  es la energía del sistema. La solución  $\psi$  de la ecuación de Schrödinger, es la función de onda electrónica de un sistema de  $N$  electrones depende de  $3N$  coordenadas espaciales y  $N$  coordenadas de spin. De forma genérica la expresión Hamiltoniana del sistema contiene términos espaciales de un electrón y de pares de electrones, lo que conlleva a que la energía del sistema sea escrita en términos de cantidades que implican cuando menos seis coordenadas. De manera que la función de onda del sistema contiene mucha más información de la necesaria, y esto complica el cálculo computacional cuando se tiene que resolver la ecuación de Schrödinger (2.1) con el fin de determinar la estructura electrónica. Sin embargo, esta dificultad ha motivado en muchos investigadores, la búsqueda de funciones de onda con una menor cantidad de variables y que en la práctica se puedan utilizar para calcular la estructura electrónica, la energía y otras propiedades del sólido cristalino.

#### B.- El Modelo de Kohn-Sham

En un famoso artículo presentado por Kohn y Sham, (Kohn & Sham, Self consistent equation including exchange and correlations effects, 1965), fue ideado un método práctico que permite determinar la densidad de carga electrónica  $\rho$ , así como la energía  $E$  del estado fundamental del sistema a estudiar. Método que en la práctica, sería capaz de obtener resultados exactos, pero debido a que las ecuaciones de este método contienen un funcional desconocido y que debe ser aproximado, la formulación Kohn-Sham de la teoría del funcional de la densidad DFT da lugar a resultados aproximados.

Este método consiste en escribir el valor esperado de la ecuación (2.1) como un funcional  $F[\rho]$  de la densidad de carga electrónica, que es la suma de tres diferentes funcionales, tal como se muestra en la siguiente ecuación

$$F[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.2)$$

El primer término  $T[\rho]$  a la derecha de la ecuación (2.2), es la energía cinética de un sistema de electrones sin interacción, la cual será definida más adelante; el segundo término a la derecha en la ecuación (2.2), la cantidad  $U[\rho]$  representa la clásica energía potencial de interacción de Coulomb de los electrones y que se escribe de la forma

$$U[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3r \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (2.3)$$

El último término  $E_{xc}[\rho]$  a la derecha de la ecuación (2.2), es un funcional que describe la energía potencial de correlación y de intercambio para este sistema de electrones. En la presente investigación se usará el funcional de intercambio y correlación de un gas homogéneo de electrones de spin polarizado discutido por McLaren, (McLaren, 1993). Como la densidad de carga electrónica depende de los orbitales orto-normales  $\psi_\alpha(\mathbf{r})$  con número cuántico  $\alpha$ , la densidad de carga electrónica es de la forma siguiente

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} |\psi_{\alpha}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.4)$$

Tomando en cuenta estos orbitales  $\psi_\alpha(\mathbf{r})$  el funcional de la energía cinética  $T[\rho]$  en (2.2), para un sistema de electrones sin interacción, resulta que se puede escribir de la forma:

$$T[\rho] = \sum_{\alpha} \left\langle \psi_{\alpha} \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_{\alpha} \right\rangle \quad (2.5)$$



Usando esta ultima ecuación (2.5) el valor esperado de la ecuación (2.1), la Hamiltoniana del sistema, que escrita en unidades atómicas resulta ser de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \tilde{E} = \sum_{\alpha} \left\langle \psi_{\alpha} \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_{\alpha} \right\rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' d^3r + E_{xc}[\rho] \\ + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d^3r \end{aligned} \quad (2.6)$$

Por otro lado la minimización de la energía en la expresión funcional de la ecuación (2.6), nos permitiría conocer la energía del estado fundamental del sistema, esto se puede lograr siempre que la ecuación (2.6) se minimice con respecto a los orbitales  $\psi_{\alpha}(\mathbf{r})$  sujetos a restricción de una condición de la normalización de los orbitales  $\psi_{\alpha}(\mathbf{r})$ . Como resultado, esto nos lleva a resolver la ecuación de Euler – Lagrange de la forma:

$$\frac{\partial}{\partial \psi_{\alpha}(\mathbf{r})} \left( \tilde{E} - \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \int |\psi_{\alpha}(\mathbf{r})|^2 d^3r \right) = 0 \quad (2.7)$$

En la que el término  $\epsilon_{\alpha}$  dentro de la sumatoria, resulta un multiplicador de Lagrange. La aplicación directa de las técnicas matemáticas para resolver el problema del valor extremo a la ecuación (2.7), nos conduce de forma directa a la ecuación diferencial:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef}(\mathbf{r}) \right] \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\alpha} \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

Que resulta ser la ecuación auto-consistente de Kohn-Sham, escrita en unidades atómicas, de un electrón que interactúa con un potencial efectivo  $V_{ef}(\vec{r})$ , (Kohn, Nobel Lecture, Electronic structure of matter-wave functions and density functionals, 1999).



El potencial efectivo de interacción con el electrón en la red cristalina, está escrito en unidades atómicas, y es un potencial que ya contiene toda la información necesaria sobre la estructura cristalina del sólido y es de la forma siguiente:

$$V_{ef}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')d^3r'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

En esta última ecuación (2.9), el primer término  $v(\mathbf{r})$  a la derecha de la igualdad, es un potencial externo que describirá la contribución de los otros núcleos atómicos de la red cristalina. El segundo término de la derecha en la ecuación (2.9) es la clásica contribución del potencial de interacción de Coulomb y el tercer término de la derecha en la ecuación (2.9) viene a describir el potencial de intercambio y correlación del electrón, que resulta ser de la forma:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (2.10)$$

Se podrían obtener resultados exactos en los cálculos con la teoría del funcional de la densidad DFT, (Kohn, Nobel Lecture, Electronic structure of matter-wave functions and density functionals, 1999), siempre que la expresión funcional de la energía de intercambio y de correlación fuera conocida y por supuesto usada en los cálculos. Pero la mayoría de los cálculos con teoría del funcional de la densidad se hacen usando la aproximación de la densidad local (LDA).

### C.- La energía total del compuesto cristalino

Resuelta la ecuación de Kohn-Sham para un electrón el sólido ecuación (2.8), se conocen los auto-valores de energía y el paso siguiente en el trabajo será el cálculo de la energía total con el propósito de obtener resultados cuantitativos de las aproximaciones que fueron usadas en el presente trabajo de investigación y discutir la estabilidad del sistema bajo estas aproximaciones.

El cálculo de la energía total del sistema en la aproximación de la densidad local LDA, (Hohember & Kohn, 1964), será a partir de la ecuación (2.6) puesto que la ecuación (2.8) ya fue resuelta y los orbitales  $\psi_a(\mathbf{r})$  ahora son conocidos, de manera que la densidad de carga electrónica dada por la ecuación (2.4) también se conoce. El término que resulta complicado de tratar en la ecuación (2.6) es la que representa la energía cinética de los electrones, denotado por  $T$  es de la forma siguiente:

$$T = \sum_{\alpha, \sigma} f_{\alpha\sigma} \langle \psi_{\alpha\sigma} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_{\alpha\sigma} \rangle \quad (2.11)$$

El segundo término a la derecha de la ecuación (2.6) que es fácil de tratar, denotado por  $U[\rho]$ , corresponde a la clásica energía potencial de interacción de coulomb, y se escribe de la siguiente forma:

$$U[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.12)$$

El tercer término a la derecha en la ecuación (2.6), que denotamos por  $E_{xc}[\rho]$ , es la contribución de la energía de intercambio y de correlación en la aproximación LDA, (Kohn & Sham, Self consistent equation including exchange and correlations effects, 1965), la cual es de la forma:

$$E_{xc}[\rho] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.13)$$

El último y cuarto término a la derecha en la ecuación (2.6), es la contribución de un potencial escalar externo  $V(\mathbf{r})$ , que para nuestro caso es la conocida energía de Madelung, (Amador, 1991), que representa la interacción del electrón con los demás iones de la red cristalina en el sólido:

$$V(\vec{r}) = \sum_i \frac{2Z}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} \quad (2.14)$$

Para salvar la parte más difícil de tratar en la formulación de la energía total, el término correspondiente a la energía cinética de los electrones, se recurre al artificio siguiente: la ecuación (2.8) se multiplica por la izquierda con el orbital  $\psi_{\alpha\sigma}(\mathbf{r})$  y se suma sobre todos los orbitales ocupados, de la cual se puede despejar el término de la energía cinética, que es de la forma:

$$\sum_{\alpha,\sigma} \left\langle \psi_{\alpha\sigma} \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| \psi_{\alpha\sigma} \right\rangle = \sum_{\alpha,\sigma} \varepsilon_{\alpha\sigma} - \sum_{\alpha,\sigma} \int d^3\vec{r} \psi_{\alpha\sigma}(\vec{r}) V_{ef}(\vec{r}) \psi_{\alpha\sigma}(\vec{r}) \quad (2.15)$$

Expresión que muestra la energía cinética de los electrones como una función de los auto-valores de energía ya conocidos, en términos del potencial efectivo de la red cristalina que apantalla al electrón. Este último término a la derecha de la ecuación (2.15), es de la forma:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha,\sigma} \int d^3\vec{r} \psi_{\alpha\sigma}(\vec{r}) V_{ef}(\vec{r}) \psi_{\alpha\sigma}(\vec{r}) &= \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \\ &+ \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) v_{xc}(\vec{r}) + \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.16)$$

La combinación de esta ecuación (2.16) con la anterior ecuación (2.6), nos lleva a obtener una expresión muy general para obtener la energía total del estado fundamental del sistema en función de los auto-valores de energía ya conocidos, en función de la clásica energía de Coulomb y en función de la energía de intercambio y de correlación de Kohn, (Kohn, Nobel Lecture, Electronic structure of matter-wave functions and density functionals, 1999), la cual resulta ser de la forma siguiente:

$$E = \sum_{\alpha,\sigma} \varepsilon_{\alpha\sigma} - \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + E_{xc}[\rho] - \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.17)$$

La ecuación (2.17) es la expresión más general de la energía total de un sistema de N partículas escrita en la aproximación LDA, (Hohember & Kohn, 1964).

#### D.- El potencial electrónico

Tratar el potencial efectivo de la red cristalina y su interacción con electrón, suele ser muy difícil y además complicado. Para los cálculos de estructura de las bandas de energía es conveniente aproximar todo el volumen del sólido cristalino por medio de esferas atómicas que ocupan este mismo volumen de la red cristalina del sólido. Esta aproximación, es conocida como la ASA, (Andersen & Jepsen, 1994), y nos permite formular el potencial efectivo de interacción electrónica con una dependencia radial únicamente.

Con la dependencia radial única el potencial efectivo se debe promediar sobre todo el ángulo sólido de la esfera atómica, lo que es equivalente a integrar sobre todo el ángulo sólido de la esfera atómica, lo que permite que se pueda escribir:

$$\langle V_{eff}(\vec{r}) \rangle = V_{eff}(r) \quad (2.18)$$

El tratamiento explícito de este promedio sobre el ángulo sólido de la esfera atómica al potencial efectivo, permite mostrar que el potencial efectivo se llegará a escribir finalmente de la siguiente forma:

$$V_{eff}(r) = 2 \int_0^{S_R} \frac{4\pi r^2 \rho(r)}{r} dr + V_{xc}[\rho(r)] + v_{ion}(r) \quad (2.19)$$

Como se puede notar aquí, este potencial efectivo de interacción con el electrón es solo función de la coordenada radial  $r$ , de manera que se cumple  $V = V(r)$ . Cabe mencionar que de no ser por este promedio sobre el potencial efectivo sería muy complicado (si no imposible) de resolver la ecuación de Schrödinger para un electrón que se mueve interaccionando con el campo de potencial efectivo real de la red cristalina del sólido.



