



Revista EIA

ISSN: 1794-1237

revista@eia.edu.co

Escuela de Ingeniería de Antioquia  
Colombia

Cárdenas, Jairo Ricardo

AVANCES EN LA APLICACIÓN DE POTENCIALES EFECTIVOS EN EL ESTUDIO DE  
NANOESTRUCTURAS SEMICONDUCTORAS A NIVEL ATOMÍSTICO

Revista EIA, vol. 3, núm. 12, mayo, 2016, pp. 35-43

Escuela de Ingeniería de Antioquia  
Envigado, Colombia

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=149247634004>

- ▶ Cómo citar el artículo
- ▶ Número completo
- ▶ Más información del artículo
- ▶ Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal  
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

# AVANCES EN LA APLICACIÓN DE POTENCIALES EFECTIVOS EN EL ESTUDIO DE NANOESTRUCTURAS SEMICONDUCTORAS A NIVEL ATOMÍSTICO

 JAIRO RICARDO CÁRDENAS

## RESUMEN

Se presentan adelantos recientes en el método de potenciales efectivos para el estudio de nanoestructuras semiconductoras a nivel atomístico. Se demuestra que el esquema de derivación de potenciales efectivos, a partir de cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad en la aproximación de densidad local, puede ser extendido a diferentes composiciones y no se restringe a materiales con igual número de aniones y cationes. Se muestra que el método puede ser aplicado a la derivación de potenciales atómicos de impurezas. Los resultados permiten concluir, gracias a la similitud de los resultados obtenidos usando potenciales efectivos y usando formalmente la teoría del funcional de la densidad, que la nueva generación de potenciales son lo suficientemente precisos para su aplicación al estudio de nanoestructuras semiconductoras, en donde el número de átomos supera el límite de los cálculos estándar realizados usando la teoría del funcional densidad.

**PALABRAS CLAVE:** Nanociencia, cálculos de primeros principios, potenciales efectivos, materiales semiconductoras, sistemas de baja dimensionalidad, cálculos Atomísticos.

## ADVANCES ON THE APPLICATION OF EFFECTIVE ATOMIC POTENTIAL TO THE STUDY OF SEMICONDUCTOR NANOSTRUCTURES AT ATOMISTIC LEVEL

## ABSTRACT

Recent advances are presented in the effective potential method for the study of semiconductor nanostructures at atomistic level. It is shown that the scheme of derivation of effective potential from based on Density functional theory in the local density approximation calculations, can be extended to different compositions and is not restricted to materials with an equal number of anions and cations . It is shown that the method can be applied to the derivation of atomic potentials impurities. The results show, thanks to the similarity of the results obtained using effective potentials and formally using the Density functional theory, the new generation of potential are accurate enough for their application to the study of semiconductor nanostructures, where the number atoms exceeds the limit of standard calculations using density functional theory.

---

<sup>1</sup> Doctor en Física por la Universidad de París. Título de Pregrado: Físico de la Universidad Nacional de Colombia. Docente de planta de la Universidad del Atlántico

 *Autor de correspondencia:* Cárdenas, J.R. (José Ricardo): Universidad del Atlántico, km 7 antigua vía a Puerto Colombia, Barranquilla, Colombia / Teléfono: (00575) 3197010 ext. 1106. Correo electrónico: jairocardenas@mail.uniatlantico.edu.co

*Historia del artículo:*  
Artículo recibido: 30-IX-2015 / Aprobado: 08-III-2016  
Disponible online: mayo 30 de 2016  
Discusión abierta hasta mayo de 2017

**KEYWORDS:** Nanoscience, first principles calculations, effective potential, semiconductor materials, low-dimensional systems, atomistic calculations.

## AVANÇOS NA APLICAÇÃO DE POTENCIAIS EFICAZES NO ESTUDO DE NANOESTRUTURAS SEMICONDUTORAS A NÍVEL ATOMÍSTICO

### RESUMO

Se apresentam avanços recentes no método potencial efetivo para o estudo de nanoestruturas semicondutoras ao nível atomístico. Mostra-se que o sistema de derivação de potenciais eficazes partindo de cálculos baseados na teoria funcional da densidade na aproximação da densidade local, pode ser estendido a diferentes composições e não se restringe a materiais com um número igual de aníões e catiões. Mostra-se que o método pode ser aplicado para a derivação de potenciais atómicos de impurezas. Os resultados permitem concluir, graças à semelhança dos resultados obtidos usando potenciais efetivos e usando formalmente a teoria do funcional da densidade, que a nova geração de potenciais são o suficientemente precisos para a sua aplicação ao estudo de nanoestruturas semicondutoras, onde o número de átomos excede o limite dos cálculos padrões realizados usando a teoria do funcional da densidade.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanociênciа, cálculos de primeiros princípios, potenciais efetivos, materiais semicondutores, sistemas de baixa dimensionalidade, cálculos atomísticos.

