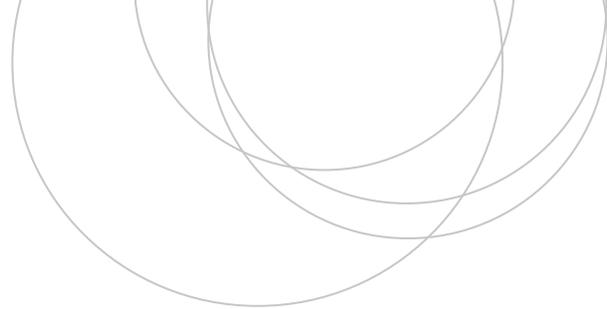




Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

ZIENTZIA
ETA TEKNOLOGIA
FAKULTATEA
FACULTAD
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA



Trabajo Fin de Grado
Grado en Física

Funciones de Wannier en métodos de estructura electrónica

Autor:
Borja Armendáriz Molinero

Director:
Asier Eiguren Goienetxea
(Dpto. de Física de la Materia Condensada)

Índice general

1. Introducción	2
2. El problema de varios cuerpos: Teoría del Funcional de la Densidad	4
2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer	5
2.2. Teoría del Funcional de la densidad. Densidad electrónica . . .	5
2.2.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn	6
2.2.2. La formulación de Kohn-Sham	6
2.2.3. El potencial de canje-correlación	9
2.3. Cálculos con DFT en sólidos	10
2.3.1. Base de ondas planas. Pseudopotenciales	11
3. Funciones de Wannier	14
3.1. Libertad de elección de la fase	14
3.2. Funciones de Wannier óptimamente localizadas (MLWF) . . .	16
3.2.1. Bandas enredadas	18
3.3. Aplicaciones	19
4. Resultados de las simulaciones	21
4.1. Funciones de Wannier en el Germanio	23
4.2. Superficie de Fermi utilizando Funciones de Wannier	26
4.3. Cálculo de la velocidad de Fermi	30
5. Conclusiones	34

el más utilizado hoy en día.

En la aproximación de electrones independientes el estado fundamental de un sólido se determina especificando orbitales de una única partícula (one-electron states), denotados con $\psi_{n,\vec{k}}$, siendo n el índice de banda y \vec{k} el vector de onda asociado a este estado. Sin embargo, en el año 1937 Gregory Wannier propone una representación alternativa, utilizando lo que actualmente se conoce como Funciones de Wannier. Su principal ventaja es que una banda es representada por una única función completamente localizada en el espacio real.

El objetivo principal de este trabajo es el de demostrar que estas funciones contienen la misma información que los estados de Kohn-Sham obtenidos utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad. Especialmente, nos hemos centrado en el cálculo de la estructura de bandas y de la superficie de Fermi. Además, se va a demostrar que el uso de Funciones de Wannier permite el cálculo de las velocidades de los electrones haciendo uso del “modelo semi-clásico de la dinámica de electrones”.

Cabe destacar que los materiales estudiados a lo largo de este proyecto (litio, germanio y cobre) no han sido escogidos por ningún motivo en especial. Esto es, son ejemplos representativos que se han utilizado para mostrar los códigos desarrollados. En ningún caso la idea de este proyecto es la de estudiar las propiedades o aplicaciones de dichos materiales.

Finalmente, como aplicación del cálculo de dichas velocidades, se analizará la anisotropía de la velocidad de Fermi del litio. A lo largo de este trabajo se utilizarán los software QUANTUM ESPRESSO y *Wannier90*. También se hará uso del software de representación de datos científicos DISLIN y Xcrysden, un programa de visualización de estructuras cristalinas. También se ha utilizado el compilador de FORTRAN llamado Intel Fortran Compiler.

Capítulo 2

El problema de varios cuerpos: Teoría del Funcional de la Densidad

El estudio de las propiedades de un sólido es complejo debido a que se trata de un problema de varios cuerpos. Para poder obtener dichas propiedades se debe resolver el Hamiltoniano del mismo, que en un sistema de N electrones y S iones viene dado en unidades atómicas¹ por

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{j=1}^S \frac{1}{2m_j} \nabla_j^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^S \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \sum_{i \neq k}^N \frac{1}{2} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} + \sum_{j \neq k}^S \frac{1}{2} \frac{Z_j Z_k}{|\vec{R}_j - \vec{R}_k|} \quad (2.1)$$

donde m_j y R_j son la masa y posición del ión j y \vec{r}_i la posición del electrón i , respectivamente. Además, Z se refiere al número atómico del ión. Así, la función de onda del sistema vendrá dada por

$$H\Psi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots \vec{R}_S) = E_n \Psi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots \vec{R}_S) \quad (2.2)$$

de forma que la resolución de este problema de eigenvalores implica conocer con exactitud la función de onda y, con ello, todas las características del sistema.

Sin embargo, cabe recordar que en un sólido hay del orden de 10^{23} átomos, por lo que el problema es completamente irresoluble. Para tratar de simplificarlo se introduce la aproximación de Born-Oppenheimer.

¹A lo largo de este capítulo se utilizarán unidades atómicas.

2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

Se trata de una aproximación realizada habitualmente en física de la materia condensada a la hora de tratar con el problema de varios cuerpos anteriormente mencionado. El hecho de que la masa de los electrones es mucho menor que la de los núcleos implica que su movimiento es notablemente más veloz y, por tanto, se pueden desacoplar los grados de libertad electrónicos y nucleares, de forma que

$$\Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{R}_1 \dots \vec{R}_S) = \phi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{R}_1 \dots \vec{R}_S) \xi(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_S) \quad (2.3)$$

donde ϕ es la función de onda electrónica y ξ la nuclear. Además, en la electrónica $\vec{R}_1 \dots \vec{R}_S$ son únicamente parámetros, lo que simplifica notablemente el cálculo. Aún así, el alto número de partículas mantiene la dificultad.

2.2. Teoría del Funcional de la densidad. Densidad electrónica

En el año 1964 Hohenberg y Kohn [1] publican su famoso artículo en el que, a través de los teoremas de Hohenberg-Kohn, demuestran que las propiedades de un sistema en su estado fundamental pueden ser obtenidas a través de su densidad electrónica en forma de funcionales. La principal ventaja de esta simple afirmación es que, a diferencia de la función de onda, independientemente del número de partículas la densidad electrónica se trata de una función de únicamente tres coordenadas (si se desprecian los grados de libertad de espín). Esta publicación da lugar al comienzo del desarrollo de la teoría del funcional de la densidad (o DFT, debido a sus siglas en inglés *Density Functional Theory*).

Una vez conocida la función de onda electrónica ϕ se define la densidad electrónica del sistema $n(\vec{r})$ como la función que indica la probabilidad de obtener cualquiera de los N electrones dentro de un elemento de volumen $dV = dx dy dz$. Matemáticamente:

$$n(\vec{r}) = \langle \phi | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \phi \rangle = N \int |\phi(\vec{r}, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (2.4)$$

de forma que, debido a la propia definición, se debe cumplir que

$$\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (2.5)$$

Como se ha comentado, esta función es la base de DFT y, por tanto, su obtención es fundamental.

2.2.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Si se considera un sistema de N electrones interaccionantes sujetos a un potencial fijo $V_{ext}(\vec{r})$, el Hamiltoniano es

$$H = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.6)$$

Además, la DFT está basada en dos teoremas:

- **Teorema 1:** Para cualquier sistema de partículas interaccionantes sometidas a un potencial externo, la forma de $V_{ext}(\vec{r})$ puede determinarse a través de la densidad electrónica del estado fundamental $n_0(\vec{r})$.
- **Teorema 2:** Se puede definir un funcional para la energía $E[n]$ en términos de la densidad $n(\vec{r})$ para cualquier $V_{ext}(\vec{r})$. Además, la energía exacta del estado fundamental es el mínimo valor de este funcional y la densidad $n(\vec{r})$ que minimiza dicho funcional es la densidad exacta del estado fundamental $n_0(\vec{r})$.

En resumen, el Teorema 1 indica que si se conoce $n(\vec{r})$, el Hamiltoniano es conocido y, en teoría, se puede obtener la función de onda del sistema y, con ello, las propiedades del mismo. Por otro lado, el Teorema 2 afirma que el conocimiento de la forma funcional de $E[n]$ es suficiente para obtener la energía y densidad electrónica del estado fundamental. Por tanto, estos dos teoremas permiten calcular la energía del estado fundamental minimizando $E[n]$ sin necesidad de conocer la función de onda del sistema. Sin embargo, los teoremas no mencionan la forma del funcional de la energía y, dado que sigue tratándose de un problema de varios cuerpos interaccionantes, el problema sigue resultando muy complejo. Finalmente, la publicación de Kohn y Sham en el año 1965 simplifica notablemente el problema.

2.2.2. La formulación de Kohn-Sham

Es una forma alternativa de aplicar la teoría del funcional de la densidad y es la que se implementa en la actualidad, convirtiendo DFT en el método más utilizado en el cálculo de estructuras electrónicas. En su artículo [2] los autores sustituyen el problema de varios cuerpos por uno auxiliar de partículas independientes que puede resolverse de manera sencilla, partiendo de la afirmación de que la densidad electrónica del sistema interaccionante original es la misma que la de una serie de determinados sistemas no-interaccionantes. Esto es, en un sistema de N electrones se tienen N ecuaciones independientes. Esto implica que cada electrón se mueve de manera independiente a

todos los demás, experimentando un potencial efectivo. De esta forma, se llega a una serie de ecuaciones diferenciales independientes resolubles de forma numérica: las ecuaciones de Kohn-Sham. Estas ecuaciones similares a la de Schrödinger vienen dadas por

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right]\psi_j(\vec{r}) = \epsilon_j\psi_j(\vec{r}) \quad (2.7)$$

donde $V_{eff}(\vec{r})$ es el potencial efectivo que se define como: $V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})$. El potencial de Hartree da cuenta de la interacción coulombiana entre los electrones. La forma de obtenerlo es sencilla ya que el potencial electrostático debido a la densidad de carga $n(\vec{r})$ cumple la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 V_H(\vec{r}) = -4\pi n(\vec{r}) \rightarrow V_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.8)$$

Además, en el caso de un sólido el potencial electrostático generado por los núcleos es

$$V_{ext}(\vec{r}) = \sum_i -\frac{Z_i}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} \quad (2.9)$$

Finalmente, el término $V_{xc}(\vec{r})$ se denomina potencial de canje-correlación y da cuenta de que nos encontramos en un sistema cuántico. Esencialmente, trata de corregir la falsa autointeracción de los electrones existente en el potencial de Hartree y el intercambio. Esto es, tiene en cuenta la repulsión de Pauli debido a que las partículas tienen espín. Además, trata de representar los efectos de correlación: la posición de un electrón no es arbitraria, sino que depende de la de los demás. Uno de los principales problemas del uso de DFT es que el funcional² de canje-correlación es desconocido y hay que realizar aproximaciones para determinarlo, como se analiza en la siguiente sección.