Con esta última ecuación (2.19) para el potencial efectivo, la ecuación (2.8) de Schrödinger para el sólido cristalino se puede tratar con la técnica de la separación de variables, por lo que es posible escribir formalmente la parte radial de la ecuación de Schrödinger para el electrón en un medio efectivo descrito por el potencial efectivo, que resulta ser de la forma:

$$\frac{d^2 P_l(r)}{dr^2} + \left[ \varepsilon_l + \frac{l(l+1)}{r^2} - V_{eff}(r) \right] P_l(r) = 0 \quad (2.20)$$

Que es la ecuación diferencial lineal de segundo orden que se puede resolver con diferentes técnicas computacionales, como la técnica de diferencias finitas. Como podemos ver esta ecuación (2.20) depende del número cuántico principal “ $l$ ”, donde  $l = \alpha$ , representa la clase de orbital en la solución de (2.20). Aquí no trataremos explícitamente la parte angular de la ecuación diferencial de Schrödinger del sólido, puesto que sus soluciones los armónicos esféricos ya se encuentran tabulados en la literatura de especialidad (Jackson, 1980).

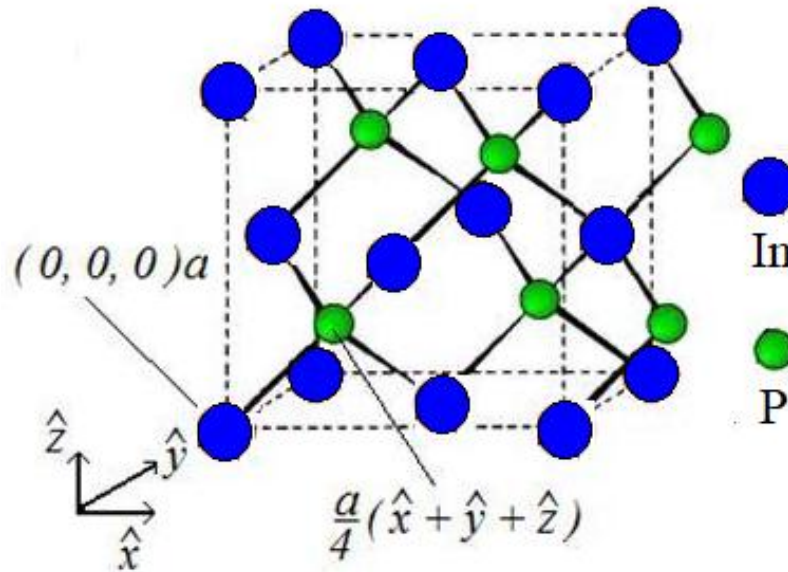
#### E.- El potencial de la red cristalina

En su estado fundamental el compuesto binario de Indio-Fósforo (InP) presenta una fase sólida con una estructura cristalina tipo blenda de cinc, en inglés *zincblende*, con una constante o parámetro de red  $a = 5.87 \text{ \AA}$ , (Vurgaftman, Meyer, & Ram-Mohan, 2001).

Esta estructura cristalina abierta, se puede considerar como dos redes de Bravais, desplazadas a lo largo de la línea diagonal de la red cúbica, un cuarto de longitud de la constante de la red cristalina. De modo que esta red cristalina tipo blenda de cinc se puede ver como dos redes cristalinas de tipo FCC superpuestas entre sí, con puntos de base en  $(0,0,0)a$  y  $(1,1,1)a/4$ . Esta red se puede apreciar en la Figura N.1 en la siguiente página.

**Figura 1**

*Estructura Cristalina del InP,*



*Fuente: N. Ashcroft, Solid State Physics.*

Como este tipo de red blanda de cinc, es una red cristalina abierta, posee regiones a lo largo de las diagonales de la red cúbica, sin ocupación atómica. Por tanto el espacio de dichas regiones serán llenadas con esferas vacías del mismo tamaño que las otras esferas atómicas de la red cristalina. A estas esferas vacías se les transfiere aquella pequeña parte de la carga electrónica de valencia que reside fuera del radio de las esferas atómicas.

La transferencia de esta pequeña carga electrónica de valencia se hace mediante el parámetro sin unidades, denotado por  $\gamma$ , que varía entre 0 y 1. Como la carga electrónica en la red cristalina ahora depende de este parámetro, el potencial del sólido cristalino también depende del parámetro  $\gamma$ . A causa de esta pequeña carga electrónica de valencia en las esferas vacías se genera una pequeña interacción entre las esferas vacías de la red cristalina y que debe ser considerada en el potencial efectivo de la red.

Así que para el átomo que está centrado en la posición  $\mathbf{R}$ , el potencial efectivo  $V_{\mathbf{R}}(r)$ , que inicialmente estaba descrito por la ecuación (2.19), conteniendo toda la información acerca de la estructura cristalina de la red tipo blenda de cinc, ahora tendrá la siguiente forma:

$$V_{R_i}(r) = -\frac{2Z_{R_i}}{r} + \frac{1}{r} \int_0^r 2\sigma_{R_i}(r') dr' + \int_r^{S_R} \frac{2\sigma_{R_i}(r')}{r'} dr' + v_{xc}[\rho_{R_i}(r)] - \sum_{\vec{R}'} 2q_{\vec{R}'} \sum_{\vec{T}} \frac{1}{|\vec{R} - \vec{R}' - \vec{T}|} \quad (2.21)$$

El último termino de la derecha en la ecuación (2.21) representa la contribución al potencial efectivo de las otras esferas vacías de la red cristalina cuando están cargadas con una pequeña fracción de la carga electrónica de valencia que reside fuera de las esferas atómicas, dado por:

$$V_{M_i} = - \sum_{\vec{R}'} 2q_{\vec{R}'} \sum_{\vec{T}} \frac{1}{|\vec{R} - \vec{R}' - \vec{T}|} \quad (2.22)$$

El apostrofe ' en la sumatoria significa que en la doble sumatoria se excluye el término  $\vec{R} = \vec{R}' + \vec{T}$ . Siendo  $\vec{R}$  el vector de posición de la esfera vacía en el centro de la diagonal de la red cubica,  $\vec{R}'$  la posición de la segunda esfera vacía a lo largo de la diagonal de la red cubica y  $\vec{T}$  el vector de posición de las otras esferas vacías de la red cristalina. Este término adicional (2.22) se conoce como el potencial de Madelung (Amador, 1991), y para determinar su contribución al potencial del sólido cristalino también se necesita conocer el valor de la pequeña carga electrónica que hay en las esferas vacías de la red. Las esferas vacías no poseen carga dentro de su coraza, por lo que para estas se cumple que la densidad de carga en su coraza es cero  $n_{\vec{R}}^c(r) = 0$ . Aquí el problema es conocer la densidad de carga electrónica de los electrones de valencia  $n_{\vec{R}}^v(r)$ , que resulta completamente diferente en el sólido que para el caso del átomo libre y que se obtiene al resolver la ecuación de Schrödinger (2.8) auto-consistentemente.

#### F.- El método LMTO

El método de los orbitales Muffin-Tin (MTO) está particularmente bien adaptado (Wang Z. , 2009), para el problema de calcular la estructura electrónica de un sólido cristalino. Los orbitales Muffin-Tin resultan ser un mínimo conjunto de base, que disminuye el tamaño de la Hamiltoniana del sistema cristalino y por tanto reduce el esfuerzo y el tiempo de cálculo computacional.

En un sistema cristalino, el potencial varía rápidamente cerca del sitio atómico y se comporta suavemente en la región intersticial. Asumiendo que el potencial de la red cristalina es de simetría esférica en la región del sitio de una esfera atómica y que resulta ser plana en la región intersticial, en esta aproximación el potencial Muffin-Tin  $V_{MT}$ , se define como

$$V_{MT}(\vec{r}) = \begin{cases} V_{ext}(\vec{r}), & r \leq s_{\bar{R}} \\ V_o, & r > s_{\bar{R}} \end{cases} \quad (2.23)$$

En la que  $s_{\bar{R}}$  es el radio de las esferas atómicas Muffin-Tin. Esto nos reduce considerablemente el problema, ahora la función de onda puede ser expresada en términos de las soluciones de la ecuación de Schrödinger para cada región, un producto de armónicos esféricos y una función de onda radial dentro de la esfera y, de ondas planas en la región intersticial.

En la aproximación de las esferas atómicas ASA (Skriver, 1984), se elige el radio  $S$  de manera que el volumen de todas las esferas Muffin-Tin dentro de la red sea igual al volumen de la red cristalina, lo que implica que las esferas se superponen ligeramente.

Para este caso la energía cinética fuera de la esfera Muffin-Tin, se toma como cero, además tanto el potencial, como la energía  $E$  son escritas en unidades de energía atómica Rydberg. Para este modelo del potencial la ecuación de Schrödinger resulta de la forma:

$$[-\nabla^2 + V(\vec{r}) - E] \psi(\vec{r}) = 0; \quad r \in A \quad (2.24a)$$

$$-\nabla^2 \psi(\vec{r}) = 0; \quad r \in I \quad (2.24b)$$

Donde A se refiere a la región interna de la esfera atómica, I se refiere a la región intersticial. De la condición (2.24b) la función de onda del electrón en la región intersticial satisface la ecuación de Laplace. Por tanto, definiendo la nueva cantidad  $\vec{r}_{\vec{R}} = \vec{r} - \vec{R}$  y  $r = |\vec{r}|$ , ahora escribimos el potencial  $V(\vec{r})$  de la forma:

$$V(\vec{r}) = V_{\vec{R}}(r_{\vec{R}}), \quad r_{\vec{R}} \leq S_{\vec{R}} \quad (2.25)$$

Donde  $V_{\vec{R}}(r_{\vec{R}})$  es un potencial de simetría esférica dentro de la esfera atómica de radio  $S_{\vec{R}}$ , situada en la posición  $\vec{R}$ . En la región intersticial donde las funciones de onda satisfacen la ecuación de Laplace, las soluciones son de la forma

$$\psi(\vec{r}) = u_l(\vec{r}) Y_L(\hat{r}) \quad (2.26)$$

Con  $\hat{r} = \vec{r}/r$  y con el subíndice L representando a los números cuánticos  $l, m$  la cantidad  $Y_L(\hat{r})$  representan los armónicos esféricos y la función  $u_l(\vec{r})$  una amplitud radial, que es la solución de la ecuación radial de Laplace, dada por:

$$-\frac{\partial^2 u_l(r)}{\partial r^2} - \frac{2}{r} \frac{\partial u_l(r)}{\partial r} + \frac{l(l+1)}{r^2} u_l(r) = 0 \quad (2.27)$$

Ecuación diferencial con dos tipos de soluciones, la solución ordinaria (funciones de Bessel) y otra solución no ordinaria (funciones de Hankel). Ambas soluciones de la ecuación de Laplace (2.27) tienen la forma:

$$J_L(r) = J_l(r) Y_L(\hat{r}), \quad J_l(r) = \frac{1}{2(2l+1)} \left(\frac{r}{\omega}\right)^l, \quad (2.28a)$$

$$K_L(r) = K_l(r) Y_L(\hat{r}), \quad K_l(r) = \left(\frac{r}{\omega}\right)^{-l-1}, \quad (2.28b)$$

En las dos ecuaciones la cantidad  $\omega$  permite hacer a las soluciones sin dimensión. Por otro lado los armónicos esféricos usados aquí son reales y satisfacen la condición de orto-normalidad:

$$\int Y_L(\hat{r})Y_{L'}(\hat{r})d^2\hat{r} = \delta_{LL'} \quad (2.29)$$

Las soluciones centradas en las posiciones de las diferentes esferas atómicas, es decir las soluciones  $J_L(\vec{r}_{\vec{R}})$  y  $K_L(\vec{r}_{\vec{R}})$  están relacionadas una con cada otra, ya que la solución no ordinaria  $K_L(\vec{r}_{\vec{R}})$  centrada en la posición  $\vec{R}$  puede ser expandida en términos de la solución ordinaria  $J_{L'}(\vec{r}_{\vec{R}'})$  que está centrada en la posición  $\vec{R}' \neq \vec{R}$ , mediante la expresión

$$K_L(r_{\vec{R}}) = - \sum_{L'} S_{\vec{R}L, \vec{R}'L'} J_{L'}(r_{\vec{R}'}) \quad (2.30)$$