---

### 1. INTRODUCCIÓN

La física a escala nanoscópica se ha establecido como un área de trabajo donde se requiere una gran comprensión de los fenómenos de la física del estado sólido. Los adelantos experimentales en esta área han llegado a tal punto que los efectos a escala atómica se han vuelto de alta relevancia, no solo en el ámbito del crecimiento y fabricación de muestras experimentales, sino para hacer medidas de las diferentes propiedades físicas. Existen, por ejemplo, procesos como los de implantación iónica en materiales en donde un elemento del sólido es reemplazado para cambiar sus propiedades. Para ilustrar este tipo de experimentos, podemos citar el caso de los centros de nitrógeno-vacancia en diamante, donde en el material cristalino un par de átomos de carbonos consecutivos son substituidos por el conjunto de un átomo de nitrógeno más una vacancia. Este tipo de configuración presenta características interesantes en sus estados de espín, que pueden ser aprovechadas en aplicaciones de procesamiento de información cuántica, principalmente. En sistemas mesoscópicos, como puntos, hilos y pozos cuánticos, fabricados a base de semiconductor, los cambios en la estructura atómica a nivel de las interfaces ocasionan

cambio en la estructura electrónica de bandas del material, que tienen que ser consideradas para usar estas nanoestructuras en aplicaciones tecnológicas modernas.

Como un ejemplo adicional, podemos considerar el caso de puntos cuánticos coloidales. Estas nanoestructuras semiconductoras están disueltas en alguna solución y son usadas para trazar ópticamente el movimiento de los fluidos. Para una aplicabilidad eficiente de esta técnica, es necesario que los puntos cuánticos sean lo más uniformes posible, tanto en composición como en dimensiones, de tal manera que sus propiedades de absorción y emisión estén en un rango estrecho del espectro visible. La lista de ejemplos se extiende a todo tipo de sistema de interés científico y tecnológico moderno fabricados en estado sólido.

En términos generales, la ciencia de las nanoestructuras semiconductoras ha alcanzado bastantes logros y sigue en desenvolvimiento. Nanoestructuras con base en semiconductores son actualmente crecidas con diversos componentes y alto grado de control sobre el dopaje (Kudelski, *et al.*, 2007; Celebi, *et al.*, 2008; Leger, *et al.*, 2005; Besombes, *et al.*, 2004; Leger, *et al.*, 2006; y Erwin, *et al.*, 2005). En cuanto a

la espectroscopía, esta área permite estudiar un gran número de fenómenos relacionados con la interacción de la luz con la materia y la física de muchos cuerpos, que dan como resultado la creación de cuasipartículas con comportamientos complejos, como es el caso de excitones cargados y multi-excitones (Warburton, *et al.*, 2000; Urbaszek, *et al.*, 2003; y Dekel, *et al.*, 1998) y dinámica de espín (Kouwenhoven, Austing, Tarucha, 2001; y Loss, DiVincenzo, 1998).

En el ámbito teórico, las exigencias de la definición a escala atómica de las nanoestructuras hacen que los métodos continuos, como el modelo de masa efectiva y el método K.P (Bastard, 1988) se vuelvan obsoletos, ya que estos pueden considerar la escala mesoscópica, pero fallan al considerar las oscilaciones rápidas en las funciones de onda debidas a las fluctuaciones de la escala atómica. En su lugar, es necesario recurrir a las técnicas de primeros principios, tales como Monte-Carlo, la teoría del funcional densidad (DFT), GW y Bethe Salpether, etc., donde la identidad atómica de la estructura es considerada, limitando al máximo las aproximaciones hechas sobre las características de cada átomo del sistema y sobre la metodología del procedimiento de cálculo.

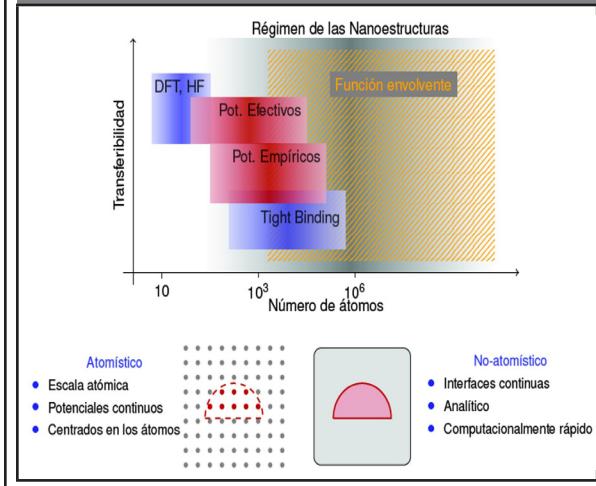
Los métodos de primeros principios mencionados son de utilidad para calcular las propiedades ópticas de sistemas que comprenden hasta pocos cientos de átomos. Sin embargo, las dimensiones de los dispositivos aptos para la nanotecnología van desde algunos nanómetros hasta pocos cientos de nanómetros. Estas dimensiones, aun cuando son pequeñas, pueden contener varios cientos de átomos, lo que hace que los métodos de primeros principios no sean de total utilidad en este régimen. Existen algunas soluciones basadas, por ejemplo, en potenciales empíricos y modelos de ligamiento fuerte. Estos métodos pueden considerar una cantidad de átomos que alcanzaría el régimen de las nanoestructuras, pero contienen parámetros de ajuste que hacen que se pierda la identidad de los primeros principios.