Si suponemos conocidas las funciones de onda que son solución de las ecuaciones 2.7, que habitualmente se denominan orbitales de Kohn-Sham, podemos generar la densidad electrónica como sigue

$$n(\vec{r}) = \sum_j^{ocupados} \psi_j(\vec{r})\psi_j^*(\vec{r}) \quad (2.10)$$

A simple vista se puede apreciar uno de los problemas del uso de DFT: analizando la ecuación 2.8 se observa que V_H depende de $n(\vec{r})$ ³ y, por tanto, V_{eff} también. Por otro lado, el cálculo de la densidad electrónica implica

²El potencial de canje-correlación se define como $\frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}$, donde $E_{xc}[n]$ es el funcional de la energía de canje-correlación y δ denota la derivada funcional.

³El potencial V_{xc} también.

el conocimiento de los orbitales de Kohn-Sham. Esto es, hay que realizar el cálculo de manera auto-consistente en lo que se conoce como ciclo SCF (Self Consistent Field). El procedimiento a seguir se muestra en la Figura 2.1.

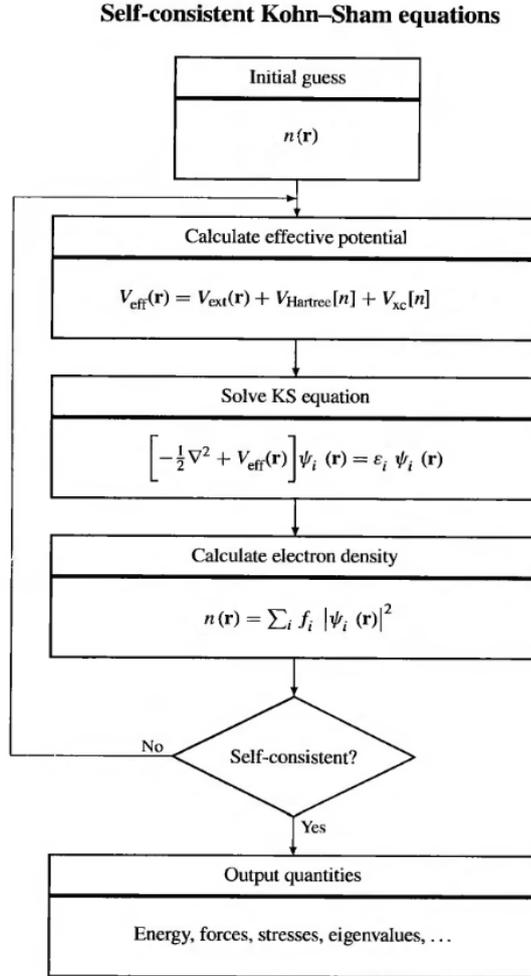


Figura 2.1: Esquema de resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham. La función f_i es la distribución de Fermi-Dirac. Fuente: [3].

Se parte de una primera aproximación para la densidad electrónica. Con ella, calculamos el potencial V_{eff} y resolvemos las ecuaciones de Kohn-Sham, obteniendo los autovalores y autofunciones ψ_j . Se calcula la densidad electrónica e imponiendo una determinada condición de convergencia se determina si se ha obtenido la auto-consistencia. Si es así, la densidad electrónica y el V_{eff} son correctos y podemos obtener las propiedades del sistema. En caso contrario, se repite el ciclo tal y como se muestra en la Figura 2.1. Por motivos

de convergencia, resulta habitual que, en caso de no obtener en una iteración la auto-consistencia, se utilice como nueva densidad electrónica para la siguiente iteración

$$n_i = \alpha n_{i-1} + (1 - \alpha) n_{i-2} \quad (2.11)$$

donde el índice i indica el número de la iteración y α es un valor real entre 0 y 1. Esto es, se utiliza como nueva densidad electrónica una combinación de las obtenidas en las dos iteraciones anteriores.

2.2.3. El potencial de canje-correlación

Como ya se ha comentado, no se conoce la forma funcional exacta del término de canje-correlación, por lo que se deben realizar aproximaciones. Actualmente las dos aproximaciones más utilizadas son la aproximación de densidad local (LDA) y las aproximaciones de gradiente generalizado (GGA). La primera de ellas es la más sencilla, ya que se basa en obtener los funcionales asociados suponiendo que localmente la densidad electrónica es la misma que la de un gas de electrones libres de densidad constante. Esta aproximación es válida si $n(\vec{r})$ se trata de una función “suave”.

El funcional de la energía de canje-correlación usando LDA viene dado por

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n] d\vec{r} \quad (2.12)$$

donde ϵ_{xc} es la energía por partícula de un gas uniforme de electrones de densidad n . Por otro lado, el potencial de canje-correlación será

$$\frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta n} = V_{xc}^{LDA} = \epsilon_{xc}[n] + n(\vec{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial n} \quad (2.13)$$

Además, habitualmente se escribe $\epsilon_{xc}[n] = \epsilon_x[n] + \epsilon_c[n]$. La parte de canje es bien conocida y viene dada por el funcional de Dirac $\epsilon_x[n] = -\frac{3}{4}(\frac{3}{\pi})^{1/3} n(\vec{r})^{1/3}$. Obtener los funcionales ϵ_c^{LDA} resulta mucho más complicado. La energía de correlación se obtiene utilizando precisos cálculos usando el algoritmo “Quantum Monte Carlo”. Sin embargo, a la hora de implementar estos resultados en DFT es conveniente utilizar una fórmula de interpolación analítica. En este trabajo se utiliza la parametrización de Perdew-Zunger⁴ [3]

$$\begin{aligned} \epsilon_c^{PZ}(r_s) &= -0.0480 + 0.031 \ln(r_s) - 0.0116r_s + 0.0020r_s \ln(r_s), \quad r_s < 1 \\ &= -0.1423/(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s), \quad r_s > 1 \end{aligned} \quad (2.14)$$

⁴el radio de Wigner-Seitz r_s se define como $\frac{1}{n} = \frac{4\pi r_s^3}{3}$

2.3. Cálculos con DFT en sólidos

A la hora de realizar cálculos de la estructura electrónica de los sólidos se debe tener en cuenta la periodicidad, lo que simplifica considerablemente el problema. Esta periodicidad de las posiciones de los átomos implica que el potencial efectivo también lo sea. Matemáticamente:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.15)$$

donde $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ es un vector de la red, \vec{a}_i son los vectores primitivos y n_i son números enteros. La representación de todos los puntos \vec{R} es lo que se conoce como red de Bravais, que indica la red periódica en la que son repetidas las unidades del cristal. Estas unidades pueden ser un único átomo o varios. Las ecuaciones de Kohn-Sham son equivalentes a las

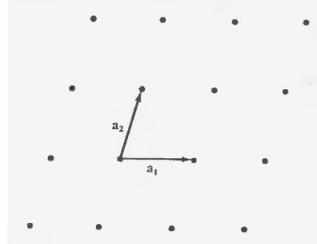


Figura 2.2: En la imagen se observan los vectores primitivos en un caso bidimensional. Fuente: [4]

ecuaciones de Schrödinger en la aproximación de electrones independientes en un sólido y esto permitirá utilizar las propiedades del teorema de Bloch

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + U(\vec{r})\right]\psi_j(\vec{r}) = \epsilon_j\psi_j(\vec{r}), \quad U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.16)$$

Comparando esta ecuación con las ecuaciones 2.7 y 2.15 se observa dicha equivalencia. El teorema de Bloch dice que los eigenestados ψ pueden elegirse de la forma

$$\psi_{n\vec{k}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.17)$$

donde n es el índice de banda y \vec{k} es un vector de onda que pertenece a la primera zona de Brillouin, que es la celda de Wigner-Seitz de la red recíproca que se define a continuación. Imponiendo condiciones de periodicidad de tipo Born-Von Karman a las autofunciones del Hamiltoniano se demuestra que los posibles valores de \vec{k} son:

$$\vec{k} = \frac{m_1}{N_1}\vec{b}_1 + \frac{m_2}{N_2}\vec{b}_2 + \frac{m_3}{N_3}\vec{b}_3 \quad (2.18)$$

donde N_i es el número de celdas en la dirección i , m_i son enteros y b_i son los vectores de la red recíproca, definidos como:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2.19)$$

El índice de banda n aparece porque para cada valor de \vec{k} existen varias soluciones a las ecuaciones 2.16. Además, para un valor de n dado, los eigenestados y eigenvalores son funciones periódicas de \vec{k} en la red recíproca⁵

$$\begin{aligned} \psi_{n, \vec{k} + \vec{G}} &= \psi_{n, \vec{k}} \\ \epsilon_{n, \vec{k} + \vec{G}} &= \epsilon_{n, \vec{k}} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Estas propiedades nos permiten trabajar únicamente en una celda ya que, como se ha explicado, en esta región se encuentra toda la información. Finalmente, se deben resolver numéricamente las ecuaciones de Kohn-Sham y, para ello, se ha utilizado el software QUANTUM ESPRESSO [5, 6].