En la que  $S_{\vec{R}L, \vec{R}'L'}$  son las llamadas constantes de estructura canónicas, siendo simétricas ( $S_{\vec{R}L, \vec{R}'L'} = S_{\vec{R}'L', \vec{R}L}$ ) y con dependencia de la potencia inversa de la distancia  $|\vec{R} - \vec{R}'|$ , tienen la forma:

$$S_{\vec{R}L, \vec{R}'L'} \propto \left( \frac{\omega}{|\vec{R} - \vec{R}'|} \right)^{l+l'+1} \quad (2.31)$$

Para un solo potencial, de simetría esférica, centrado en  $\vec{R}$ , la ecuación (2.25a) dentro de la esfera ( $r < s_{\vec{R}}$ ) está dado como

$$[-\nabla^2 + V_{\vec{R}}(r) - E] \phi_{\vec{R}L}(\vec{r}, E) = 0 \quad (2.32)$$

Y las soluciones  $\phi_{\vec{R}L}(\vec{r}, E)$  para una energía dada E, esta dado por

$$\phi_{\vec{R}L}(\vec{r}, E) = \phi_{\vec{R}l}(r, E)Y_L(\hat{r}) \quad (2.33)$$

Con  $\phi_{\vec{R}l}(r, E)$  satisfaciendo la parte radial de la ecuación de Schrödinger, dada por

$$\left[ -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{\vec{R}}(r) - E \right] \phi_{\vec{R}l}(r, E) = 0 \quad (2.34)$$

Una vez más, se obtienen soluciones regulares e irregulares cuando se toma en cuenta el comportamiento asintótico para  $r \rightarrow 0$ , las soluciones regulares tiene dependencia  $r^l$  y las soluciones irregulares una dependencia  $r^{-l-1}$ . Las soluciones dentro de la esfera atómica y las de la región intersticial ahora deben combinarse para formar la solución completa en la ASA (Skriver, 1984), con una función resultante y su primera derivada que debe ser continua en el límite de la esfera ( $r = s_{\vec{R}}$ ).

Teniendo en cuenta las condiciones de contorno, la solución regular de (2.34) dentro de la esfera con  $\phi_{\vec{R}l}(r, E) \propto r^l$  para  $r \rightarrow 0$ , y la solución no ordinaria  $K_L(\vec{r})$  de la ecuación de Laplace que decae fuera de la esfera, puesto que  $\phi_{\vec{R}l}(r, E) \rightarrow 0$  para  $r \rightarrow \infty$ . De esta manera la función de onda: Muffin-Tin Orbital o MTO por sus siglas en inglés, tiene la forma siguiente:

$$\phi_L(\vec{r}, \varepsilon) = i^l Y_L(\hat{r}) \begin{cases} u_l(r, \varepsilon), & r \leq s_{\vec{R}} \\ \left[ \frac{D_l + l + 1}{2l + 1} \left( \frac{r}{s_{\vec{R}}} \right)^l + \frac{l - D_l}{2l + 1} \left( \frac{r}{s_{\vec{R}}} \right)^{-l-1} \right] u_l(s_{\vec{R}}, \varepsilon), & r > s_{\vec{R}} \end{cases} \quad (2.35)$$

En la que L representa ambos números cuánticos  $l$  y  $m$ , la función  $u_l(r, \varepsilon)$  es una solución de la ecuación radial de Schrödinger,  $Y_L(\hat{r})$  son los armónicos esféricos ya conocidas (Jackson, 1980) y la cantidad:

$$D_l(r, \varepsilon) = \frac{s_{\vec{R}}}{u_l(s_{\vec{R}}, \varepsilon)} \left. \frac{\partial u_l(r, \varepsilon)}{\partial r} \right|_{r=s_{\vec{R}}} \quad (2.36)$$

Es la derivada logarítmica  $u_l(r, \varepsilon)$  en el límite de la esfera atómica  $r = s_{\vec{R}}$ . Pero esta solución descrita en la ecuación (2.35) no se puede normalizar debido a que el factor  $\left(\frac{r}{s_{\vec{R}}}\right)^l$  es un término que diverge fuera de la esfera atómica, puesto que la distancia  $r$  tiende al infinito para valores mayores que el radio de Wigner-Seitz.

Sin embargo quitando este término de la ecuación (2.35), obtenemos una solución de la ecuación de Schrödinger que se puede normalizar y tiene la forma:

$$\phi_L(\vec{r}, \varepsilon) = i^l Y_L(\hat{r}) \begin{cases} \frac{2l+1}{l-D_l} \frac{u_l(r, \varepsilon)}{u_l(s_{\vec{R}}, \varepsilon)} - \frac{P_l(\varepsilon)}{2(2l+1)} \left(\frac{r}{s_{\vec{R}}}\right)^l, & r \leq s_{\vec{R}} \\ \left(\frac{r}{s_{\vec{R}}}\right)^{-l-1}, & r > s_{\vec{R}} \end{cases} \quad (2.37)$$

En la que el término  $P_l(\varepsilon)$  es conocido como la función potencial y, está definido como:

$$P_l(\varepsilon) = 2(2l+1) \frac{D_l(\varepsilon) + l + 1}{D_l(\varepsilon) - l} \quad (2.38)$$

#### G.- Los orbitales lineales muffin-tin

En un cristal, habrá un átomo centrado en la misma esfera atómica (Andersen & Jepsen, 1994). Dentro de cada esfera atómica la función de onda total es la suma de la función de onda de la esfera atómica propia y las colas de las otras esferas atómicas. Sabiendo que la solución de la ecuación radial dentro de la esfera es  $u_l(r, E)$ , la combinación lineal de MTO centrada en diferentes átomos dados por la expansión

$$\psi(r, E) = \sum_{\vec{R}L} \phi_L(r_{\vec{R}}, E) C_{\vec{R}L} \quad (2.39)$$



Serán una solución de la ecuación de Schrödinger del cristal, si todos los términos  $(r/s_{\vec{R}})^l$  se cancelan en el sitio central. Expandiendo las colas de las posiciones en  $\vec{R}' \neq 0$  con respecto a la posición central, como

$$i^l Y_L(\hat{r}_{\vec{R}}) \left(\frac{r_{\vec{R}}}{s_{\vec{R}}}\right)^{-l-1} = - \sum_{L'} \left(\frac{r_{\vec{R}'}}{s_{\vec{R}'}}\right)^{l'} \frac{1}{2(2l'+1)} i^{l'} Y_{L'}(\hat{r}_{\vec{R}'}) S_{\vec{R}'L',\vec{R}L} \quad (2.40)$$

Donde  $\vec{r}_{\vec{R}} = \vec{r} - \vec{R}$ ,  $r_{\vec{R}} = |\vec{r} - \vec{R}|$  y siendo  $S_{\vec{R}'L',\vec{R}L}$  las constantes de estructura, podemos escribir seguidamente la condición de cancelación de las colas, de la forma siguiente:

$$\sum_{\vec{R}'L'} [P_{\vec{R}L}(E) \delta_{\vec{R}\vec{R}'} \delta_{LL'} - S_{\vec{R}L,\vec{R}'L'}] C_{\vec{R}'L'} = 0 \quad (2.41)$$

En este caso las constantes de estructura  $S_{\vec{R}L,\vec{R}'L'}$  ya tienen los datos necesarios acerca de la red del sólido cristalino y la función potencial  $P_{\vec{R}L}(E)$  tiene los datos de los potenciales atómicos. Ecuación que se puede usar para calcular la estructura de las bandas de energía  $\epsilon(\vec{k})$  en el espacio recíproco, siempre que  $\vec{R}'$  se sume sobre las posiciones atómicas de la red cristalina y que la función de onda sea un estado de Bloch.



#### H.- La carga electrónica en la red cristalina

Para resolver la ecuación de Schrödinger de un electrón que interacciona con el potencial electrónico del sistema cristalino, tal como la descrita por la ecuación (2.8), se requiere conocer la densidad de carga electrónica total por átomo  $\rho_{\mathbf{R}}(\vec{r})$  de cada una de las esferas atómicas de la red cristalina y en la que en la expresión  $\rho_{\mathbf{R}}(\vec{r})$  el subíndice  $\mathbf{R}$  indica al átomo situado en las esferas atómicas de la red cristalina cuyas posiciones son  $\mathbf{R}_1$  o  $\mathbf{R}_2$ .

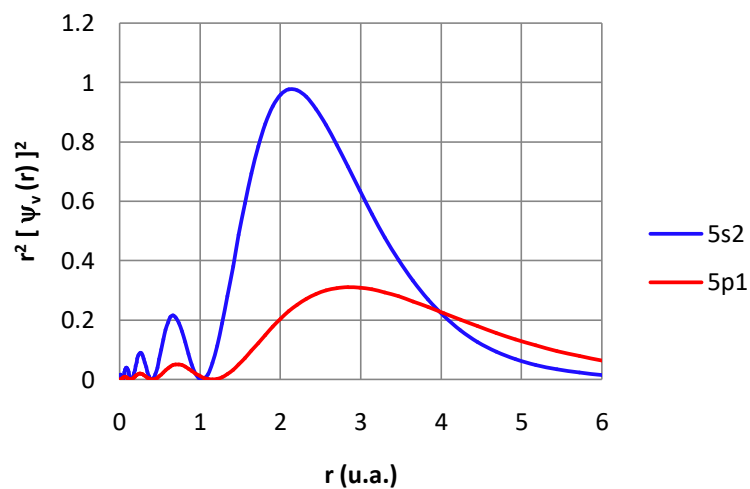
Siendo  $\rho_c(\vec{r})$  la densidad de carga electrónica en la coraza de la esfera atómica y la expresión  $\rho_v(\vec{r})$  la densidad de carga electrónica de los electrones de valencia (Cabrera 1996), la densidad de carga electrónica total por átomo  $\rho_R(\vec{r})$  se puede expresar como la suma de estas dos expresiones previas, de modo que:

$$\rho_R(\vec{r}) = \rho_c(\vec{r}) + \rho_v(\vec{r}) \quad (2.42)$$

La densidad de carga electrónica que disponemos para el cálculo de la energía total es la densidad de carga electrónica de valencia para el átomo libre obtenidas con el programa ATOM.FOR de J. P. Desclaux (Desclaux 1981) y modificado por H. J. Nowak, la que se encuentra disponible como software libre en internet. La Figura 2 y la Figura 3, muestran la densidad de carga electrónica de valencia del átomo de Indio (In) y del átomo de Fósforo (P).