Recientemente se ha presentado una nueva metodología visando el cálculo de estructuras con base en materiales semiconductores aptas para aplicaciones en nanotecnología, que mantienen la identidad de los primeros principios, basada en la teoría del funcional densidad. La idea fundamental de este método es

extraer potenciales atómicos efectivos (PAE) directamente de cálculos DFT, que contengan de manera efectiva todo el proceso de minimización con respecto a la densidad en el cual se basa la teoría del funcional densidad. De esta manera, estos PAE pueden ser usados para el cálculo de estados electrónicos de nanoestructuras con varios cientos de átomos, ya de que no será necesario realizar los ciclos auto-consistentes típicos en DFT y que el cálculo de los estados electrónicos de las nanoestructuras se puede restringir, gracias a algoritmos computacionales, a las regiones energéticas relevantes para las propiedades ópticas, que son típicamente los estados alrededor del punto gamma del espacio recíproco (Zirkelbach, *et al.*, 2015).

En la **Figura 1** se hace una comparación de algunos métodos de primeros principios y los modelos continuos como el de la masa efectiva. En la figura se compara la transferibilidad (capacidad de un método de ser usado en diferentes sistemas) de los diferentes métodos así como su aplicabilidad en términos del número de átomos. Como se ha mencionado, DFT cuenta con gran acogida, sin embargo, su aplicabilidad se ve limitada a un número de átomos bajo comparado con el régimen de las nanoestructuras (región en gris en la **Figura 1**). Por otro lado, tenemos los métodos continuos como el de la función envolvente. Estos métodos cubren un espectro mucho mayor en términos de las dimensiones físicas de las nanoestructuras, también cuentan con una alta transferibilidad, haciendo que sean bastante versátiles. Sin embargo, pierden su aplicabilidad cuando reducimos demasiado el tamaño de las muestras y queremos considerar los efectos del límite atómico. Los métodos empíricos ofrecen una alternativa intermedia entre las dos (DFT y masa efectiva), pero su transferibilidad es también limitada. El método de potenciales atómicos efectivos ofrece una alternativa mejorada, ya que contiene en parte la calidad de los cálculos a nivel de la teoría del funcional densidad, pero extendiendo su aplicabilidad a estructuras con un número mucho mayor de átomos y manteniendo un alto grado de transferibilidad.

**Figura 1.** Régimen de las nanestructuras en términos del número de átomos que las conforman (región gris). En la figura se ubican algunos métodos de cálculo, según su aplicabilidad en términos del número de átomos de la nanoestructura y de la transferibilidad del método. En la parte inferior se ilustran las diferencias más sobresalientes entre los métodos atomísticos y los modelos continuos.

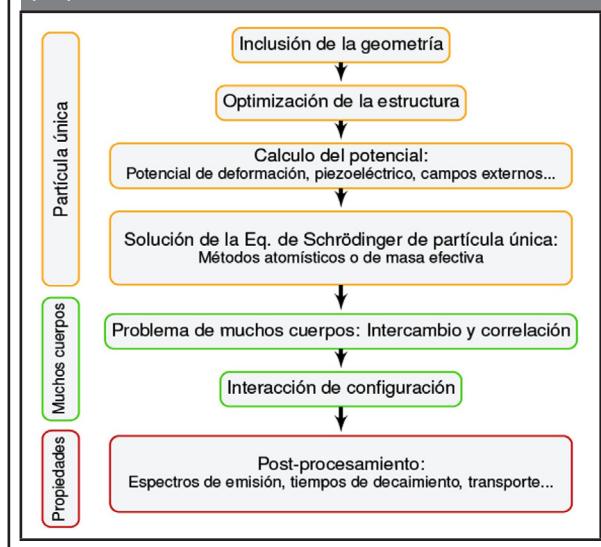


En la **Figura 2** se esquematiza el proceso de cálculo de las propiedades ópticas de nanaoestructuras fabricadas a base de materiales semiconductores. En términos generales, primero interviene la solución de la ecuación de Schrödinger de partícula única, para esto, tenemos que tener bien definida la geometría de la nanoestructura bajo consideración, esto es, si se trata de un sistema de una, dos a tres dimensiones y qué orientación particular tienen las heteroestructuras (si forman un punto cuántico piramidal o esférico, por ejemplo). Posteriormente, se debe calcular la energía potencial que entrará en la ecuación de Schrödinger. En este aparte se debe considerar la optimización de la estructura, lo que genera campos piezoelectricos y de deformación. Una vez determinado el potencial, la ecuación de Schrödinger de partícula única se puede solucionar; en este punto se debe escoger el método de cálculo, primeros principios o métodos continuos, según el tipo de estudio que se pretenda hacer. Una vez la ecuación de Schrödinger de partícula única ha sido solucionada, se debe considerar el caso de tener múltiples partículas confinadas en la nanoestructura, lo que está relacionado con la manera en la que la nanoestructura es excitada. Este paso es equivalente a solucionar un problema de muchos cuerpos. Con los estados excitados

se pueden realizar diferentes cálculos, en una fase de pos-procesamiento, que caracteriza las propiedades ópticas y electrónicas de los nanodispositivos.