2.3.1. Base de ondas planas. Pseudopotenciales

Habitualmente se denomina Hamiltoniano de Kohn-Sham al operador $H_{ks} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})$. Así, las ecuaciones 2.7 pueden escribirse como $H_{ks}\psi_{n, \vec{k}} = \epsilon_{n, \vec{k}}\psi_{n, \vec{k}}$. La forma de trabajar es escoger una base de funciones $\{f_\alpha\}$ y desarrollar los orbitales de Kohn-Sham en dicha base. Además, el teorema de Bloch nos permite realizar el siguiente desarrollo en ondas planas como sigue:

$$\psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n, \vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}}(\vec{k}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.21)$$

Por otro lado, la base de ondas planas es ortonormal y éstas son eigenfunciones del operador energía cinética $(-\nabla^2/2)$, lo que simplifica el cálculo de la matriz asociada al operador H_{ks} en esa base. De esta forma, se trabaja recorriendo todos los valores de \vec{k} de la primera zona de Brillouin, calculando la matriz en cada valor y diagonalizando la misma. Así se obtienen las autofunciones de las ecuaciones 2.7, necesarias para generar la densidad electrónica.

Rápidamente surge un problema: en un sólido la cantidad de vectores \vec{G} es infinita, por lo que las matrices a diagonalizar tendrían esta dimensión. Para evitar esto, se define la energía “cut-off” de forma que, para cada valor de \vec{k} ,

⁵la red recíproca se denota con \vec{G} y se define como $\vec{G} = n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3$.

únicamente se utilizan los vectores de la red recíproca tales que cumplen:

$$\frac{|\vec{k} + \vec{G}|^2}{2} \leq E_{cut} \quad (2.22)$$

Por tanto, las matrices a diagonalizar tienen dimensión finita y el problema se convierte en resoluble. Por otro lado, es bien conocido que una función periódica “suave” en el espacio real requiere un número pequeño de ondas planas para poder representarla de manera precisa y, por tanto, utilizando pocos vectores \vec{G} se obtienen muy buenos resultados. Sin embargo, las funciones con muchas oscilaciones en el espacio real requieren de un número muy alto de vectores \vec{G} para poder representar de manera correcta la función.

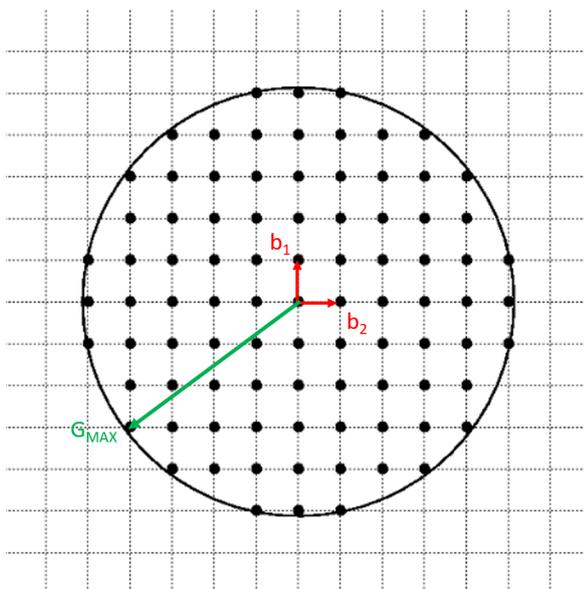


Figura 2.3: Esquema bidimensional del uso de la energía de “cut-off” a la hora de escoger los vectores de la red recíproca.

Esto conlleva un alto coste computacional ya que la dimensión de las matrices es proporcional al número de \vec{G} utilizados. Ésta es la base del uso de pseudopotenciales. La idea fundamental es sustituir un problema por otro: en vez de utilizar el potencial de Coulomb se introduce uno mucho más “suave” que genere los mismos resultados. Lo primero que hay que hacer es distinguir entre electrones activos y espectadores. Los electrones de valencia son los responsables del comportamiento químico, mientras que los restantes pueden considerarse en primera aproximación como inertes. De esta forma, se agrupa el núcleo atómico junto con los electrones cercanos al mismo, generando lo que se conoce como core iónico efectivo. El potencial efectivo generado por

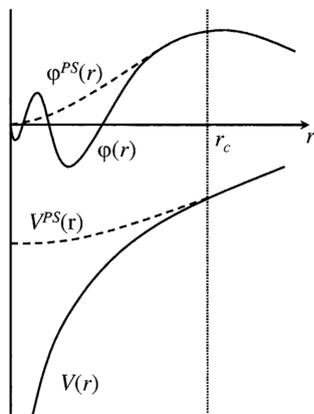


Figura 2.4: Ilustración esquemática de la sustitución de la función de onda y potencial “all electron” por la pseudo-función de onda y pseudopotencial. Fuente: [7].

esta agrupación se denomina pseudopotencial.

Lógicamente, más allá de la zona de core el pseudopotencial y el potencial real coinciden. Además, los orbitales de Kohn-Sham “all-electron”⁶ tienen fuertes oscilaciones en la zona cercana al núcleo que, utilizando un pseudopotencial desaparecen, como se observa en la Figura 2.4.

Evidentemente, la densidad electrónica debe ser la misma en ambos casos. El software QUANTUM ESPRESSO utiliza el método “Plane-Wave Pseudopotential”: usa como base de funciones las ondas planas anteriormente mencionadas, junto con la utilización de pseudopotenciales. Todos los pseudopotenciales utilizados en este proyecto provienen de la librería de QUANTUM ESPRESSO.

⁶Habitualmente se denomina así a los orbitales obtenidos resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham utilizando el potencial real.

Capítulo 3

Funciones de Wannier

Las funciones de Wannier (WF) fueron introducidas en 1937 por el físico Gregory Wannier. Son un conjunto ortogonal de funciones localizadas que permiten describir el mismo espacio que las funciones de Bloch de una banda o grupo de bandas. Cabe destacar que la conexión entre la representación de Wannier y Bloch está dada por una serie de transformaciones en un espacio de matrices unitarias. Sin embargo, a diferencia de las funciones de Bloch, las WFs no son eigenestados del Hamiltoniano. Se suele decir que se pierde localización en la energía para obtenerla en el espacio.

De esta forma, el método de trabajo es el siguiente: se obtienen los orbitales de Kohn-Sham para un determinado sistema utilizando DFT con el software QUANTUM ESPRESSO para después calcular las funciones de Wannier utilizando dichos orbitales. El cálculo de las WFs se realizará con el software *Wannier90* [8].

3.1. Libertad de elección de la fase

Por cada banda, que se denota con el índice n habitual, se puede generar una función de Wannier. Además, también se añade la letra \vec{R} , que indica la celda en la que está centrada dicha función. Así, en un cristal dos funciones de Wannier con distinto \vec{R} pero pertenecientes a la misma banda son imágenes traslacionales la una de la otra.

Se comienza suponiendo que tenemos una banda aislada n . Entonces, utilizando la notación de Dirac se definen las funciones de Wannier como

$$|\vec{R}, n\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} |\psi_{n,\vec{k}}\rangle d\vec{k} \quad (3.1)$$

donde V es el volumen de la celda primitiva del espacio real. Además, la integral se realiza en la primera zona de Brillouin. Resulta trivial demostrar

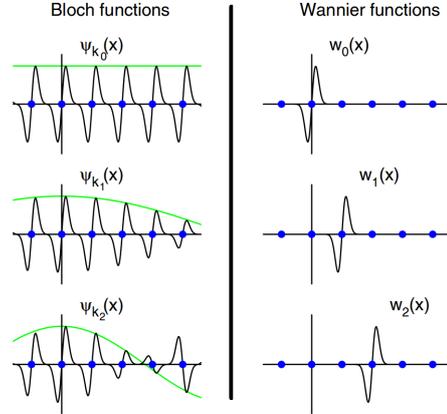


Figura 3.1: En la parte izquierda del gráfico se muestran 3 funciones de Bloch en un modelo unidimensional. En la derecha aparecen las funciones de Wannier asociadas a esa banda. Se observa que w_1 y w_2 son la imagen traslacional de w_0 . Fuente: [9].

la ortonormalidad de estas funciones, ya que

$$\begin{aligned}
 \langle \vec{R}, n | \vec{R}', m \rangle &= \left(\frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \psi_{n, \vec{k}} | d\vec{k} \right) \left(\frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}'} |\psi_{m, \vec{k}} \rangle d\vec{k} \right) = \\
 &= \left(\frac{V}{(2\pi)^3} \right)^2 \int_{BZ} \langle \psi_{n, \vec{k}} | \psi_{m, \vec{k}} \rangle e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}'} d\vec{k} = \\
 &= \left(\frac{V}{(2\pi)^3} \right)^2 \frac{(2\pi)^3}{V} \delta_{n, m} \int_{BZ} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}'} d\vec{k} = \\
 &= \frac{V}{(2\pi)^3} \delta_{n, m} \frac{(2\pi)^3}{V} \delta_{\vec{R}, \vec{R}'}^3 = \delta_{n, m} \delta_{\vec{R}, \vec{R}'}^3
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

Como ejemplo representativo se suele tomar un caso unidimensional. Habitualmente se denota $\langle \vec{r} | \vec{R}, n \rangle = w_{\vec{R}, n}(\vec{r})$ y, dado que la banda está aislada, en este caso se omite el índice de banda. Teniendo esto en cuenta, en la Figura 3.1 se pueden observar los conceptos anteriormente mencionados. La Ecuación 3.1 se trata de una transformada de Fourier, de forma que su inversa se puede escribir

$$|\psi_{n, \vec{k}} \rangle = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} |\vec{R}, n \rangle \tag{3.3}$$

Estas ecuaciones representan una transformación unitaria y, por tanto, los dos conjuntos de estados generan una representación igualmente válida del subespacio de la banda. De esta forma, la principal ventaja de las WFs es que son funciones localizadas que contienen la misma información. Por otro