**Figura 2**

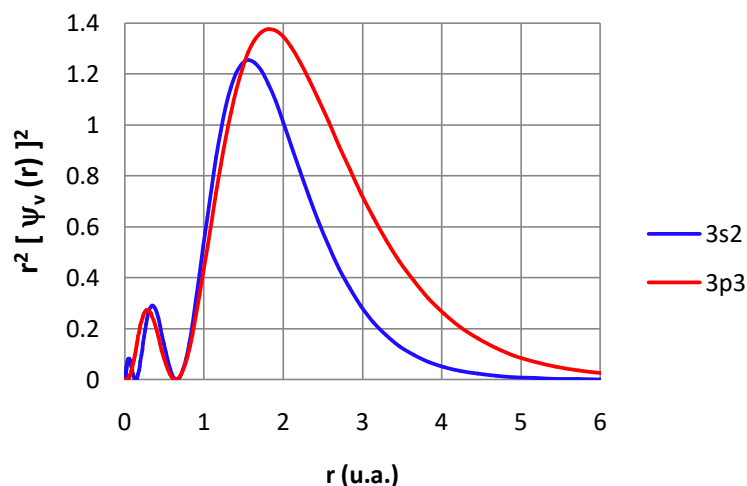
*Densidad de carga electrónica de valencia del Indio.*



Fuente: Elaboración propia

**Figura 3**

*Densidad de carga electrónica de valencia del Fósforo.*



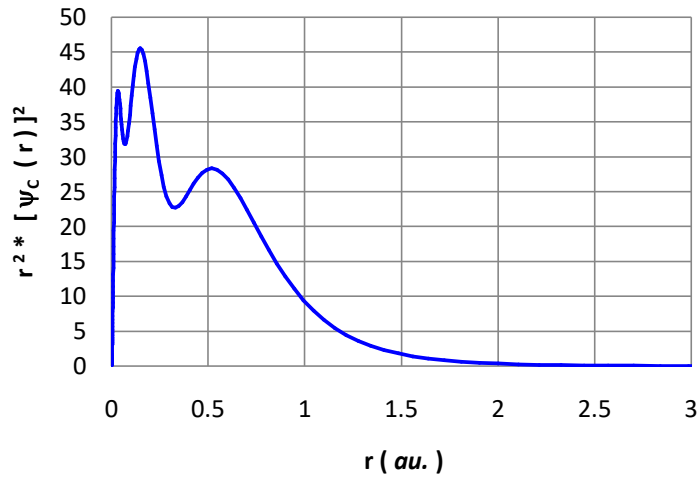
Fuente: Elaboración propia

Tal como se puede apreciar en la Figura 2 y la Figura 3 y en general para los demás átomos de la red cristalina, la carga electrónica de valencia contribuye con algo de carga electrónica mas allá de las tres unidades atómicas de distancia, 3.0 *au*, de modo que aquella pequeña fracción de la carga electrónica de valencia que resida más allá del radio de las esferas atómicas será la carga electrónica que se transfiera a las esferas vacías en las diagonales de la red cristalina, (Cohen & helikowsky, 1988).

En general para los casos de los átomos de Indio y Fósforo, la carga electrónica de la coraza en las esferas atómicas tiene muy poca contribución más allá del radio de las esferas atómicas, conocido como radio de Wigner-Seitz. Esto se puede apreciar para la carga electrónica de la coraza en el átomo de Indio, cuyo radio de Wigner-Seitz es de 2.88 *au*. y que se muestra en la Figura 4.

**Figura 4**

*Densidad de Carga Electrónica de la Coraza del Indio.*



Fuente: Elaboración propia

Ya que los electrones de la coraza en las esferas atómicas están fuertemente ligados al núcleo, podemos asumir en general, que para cualquiera de los átomos de la red cristalina del sólido la densidad de carga electrónica de la coraza no cambia significativamente con respecto a la densidad de la carga electrónica de la coraza  $\rho_{c,libre}(\vec{r})$  de la del átomo libre. A causa de que una fracción muy pequeña de la carga electrónica de la coraza  $q_{R,core}$  contribuye más allá del radio  $s_{\vec{R}}$  de las esferas atómicas, ésta pequeña carga electrónica se redistribuyó homogéneamente dentro de la coraza de su propia esfera atómica y no sobre las otras esferas de la red cristalina. Así pues, para cualquier átomo de la red cristalina, que esté centrado en la posición denotada por  $\vec{R}$ , la densidad de carga electrónica de la coraza  $\rho_{\vec{R},core}(\vec{r})$  de la esfera atómica, se escribió como la suma de los siguientes términos:

$$\rho_{R,core}(\vec{r}) = \rho_{c,libre}(\vec{r}) + \frac{3q_{\vec{R},core}}{4\pi(s_R)^3} \quad (2.43)$$

El problema más difícil de tratar es la densidad de carga electrónica de valencia  $\rho_v(\vec{r})$ , puesto que la densidad de carga de los electrones de valencia para el átomo de la red cristalina en el sólido es sustancialmente diferente a la densidad de carga electrónica de valencia para el átomo libre. Sin embargo la densidad de carga electrónica de valencia se puede conocer resolviendo la parte radial de la ecuación de Schrödinger para el sólido cristalino, usando el potencial efectivo ya conocido.

### 2.2.2 Conceptual

La estructura electrónica del material compuesto de Indio-Fósforo (InP) se determinan resolviendo la ecuación de Schrödinger para un conjunto de partículas en el sólido cristalino, con un potencial electrónico de interacción formulado con la teoría del funcional densidad (Perdew, 2003) y en la aproximación de la densidad local LDA (Kohn & Sham, Self consistent equation including exchange and correlations effects, 1965) para el termino de intercambio y de correlación.

La ecuación de Schrödinger de la red cristalina del sólido, se resuelve usando el modelo de los orbitales lineales Muffin-Tin o método LMTO por sus siglas en inglés. El método LMTO fue inventado en la década de los 70s por el científico Danes Prof. O. K. Andersen (Andersen O. K., 1975) investigador del Instituto Max-Planck de Stuttgart en Alemania y desarrollado en la década de los 80s por el Prof. H. L. Skriver en Roskilde, Dinamarca (Skriver, 1984).

El método LMTO es una técnica de uso libre para el estudio de la estructura electrónicas, y de fácil disposición en internet. Al inicio de los 90s el método LMTO es implementado por el Prof. alemán Dr. H. J. Nowak (Nowak, 1991) en la Unidad de Post Grado de la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM y está disponible para que se realicen estudios de pre y post grado en ciencias de los materiales.

### 2.2.3 Teórico Conceptual

El formalismo de la teoría del funcional de la densidad DFT (Perdew, 2003) es un modelo que permite transformar el problema de resolver un sistema de muchas partículas, en el problema de resolver la ecuación de Schrödinger de un solo electrón que interacciona con el potencial efectivo de la red cristalina del sólido. El método de los orbitales lineales Muffin-Tin o método LMTO (Skriver, 1984) es un modelo que se adapta fácilmente y permite resolver la ecuación de Schrödinger de un sistema cristalino.

### 2.2.4 Definición de términos básicos

**POTENCIAL:** Es un campo escalar con el que interacciona un electrón en sólido cristalino, su unidad de medida en el SI es un Joule entre un Coulomb (1 J/C), que se conoce como un voltio (1V).

**HAMILTONIANO:** Es un operador cuántico conformado por el operador cuántico de energía cinética y por el operador cuántico de energía potencial, en el SI su unidad de medida es un Joule (1J).

**ENERGÍA:** Es una cantidad escalar que mide la capacidad de generar o producir trabajo en forma de movimiento, luz, calor, etc., su unidad de medida en el SI es un Joule (1J).

**VECTOR DE ONDA:** Cantidad vectorial del espacio recíproco, que mide la frecuencia angular espacial con que se repite las dimensiones espaciales en un cristal, su unidad de medida en el SI es un radian por cada metro (1 rad/m).

## CAPÍTULO III: HIPÓTESIS Y VARIABLES

### 3.1 Hipótesis

Determinar las propiedades electrónicas de los materiales semiconductores como compuesto de InP será posible resolviendo la ecuación de Schrödinger usando el método LMTO (Skriver, 1984), lo que permitiría hallar de forma indirecta la brecha de energía prohibida del material. Con los auto-valores de energía de las bandas y la densidad de carga electrónica usada para calcular el potencial efectivo de la red cristalina es posible obtener la energía total y la energía de Fermi del compuesto de InP.

Hipótesis General: Es posible conocer las propiedades electrónicas de los materiales semiconductores, como la del compuesto binario de Indio-Fósforo resolviendo la ecuación de Schrödinger del sólido cristalino usando el método LMTO y con las soluciones conocer la energía total.

Hipótesis Específica: Resolviendo la ecuación de Schrödinger con un potencial electrónico del sólido cristalino formulado en la aproximación LDA, se calculará la estructura electrónica como: las bandas de energía y la densidad de estados (DOS) del compuesto de Indio-Fósforo, lo que a su vez permitirá determinar la energía prohibida y la energía total del compuesto de Indio-Fósforo.

### 3.2 Definición conceptual de variables

Los auto-valores de energía de la estructura de bandas, la densidad de estados obtenidos al resolver la ecuación de Schrödinger constituyen la estructura electrónica, la brecha de energía prohibida  $E_g = \epsilon_c - \epsilon_v$  es la diferencia entre los auto-valores de energía del mínimo de la banda de conducción y del tope de la banda de valencia.

### 3.3 Operacionalización de las variables

Variable independiente: aquí la variable independiente es el momento cristalino, también llamado el vector de onda y definido como  $\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(h, k, l)$ , en la que  $a$  es la constante de la red cristalina y  $(h, k, l)$  son los índices cristalográficos de Miller, vector que tomará las direcciones de alta simetría de la red  $\Gamma - X$  con  $k = (0,1,0)$ ;  $G - K$  con  $k = (0,1,1)$  y  $\Gamma - L$  con  $k = (1,1,1)$ , se mide en rad/au.

Variable Dependiente: Las variables dependientes son los auto-valores de la energía  $\epsilon_\alpha$  de los orbitales y la energía total  $E_T$  del sistema cristalino, ambos medidos convenientemente en las unidades de energía atómica Rydberg (1Ry).



## CAPÍTULO IV: DISEÑO METODOLÓGICO

### 4.1 Tipo y diseño de la investigación.

Este proyecto sobre las propiedades electrónicas: las bandas de energía, la densidad de estados DOS del compuesto de Indio-Fósforo (InP) es una investigación teórica-básica. Técnicamente es una investigación teórica en el campo de la Física del Estado Sólido con código UNESCO 2211, Sub-campos aleaciones (221101) y semiconductores (221125). Los resultados obtenidos se contrastan con los resultados de otras investigaciones teóricas y experimentales publicadas en libros o en revistas de publicación de la especialidad, tales como la *Physica C*, *Physica Review Letter*, *Japanese Journal of Applied Physics*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, etc. Los resultados son útiles porque incrementa nuestros conocimientos acerca de las propiedades electrónicas de los compuestos semiconductores.

El diseño de esta investigación se resumió de la forma siguiente:

- a) La búsqueda de la información y del material de referencia sobre el compuesto de Indio-Fósforo.
- b) El cálculo del potencial de interacción a partir de la densidad electrónica del sólido y el cálculo de los parámetros potenciales LMTO.
- c) El cálculo de la estructura de bandas y de la densidad de estados resolviendo la ecuación de Schrödinger para la aleación Indio-Fósforo.
- d) Cálculo de la energía total del compuesto y el análisis, conclusiones de los resultados y presentación del informe final.

### 4.2 Método de Investigación

Se usó el método de los orbitales lineales muffin tin o LMTO, (Skriver, 1984).

#### 4.3 Población y muestra.

El universo se resume al estudio de la aleación cristalina de Indio-Fósforo InP.

#### 4.4 Lugar de estudio y periodo desarrollado

El estudio se desarrollo en el ambiente de Laboratorio de Física del pabellón de laboratorio de química de la facultad de Ingeniería química, UNAC.

El periodo correspondiente a la ejecución es del 1-02-2020 al 31-01-2021



#### 4.5 Técnicas e instrumentos para la recolección de la información.

Como es una investigación Teórica-básica, la técnica para la recolección de la información documental consistió en navegar en internet y bajar de la red los artículos de investigación sobre estudios de la estructura electrónica relacionados al tema.

#### 4.6 Análisis y procesamiento de datos.

Los datos se procesaron por medio de cálculos con lenguaje de programación fortran 90, los resultados se analizaron con tablas y gráficas de tipos XY.