En este reporte se presenta un recuento del procedimiento para la generación de potenciales atómicos efectivos y se muestra cómo esta técnica se puede extender a la generación de potenciales para materiales con diferente número de aniones y de cationes y de impurezas. La idea central es aclarar el método propuesto para la generación de PAE, señalar posibles mejoras a la metodología original. La implementación numérica para la utilización de los PAE no hace parte del presente reporte. Las consideraciones aquí mencionadas servirán para incrementar el rango de aplicabilidad del método de generación de los PAE a nuevas estructuras de semiconductor con dimensiones en el rango de los nanómetros, lo que abrirá la puerta a nuevos estudios teóricos en el área de la nanotecnología.

**Figura 2.** Diagrama del procedimiento para el cálculo de propiedades de nanoestructuras de semiconductor.



## 2. METODOLOGÍA

En el esquema de cálculos atomísticos, el propósito fundamental es el de considerar las propiedades de cada átomo constituyente del sistema de estado sólido bajo estudio. En estas condiciones, el hamiltoniano que define los estados electrónicos propios de la estructura debe construirse a partir de la suma algebraica de los potenciales provenientes de cada uno de los átomos que

constituyen la muestra. Una vez el potencial total local  $V_{loc}^{eff}(\mathbf{r})$  ha sido calculado, la ecuación de Schrödinger de partícula única puede ser solucionada.

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{loc}^{eff}(\mathbf{r}) \right) \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (1)$$

En DFT el potencial total efectivo  $V_{loc}^{eff}(\mathbf{r})$  describe la interacción de un electrón único con el medio circundante. El potencial efectivo es un funcional de la densidad y contiene los términos de interacción Coulombiana, de Hartree, de troca y correlación. Detalles de los requerimientos computacionales y de la implementación precisa del método para la solución de la **Ecuación (1)** pueden ser verificados en Zirkelbach (2015) y Cárdenas (2012).

El potencial local efectivo puede ser expresado como una suma de potenciales centrados en los átomos:

$$V_{loc}^{eff}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha}^{N_{esp}} \sum_{a}^{N_{\alpha}} v_a(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{an}) \quad (2)$$

en donde  $\alpha$  representa el tipo de especies atómicas,  $N_{esp}$  el número total de especies atómicas,  $n$  cada uno de los  $N_{\alpha}$  átomos de la especie  $\alpha$  y  $\mathbf{r}_{an}$  la posición de cada átomo.

La construcción de los potenciales atómicos efectivos está basada en la **Ecuación (2)**, en donde la contribución de cada uno de los átomos al potencial total está contenida. Notemos que al realizar cualquier cálculo de DFT, el potencial local efectivo entregado, después de realizar los ciclos auto-consistentes, contendrá todos los efectos del proceso de relajación de la densidad y, por lo tanto, cada potencial atómico  $v_a(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{an})$  contendrá de manera efectiva la influencia que el medio circundante tendría sobre él.

El potencial local total efectivo, tal y como se muestra en la **Ecuación (2)**, no es de utilidad, ya que este corresponde a una estructura única y los potenciales atómicos se superponen haciendo imposible su identificación para separarlos numéricamente. Este inconveniente es solucionado al representar los potenciales en el espacio reciproco por medio de una transformada de Fourier y escribirlos en términos del vector que expande el espacio reciproco.

$$V_{loc}^{eff}(G) = \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} V_{loc}^{eff}(\mathbf{r}) e^{-iG \cdot \mathbf{r}} d^3 r \quad (3)$$

Con esta transformación podemos reescribir el potencial efectivo en el espacio reciproco como una suma de Fourier:

$$V_{loc}^{eff}(G) = \frac{1}{\Omega_c} \sum_{\alpha}^{N_{esp}} \sum_{a}^{N_{\alpha}} e^{-iG \cdot \mathbf{r}_{an}} v_a(G) \quad (4)$$

Con

$$v_a(G) = \int_{\infty} v_a(\mathbf{r}) e^{-iG \cdot \mathbf{r}} d^3 r \quad (5)$$

En el resultado mostrado en la **Ecuación (4)** notamos que todos los potenciales atómicos están centrados en el origen en el espacio reciproco, lo que hace que esta ecuación pueda ser invertida para escribir los potenciales atómicos en términos del potencial local efectivo total  $V_{loc}^{eff}(G)$ .

