

PROPIEDADES ESTATICAS Y DINAMICAS DE GaAs. UTILIZACION DE LAS FUNCIONALES DE HOHENBERG-KOHN-SHAM Y DE HARRIS

E.L. Peltzer y Blancá, C.O. Rodríguez

Instituto de Física de Líquidos y Sistemas Biológicos, Universidad Nacional de la Plata y CONICET,
59 N° 789, C.C. 565, 1900 La Plata.

El estudio de las propiedades estáticas y dinámicas del GaAs se ha realizado en forma autoconsistente y de primeros principios utilizando el método *Linear Muffin-Tin Orbitals (Full-Potential)* (LMTO-FP).

Se han determinado las propiedades estructurales y dinámicas: volumen de equilibrio, módulo de *bulk*, fonones en los modos TO y TA (en los puntos $\mathbf{k} = \Gamma$ y X), y sus correspondientes parámetros de Grüneisen.

Se han utilizado dos procedimientos: i) mediante un cálculo autoconsistente, utilizando la funcional de Hohenberg-Kohn-Sham (FHSKS), y ii) un cálculo con una iteración con la funcional de energía de Harris (FH), donde la densidad de carga se obtiene por superposición de densidades atómicas esféricas. Se ha encontrado una gran concordancia entre los resultados de los distintos procedimientos y los resultados experimentales.

INTRODUCCION

La determinación teórica de las propiedades físicas de sólidos se ha visto incrementada notablemente en los últimos años debido a la precisión mostrada por los métodos de primeros principios. Pero todos ellos, basados en cálculos autoconsistentes, necesitan gran cantidad de tiempo de cómputo.

Actualmente es posible reducir en gran parte estos cálculos mediante la utilización de la funcional de Harris [1]. Un ejemplo es la implementación basada en el LMTO-FP y LMTO-ASA (*Atomic Sphere Approximation*) [2,3], la cual permite obtener en una única iteración resultados tan precisos como los obtenidos autoconsistentemente mediante la funcional de Hohenberg-Kohn-Sham [4]. Eliminar los ciclos de autoconsistencia hace factible estudios de energías totales en sistemas altamente complejos.

En el presente trabajo, por primera vez, se muestran los resultados obtenidos para el GaAs utilizando ambas funcionales y se los compara con los valores experimentales.

DESARROLLO TEORICO

La utilización de la aproximación local dentro del marco de la funcional densidad (FD) para calcular energías totales ha llevado a obtener resultados sorprendentemente precisos. Para realizar esto, dentro de la aproximación local se deben resolver en forma autoconsistente ecuaciones acopladas que involucran funciones de onda de una partícula.

Mediante la utilización de la funcional de Harris para las energías totales es posible eliminar el ciclo autoconsistente y obtener buenos resultados luego de la primera iteración.

Dentro de la teoría de la funcional densidad, la cantidad central es la densidad $n(\mathbf{r})$ para un sistema de muchas partículas. La energía se plantea como una funcional de esta densidad de la siguiente manera:

$$E[n] = \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + F[n] \quad (1)$$

donde V_{ext} es el potencial externo y $F[n]$ es una funcional universal que está conformada por la funcional de la energía cinética para un sistema no interactuante, la interacción coulombiana de las densidades de carga y el término de intercambio y correlación. En este último es donde utiliza la aproximación local. La importancia fundamental dentro de la FD está, en la determinación de la $n(\mathbf{r})$ lo más exactamente posible, lo que en la práctica no siempre es factible.

Una funcional de energía alternativa fue propuesta por Harris [1] y discutida por Foulkes [5]. Harris introdujo la siguiente funcional de la densidad de prueba n :

$$E_H[n] = \sum_i a_i \bar{\epsilon}_i - \int d\bar{\mathbf{r}} n(\bar{\mathbf{r}}) \left[\frac{1}{2} \int d\bar{\mathbf{r}}' \frac{n(\bar{\mathbf{r}}')}{|\bar{\mathbf{r}} - \bar{\mathbf{r}}'|} + \mu_{xc}(n) \right] + E_{xc}[n] \quad (2)$$