3.2. Funciones de Wannier óptimamente localizadas (MLWF)

lado, la teoría de las WFs no resulta tan sencilla debido a la existencia de un “gauge”, ya que se puede definir

$$|\tilde{\psi}_{n,\vec{k}}\rangle = e^{i\varphi_n(\vec{k})}|\psi_{n,\vec{k}}\rangle \quad (3.4)$$

donde $\varphi_n(\vec{k})$ es una función real que tiene como periodo la red recíproca. Haciendo esto, se consigue exactamente la misma descripción del sistema. Para obtener las funciones de Wannier se asume que, si escribimos $|\psi_{n,\vec{k}}\rangle$ como se observa en la ecuación 2.17, la función de onda $u_{n,\vec{k}}$ es “suave” puesto que, como se ha comentado con anterioridad, cuanto más suave es una función en el espacio recíproco, más localizada resultará en el espacio real. Esta libertad de fase o “gauge” es lo que hace que las WFs no sean únicas. Hasta ahora se ha supuesto que únicamente se tenía una banda aislada. Sin embargo, a la hora de trabajar esto no suele ocurrir. Por tanto, vamos a asumir que se tiene un conjunto de J bandas aisladas¹. En este caso, la libertad de elección de la fase puede ponerse matemáticamente como

$$|\tilde{\psi}_{n,\vec{k}}\rangle = \sum_{m=1}^J U_{mn}^{(\vec{k})}|\psi_{m,\vec{k}}\rangle \quad (3.5)$$

donde $U_{mn}^{(\vec{k})}$ es una matriz unitaria de dimensión J periódica en el espacio \vec{k} . Habitualmente hay que utilizar $|\tilde{\psi}_{n,\vec{k}}\rangle$ en lugar de $|\psi_{n,\vec{k}}\rangle$, ya que suelen existir degeneraciones en las bandas. Éstas hacen que las bandas no sean analíticas en las proximidades de dichos puntos, dificultando la localización de las WFs. De esta forma, la definición alternativa de las funciones de Wannier pasa a ser

$$|\vec{R}, n\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} \sum_{m=1}^J U_{mn}^{(\vec{k})}|\psi_{m,\vec{k}}\rangle d\vec{k} \quad (3.6)$$

Aún así, hay que generar las matrices unitarias $U_{mn}^{(\vec{k})}$. Para determinarlas *Wannier90* utiliza el criterio de las funciones de Wannier óptimamente localizadas.

3.2. Funciones de Wannier óptimamente localizadas (MLWF)

El cálculo de las WFs se resume en dos pasos:

¹Tenemos J bandas en las que pueden existir entrelazamientos pero con un gap en la parte superior de la banda más energética y otro gap debajo de la menos energética.

- Se introduce un determinado criterio de localización.
- Se refinan las matrices $U_{mn}^{(\vec{k})}$ de forma que cumplan dicho criterio.

El criterio utilizado es el introducido por Marzari y Vanderbilt. Se comienza introduciendo el funcional de localización

$$\Omega = \sum_{n=1}^J [\langle \vec{0}, n | r^2 | \vec{0}, n \rangle - \langle \vec{0}, n | \vec{r} | \vec{0}, n \rangle^2] = \sum_{n=1}^J [\langle r^2 \rangle_n - \bar{r}_n^2] \quad (3.7)$$

donde la suma es realizada a las J Funciones de Wannier. Más adelante se verá el motivo por el que interesa separar el funcional en dos contribuciones diferentes: una parte independiente-gauge y otra dependiente-gauge

$$\Omega = \Omega_I + \tilde{\Omega} \quad (3.8)$$

siendo

$$\begin{aligned} \Omega_I &= \sum_{n=1}^J [\langle \vec{0}, n | r^2 | \vec{0}, n \rangle - \sum_{\vec{R}, m} |\langle \vec{R}, m | \vec{r} | \vec{0}, n \rangle|^2] \\ \tilde{\Omega} &= \sum_{n=1}^J \sum_{\vec{R}, m \neq \vec{0}, n} |\langle \vec{R}, m | \vec{r} | \vec{0}, n \rangle|^2 \end{aligned} \quad (3.9)$$

Es importante destacar que toda la información necesaria para minimizar el funcional se encuentra en las matrices de solapamiento

$$M_{m,n}^{(\vec{k}, \vec{b})} = \langle u_{m, \vec{k}} | u_{n, \vec{k} + \vec{b}} \rangle \quad (3.10)$$

donde \vec{b} es un vector que conecta a \vec{k} con sus primeros vecinos. De esta forma, se asume un mallado regular en el espacio recíproco en el cálculo de los orbitales de Kohn-Sham. A este tipo de mallado se le conoce con el nombre de Monkhorst-Pack. Las matrices de solapamiento juegan un papel principal, ya que se pueden escribir las ecuaciones 3.9 en función de éstas

$$\begin{aligned} \Omega_I &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{b}} w_{\vec{b}} (J - \sum_{m,n} |M_{m,n}^{(\vec{k}, \vec{b})}|^2) \\ \tilde{\Omega} &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{b}} w_{\vec{b}} \sum_{m \neq n} |M_{m,n}^{(\vec{k}, \vec{b})}|^2 + \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{b}} w_{\vec{b}} \sum_n (-Im(\ln(M_{m,n}^{(\vec{k}, \vec{b})}))) - \vec{b} \cdot \bar{r}_n \end{aligned} \quad (3.11)$$

donde N es el número de celdas, $w_{\vec{b}}$ es un factor geométrico y \bar{r}_n se puede escribir también en función de las matrices de solapamiento

$$\bar{r}_n = -\frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{b}} w_{\vec{b}} \vec{b} Im(\ln(M_{m,n}^{(\vec{k}, \vec{b})})) \quad (3.12)$$

3.2. Funciones de Wannier óptimamente localizadas (MLWF)

Teniendo en cuenta estas definiciones se comienza a modificar las matrices $U_{m,n}^{(\vec{k})}$ de la forma

$$U_{m,n}^{(\vec{k})} = \delta_{m,n} + dW_{m,n}^{(\vec{k})} \quad (3.13)$$

siendo dW una matriz infinitesimal. Así, se puede calcular el gradiente $d\Omega/dW^{(\vec{k})}$. Éste será utilizado para ir variando de manera iterativa las matrices U de forma que se minimice el funcional Ω . Además, el álgebra de matrices permite que el algoritmo sea eficiente ya que el proceso es el siguiente: se parte de los orbitales de Kohn-Sham obtenidos utilizando DFT y que se denotan con $|u_{n,\vec{k}}^{(0)}\rangle$. Se calculan las matrices de solapamiento iniciales

$$M_{m,n}^{(0)(\vec{k},\vec{b})} = \langle u_{m,\vec{k}}^{(0)} | u_{n,\vec{k}+\vec{b}}^{(0)} \rangle \quad (3.14)$$

Después, en cada iteración se actualiza la matriz $U^{(\vec{k})}$ y se puede calcular la matriz de solapamiento de la iteración siguiente usando

$$M^{(j)(\vec{k},\vec{b})} = U^{(j)(\vec{k})\dagger} M^{(j-1)(\vec{k},\vec{b})} U^{(j)(\vec{k}+\vec{b})} \quad (3.15)$$

donde j indica el número de la iteración.

3.2.1. Bandas enredadas

En un semiconductor, como por ejemplo el Silicio, se pueden escoger un conjunto de bandas completamente aisladas del resto. En la Figura 3.2 se observan las 4 bandas de valencia separadas de las demás. Sin embargo, la mayoría de las veces esto no ocurre y se tiene lo que se conoce como un problema de bandas enredadas. En estos casos, las bandas que se desean estudiar se encuentran en un determinado rango de energía, pero en dicho intervalo existen otras bandas que se extienden más allá de los límites. Así, la dificultad se encuentra en determinar los estados de Kohn-Sham a utilizar para generar las J WFs. Lo que se hace es determinar en cada punto \vec{k} J estados que sean combinación de los orbitales de Kohn-Sham.

Una vez realizado, se lleva a cabo la minimización del funcional Ω . Lo primero que se calcula es el proceso conocido como “selección de subespacio”. Se parte de un conjunto de J orbitales localizados $g_n(\vec{r})$ (habitualmente armónicos esféricos) y se proyectan sobre los orbitales de Kohn-Sham en cada punto \vec{k} del mallado del espacio recíproco²

$$|\phi_{n,\vec{k}}\rangle = \sum_{m=1}^{\tau_{\vec{k}}} |\psi_{m,\vec{k}}\rangle \langle \psi_{m,\vec{k}} | g_n \rangle \quad (3.16)$$

²Se supone que en cada punto \vec{k} hay $\tau_{\vec{k}}$ estados de Kohn-Sham

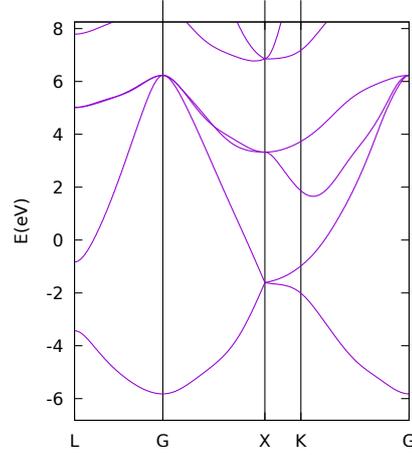


Figura 3.2: Estructura de bandas del Silicio obtenida utilizando Wannier90 con 8 WFs. Las 4 bandas inferiores son las de valencia.

y se ortonormalizan estos estados

$$|\tilde{\psi}_{n,\vec{k}}\rangle = \sum_{m=1}^J |\phi_{m,\vec{k}}\rangle (S_{\vec{k}}^{-1/2})_{mn} \quad (3.17)$$

donde $(S_{\vec{k}})_{mn} = \langle \phi_{m,\vec{k}} | \phi_{n,\vec{k}} \rangle_V$ ³. Lo lógico ahora sería minimizar el funcional como se ha realizado en el apartado anterior. Sin embargo, en la práctica se trata de hacer más suaves estas funciones utilizando un proceso iterativo en el que se minimiza el funcional Ω_I , cuyo valor da cuenta de la “suavidad” de estas funciones. Una vez Ω_I alcanza su valor más bajo [9], se minimiza la otra contribución del funcional, $\tilde{\Omega}$.