#### *Construcción de potenciales efectivos para sistemas masivos*

La idea de la utilización de un potencial efectivo para el cálculo de la estructura electrónica de materiales masivos (bulk) fue planteada ya hace varias décadas. La idea inicial fue la de derivar los potenciales efectivos a partir de un ajuste a medidas experimentales de niveles de energía de materiales masivos (Phillips, 1958; Brust, Phillips & Cohen, 1962; Brust, Bassani & Phillips, 1962; Cohen, Bergstresser, 1966; y Chelikovsky, Cohen, 1976). Este método sirvió para determinar las propiedades ópticas así como la estructura de bandas de varios sólidos, usando apenas alrededor de tres componentes de Fourier de los potenciales atómicos. Posteriormente, se implementó una metodología totalmente teórica para la determinación de los potenciales atómicos (Wang, Zunger, 1995; Fu, Zunger, 1997) basada en DFT. La idea central de este método era la de realizar cálculos de un material masivo bajo diferentes condiciones, principalmente a diferentes valores de parámetro de red y usando diferentes estructuras cristalográficas, el potencial efectivo local era entonces transformado al espacio reciproco y un ajuste a funciones gaussianas era realizado para obtener una curva continua para los potenciales.

En una más reciente propuesta hecha por Cárdenas y Bester (2012), los potenciales atómicos efectivos se extraen a partir de la expansión en el espacio reciproco del potencial local calculado con DFT de dos estructuras de un mismo material binario. En el reporte original, la estructura de prueba usada en

este método para calcular el potencial local es un bloque de material en estructura blenda de zinc a lo largo de la dirección cristalográfica [001]. El bloque tiene dimensiones de una celda unitaria en cada dirección del plano y se extiende a lo largo de 24 átomos en la dirección mencionada.

El propósito de usar un bloque de material y no una celda unitaria del material masivo, es que al realizar la transformada de Fourier, los potenciales atómicos quedan descritos sobre una red densa de vectores  $G$  del espacio reciproco, haciendo que la descripción continua del potencial se pueda lograr a través de una simple interpolación de datos y eliminando la necesidad del ajuste a funciones gaussianas del método de generación inicial. Adicionalmente, el método permite tener los PAE evaluados para vectores  $G$  pequeños comparados con el vector  $G_c$  relacionado al parámetro de red del cristal, lo que permite tener PAE con información sobre las interacciones interatómicas de largo alcance y no solo a vecinos cercanos, que era una de las grandes limitantes de los potenciales anteriores.

Los dos cálculos mencionados para la extracción de los PAE se realizan sobre dos sistemas en forma de bloque con la misma dimensión, pero donde las posiciones de los aniones y los cationes se intercambian manteniendo las posiciones atómicas intactas. Lo que da lugar a dos potenciales locales  $V_{loc}^{(1)}$  y  $V_{loc}^{(2)}$ :

$$V_{loc}^{(1)}(r) = \sum_{i=1}^{N_a} v_a(r - \tau_i) + \sum_{j=1}^{N_c} v_c(r - \tau_j), \quad (6)$$

$$V_{loc}^{(2)}(r) = \sum_{i=1}^{N_c} v_c(r - \tau_i) + \sum_{j=1}^{N_a} v_a(r - \tau_j). \quad (7)$$

En las expresiones (6) y (7), el intercambio entre los índices de las sumas representa el intercambio entre las especies atómicas,  $v_a$  ( $v_c$ ) es el potencial del anión (cation) y  $N_a$  ( $N_c$ ) el número total de aniones (cationes).

La extracción de PAE se realiza a través de la suma y resta de los dos potenciales locales

$$V_{loc}^{(1+2)}(r) = V_{loc}^{(1)}(r) + V_{loc}^{(2)}(r) = \sum_{n=1}^{N_{atoms}} v_+(r - \tau_n), \quad (8)$$

$$V_{loc}^{(1-2)}(r) = V_{loc}^{(1)}(r) - V_{loc}^{(2)}(r) = \sum_{n=1}^{N_{atoms}} (-1)^{n+1} v_-(r - \tau_n), \quad (9)$$

en donde la suma es ahora sobre el número total de átomos  $N_{atoms}$ . La transformada de Fourier se aplica

a las relaciones (8) y (9) y el resultado se da entonces en términos de las siguientes variables intermedias:

$$v_+ = v_a + v_c, \quad (10)$$

$$v_- = v_a - v_c. \quad (11)$$

El paso por las variables intermedias definidas en (10) y (11), restringe el método de generación de PAE a sistemas con igual número de aniones y cationes.

### Mejoramiento del método

El método de generación de PAE puede ser mejorado suprimiendo las restricciones impuestas por la utilización de las relaciones (10) y (11), notemos que al limitar el sistema bajo consideración al caso de tener igual número de aniones y cationes, imposibilita la aplicación del método a materiales.