## CAPITULO V: RESULTADOS

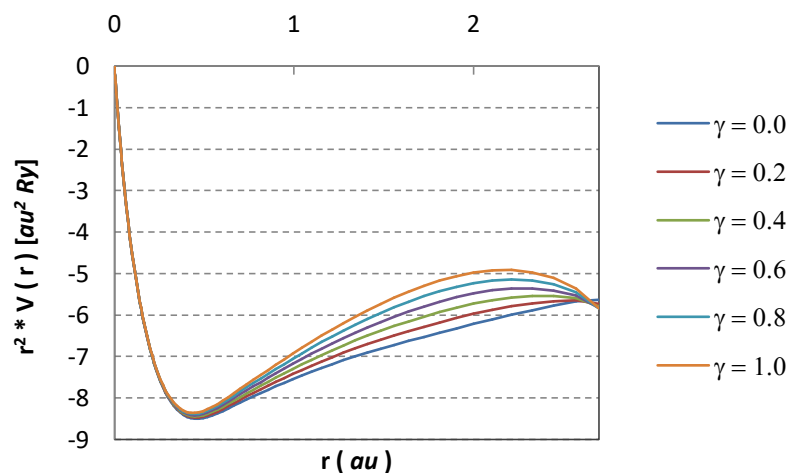
### 5.1 Resultados descriptivos

#### 5.1.1 El potencial electrónico de la red del sólido

Usando la carga electrónica del átomo libre obtenida con el software libre ATOM.FOR (Dexclaus, 1969) según la formulación se determinó la densidad de carga electrónica de la red cristalina y con ella se calculó el potencial electrónico de las esferas atómicas en la red cristalina. Los potenciales electrónicos, necesarios para resolver la ecuación de Schrödinger, se calcularon para diferentes porcentajes, de la carga electrónica residente fuera de las esferas atómicas, transferidas a las esferas atómicas vacías de la red cristalina. Los resultados se presentan en las siguientes figuras.

**Figura 5**

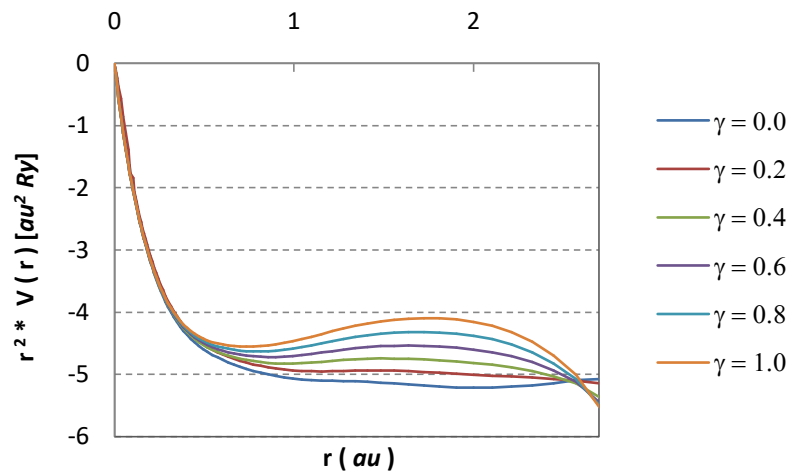
*Potencial electrónico del Indio en la red de InP.*



Fuente: Elaboración propia

**Figura 6**

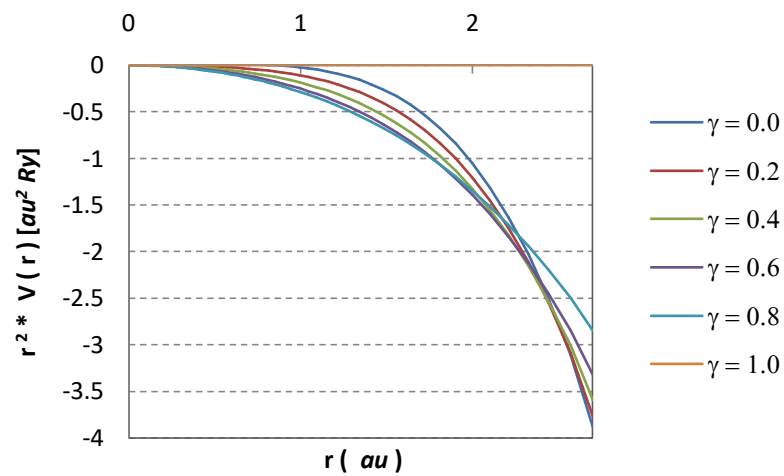
*Potencial electrónico del Fósforo en la red de InP.*



Fuente: Elaboración propia

**Figura 7**

*Potencial electrónico de esferas vacías en la red de InP.*



Fuente: Elaboración propia

### 5.1.2 Los parámetros potenciales LMTO InP

Calculado el potencial electrónico del sólido cristalino, como siguiente paso, con los potenciales se resolvió la ecuación de Schrödinger para el sólido cristalino, lo que permitió determinar los parámetros potenciales necesarios para formular la base de los orbitales LMTO. La Tabla 5.1 muestra los valores de los parámetros potenciales calculados considerando toda la carga electrónica que reside fuera de las esferas atómicas ( $\alpha = 0.0$ ) dentro de las esferas vacías en la red cristalina del sólido y considerando a las esferas vacías de la red cristalina sin ninguna ( $\alpha = 1.0$ ) de la carga electrónica que reside fuera de las esferas atómicas de la red.

**Tabla 1**

*Parámetros Potenciales en Aleación de InP*

Parámetro $\gamma$	Parámetros Potenciales	Fósforo			Indio		
		s	p	d	s	p	d
0.00	$\epsilon_{\mu}$ (Ry)	-1.312	-0.380	0.919	-0.818	0.111	1.747
	$Q_{\mu}$	0.401	0.080	0.019	0.418	0.096	0.043
	$C_{\mu}$ (Ry)	-1.312	-0.380	0.919	-0.818	0.111	1.747
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.338	-0.310	0.284	0.359	-0.346	0.349
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.373	0.358	0.380	0.304	0.265	0.227
1.00	$\epsilon_{\mu}$ (Ry)	-0.950	-0.016	1.290	-0.614	0.310	7.544
	$Q_{\mu}$	0.403	0.081	0.021	0.420	0.098	0.081
	$C_{\mu}$ (Ry)	-0.950	-0.016	1.290	-0.614	0.310	7.544
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.358	-0.327	0.301	0.374	-0.358	-0.369
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.346	0.334	0.352	0.284	0.250	0.219

Fuente: Elaboración propia

**Tabla 2***Parámetros Potenciales de Esferas Vacías en Aleación de InP*

Parámetro $\gamma$	Parámetros Potenciales	Esfera Vacía 1			Esfera Vacía 2		
		s	p	d	s	p	d
0.00	$\epsilon_{\mu}$ (Ry)	0.140	1.224	2.752	0.000	0.874	2.106
	$Q_{\mu}$	0.403	0.092	0.039	0.404	0.093	0.039
	$C_{\mu}$ (Ry)	0.140	1.224	2.752	0.000	0.874	2.106
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.405	0.398	0.395	0.366	0.359	0.356
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.331	0.255	0.130	0.405	0.289	0.215
1.00	$\epsilon_{\mu}$ (Ry)	0.369	1.477	3.022	0.298	1.193	2.440
	$Q_{\mu}$	0.399	0.091	0.038	0.399	0.091	0.038
	$C_{\mu}$ (Ry)	0.369	1.477	3.022	0.298	1.193	2.440
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.387	0.387	0.387	0.348	0.348	0.348
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.365	0.249	0.190	0.451	0.308	0.235

Fuente: Elaboración propia

### 5.1.3 Bandas de energía en aleación InP

Ya conocidos los parámetros potenciales, con estos se formuló la base de los orbitales LMTO con la que se resolvió la ecuación de Schrödinger de la red cristalina del sólido y de la que se determinaron los auto-valores de energía (la relación de dispersión) en las diferentes direcciones cristalográficas del alta simetría de la red cristalina del compuesto de InP, direcciones que para este caso son conocidas como  $\Gamma - X$ ,  $\Gamma - L$  y  $\Gamma - K$ .

En las páginas a continuación se muestran los auto-valores de energía (véase la Tabla N° 3, la Tabla N° 4 y la Tabla N° 5, en las páginas 45, 46 y 47), obtenidas con  $\gamma = 0.0$  y las correspondientes bandas de energía asociada a estas. Todos los auto-valores calculados en unidades de energía atómica Rydberg (Ry).

**Tabla 3***Auto-valores de las Bandas de Energía en dirección  $\Gamma - L$* 

Parámetro $\gamma = 0.0$ , dirección cristalográfica $\Gamma - L$							
k(1,1,1)	e(Ry)	e(Ry)	e(Ry)	e(Ry)	e(Ry)	e(Ry)	e(Ry)
0.00	-1.180	-0.317	-0.317	-0.207	0.008	0.008	0.452
-0.05	-1.180	-0.325	-0.318	-0.201	0.009	0.010	0.454
-0.10	-1.178	-0.343	-0.319	-0.188	0.012	0.014	0.461
-0.15	-1.176	-0.368	-0.322	-0.173	0.017	0.022	0.472
-0.20	-1.172	-0.395	-0.325	-0.160	0.023	0.034	0.487
-0.25	-1.168	-0.423	-0.329	-0.150	0.030	0.051	0.504
-0.30	-1.163	-0.451	-0.333	-0.145	0.038	0.072	0.494
-0.35	-1.157	-0.479	-0.338	-0.143	0.047	0.097	0.485
-0.40	-1.151	-0.507	-0.343	-0.143	0.055	0.124	0.480
-0.45	-1.144	-0.534	-0.348	-0.145	0.063	0.154	0.477
-0.50	-1.136	-0.560	-0.353	-0.148	0.071	0.185	0.478
-0.55	-1.127	-0.585	-0.357	-0.152	0.078	0.216	0.483
-0.60	-1.119	-0.609	-0.361	-0.156	0.083	0.246	0.493
-0.65	-1.110	-0.631	-0.365	-0.159	0.088	0.277	0.505
-0.70	-1.102	-0.651	-0.369	-0.163	0.091	0.306	0.519
-0.75	-1.094	-0.669	-0.372	-0.166	0.093	0.332	0.515
-0.80	-1.087	-0.685	-0.374	-0.169	0.095	0.355	0.513
-0.85	-1.080	-0.698	-0.376	-0.171	0.096	0.374	0.515
-0.90	-1.076	-0.707	-0.378	-0.172	0.097	0.387	0.518
-0.95	-1.073	-0.713	-0.379	-0.173	0.097	0.394	0.522
-1.00	-1.072	-0.715	-0.379	-0.173	0.097	0.397	0.523

Fuente: Elaboración propia



**Tabla 4***Auto-valores de las Bandas de Energía en dirección  $\Gamma - X$* 

Parámetro $\gamma = 0.0$ , dirección cristalográfica $\Gamma - X$							
k(0,1,0)	e(Ry)	e(Ry)	e(Ry)	e(Ry)	e(Ry)	e(Ry)	e(Ry)
0.00	-1.180	-0.317	-0.317	-0.207	0.008	0.008	0.452
0.05	-1.179	-0.326	-0.319	-0.199	0.007	0.011	0.455
0.10	-1.178	-0.346	-0.323	-0.181	0.005	0.018	0.464
0.15	-1.174	-0.372	-0.329	-0.160	0.003	0.030	0.478
0.20	-1.170	-0.399	-0.338	-0.140	0.002	0.046	0.453
0.25	-1.164	-0.428	-0.348	-0.124	0.003	0.065	0.421
0.30	-1.158	-0.457	-0.358	-0.114	0.008	0.087	0.392
0.35	-1.150	-0.486	-0.369	-0.111	0.015	0.110	0.368
0.40	-1.141	-0.514	-0.379	-0.113	0.024	0.136	0.352
0.45	-1.131	-0.541	-0.390	-0.118	0.029	0.162	0.344
0.50	-1.120	-0.567	-0.400	-0.124	0.029	0.189	0.345
0.55	-1.109	-0.593	-0.409	-0.130	0.024	0.217	0.356
0.60	-1.097	-0.617	-0.417	-0.137	0.014	0.245	0.374
0.65	-1.085	-0.640	-0.425	-0.142	0.003	0.273	0.396
0.70	-1.073	-0.662	-0.432	-0.147	-0.010	0.300	0.422
0.75	-1.062	-0.681	-0.438	-0.151	-0.023	0.326	0.449
0.80	-1.051	-0.698	-0.442	-0.154	-0.035	0.350	0.475
0.85	-1.042	-0.713	-0.446	-0.156	-0.044	0.372	0.499
0.90	-1.035	-0.723	-0.449	-0.158	-0.052	0.390	0.519
0.95	-1.030	-0.730	-0.450	-0.159	-0.057	0.402	0.531
1.00	-1.029	-0.732	-0.451	-0.159	-0.058	0.406	0.536