3.3. Aplicaciones

La principal aplicación de las WFs es que permite el cálculo rápido de la energía en cualquier punto \vec{k} de la red recíproca a través de un proceso de interpolación. Se parte del conocimiento de las MLWFs que se denotan como $|\vec{R}, n\rangle$. Así, se pueden construir un conjunto de estados similares a los de Bloch en Tight-Binding pero utilizando funciones de Wannier en vez de orbitales atómicos

$$|\psi_{n,\vec{k}}^W\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} |\vec{R}, n\rangle \quad (n = 1, \dots, J) \quad (3.18)$$

³El subíndice V implica que la integral se realiza en la celda primitiva.

donde N es el número de celdas. De esta forma, se calcula la matriz asociada al Hamiltoniano en un punto \vec{k} en el que se desea calcular los valores de la energía

$$H_{nm}^W(\vec{k}) = \langle \psi_{n,\vec{k}}^W | H_{DFT} | \psi_{m,\vec{k}}^W \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} \langle \vec{R}', n | H_{DFT} | \vec{R}, m \rangle = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \vec{0}, n | H_{DFT} | \vec{R}, m \rangle \quad (3.19)$$

y se diagonaliza dicha matriz, obteniendo los J eigenvalores asociados a este punto \vec{k} . Lógicamente, esto permite el cálculo de la estructura de bandas de un sólido. Es más, dado que, siguiendo el modelo “semi-clásico” de la dinámica del electrón la velocidad viene dada por

$$v_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \quad (3.20)$$

Ésta se puede calcular utilizando que

$$\frac{\partial \epsilon_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}} = \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \left(\sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \vec{0}, n | H_{DFT} | \vec{R}, m \rangle \right) = \sum_{\vec{R}} i\vec{R} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \vec{0}, n | H_{DFT} | \vec{R}, m \rangle \quad (3.21)$$

La diagonalización de estas matrices permite obtenerla. Por otro lado, únicamente en el caso de semiconductores o aislantes se pueden obtener conclusiones sobre las propiedades de los enlaces químicos a través de las representaciones de las funciones de Wannier, ya que en este tipo de materiales puede estar correctamente definido el subespacio de dimensión J asociado a las bandas ocupadas. En estos casos, las MLWFs son descriptores cualitativos de los enlaces químicos, de manera equivalente a los híbridos en los modelos Tight-Binding. En resumen, la representación de las MLWFs únicamente puede proporcionar información sobre los enlaces cuando no hay que realizar el desenredo de bandas.

Capítulo 4

Resultados de las simulaciones

Se comienza analizando el Germanio, que es, junto al Silicio, uno de los dos semiconductores elementales más importantes. Este material tiene una estructura cristalina de tipo cúbica centrada en las caras (FCC), con dos átomos en cada punto de la red de Bravais, como se muestra en la Figura 4.1. A esta distribución se le conoce como estructura de diamante. Conviene definir el parámetro de red, que se denota con la letra a y que representa la longitud del lado de dicho cubo. Para realizar las simulaciones se ha utilizado el parámetro $a = 5.66 \text{ \AA}$ [4].

Comenzamos resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham. Para ello, se ha utilizado el funcional de canje-correlación definido en la ecuación 2.14 y un mallado del espacio recíproco regular Monkhorst-Pack $7 \times 7 \times 7$. Para entender el concepto de energía de cut-off, en la Figura 4.2 se ha representado la energía total del sistema obtenida realizando el ciclo SCF con distintos valores de energía de cut-off. Este criterio de convergencia suele utilizarse habitualmente. Analizando la representación se aprecia que el uso de una energía superior a 30 Ry generará los mismos resultados, pero con un coste computacional superior. Por este motivo se escoge este valor. Así, se comienza calculando la estructura de bandas del Germanio utilizando QUANTUM

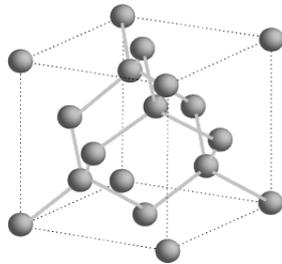


Figura 4.1: Celda cúbica convencional de la red tipo diamante.

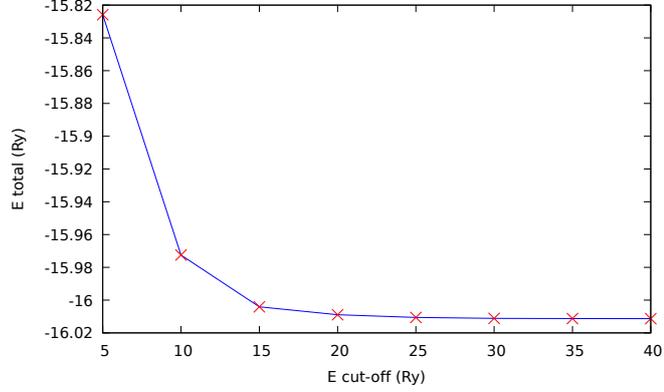


Figura 4.2: Energía total en función del valor de la energía de cut-off.

ESPRESSO. Se empieza realizando un ciclo SCF de forma que se obtiene el potencial efectivo de las ecuaciones de Kohn-Sham, para después calcular los eigenvalores del Hamiltoniano en los valores de \vec{k} pertenecientes a las direcciones principales, que son las líneas que unen los puntos de simetría de la primera zona de Brillouin. En la Figura 4.3 aparecen dichos puntos.

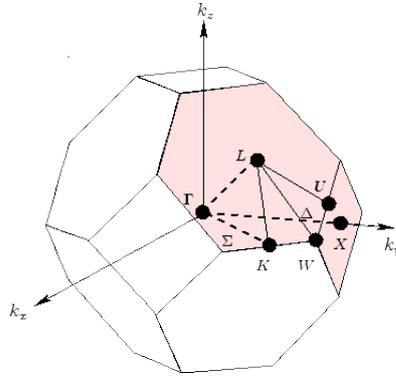
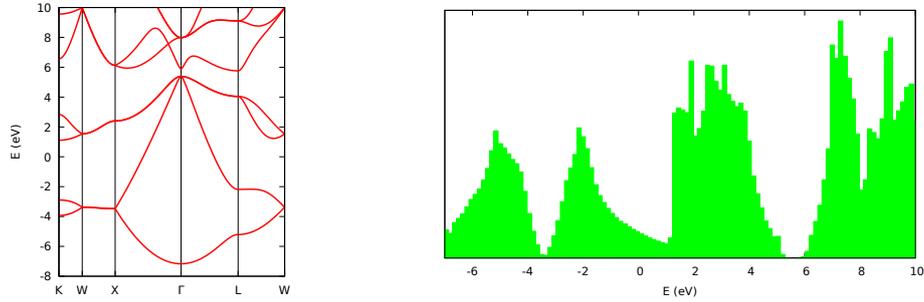


Figura 4.3: Primera zona de Brillouin de la estructura FCC. Además, se muestran los puntos de simetría y las direcciones principales.

De esta forma, en la Figura 4.4a se observa la estructura de bandas electrónica. En ella se aprecia la existencia del gap. Analizando el gráfico se observa que el valor calculado de esta diferencia de energías es $\epsilon_{gap} = 5.8887 eV - 5.3871 eV = 0.5016 eV$. En el artículo [10] utilizando la aproximación LDA se obtiene un gap de valor $\epsilon_{gap} = 0.52$, por lo que se puede asegurar que el cálculo se ha realizado de manera satisfactoria. Experimentalmente se ha observado que el valor es $\epsilon_{gap} = 0.75 eV$ [4]. Podemos, de esta forma, calcular el error cometido en el cálculo, obteniendo una subestimación del valor expe-



(a) Estructura de bandas del Germanio. (b) Densidad de estados del Germanio.

Figura 4.4

rimental del orden de 33.12 %. Esto es un suceso habitual cuando se utiliza LDA como funcional de canje-correlación y se conoce como “el problema del gap”. Se puede resumir en que el cálculo del gap en aislantes y semiconductores utilizando este funcional genera una subestimación de aproximadamente el 40 % del valor real.

La principal razón de que esto ocurra se encuentra en el segundo término de la Ecuación 2.14 y, por tanto, no es un problema numérico, sino de la propia teoría. En este tipo de materiales esta derivada es discontinua en la región del gap. Por ello, la diferencia de energías entre el estado ocupado más alto y el desocupado más bajo no es el verdadero gap.

El software utilizado permite también representar la densidad de estados o niveles, como se muestra en la Figura 4.4b. Generalmente se denota con $g(\epsilon)$ y la cantidad $g(\epsilon)d\epsilon$ indica el número de estados por unidad de volumen con energías entre ϵ y $\epsilon + d\epsilon$. La representación se ha realizado en forma de histograma.

Tras esta breve introducción a los cálculos realizados con DFT, se comienza a trabajar con las funciones de Wannier.