donde n es la densidad de prueba, ϵ_i son los autovalores en el potencial efectivo V_{eff} construido a partir de la densidad de prueba, los a_i son los números de ocupación, $\mu_{xc}[n]$ y $E_{xc}[n]$ son el potencial y la funcional de energía de intercambio y correlación respectivamente. Harris demostró que esta funcional es estacionaria alrededor de la densidad autoconsistente y toma el mismo valor de la energía. Por lo tanto, también tiene la propiedad de que es posible estimar en forma precisa la energía del estado fundamental usando la densidad de prueba. Este valor de la energía será muy próximo al obtenido autoconsistentemente. La ventaja que presenta la funcional de energía (2) es que puede evaluarse directamente dada la densidad de prueba n sin la necesidad de determinar un potencial efectivo que dé n .

Los pasos necesarios son los siguientes: se construye un potencial efectivo de la densidad, tal como se realiza en cada iteración del procedimiento autoconsistente

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_{xc}(n) \quad (3)$$

y la suma de autovalores ocupados en este potencial es calculada.

A esto sumamos las energías electrostáticas y de intercambio y correlación y $\int d\mathbf{r} n\mu_{xc}(n)$ para la n de prueba. La densidad de salida no se requiere (notar que aún es necesario agregar la energía de repulsión de iones).

Harris sugirió que sería natural construir la densidad de prueba mediante la superposición de densidades de átomos libres. En este caso, el doble conteo de términos puede ser expresado, en una buena aproximación, como una suma de pares [5].

Por tanto, el uso de la funcional de Harris no solo evita la autoconsistencia sino elimina una serie de pasos que llevan mucho tiempo de cálculo en otros métodos. La pregunta importante para la utilidad de la funcional de Harris es si las energías obtenidas son lo suficientemente precisas por ejemplo en materiales como GaAs.

PROCEDIMIENTO DE CALCULO Y RESULTADOS

Mediante la utilización del LMTO-FP y utilizando las FHKS y FH se han determinado propie-

dades estáticas y dinámicas del GaAs. Dentro de las primeras: la constante de red de equilibrio y el módulo del *bulk*. En las segundas: las frecuencias fonónicas para los modos TO y TA en los puntos Γ y X respectivamente, como así también los parámetros de Grüneisen para los mismos modos.

Los parámetros estáticos fueron calculados a partir de los valores de energía total en función del volumen. La constante de red se obtuvo del mínimo de esta curva de energía, mientras que el módulo de *bulk* está relacionado con la derivada segunda de la energía con respecto al volumen, para el valor de equilibrio de este. Puede verse en la Tabla I que la concordancia de estos valores con los experimentales es extremadamente buena.

Debido a que las energías totales pueden ser calculadas con precisión suficiente, se las puede aplicar directamente a la obtención de frecuencias fonónicas. En la aproximación utilizada "*frozen phonon*", la energía de los fonones se encuentra como una diferencia entre la energía que tiene el cristal en el equilibrio y cuando sus átomos han sido desplazados. Las energías fonónicas son 4 o 5 órdenes de magnitud menores que las energías totales. Aquí se puede ver la precisión requerida para la obtención de los valores hallados en el presente trabajo. Por lo tanto, en este tipo de cálculo no solamente entra en juego la precisión del procedimiento numérico utilizado, sino también la correcta elección del método para el cálculo de las energías totales.

El fonón TO(Γ) se obtiene desplazando los átomos de la base en la dirección de la ligadura. El grupo puntual que lo representa es el C_{3v} , con dos átomos por celda unidad. El rango de desplazamientos (u) utilizados para el cálculo fue de $-0.02 \text{ a } \leq u \leq 0.02 \text{ a}$ (a : Cte. de red) aproximadamente.

Este modo presenta una ligera asimetría en la curva de energía en función de los desplazamientos, ello se debe a que es más fácil realizar una elongación ($u > 0$) a lo largo de la dirección de la unión de los átomos, es decir, llevarlos a regiones espaciales ligeramente más vacías, que realizar una compresión ($u < 0$) donde se obliga a los átomos a moverse hacia el centro de la ligadura, región que se encuentra densamente poblada de electrones.