El uso de  $v_+$  y  $v_-$  es innecesario si consideramos las ecuaciones desde el punto de vista del álgebra lineal. Al hacer el cálculo de dos potenciales locales efectivos, todo lo que estamos haciendo es determinar dos expresiones diferentes (ecuaciones 6 y 7), en donde intervienen las dos variables que estamos buscando ( $v_a$  y  $v_c$ ). Considerando esto, el sistema de ecuaciones es totalmente soluble sin necesidad de recurrir a  $v_+$  y  $v_-$ . Esto lo podemos ver más claramente haciendo la transformada de Fourier de  $V_{loc}^{(1)}(r)$  y  $V_{loc}^{(2)}(r)$  directamente:

$$V_{loc}^{(1)}(G) = \frac{1}{\Omega_c} \left[ \sum_{i=1}^{N_a(1)} e^{-iG \cdot \tau_i} \right] v_a(G) + \frac{1}{\Omega_c} \left[ \sum_{j=1}^{N_c(1)} e^{-iG \cdot \tau_j} \right] v_c(G), \quad (12)$$

$$V_{loc}^{(2)}(G) = \frac{1}{\Omega_c} \left[ \sum_{k=1}^{N_a(2)} e^{-iG \cdot \tau_k} \right] v_a(G) + \frac{1}{\Omega_c} \left[ \sum_{l=1}^{N_c(2)} e^{-iG \cdot \tau_l} \right] v_c(G), \quad (13)$$

en donde no se ha hecho ninguna restricción con respecto al número de aniones ni cationes. Las cantidades entre paréntesis cuadrados dependen únicamente del factor de estructura. Así, para cada vector  $G$  del espacio reciproco podemos escribir:

$$V_{loc}^{(1)}(G) = \alpha_1 v_a(G) + \beta_1 v_c(G) \quad (14)$$

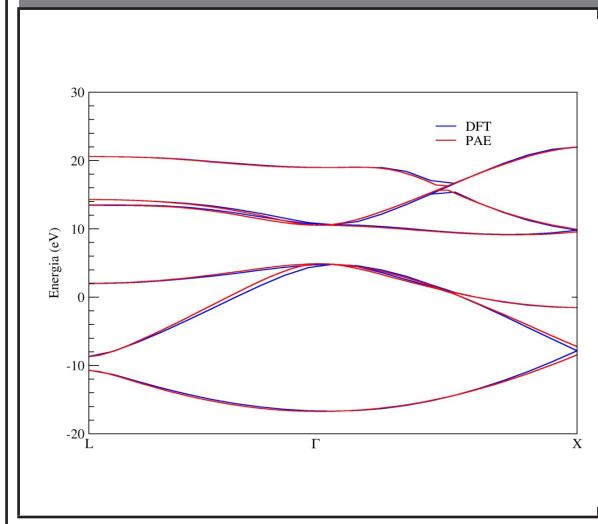
$$V_{loc}^{(2)}(G) = \alpha_2 v_a(G) + \beta_2 v_c(G) \quad (15)$$

que podemos revertir para encontrar  $v_a(G)$  y  $v_c(G)$ .

Usando este nuevo procedimiento, se ha repetido el proceso de extracción de potencias realizado

anteriormente por Cárdenas y Bester (2012) obteniendo los mismos resultados. En la **Figura 3** se muestra un ejemplo de los cálculos hechos con este tipo de potenciales. En la figura se muestra la estructura de bandas del carbono en estructura blenda de zinc (diamante) calculada con DFT propiamente dicho, así como calculada con los potenciales atómicos efectivos aquí considerados, como se ha realizado en Zirkelbach (2015) y Cárdenas y Bester (2012).

**Figura 3.** Cálculo de la estructura de bandas usando DFT y usando potenciales atómicos efectivos (PAE). El material estudiado es diamante.



#### Extensión del método a la generación de potenciales de impurezas

Una vez encontrados los potenciales atómicos efectivos del material masivo, podemos utilizarlos para la extracción de potenciales de átomos de impurezas. La tarea en este caso es la reconstrucción, a partir de los PAE conocidos, del potencial local efectivo que corresponde al material masivo para poder despejar el potencial que corresponde únicamente a la impureza.

Si el sistema contiene una impureza, estamos hablando del caso en el cual un átomo del material masivo ha sido substituido por una especie diferente. En estas condiciones el sistema constaría de tres tipos de átomos diferentes y el potencial local efectivo se escribiría:

$$V_{loc}^{dft}(r) = \sum_{i=1}^{N_a} v_a(r - \tau_i) + \sum_{j=1}^{N_c} v_c(r - \tau_j) + v_{imp}(r - \tau_{imp}) \quad (15)$$

en donde  $v_{imp}(r - \tau_{imp})$  hace referencia al potencial atómico de la impureza. De la ecuación anterior, si

conocemos previamente  $v_a$  y  $v_c$ , podemos despejar el potencial de la impureza. Si notamos como  $v_a^{PAE}$  y  $v_c^{PAE}$  los potenciales del material masivo extraídos como se mencionó anteriormente y los usamos para reconstruir el potencial local en (15), el potencial atómico efectivo de la impureza quedaría escrito como:

$$v_{imp}(r - \tau_{imp}) = V_{loc}^{dft}(r) - \sum_{i=1}^{N_a} v_a^{PAE}(r - \tau_i) - \sum_{j=1}^{N_c} v_c^{PAE}(r - \tau_j) \quad (16)$$

De donde podemos continuar el procedimiento explicado anteriormente para la extracción de los PAE en el espacio recíproco:

$$v_{imp}(G) = V_{loc}^{dft}(G) - \frac{1}{\Omega_c} \left[ \sum_{i=1}^{N_a} e^{-iG \cdot \tau_i} \right] v_a^{PAE}(G) - \frac{1}{\Omega_c} \left[ \sum_{j=1}^{N_c} e^{-iG \cdot \tau_j} \right] v_c^{PAE}(G). \quad (17)$$

Las cantidades entre paréntesis cuadrado están de nuevo relacionadas al factor de estructura de la muestra y representan cantidades totalmente conocidas.