4.1. Funciones de Wannier en el Germanio

Como primera toma de contacto se calculan las 4 MLWFs asociadas a las bandas de valencia de este semiconductor. Para ello, se comienza llevando a cabo un ciclo SCF exactamente igual al realizado en el apartado anterior. Después se escoge un mallado del espacio recíproco regular $7 \times 7 \times 7$ y se realiza un ciclo NSCF (Non-SCF). Esto es, utilizando el potencial efectivo de Kohn-Sham calculado con el ciclo SCF se calculan las autofunciones asociadas a los 343 puntos \vec{k} del mallado. Una vez realizado este proceso, se busca generar

el archivo de extensión “.nnkp”. En él se encuentra la información necesaria para calcular las matrices de solapamiento $M_{m,n}^{(\vec{k},\vec{\nu})}$ mencionadas en la ecuación 3.14 y las $A_{m,n}^{(\vec{k})} = \langle \psi_{m,\vec{k}} | g_n \rangle$ definidas en la ecuación 3.16, que son todo lo necesario para poder construir las Funciones de Wannier. La obtención

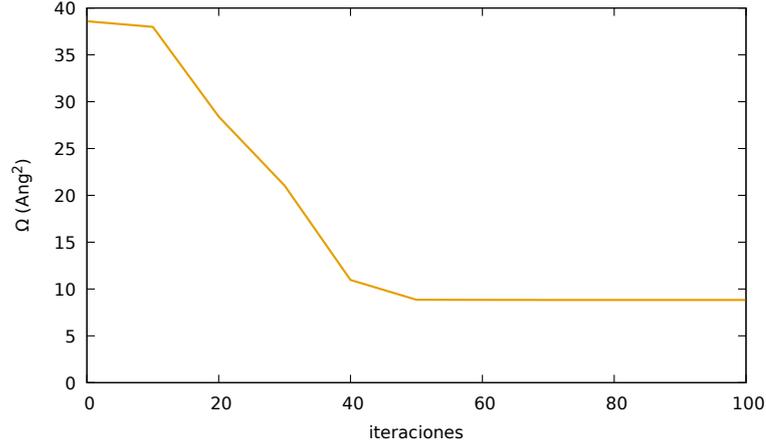


Figura 4.5: Valor del funcional Ω en cada iteración del proceso de minimización.

de este archivo partiendo de las autofunciones calculadas utilizando DFT es directa, ya que se dispone de una interfaz entre *Wannier90* y QUANTUM ESPRESSO. Se utilizan como “proyectors” los híbridos sp^3 debido a la simetría del cristal del Germanio. La hibridación sp^3 se trata de la siguiente combinación lineal de los orbitales $|s \rangle$, $|p_x \rangle$, $|p_y \rangle$ y $|p_z \rangle$

$$\begin{aligned}
 |sp^3 \rangle_1 &= \frac{1}{2} (|s \rangle + |p_x \rangle + |p_y \rangle + |p_z \rangle) \\
 |sp^3 \rangle_2 &= \frac{1}{2} (|s \rangle + |p_x \rangle - |p_y \rangle - |p_z \rangle) \\
 |sp^3 \rangle_3 &= \frac{1}{2} (|s \rangle - |p_x \rangle + |p_y \rangle - |p_z \rangle) \\
 |sp^3 \rangle_4 &= \frac{1}{2} (|s \rangle - |p_x \rangle - |p_y \rangle + |p_z \rangle)
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

En el input de *Wannier90* se indica que el mallado es regular $7 \times 7 \times 7$ y, de esta forma, se comienza a minimizar el funcional Ω utilizando el proceso iterativo mencionado en el apartado teórico. Una vez obtenida la convergencia se añaden los keyword `restart=plot` y `wannier_plot=true`. Así, al ejecutar este archivo de nuevo se parte de las MLWFs generadas anteriormente y se crean 4 archivos con la extensión “.xsf” que pueden ser visualizados utilizando el software Xcrysden. En ellos se encuentran las 4 MLWFs obtenidas.

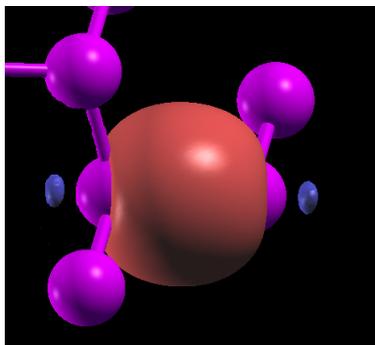


Figura 4.6: Representación de una Función de Wannier asociada al Germanio.

Un concepto a tener en cuenta es que el hecho de tomar un mallado de puntos \vec{k} finito implica que las MLWFs sean periódicas. Por tanto, dado que se han realizado 7 divisiones en cada una de las direcciones de los vectores que forman la celda recíproca, las Funciones de Wannier existen en una supercelda cuyo tamaño es 343 veces mayor que el de la celda unidad. Con periodicidad se refiere a que si representáramos las Funciones de Wannier en todo el espacio, cada 7 celdas volvería a repetirse la WF. Lógicamente, éste es un suceso que aparece debido a la utilización de un mallado. Así, esto no ocurriría si se utilizaran infinitos puntos \vec{k} como se realiza de manera teórica.

En la Figura 4.6 se muestra la representación de una de las MLWFs obtenidas. La forma de representarla en el espacio real es similar a la de los orbitales moleculares. Básicamente, se escoge un valor y se realiza una isosuperficie. Además, cabe destacar que en el gráfico en color rojo aparecen las zonas en las que la función adquiere el valor positivo y en azul el negativo. Claramente se observa que la WF tiene la dirección que intuitivamente podría tener un enlace entre átomos de Germanio.

Por otro lado, se pueden utilizar estas funciones para representar las bandas de valencia del material utilizando el proceso de interpolación comentado en el marco teórico. Para ello, se modifica de nuevo el input indicando el recorrido a realizar a lo largo de la primera zona de Brillouin en el keyword `kpoint_path`. Después se añade el flag `bands_plot=true`, lo que crea un archivo con el que se puede generar el gráfico de manera sencilla con programas como Gnuplot.

En la Figura 4.7 se han representado las bandas obtenidas utilizando DFT y usando la interpolación con las Funciones de Wannier. Claramente, se observa que la estructura de bandas utilizando ambos métodos es exactamente la misma, ya que los estados de Kohn-Sham y las Funciones de Wannier tienen la misma información del sistema.

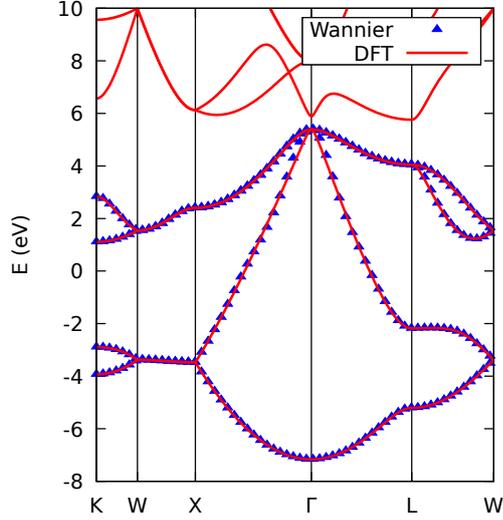


Figura 4.7: Bandas del Germanio obtenidas utilizando interpolación de Wannier y DFT.

4.2. Superficie de Fermi utilizando Funciones de Wannier

La superficie de Fermi es un área del espacio \vec{k} de energía constante y de valor ϵ_F , donde ϵ_F es la energía de Fermi. Ésta es la energía del estado ocupado (a $T = 0 K$) más alto. Por tanto, esta superficie separa estados electrónicos ocupados y vacíos.

En el modelo de Sommerfeld de electrones libres en los que el sólido se considera un gas de fermiones que cumple el principio de exclusión de Pauli, la superficie de Fermi se trata de una esfera. Sin embargo, al introducir un potencial periódico su forma puede ser muy diferente.

Dado que en aislantes y semiconductores el concepto de superficie de Fermi no tiene sentido, ya que el llenado de estados siguiendo el principio de exclusión hace que la energía de Fermi coincida con el de mayor valor de una determinada banda, se va a estudiar la de un conductor. Además, esto permitirá utilizar el concepto de desenredo de bandas. Hay que destacar que la contribución de la banda n a la superficie de Fermi es lo que se conoce como rama n .

Además, el conocimiento de la superficie de Fermi de un metal permite determinar las propiedades eléctricas del material, puesto que la corriente es generada debido a los cambios en la ocupación de los estados en la zona cercana a la superficie de Fermi. Su conocimiento también permite analizar

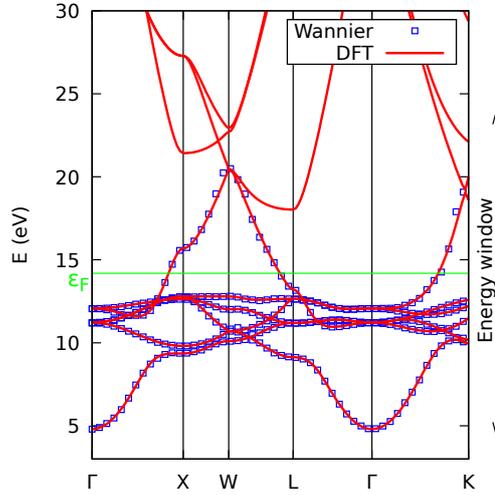


Figura 4.8: Estructura de bandas del cobre, donde se indica el rango de energía utilizado para el desenredo de bandas.

el comportamiento de los electrones cercanos a la energía de Fermi cuando son sometidos a un campo magnético. Por otro lado, propiedades como el calor específico o la susceptibilidad magnética están relacionadas con esta superficie. En definitiva, conocer la forma de esta superficie tiene una gran importancia en Física del Estado Sólido.

Así, se va a estudiar el cobre utilizando funciones de Wannier debido a que es uno de los conductores más utilizados. El cobre es un cristal monoatómico de estructura FCC, que pertenece a los metales nobles y que se emplea en la industria para generar cables eléctricos debido a su alta conductividad. El procedimiento llevado a cabo es el siguiente: se comienza realizando un ciclo SCF utilizando un potencial de canje correlación LDA, se realiza un ciclo NSCF en un mallado $8 \times 8 \times 8^1$ y se calculan las MLWFs.

Dado que, como se ha comentado, el cobre es un metal, se realiza un proceso de desenredo de bandas utilizando un determinado rango de energía, tal y como se muestra en la Figura 4.8. En esta gráfica aparece la energía de Fermi en color azul. Esto es, a *Wannier90* se le indica el subespacio a utilizar en el desenredo de las bandas introduciendo un rango de energías. Una vez finalizado, el software genera un archivo de extensión “.bxsf” que se puede visualizar utilizando Xcrysden. No se va a entrar en detalle en la forma en la que *Wannier90* calcula la forma de la superficie de Fermi puesto que el software lo realiza de manera automática y en el siguiente apartado se va a

¹En este caso el mallado es más denso debido a que se necesita una precisión mayor a la hora de generar la superficie de Fermi.