Fuente: Elaboración propia





**Tabla 5***Auto-valores de las Bandas de Energía en dirección  $\Gamma - K$* 

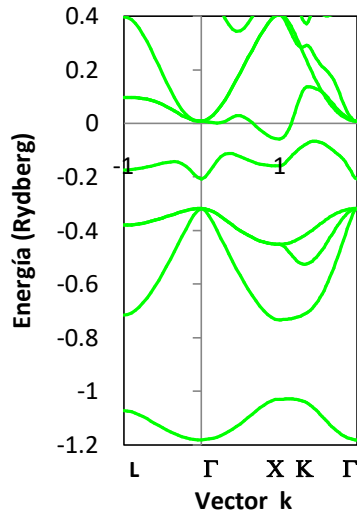
Parámetro $\gamma = 0.0$ , dirección cristalográfica $\Gamma - K$							
k(1,1,0)	e(Ry)	e(Ry)	e(Ry)	e(Ry)	e(Ry)	e(Ry)	e(Ry)
2.00	-1.180	-0.317	-0.317	-0.317	-0.207	0.008	0.008
1.95	-1.179	-0.335	-0.320	-0.318	-0.193	0.010	0.013
1.90	-1.175	-0.372	-0.329	-0.320	-0.167	0.014	0.030
1.85	-1.169	-0.415	-0.342	-0.323	-0.144	0.020	0.058
1.80	-1.160	-0.458	-0.360	-0.328	-0.127	0.030	0.094
1.75	-1.149	-0.500	-0.381	-0.334	-0.113	0.042	0.131
1.70	-1.137	-0.539	-0.404	-0.341	-0.102	0.057	0.163
1.65	-1.123	-0.575	-0.428	-0.350	-0.091	0.074	0.185
1.60	-1.108	-0.608	-0.450	-0.360	-0.081	0.095	0.199
1.55	-1.092	-0.637	-0.472	-0.370	-0.073	0.117	0.213
1.50	-1.077	-0.661	-0.491	-0.381	-0.068	0.126	0.231
1.45	-1.063	-0.681	-0.507	-0.392	-0.066	0.132	0.255
1.40	-1.051	-0.696	-0.518	-0.403	-0.069	0.137	0.281
1.35	-1.042	-0.707	-0.524	-0.413	-0.076	0.136	0.292
1.30	-1.035	-0.715	-0.524	-0.423	-0.086	0.119	0.284
1.25	-1.031	-0.721	-0.518	-0.431	-0.097	0.083	0.303
1.20	-1.029	-0.725	-0.505	-0.438	-0.110	0.039	0.335
1.15	-1.028	-0.728	-0.488	-0.444	-0.124	-0.003	0.363
1.10	-1.028	-0.730	-0.471	-0.448	-0.140	-0.034	0.386
1.05	-1.028	-0.732	-0.456	-0.450	-0.153	-0.052	0.401
1.00	-1.029	-0.732	-0.451	-0.451	-0.159	-0.058	0.406

Fuente: Elaboración propia



**Figura 8**

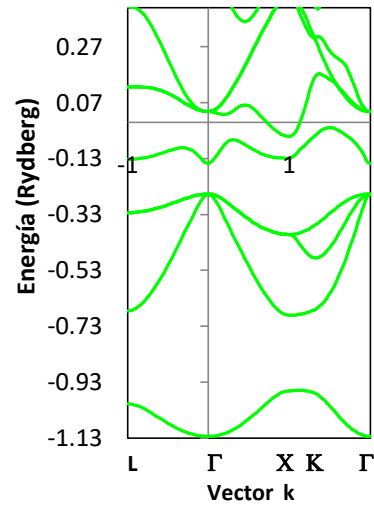
*Bandas de Energía del InP,  $\gamma = 0.0$*



Fuente: Elaboración propia.

**Figura 9**

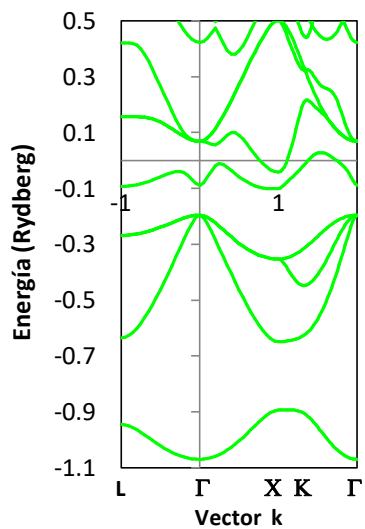
*Bandas de energía del InP,  $\gamma = 0.2$*



Fuente: Elaboración propia.

**Figura 10**

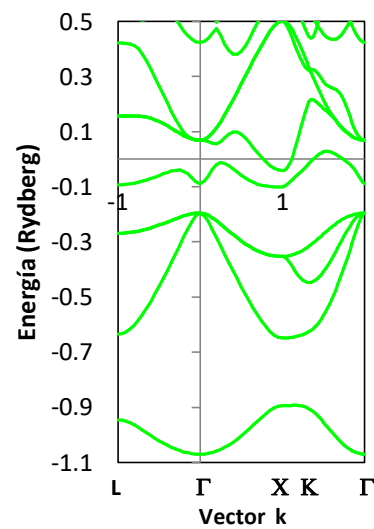
*Bandas de Energía del InP,  $\gamma = 0.4$*



Fuente: Elaboración propia.

**Figura 11**

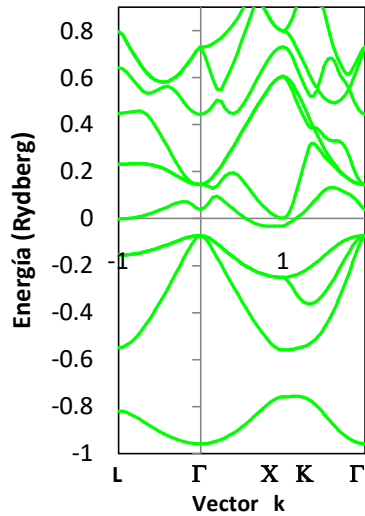
*Bandas de energía del InP,  $\gamma = 0.6$*



Fuente: Elaboración propia.

**Figura 12**

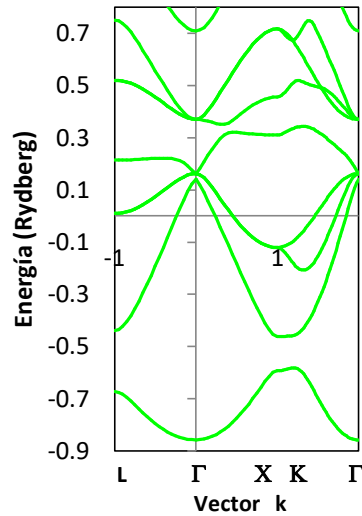
*Bandas de Energía del InP,  $\gamma = 0.8$*



Fuente: Elaboración propia.

**Figura 13**

*Bandas de energía del InP,  $\gamma = 1.0$*



Fuente: Elaboración propia.

Los resultados de la estructura de las bandas de energía presenta una brecha de energía prohibida (*gap*) entre el tope de las bandas de valencia y, el fondo de las bandas de conducción, la que se aprecia en la Figura N° 8 (véase página 46), con un valor de 0.107 Ry o de 1.46 eV para un valor de  $\gamma = 0.0$ .

#### 5.1.4 La densidad de estados del InP

En la próxima página mostramos la densidad de estados ocupados DOS del InP asociadas a las bandas de energía obtenidas con  $\gamma = 0.0$  (véase la Figura N° 8, en la página 48). En la que todos los auto-valores son expresados en unidades de energía atómica Rydberg.

**Tabla 6***La Densidad de Estados Ocupados en Aleación de InP*

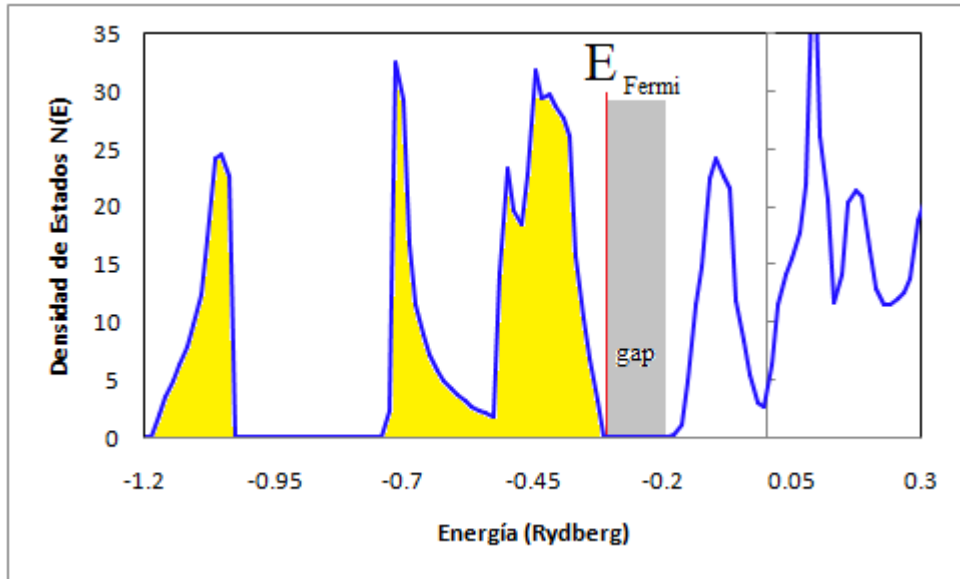
Resultados de la densidad de estados para $\gamma = 0.0$							
e(Ry)	N(e)	e(Ry)	N(e)	e(Ry)	N(e)	e(Ry)	N(e)
-1.200	0.000	-0.743	0.000	-0.407	28.781	-0.044	8.331
-1.187	0.000	-0.729	2.294	-0.393	27.649	-0.030	5.501
-1.173	1.941	-0.716	32.621	-0.380	26.154	-0.017	2.947
-1.160	3.581	-0.703	29.233	-0.366	15.610	-0.003	2.694
-1.146	5.012	-0.689	16.811	-0.353	10.301	0.010	6.339
-1.133	6.327	-0.676	11.516	-0.340	6.768	0.024	11.583
-1.119	7.950	-0.662	9.003	-0.326	3.243	0.037	14.068
-1.106	9.764	-0.649	7.214	-0.313	0.000	0.050	15.603
-1.092	12.407	-0.635	5.869	-0.299	0.000	0.064	17.701
-1.079	17.320	-0.622	4.991	-0.272	0.000	0.077	21.956
-1.066	24.144	-0.608	4.297	-0.259	0.000	0.091	44.092
-1.052	24.575	-0.595	3.694	-0.232	0.000	0.104	26.159
-1.039	22.667	-0.582	3.171	-0.218	0.000	0.118	20.606
-1.025	0.000	-0.568	2.733	-0.205	0.001	0.131	11.690
-0.998	0.000	-0.555	2.404	-0.192	0.053	0.145	14.197
-0.971	0.000	-0.541	2.100	-0.178	0.184	0.158	20.319
-0.945	0.000	-0.528	1.822	-0.165	1.156	0.171	21.478
-0.918	0.000	-0.514	14.254	-0.151	4.902	0.185	20.880
-0.891	0.000	-0.501	23.279	-0.138	11.455	0.198	16.284
-0.877	0.000	-0.487	19.662	-0.124	14.914	0.212	12.952
-0.850	0.000	-0.474	18.487	-0.111	22.493	0.225	11.570
-0.837	0.000	-0.461	22.763	-0.097	24.229	0.239	11.501
-0.810	0.000	-0.447	31.845	-0.084	22.706	0.252	12.005
-0.797	0.000	-0.434	29.378	-0.071	21.676	0.266	12.509
-0.770	0.000	-0.420	29.700	-0.057	11.952	0.279	13.756