En la extracción de los PAE para impurezas, aun cuando el procedimiento es bastante simple, es conveniente en algunos casos hacer un proceso de convergencia. Ya que por las condiciones de frontera periódicas en DFT, si no se considera una celda unitaria lo suficientemente grande, existirá una interacción entre impurezas vecinas que se verá reflejada en la forma del potencial. Así, se hace necesario hacer cálculos de estructuras de prueba incrementando el tamaño de la celda unitaria hasta obtener una convergencia en el potencial atómico obtenido.

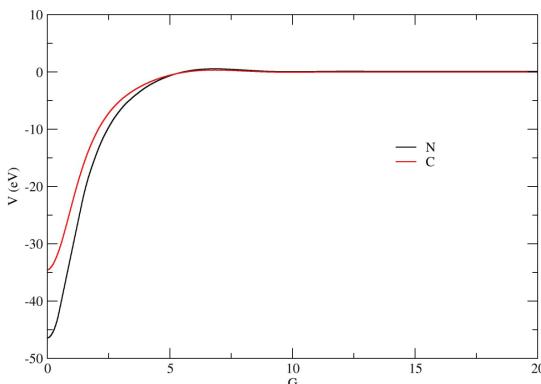
En conclusión, para extraer PAE de átomos de impurezas, se necesita seguir los siguientes pasos:

- 1) Generación de los potenciales masivo del material que alberga la impureza.
- 2) Un cálculo DFT de la estructura de prueba, es decir, del sistema binario conteniendo la impureza.
- 3) Test de convergencia de la estructura de prueba.
- 4) Extracción del potencial atómico efectivo para la impureza a través de la **Ecuación (17)**.

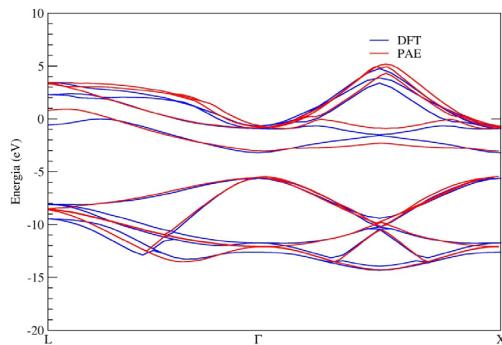
En la **Figura 4** se muestra un ejemplo de los potenciales de impurezas extraídos por el método descrito anteriormente. El material escogido en el caso de las impurezas de nitrógeno es diamante. En la figura se muestra tanto el potencial atómico efectivo del material receptor (C) como el de la impureza (N). Se puede apreciar una curva continua y bien comportada para ambos potenciales, lo que da seguridad sobre la metodología de extracción de potenciales propuesta. Cálculos de los estados electrónicos de este sistema usando los PAE, aquí mostrados, serán publicados separadamente en un estudio riguroso de éste sistema.

En la **Figura 5** se muestra, sin embargo, un cálculo simple de la estructura de bandas del diamante con una impureza de nitrógeno. En este caso se consideró una concentración del 12.5 % de nitrógeno, así el material resultante es  $C_{0.875}N_{0.125}$ . En la figura aparecen únicamente las bandas cercanas al gap de energía del material. Se puede ver la similitud de las bandas de energía a lo largo de las líneas de simetría, con especial énfasis en el punto gamma, que es de relevante importancia para las propiedades ópticas del sistema.

**Figura 4.** Potenciales atómicos efectivos para el Carbono (C) como material masivo y para el Nitrógeno (N) incluido en el sistema a modo de impureza.



**Figura 5.** Cálculo de la estructura de bandas usando DFT y usando potenciales atómicos efectivos (PAE) para la estructura del diamante con una concentración de impurezas de nitrógeno al 12.5%.



### 3. CONCLUSIONES

Recapitulando, se hizo una revisión del método de generación de potenciales atómico efectivos a partir de cálculos en la teoría del funcional densidad. Se demostró que el método de generación de potenciales para el material masivo (el bulk) no está restringido a materiales binarios con igual número de aniones y cationes, sino que podemos extender el método a todo tipo de materiales binarios. Se demostró que es posible la extracción de potenciales atómicos de impurezas, a partir de potenciales atómicos efectivos ya obtenidos y de un nuevo cálculo de DFT, lo que abre la posibilidad de realizar cálculos atomísticos, con ésta técnica, de sistemas de interés como el caso de las impurezas de nitrógenos en diamante.