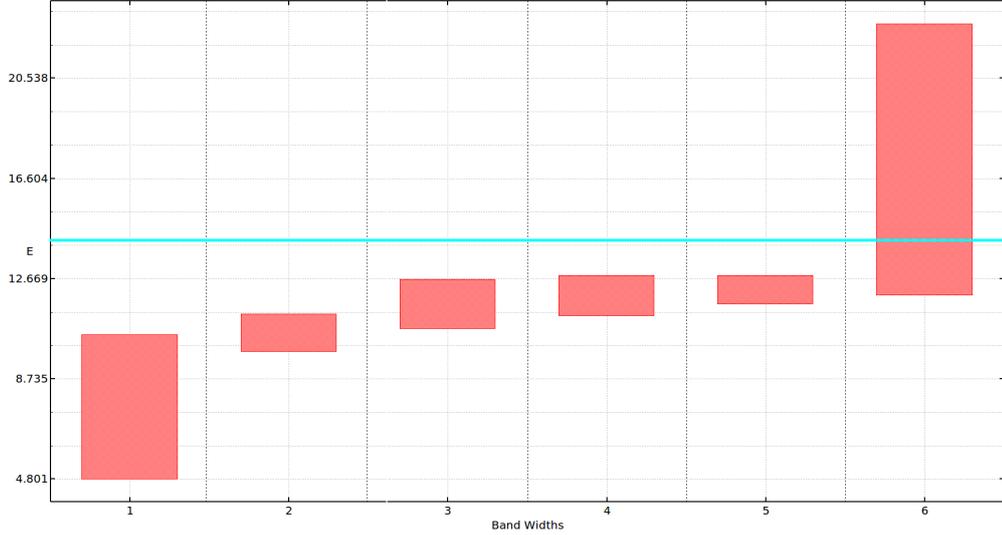


Figura 4.9: Bandas de energía del cobre. En color azul se muestra que la energía de Fermi únicamente “corta” a la sexta banda. Por tanto, solamente una rama contribuye a la superficie

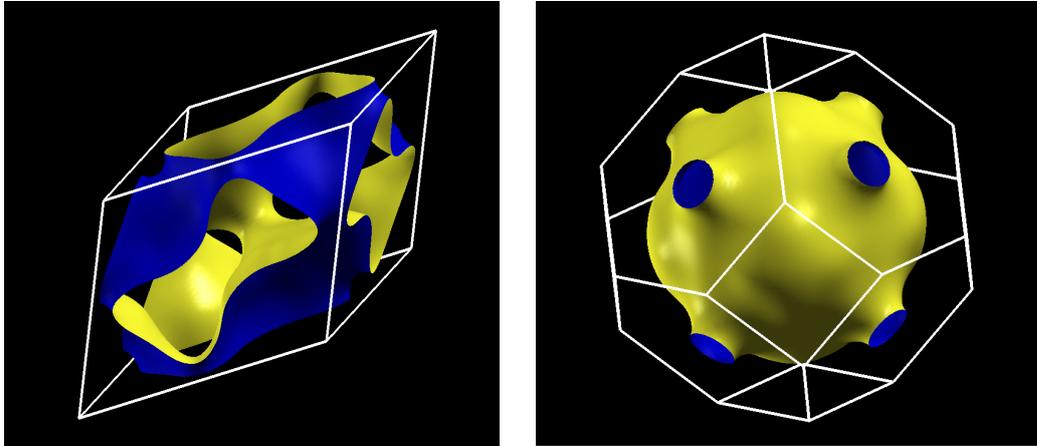
tener que hacer de manera manual. Al abrir este archivo, el software indica las energías de las bandas para que el usuario pueda conocer las ramas a tener en cuenta, como se puede observar en la Figura 4.9.

En este caso únicamente la sexta banda contribuye a la superficie de Fermi. Al introducirlo se obtienen las superficies mostradas en las Figuras 4.10a y 4.10b.

En la primera de las figuras se observa la superficie a lo largo de una celda recíproca primitiva. Esta representación indica que la superficie de Fermi es periódica en la celda recíproca, algo que ya se conocía puesto que todas las celdas recíprocas contienen la misma información. Sin embargo, habitualmente se analiza en la primera zona de Brillouin, puesto que el corte de la superficie con la celda de Wigner-Seitz de la red recíproca es notable. Esto es, la superficie de Fermi del cobre se caracteriza por su forma cuasi-esférica y sus 8 “necks” que aparecen debido al corte con las caras hexagonales de la primera zona de Brillouin, representada en color blanco en la Figura 4.10b.

Por otro lado, utilizando el efecto de Haas-Van Alphen [4] se ha medido con gran precisión la forma de la superficie de Fermi de este material, evidenciando que el cálculo realizado ha sido satisfactorio.

De manera cualitativa, el efecto de Haas-Van Alphen permite determinar la forma de la superficie de Fermi al aplicar un campo magnético variable en distintas direcciones. Así, para cada dirección del campo magnético se representa la susceptibilidad magnética frente al inverso del módulo del campo



(a) En una celda recíproca primitiva

(b) En la primera zona de Brillouin

Figura 4.10: Superficie de Fermi del cobre

magnético. En estas gráficas surgen oscilaciones debidas a la aparición de los niveles de Landau y éstas se pueden relacionar con la forma de la superficie de Fermi a través de la fórmula de Onsager.

En este trabajo las superficies de Fermi obtenidas tienen solamente una rama que contribuye. Sin embargo, existen numerosos materiales en los que la energía de Fermi pertenece a más de una banda y, por tanto, hay más de una contribución. Un claro ejemplo de este tipo de materiales es el Aluminio, que se muestra en la Figura 4.12.

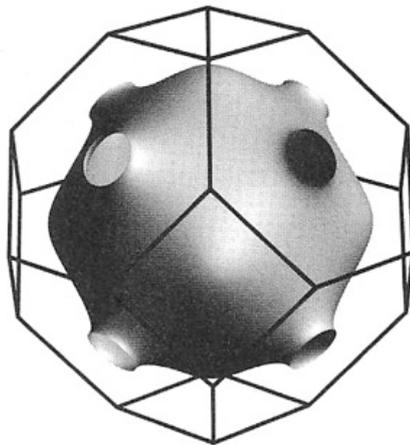


Figura 4.11: Superficie de Fermi del cobre utilizando el efecto de Haas-Van Alphen. Fuente: [11]

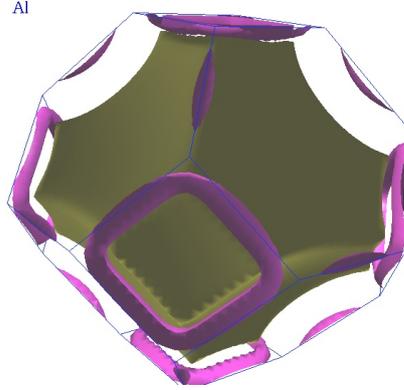


Figura 4.12: Superficie de Fermi del Aluminio. El color amarillo es la contribución de una banda y el rosa de la otra. Fuente: [12].

4.3. Cálculo de la velocidad de Fermi

Hasta ahora únicamente se han utilizado las características del software *Wannier90* para obtener propiedades de una serie de materiales. Sin embargo, en este último apartado se van a desarrollar una serie de programas escritos en el lenguaje FORTRAN90 para obtener la velocidad de Fermi. Además, se representará el módulo de esta velocidad sobre la superficie de Fermi haciendo uso de DISLIN [13]. El material que se va a analizar es el litio, debido a que la forma de la superficie es muy sencilla y porque actualmente tiene un gran uso en la industria de las baterías eléctricas. Se trata de un material monoatómico cuya estructura cristalina es BCC (cúbica centrada en el cuerpo).

Como se ha realizado a lo largo de este trabajo, se construyen las MLWFs asociadas a este material. Una vez conseguidas, se utiliza un programa que genere un archivo de texto en el que aparezcan las coordenadas cristalinas² de los puntos \vec{k} en los que se desea conocer los eigenvalores del Hamiltoniano. De esta forma, se recorre una celda recíproca tomando un mallado de 40 puntos en cada una de las direcciones \vec{b}_1 , \vec{b}_2 y \vec{b}_3 . Este archivo es introducido en *Wannier90* y, utilizando el módulo *geninterp* de este software, nos devuelve los 4 eigenvalores (un eigenvalor por cada una de las Funciones de Wannier construidas) en cada punto \vec{k} .

Por otro lado, en el cálculo SCF realizado para este material usando QUANTUM ESPRESSO se obtiene que la energía de Fermi es $\epsilon_F = 0.3513 eV$. Ahora se analizan las bandas que contribuyen a la superficie de Fermi de manera análoga a la forma en la que se ha realizado para obtener la Figura 4.9. Así, se observa que únicamente la primera de las bandas contribuye

²Un punto (u, v, w) en coordenadas cristalinas viene dado por $u \cdot \vec{b}_1 + v \cdot \vec{b}_2 + w \cdot \vec{b}_3$

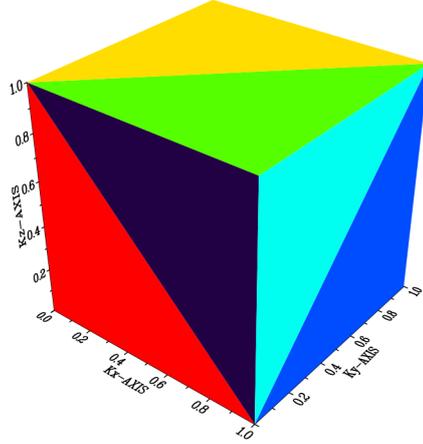


Figura 4.13: Superficie de un cubo representada utilizando triángulos para aclarar la forma en la que la subrutina *isopts* de DISLIN genera las isosuperficies.

y, por tanto, se desprecian las energías asociadas a las otras. Después se utiliza la subrutina *isopts* de DISLIN para generar la isosuperficie de valor $\epsilon = \epsilon_F = 0.3513 \text{ eV}$. DISLIN genera esta superficie devolviendo los vértices de los triángulos que la forman. Para entender este concepto se ha representado la superficie de un cubo mediante triángulos usando DISLIN en la Figura 4.13.

Si se representan los triángulos obtenidos directamente de DISLIN, la superficie tiene la forma de la Figura 4.14. Como se observa en la imagen, la superficie no se encuentra en la primera zona de Brillouin, sino en una celda recíproca cuyos vectores son \vec{b}_1 , \vec{b}_2 y \vec{b}_3 .