Fuente: Elaboración propia



**Figura 14**

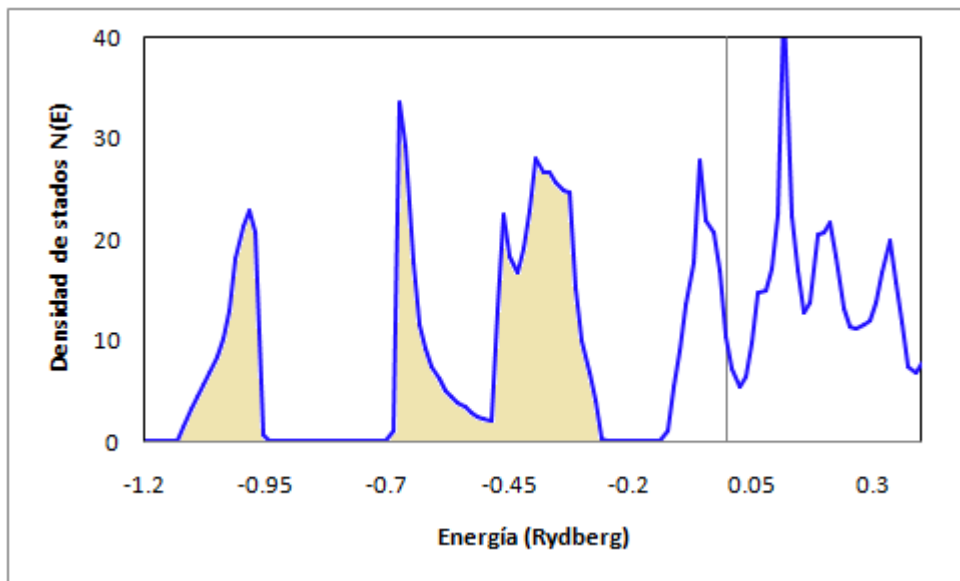
*La Densidad de Estados en Aleación de InP, obtenidas para  $\gamma = 0.0$*



Fuente: Elaboración propia

**Figura 15**

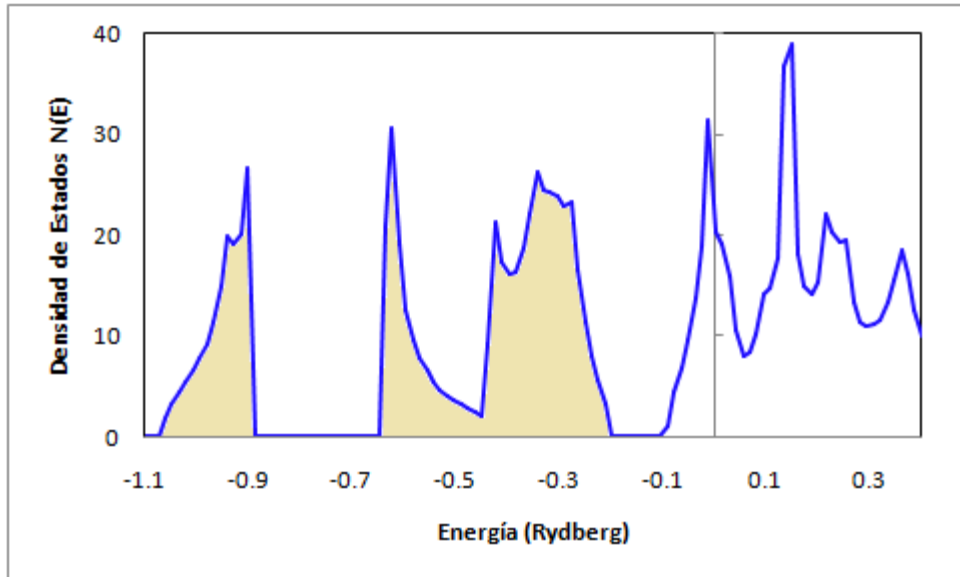
*La Densidad de Estados en Aleación de InP, obtenidas para  $\gamma = 0.2$*



Fuente: Elaboración propia

**Figura 16**

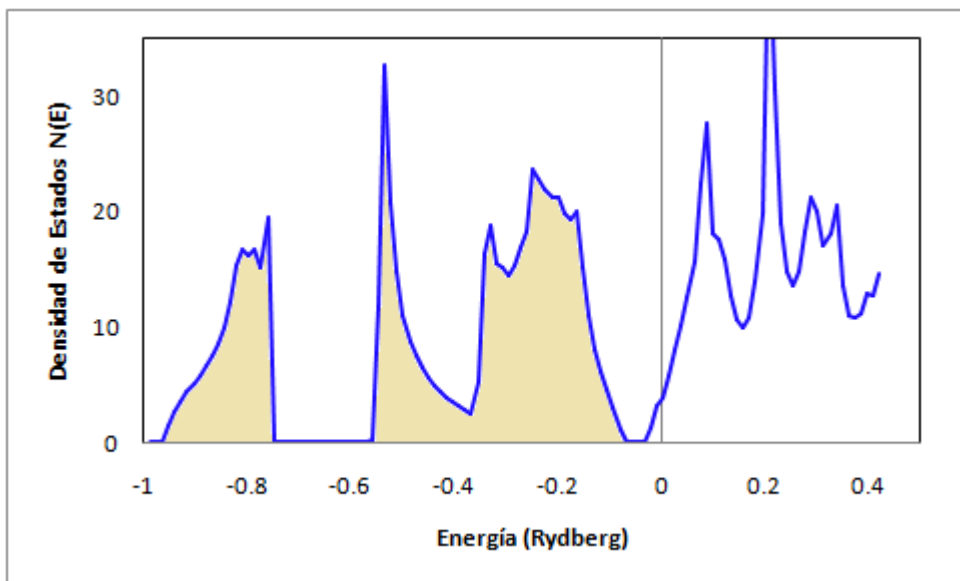
*La Densidad de Estados en Aleación de InP, obtenidas para  $\gamma = 0.4$*



Fuente: Elaboración propia

**Figura 17**

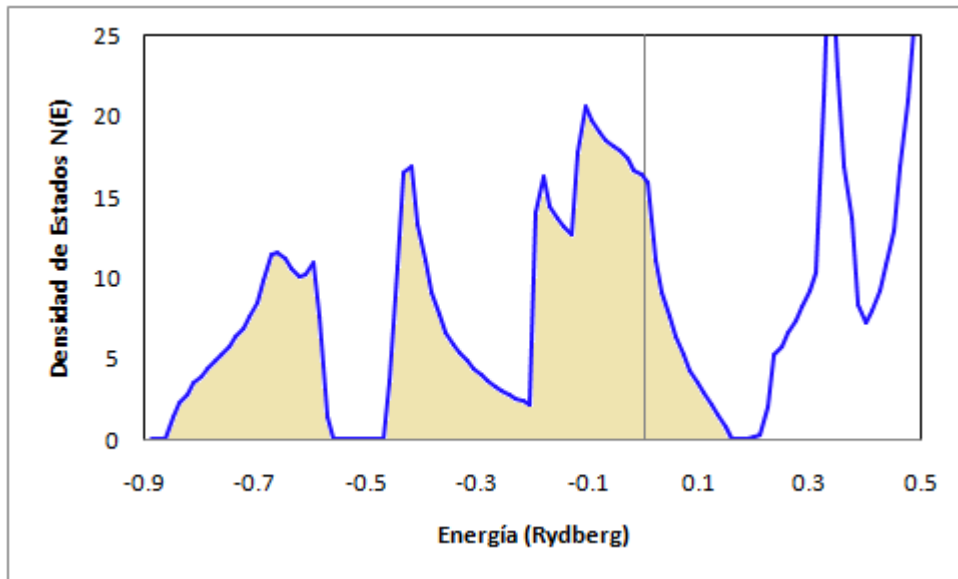
*La Densidad de Estados en Aleación de InP, obtenidas para  $\gamma = 0.8$*



Fuente: Elaboración propia

**Figura 18**

*La Densidad de Estados en Aleación de InP, obtenidas para  $\gamma = 1.0$*



Fuente: Elaboración propia

La densidad de estados ocupados, DOS, para el sólido cristalino de InP calculada con  $\gamma = 0.0$ , resultó con valores nulos entre  $-0.312$  Ry y  $-0.205$  Ry, una brecha de energía equivalente a  $1.46$  eV, brecha de energía prohibida (gap) entre los estados de valencia de color amarillo y los estados de conducción de color blanco. La región sombreada de gris en la densidad de estados DOS del InP (véase la Figura 14, en la página 51), ilustra la brecha de energía prohibida.

### 5.1.5 La energía total del compuesto de InP

Con los auto-valores de las bandas de energía y además usando la densidad de carga electrónica de la red cristalina se calculó la energía total y de la energía de Fermi del sólido cristalino. En la próxima página se muestra los valores de la energía total obtenidos para diferentes valores de transferencia de carga a las esferas vacías en la red cristalina.

**Tabla 7**

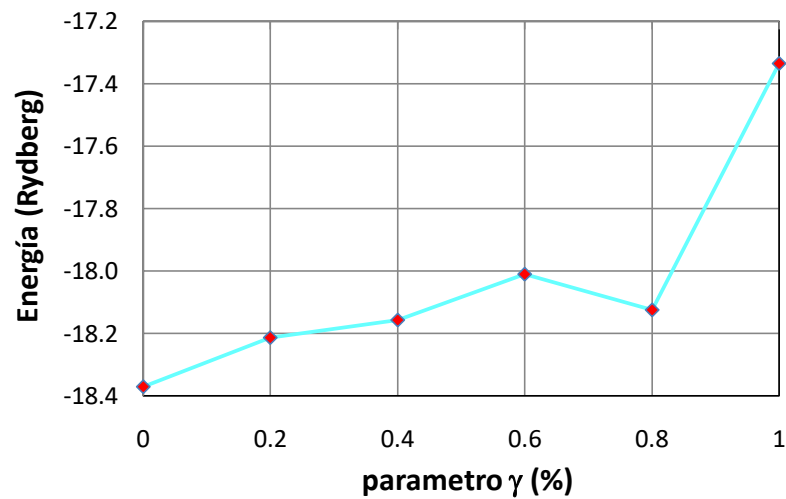
*Resultados de la Energía Total en la Aleación Cristalina de InP.*

$\gamma$ (%)	Energía Total ( Rydberg )	Energía de Fermi ( Rydberg )
0.0	-18.372	-0.295
0.2	-18.213	-0.251
0.4	-18.158	-0.192
0.6	-18.010	-0.129
0.8	-18.125	-0.063
1.0	-17.336	0.167

Fuente: elaboración propia.

**Figura 19**

*La Energía Total en Aleación Semiconductora de InP.*



Fuente: Elaboración propia.

## 5.2 Resultados inferenciales

Ninguna, la presente investigación es teórica básica.

## 5.3 Otro tipo de resultados de acuerdo a la naturaleza del problema y la hipótesis

Ninguna.