### REFERENCIAS

- Bastard, G. (1998). *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*. Halstead, New York.
- Besombes, L.; Leger, Y.; Maingault, L.; Ferrand, D.; Mariette, H.; Cibert, J. (2004). Probing the spin state of a single magnetic ion in an individual quantum dot. En *Phys. Rev. Lett.*, 93(20), pp 207403.
- Brust, D.; Bassani, F.; Phillips, J. C. (1962). Critical Points and Ultraviolet Reflectivity of Semiconductors. En *Phys. Rev. Lett.*, 9, pp 94.

- Brust, D.; Phillips, J. C.; Cohen, M. L. (1962). Reflectance and Photoemission From Si. En *Phys. Rev. Lett.*, 9, pp 389.
- Cárdenas J. R.; Bester, G. (2012). Atomic effective pseudopotentials for semiconductors. En *Phys. Rev. B*, 86, pp 115332.
- Celebi, C.; Koenraad, P.M.; Silov, A. Y.; Van Roy, W. A.; Monakhov, M.; Tang, J. M.; Flatté, M.E. (2008) Anisotropic spatial structure of deep acceptor states in GaAs and gap. En *Phys. Rev. B*, 77, pp 075328.
- Chelikovsky, J. R.; Cohen, M. L. (1976). Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors. En *Phys. Rev. B*, 14, pp 556.
- Cohen, M. L.; Bergstresser, T. K. (1966). Band Structures and Pseudopotential Form Factors for Fourteen Semiconductors of the Diamond and Zinc-blende Structures. En *Phys. Rev.*, 141, pp 789.
- Dekel, E.; Gershoni, D.; Ehrenfreund, E.; Spektor, D.; Garcia, J. M.; Petroff, P. M. (1998). Multiexciton spectroscopy of a single self-assembled quantum dot. En *Phys. Rev. Lett.*, 80, pp 4991.
- Erwin, S. C.; Zu, L. J.; Haftel, M. I.; Efros, A. L.; Kennedy, T. A.; Norris, D. J. (2005) Doping semiconductor nanocrystals. En *Nature*, 436(7047), pp 91–94.
- Fu, H.; Zunger, A. (1997). Local-density-derived semiempirical nonlocal pseudopotentials for InP with applications to large quantum dots. En *Phys. Rev. B*, 55, pp 1642.
- Kouwenhoven, L. P.; Austing, D. G.; Tarucha, S. (2001). Few-electron quantum dots. En *Reports on Progress in Physics*, 64(6), pp 701–736.
- Kudelski, A.; Lemaitre, A.; Miard, A.; Voisin, P.; Graham, T. C. M.; Warburton, R. J.; Krebs, O. (2007). Optically probing the fine structure of a single Mn atom in an InAs quantum dot. En *Phys. Rev. Lett.*, 99(24), pp 247209.
- Leger, Y.; Besombes, L.; Fernandez-Rossier, J.; Maingault, L.; Mariette, H. (2006). Electrical control of a single Mn atom in a quantum dot. En *Phys. Rev. Lett.*, 97(10), pp 107401.
- Leger, Y.; Besombes, L.; Maingault, L.; Ferrand, D.; Mariette, H. (2005). Geometrical effects on the optical properties of quantum dots doped with a single magnetic atom. En *Phys. Rev. Lett.*, 95(4), pp 047403.
- Loss, D.; Di Vincenzo, D. P. (1998). Quantum computation with quantum dots. *Phys. Rev. A*, 57, pp 120.
- Phillips, J. C. (1958). Energy-Band Interpolation Scheme Based on a Pseudopotential. En *Phys. Rev.*, 112, pp 685.
- Urbaszek, B.; Warburton, R. J.; Karrai, K.; Gerardot, B.D.; Petroff, P.M.; Garcia, J. M. (2003). Fine structure of highly charged excitons in semiconductor quantum dots. En *Phys. Rev. Lett.*, 90, pp 247403.
- Wang, L.-W.; Zunger, A. (1995). Local-density-derived semiempirical pseudopotentials. En *Phys. Rev. B*, 51, pp 17398.
- Warburton, R. J.; Schaflein, C.; Haft, D.; Bickel, F.; Lorke, A.; Karrai, K.; Garcia, J. M.; Schoenfeld, W.; Petroff, P. M. (2000). Optical emission from a charge-tunable quantum ring. En *Nature*, 405 pp 926.
- Zirkelbach, F.; Prodhomme, P.-Y.; Peng Han; Cherian, R.; Bester, G. (2015). Large-scale atomic effective pseudopotential program including an efficient spin-orbit coupling treatment in real space. En *Phys. Rev. B*, 91, pp 075119

PARA CITAR ESTE ARTÍCULO /  
TO REFERENCE THIS ARTICLE /  
PARA CITAR ESTE ARTIGO /

Cárdenas, J.R. (2016). Avances en la aplicación de potenciales efectivos en el estudio de nanoestructuras semiconductoras a nivel atomístico. *Revista EIA*, 12(E.3), mayo, pp. 35-43. [Online]. Available on: <http://dx.doi.org/10.14508/reia.2016.12.e3.35-43>