Para poder representarla en la primera zona de Brillouin se comienza calculando los baricentros de cada uno de los triángulos que forman la superficie y se desplaza cada uno de ellos a lo largo del espacio recíproco sumando vectores de la red recíproca (denotados como \vec{G}), aprovechándonos de la periodicidad de la red. El baricentro será desplazado a la posición en la que la distancia al origen sea mínima. El vector \vec{G} utilizado para desplazar el baricentro de un determinado triángulo es el que se utiliza para mover los 3 vértices asociados. En la Figura 4.15 se observa la superficie una vez realizado el desplazamiento a todos los vértices de los triángulos constituyentes. El método que utiliza Xcrysden para calcular la superficie de Fermi (como se ha visto en el apartado anterior) es similar al realizado en esta ocasión.

Finalmente, hay que introducir las posiciones de los baricentros que for-

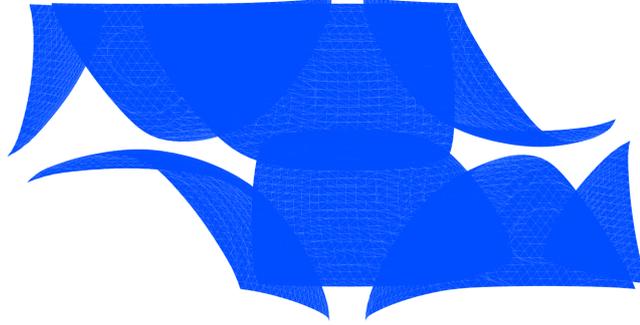


Figura 4.14: Superficie de Fermi del litio antes de ser desplazada a la primera zona de Brillouin.

man esta superficie en *Wannier90* e indicar al programa que calcule también $\partial\epsilon/\partial\vec{k}$ usando el módulo *geninterp*. Una vez realizado, utilizando la Ecuación 3.20 se calcula la velocidad y se halla el módulo de la misma. Para acabar, lo único que hay que hacer es colorear cada uno de los triángulos que forman la superficie en función del valor del módulo de la velocidad de Fermi asociada a su baricentro utilizando la subrutina *colray* de *DISLIN*. La representación final se observa en la Figura 4.16.

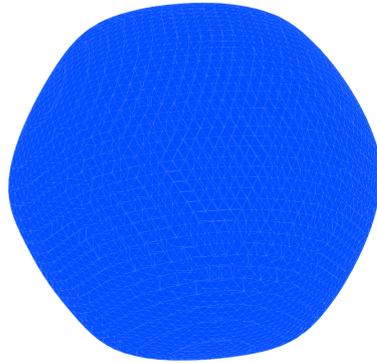


Figura 4.15: Superficie de Fermi del litio en la primera zona de Brillouin.

En el artículo [14] se calcula la velocidad de Fermi en el litio y se puede observar que los resultados concuerdan, por lo que el cálculo se ha realizado con éxito. Cabe destacar que la Figura 4.16 demuestra que la velocidad de Fermi no es una constante, tal y como ocurre en el modelo de Sommerfeld en el que, tras determinar la energía de Fermi la velocidad se calcula utilizando la Ecuación 4.2.

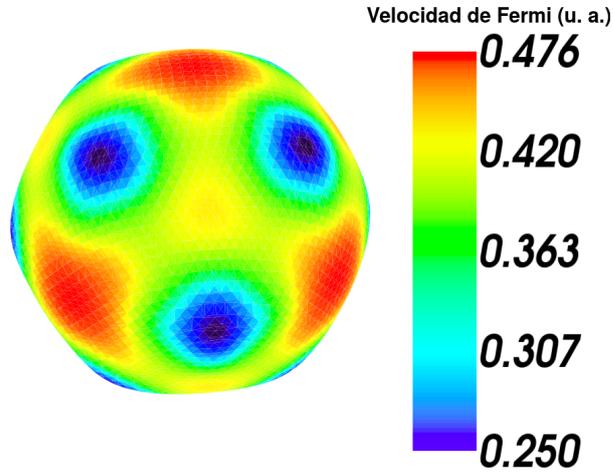


Figura 4.16: Velocidad de los electrones de la superficie de Fermi en unidades atómicas.

$$\epsilon_F = \frac{1}{2} m v_F^2 \rightarrow v_F = \sqrt{\frac{2 \epsilon_F}{m}} \quad (4.2)$$

Además, el conocimiento de la velocidad de los electrones pertenecientes a esta superficie resulta muy interesante puesto que las propiedades eléctricas están relacionadas con el desplazamiento de éstos. Resulta destacable el hecho de que la velocidad de los electrones en una determinada región de la superficie de Fermi pueda ser aproximadamente el doble que la de los que se encuentran en las regiones coloreadas de color azul.

Capítulo 5

Conclusiones

A lo largo del trabajo se ha intentado demostrar la equivalencia entre el uso de funciones de Wannier y los orbitales de Kohn-Sham. Para ello, se ha demostrado satisfactoriamente que la estructura de bandas de los materiales es exactamente la misma en ambas representaciones. Como consecuencia, la superficie de Fermi y las velocidades de los electrones son también equivalentes puesto que para calcularlas se utilizan los valores de la energía. Por tanto, a la vista de los resultados obtenidos se puede indicar que el desarrollo del trabajo ha sido satisfactorio, ya que todos los objetivos propuestos han sido cumplidos.

Como resumen, la estructura de bandas del Germanio obtenida utilizando la interpolación de Wannier y DFT se solapan. Además, la representación de una de las funciones de Wannier asociadas a este material tiene la forma geométrica esperada debido a la simetría del cristal. Después, se ha calculado la superficie de Fermi del cobre obteniendo unos resultados óptimos utilizando un mallado relativamente poco denso en el espacio recíproco. Para acabar, se ha calculado la velocidad de Fermi del litio. Esto nos muestra que estos software pueden utilizarse como programas útiles para desarrollar cálculos más complejos, ya que en este proyecto se han utilizado los archivos de salida de *Wannier90* para calcular las velocidades de los electrones cuyas energías eran la de Fermi a través de una serie de programas escritos en FORTRAN90.

Por otro lado, el trabajo ha sido útil para conocer los conceptos teóricos asociados a la teoría del funcional de la densidad y del uso de Funciones de Wannier. Además, he aprendido a utilizar QUANTUM ESPRESSO, *Wannier90* y DISLIN que era uno de los principales objetivos de este proyecto. Además, he podido familiarizarme con el entorno LINUX.

Finalmente, en un futuro se podría seguir trabajando en el estudio de las propiedades de las Funciones de Wannier y en su posible uso en los métodos de estructura electrónica, ya que éstas pueden utilizarse en numerosos ám-

bitos. Especialmente interesante podría resultar el estudio de la interacción electrón-fonón utilizando funciones de Wannier [15]. En este estudio se calculan funciones de Wannier asociadas a los electrones, como se ha realizado en este proyecto, pero también a los fonones. Utilizando esta representación se pueden calcular una serie de matrices llamadas “matrices de interacción electrón-fonón” y, de esta forma, hacer un proceso de interpolación análogo al de la ecuación 3.19. Así, de la misma forma que ha ocurrido en este proyecto con el cálculo de la estructura de bandas, la obtención del espectro fonónico a lo largo de las direcciones principales de la primera zona de Brillouin tiene un coste computacional mucho menor.

El código FORTRAN90 utilizado para calcular la velocidad de Fermi del litio se encuentra disponible en la plataforma ADDI.

Bibliografía

- [1] P. Hohenberg y W. Kohn. *Inhomogeneous electron gas*. Physical Reviews, **vol. 136** págs. 864–871 (1964).
- [2] W. Kohn y L. J. Sham. *self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical Reviews, **vol. 140** págs. 1113–1138 (1965).
- [3] R. M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press (2004).
- [4] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Brooks/Cole (1976).
- [5] O. A. P Giannozzi y T. Brumme. *Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso*. Journal of Physics: Condensed Matter, **vol. 29** (2017).
- [6] P. Giannozzi, S. Baroni y N. Bonini. *Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*. Journal of Physics: Condensed Matter, **vol. 21** (2009).
- [7] S. David J y L. Nordstrom. *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*. Springer (2004).
- [8] A. A. Mostofi, J. R. Yates, G. Pizzi, Y.-S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt y N. Marzari. *An updated version of wannier90: A tool for obtaining maximally-localised wannier functions*. Computer Physics Communications, **vol. 185** (2014).
- [9] N. Marzari, A. A. Mostofi, J. R. Yates, I. Souza y D. Vanderbilt. *Maximally localized wannier functions: Theory and applications*. Rev. Mod. Phys., **vol 84** (2012).
- [10] J. Perdew. *Density functional theory and the band gap problem*. International Journal of Quantum Chemistry, **vol. 28** (1986).

Bibliografía

- [11] G. Montambaux. *Les électrons dans les solides*. école polytechnique université Paris-Saclay (2017).
- [12] T.-S. Choy, J. Naset, J. Chen, S. Hershfield y C. Stanton. *A database of fermi surface in virtual reality modeling language*. Bulletin of The American Physical Society, **vol. 45** (2000).
- [13] H. Michels. *The Data Plotting Software DISLIN - Version 11*. Shaker Media GmbH (2017).
- [14] A. Eiguren y I. G. Gurtubay. *Helmholtz fermi surface harmonics: an efficient approach for treating anisotropic problems involving fermi surface integrals*. New Journal of Physics (2014).
- [15] F. Giustino, M. L. Cohen y S. G. Louie. *Electron-phonon interaction using wannier functions*. Phys. Rev. B, **vol. 76** (2007).
- [16] A. P. Sutton. *Electronic structure of materials*. Oxford University Press (2006).
- [17] F. Finocchi. *Density Functional Theory for beginners: Basic Principles and Practical Approaches* (2011).
- [18] F. Nogueira, A. Castro y M. A. L. Marques. *A tutorial on density functional theory* (2008).
- [19] L. Pueyo. *Estructura electrónica de superficies y sólidos*. Universidad de Oviedo (2005).