## CAPÍTULO VI: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 6.1 Contrastación y demostración de la hipótesis

#### 6.1.1 La estructura electrónica de la aleación InP.

Para la aleación cristalina del InP se determinó la estructura de las bandas de energía para diferentes valores de  $\gamma$  y en las direcciones cristalográficas de alta simetría de la red blenda de cinc, las direcciones:  $\Gamma - L$ ,  $\Gamma - X$  y  $\Gamma - K$ , las que además presentaron una brecha de energía prohibida quedando demostrada la hipótesis acerca del problema de la investigación.

Los auto-valores de las bandas de energía obtenidas para el caso de  $\gamma = 0.0$  y en las direcciones cristalográficas de alta simetría, presentadas en la Tabla N° 3, la Tabla N° 4 y la Tabla N° 5 (véase las páginas 45, 46 y 47), muestran como se evidencia en el perfil de las bandas de energía (véase la Figura N° 8, en la página 48) una brecha de energía prohibida entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción en el punto  $\Gamma$ , de 0.107 Ry ó 1.46 eV, que está muy cercano al valor de 1.424 eV reportado por (Vurgaftman, Meyer, & Ram-Mohan, 2001), al valor de 1.21 eV reportado por (Wang Y. , 2013).

La estructura de las bandas de energía calculadas para los demás valores de  $\gamma$  presentaron resultados con una menor brecha de energía prohibida: de 0.094 Ry ó 1.28 eV para un  $\gamma = 0.2$ ; de 0.080 Ry ó 1.08 eV para un  $\gamma = 0.4$ , de 0.051 Ry ó 0.069 eV para un  $\gamma = 0.6$ ; de 0.036 Ry ó 0.487 eV para un  $\gamma = 0.8$  y de 0.038 Ry ó 0.514 eV para un  $\gamma = 1.0$ .

#### 6.1.2 La densidad de estados de InP

Los resultados de la densidad de estados que fue calculado con un valor de  $\gamma = 0.0$  presento un perfil que confirma el valor de la brecha de energía prohibida de 0.107 Ry ó 1.46 eV, mostrando el carácter semiconductor de este compuesto.

Por otro lado los resultados de la densidad de estados DOS calculadas para los demás valores  $\gamma$ , con una menor transferencia de carga electrónica a las esferas vacías de la red cristalina, mostraron una DOS desplazadas hacia valores de energía más altos, con una brecha de energía prohibida de menor magnitud, confirmado lo ya obtenido en la estructura de las bandas de energía.

### 6.1.3 La energía total de la red cristalina del InP.

La energía total calculada para este sólido cristalino de InP mostraron resultados con una energía total mínima de  $-18.37$  Ry para un  $\gamma = 0.0$  (véase la Figura N° 19, en la página 54), para el que toda la carga electrónica que reside fuera de las esferas atómicas fue transferida a las esferas vacías de la red. Justamente para tal valor de  $\gamma = 0.0$  estructura de las bandas de energía y la densidad de estados resultaron con una brecha de energía prohibida de  $0.107$  Ry ó  $1.46$  eV, lo que implica una mayor estabilidad del sólido para este valor de la energía total.

Los demás resultados de la energía total obtenidas para otros valores de  $\gamma$ , mostraron valores de energía menos negativas, además de una menor brecha de energía prohibida en la estructura electrónica. Para el caso en que toda la carga electrónica fuera de las esferas atómicas se redistribuyen en su propia esfera atómica,  $\gamma = 1.0$ , se obtuvo una energía de  $-17.34$  Ry con una densidad de estados y unas bandas de energía con brecha de energía prohibida de  $0.514$  eV.

### 6.2 Contrastación de hipótesis con estudios similares

Para la estructura electrónica (las bandas de energía y la DOS) calculadas en este trabajo la brecha de energía prohibida de  $0.107$  Ry ó  $1.46$  eV difiere en  $2.7\%$  de valor teórico obtenido por Wang, (Wang Y. , 2013), usando el modelo de la energía de intercambio semi-local modificada de Becke-Johnson. El resultado

obtenido para la brecha de energía prohibida en la presente investigación diferente en 2.0% respecto del valor experimental reportado (Vurgaftman, Meyer, & Ram-Mohan, 2001).

### 6.3 Responsabilidad ética

Esta investigación ha obtenido resultados propios de la estructura electrónica del InP, respetando los derechos de autoría y se usó software libre para efectuar algunos cálculos.



## CONCLUSIONES

- a) Los mejores resultados para las bandas de energía del InP, se obtuvo cuando el 100% de la pequeña fracción de la carga electrónica fuera de las esferas atómicas se transfirió a las esferas vacías de la red ( $\gamma = 0.0$ ). La estructura de las bandas de energía mostró un perfil similar y con una energía prohibida de 0.107 Ry ó 1.46 eV que se ajusta bien a los resultados con otros métodos y técnicas reportados.
  
- b) La mejor densidad de estados fue calculada con  $\gamma = 0.0$ , que confirmó la brecha de energía prohibida obtenida en las bandas de energía asociada.
  
- c) La energía total asociada a la mejor estructura electrónica del InP, calculadas con  $\gamma = 0.0$  resultó de -18.37 Ry de valor mínimo frente a los otros resultados obtenidos.



## RECOMENDACIONES

Se puede afirmar que el método de los orbitales lineales Muffin-tin o LMTO es el más recomendable para un estudio teórico de la estructura electrónica de sólidos cristalinos porque resulta ser eficiente, práctico y de bajo costo económico, puesto que se requiere de una computadora personal, de un compilador fortran y del software de cálculo sobre el LMTO que ya existe como software libre.



## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Amador, C. (1991). **Sumas de Madelung**. *Revista Mexicana de Física*, 37 (2), 331- 345
- Andersen, O. K. (1975). **Electronic structure and physical properties of solids**. *Physical Review B*, 12, 3060.
- Andersen, O. K., & Jepsen, O. (1994). **Lectures in methods of electronic Structure calculation**. Singapore: World Sci. Publ. Co.
- Cabrera, C., (2017) **Estructura electrónica en sistemas cristalinos de Ge, GaP y SiC**, Rev. Inv. De Fisica, Vol. 20, N° 2, pag. 1-4.
- Cabrera Arista, C. (2018). Proyecto de Investigación: **Estructura electrónica y energía prohibida en la aleación cristalina de Aluminio-Arsenio AlAs**. Bellavista, Callao: UI-FIQ VRI-UNAC.
- Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980). **Parametrised local spin density exchange-correlation energies**. *Physical Review letter*, 45, 566. Cohen, M. L., & helikowsky, J. (1988). *Electronic sttructure and optical properties of semiconductors* (2 ed.). New York: Springer Verlag New York Berlin Heidelberg.
- Dexclaus, J. P. (1969). Atom.for. Paris: CEA.
- Hohemberg, P., W. Kohn, (1964), *Phys. Rev.* N° 136, B864
- Jackson, J. D. (1980). *Electrodinamica clasica* (2da. ed.). Madrid, España: Alambra S. A.
- Kohn, K., (1999), **Electronic Structure of matter-wave functions and Density functional**, *Review Modern Physics*, N° 5, vol. 71, October 1999.
- Kohn, W., L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140.A1133.
- Levine, I. N., (2001) **Química Cuántica**, 5<sup>ta</sup> Ed. Pg. 554, Pearson Educación S.A. Madrid, España.
- Levy, M., (1979), *Proc. Natl. Acad. Sci.* N° 76 USA, 6062.
- Nowak, H.J., (1991) **Electronic Properties of Solids**, *Physical Review B*, Vol. 44, Pag.: 3577-3579, 1991.

- Parr, R. G., Yang, W., (1965), **Density Functional Theory of atoms and molecules**, Oxford Sci. Pub. Oxford University Press Inc. New York USA 1989.
- Perdew, J., (2003), **Density Functional for Non-Relativistic Coulomb Systems in the New Century**, C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques (Eds.): LNP 620, pp 1-55, 2003. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Remediakis, I. N., (1999) **Band-Structure calculations for semiconductors within generalized-density-functional theory**, Physical Review B, vol. 59, N° 8, Pag.: 5536-5543.
- Skriver, H. L. (1984). *The LMTO method: muffin-tin orbitals and electronic structure* (1 ed.). Berlin: Springer-Verlag.
- Vurgaftman, I., Meyer, J. R., & Ram-Mohan, L. R. (2001). *Journal Applied Physics* , 89, 5815.
- Wang, Y., (2013), **Electronic structure of III-V zinc-blende semiconductors from first principles**, Physics Review B, vol. 87, Pag. 235203.
- Wang, Z., (2009), **First principles electronic structure theory, Graphene calculations**. Instituut voor Theoretische Fysica, Universiteit van Amsterdam.



## ANEXOS

Equivalencias de unidades usadas en este trabajo

$$1.0 \text{ au} = 1.0 \text{ atomic-unit} = 0.529 \times 10^{-10} \text{ m} = a_0 \text{ (radio de Bohr)}$$

$$1.0 \text{ eV} = 1.0 \text{ electrón-Volt} = 1.60219 \times 10^{-19} \text{ J (Unidad de energía atómica)}$$

$$1.0 \text{ Ry} = 1.0 \text{ Rydberg} = 13.6058 \text{ eV (Unidad de energía atómica)}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.0546 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \text{ (h = Constante de Planck)}$$

$$e^+ = e^- = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C (Carga del protón o del electrón)}$$

$$m_e = 9.1096 \times 10^{-31} \text{ kg (Masa del electrón)}$$

Siglas usadas

*a.u.* = *atomic unit*: unidad atómica de distancia

InP = Símbolo de aleación binaria de Indio-Fósforo

*Zinblende* = red cristalina tipo blenda de cinc ó ZnS.

DFT = *Density Functional Theory*

LMTO = *Linear Muffin-Tin Orbitals*

DOS = *Density Occupied States*

LDA = *Local Density Approximation*

ASA = *Atomic Sphere Approximation*

FCC = *Face Center Cubic*

$\psi_\alpha$  = función de onda de orbital atómico con número cuántico  $\alpha$

$\varepsilon_\alpha$  = auto-valor de energía (en *a.u.*) del orbital con número cuántico  $\alpha$



**MATRÍZ DE CONSISTENCIA**  
**ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DEL COMPUESTO SEMICONDUCTOR DE Indio-Fósforo InP**

<b>PROBLEMA GENERAL</b>	<b>OBJETIVO GENERAL</b>	<b>HIPOTESIS GENERAL</b>	<b>VARIABLE</b>	<b>INDICADORES</b>	<b>METODOLOGIA A UTILIZAR</b>
¿Es posible conocer la estructura electrónica de un compuesto sólido cristalino de Indio-Fósforo?	Determinar el potencial efectivo y las propiedades electrónicas de la aleación cristalina de Indio-Fósforo.	El método LMTO permite calcular Las bandas de energía la densidad de estados DOS de la aleación Indio-Fósforo	<b>V. INDEPENDIENTE</b> Vector de onda o momento cristalino de las funciones de onda	Ninguno	Método LMTO
<b>PROBLEMAS ESPECIFICOS</b>	<b>OBJETIVOS ESPECIFICOS</b>	<b>HIPOTESIS ESPECIFICAS</b>	<b>VARIABLES</b>	<b>INDICADORES</b>	<b>METODOLOGIA A UTILIZAR</b>
¿Se puede conocer el potencial efectivo del sólido cristalino? ¿Se puede calcular las bandas de energía y la densidad de estados DOS de la aleación Indio-Fósforo con el método LMTO?	Calcular el potencial efectivo del sólido cristalino de InP, Calcular las bandas de energía y la densidad de estados DOS de la aleación InP.	Con el potencial del sólido cristalino se puede calcular las bandas de energía la densidad de estados DOS de InP. La estructura electrónica nos da información directa de la brecha de energía prohibida del sistema.	La energía de los estados electrónicos del sistema	Ninguno	Método LMTO
¿Se puede Conocer la energía total de la fase cristalina de InP?	Calcular la energía total y la energía de Fermi de la aleación InP.		La energía total del sistema	ninguno	Método de integración de Simpson