El fonón TA(X) se obtiene desplazando los átomos en forma perpendicular a la dirección de la ligadura de estos en la base. Para representar este fonón se debe duplicar el tamaño de la celda unidad, quedando esta con 4 átomos, y obteniéndose

una estructura de tipo ortorrómbico representado por el grupo puntual C_{2v} . El rango de amplitudes impuesto fue de $-0.025a \leq u \leq 0.025a$.

Se encontró que el modo TA(X) es sumamente anarmónico, relacionado con las tensiones de corte que genera el movimiento de los átomos, y que un desarrollo de la energía en función de u/a en serie de potencias necesita contar con términos del orden de la sexta potencia.

Los parámetros de Grüneisen para Γ y X fueron calculados. Estos describen el efecto de la presión sobre la dispersión fonónica, pudiéndose verificar que mientras el modo TO (Γ) aumenta con la presión el TA(X) se hace más blando y decrece con esta.

En la Tabla I se han expuesto los resultados obtenidos tanto para las propiedades estáticas como las dinámicas. En todos ellos se observa que los valores calculados, sean éstos con la FHKS o con la FH, difieren muy poco de los valores experimentales. Ello no llama la atención en cuanto

a los resultados obtenidos mediante la FHKS - en el marco de esta funcional se pueden obtener precisiones mayores -, pero implica, un mayor costo computacional. Pero sí debe llamar la atención la precisión de los valores obtenidos con la FH, la cual provee rápidamente resultados de muy buena calidad y orientativos del fenómeno estudiado. Esto no solamente ocurre, como puede verse, con las propiedades estáticas, sino también con las dinámicas. Se deben remarcar estas últimas determinaciones, pues su exactitud depende fundamentalmente de la precisión en el cálculo de las energías totales. Debe observarse especialmente la determinación del fonón TA(X), el cual debido a sus características resulta ser extremadamente sensible. No obstante, los resultados hallados, frecuencia y parámetro de Grüneisen, concuerdan muy bien con los resultados experimentales.

	Exp.	Ehks.(Autoc.)	Eh(1iter)
Constante de Red (a_0) (Å)	5.653	5.60	5.64
Módulo de Bulk(Mbar)	0.75	0.67	0.72
Frecuencias Fonónicas (THz)			
TO (Γ)	8.19 ^A 8.13 ^B	8.29	8.16
TA (X)	2.41 ^C 2.45 ^B	2.45	2.54
Parámetros de Gruneisen:			
TO(Γ)	1.39 ^D	1.36	0.78
TA(X)	-1.62 ^D	-1.73	-1.52

Tabla I: Propiedades estáticas y dinámicas del Ga As.

A) Ref. [6] a 4K B) Ref. [7] a 12K C) Ref. [8] a 95K D) Ref. [9]

IV. REFERENCIAS

- [1] Harris, J.; Phys. Rev. B 31, 1770 (1985)
- [2] Polatoglou, H.M. and Methfessel M.; Phys. Rev. B 37, 10403(1988) Polatoglou, H.M. and Methfessel, M.; Phys. Rev. B 41, 5898 (1990)
- [3] Methfessel, M; Phys. Rev. B 38, 1537 (1988) Methfessel, M., Rodríguez C.O. and Andersen, O.K; Phys. Rev. B 40, 2009(1989)
- [4] Hohemberg, P and Kohn, W.; Phys. Rev. B 136, 864 (1964)
- [5] Kohn W. and Sham L.J; Phys. Rev. A 140, 1133 (1965)
- [5] Foulkes, W.M.C. and Haydock R. ; Phys. Rev. B 39, 12520 (1989)
- [6] Mooradian A. and Wright G.B.; Sol. Stat. Commun. 4,431(1966)
- [7] Strauch D. and Dörner, B; J. Phys. Cond. Matter. 2, 1457(1990)
- [8] Dolling G. and Waugh, G.L.T: in "Lattice Dynamics", ed. R.F. Wallis, Pergamon Press, London (1965), p.19
- [9] Trommer R., Muller H., Cardona M. and Vogl P.; Phys. Rev. B21, 4869 (1980).