

Scuola di Scienze
Dipartimento di Fisica e Astronomia
Corso di Laurea in Fisica

**Studio *ab initio* delle proprietà dinamiche di reticolo
di semiconduttori**

Relatore:
Prof. Cesare Franchini

Correlatore:
Dott. Darin Joseph

Presentata da:
Giordano Colombo

Abstract

Lo studio delle proprietà dinamiche dei materiali solidi, in particolare dei semiconduttori, ha acquisito dalla seconda metà del novecento un'importanza crescente sia in ambito scientifico che tecnologico. Questa tesi si concentra sull'analisi a primi principi delle proprietà elettroniche e fononiche di semiconduttori selezionati, utilizzando la *Density Functional Theory* (DFT). I semiconduttori studiati includono materiali con strutture cristalline di tipo diamante o zincoblenda, come carbonio (C), silicio (Si), germanio (Ge) e arseniuro di gallio (GaAs). L'approccio teorico e computazionale impiegato, basato su metodi implementati nel Vienna Ab initio Simulation Package (VASP), ha permesso di esplorare accuratamente la struttura elettronica a bande e le proprietà fononiche di questi materiali.

I risultati ottenuti mostrano un buon accordo con i dati sperimentali disponibili, confermando l'efficacia dei modelli teorici utilizzati.

Indice

Introduzione	4
1 Introduzione alla density functional theory	6
1.1 Equazione di Schrödinger a molti corpi	6
1.1.1 Approssimazione ad elettroni indipendenti	8
1.1.2 Equazioni di Hartree-Fock	9
1.2 Density functional theory	10
1.2.1 Equazioni di Kohn-Sham	10
1.2.2 Teoremi di Hohenberg e Kohn	11
1.2.3 Approssimazione di densità locale	13
1.2.4 Pseudopotenziali	14
1.2.5 Approccio autoconsistente	15
2 Strutture di equilibrio nei solidi	18
2.1 Equilibrio dei nuclei	18
2.2 Forze di Hellmann-Feynman	20
2.2.1 Ricerca della configurazione di equilibrio	21
2.3 Solidi Cristallini	22
2.3.1 Reticolo diamante e struttura zincoblenda	23
2.3.2 Reticolo reciproco e prima zona di Brillouin	23
2.4 Specifiche computazionali	25
3 Vibrazioni nei solidi cristallini	27
3.1 Teoria classica delle vibrazioni nei solidi	27
3.1.1 Catena lineare monoatomica	28
3.1.2 Catena lineare biatomica	29
3.2 Densità di stati fononici	31
3.3 Specifiche computazionali e risultati	32
4 Struttura elettronica a bande	36
4.1 Teorema di Bloch ed equazioni di Kohn-Sham	36

4.2	Densità degli stati elettronici	38
4.3	Struttura elettronica a bande nei semiconduttori	38
4.4	Specifiche computazionali e risultati	39
	Conclusioni	42

Introduzione

Negli ultimi anni, lo studio delle proprietà dinamiche dei materiali solidi, in particolare dei semiconduttori, ha acquisito un'importanza crescente sia in ambito scientifico che tecnologico. Le peculiari caratteristiche della struttura elettronica dei semiconduttori, insieme alle loro proprietà vibrazionali, sono alla base di numerose innovazioni tecnologiche, che spaziano dall'elettronica di consumo alle telecomunicazioni, fino ai dispositivi per la conversione e la gestione dell'energia.

I fononi, quanti di energia vibrazionale associati alle oscillazioni degli atomi in un reticolo cristallino, rivestono un ruolo fondamentale nella comprensione delle proprietà fisiche dei materiali. Attraverso queste oscillazioni, i cristalli possono immagazzinare e trasportare energia meccanica, termica ed elettromagnetica, influenzando proprietà macroscopiche quali la conducibilità termica, la propagazione del suono, la resistenza elettrica e l'assorbimento o l'emissione di luce. Una conoscenza approfondita delle interazioni fononiche risulta quindi essenziale per ottimizzare le prestazioni dei dispositivi a semiconduttore, migliorando l'efficienza termica e la gestione del calore in dispositivi come ad esempio transistor e laser.

Parallelamente allo studio dei fononi, l'analisi della struttura elettronica dei materiali è cruciale per determinarne le proprietà elettroniche ed ottiche. La struttura a bande di un materiale descrive la distribuzione degli elettroni negli stati energetici disponibili e influenza direttamente la sua capacità di condurre elettricità e trasportare calore. Nei semiconduttori, la conoscenza della struttura a bande è fondamentale per progettare dispositivi in grado di controllare il flusso di corrente e la generazione di luce con elevata precisione.

L'approccio *ab initio*, basato sulla *density functional theory*, fornisce una solida struttura teorica per calcolare con accuratezza sia le proprietà elettroniche che fononiche, consentendo di ottenere previsioni affidabili sul comportamento dei materiali a livello atomico. In questa tesi abbiamo utilizzato i metodi computazionali implementati in Vienna Ab initio

Simulation Package (VASP), per esplorare le proprietà fononiche e la struttura elettronica di semiconduttori rappresentativi, come il carbonio (C), il silicio (Si), il germanio (Ge) e l'arseniuro di gallio (GaAs). Questi materiali, caratterizzati da strutture cristalline di tipo diamante o zincoblenda, sono ideali per lo studio teorico delle proprietà fononiche ed elettroniche. L'ampia gamma di dati sperimentali disponibili, ha permesso inoltre un confronto accurato a garanzia della bontà dei metodi teorici e computazionali utilizzati.

Capitolo 1

Introduzione alla density functional theory

In filosofia e scienza, un primo principio è un'assunzione di base che non può essere dedotta da altre proposizioni o assunzioni. La *density functional theory* (*DFT*) rappresenta un metodo di modellizzazione computazionale usato in fisica, chimica e scienza dei materiali lo studio di sistemi a molti corpi (principalmente atomi, molecole e solidi) partendo dai principi primi della meccanica quantistica, cioè dai fondamenti delle forze che agiscono sulle singole particelle del sistema considerato, senza fare ulteriori ipotesi come l'introduzione di modelli empirici o il fit di parametri. Tale approccio, è reso possibile dal riconoscimento che l'energia dello stato fondamentale di un sistema a molti elettroni può essere ricavata a partire dalla densità di carica degli elettroni stessi, invece che dalla funzione d'onda completa del sistema. Storicamente, la nascita della *DFT* coincide con la pubblicazione di un articolo dal titolo "Inhomogeneous electron gas" scritto da Hohenberg e Kohn nel 1964 [1]. In questo capitolo introduciamo alcuni concetti elementari di meccanica quantistica per poi sviluppare le equazioni fondamentali della teoria quantistica dei materiali.

1.1 Equazione di Schrödinger a molti corpi

Nell'approccio a primi principi, anche detto *ab initio*, possiamo immaginare i materiali come collezioni di elettroni e nuclei. L'operatore hamiltoniano di un tale sistema può essere scritto nella seguente forma, di carattere

estremamente generale:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2m_e} - \sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|.} \end{aligned} \quad (1.1)$$

I primi due termini descrivono, rispettivamente, i contributi cinetici dell'energia degli elettroni e dei nuclei. Il terzo e il quarto termine tengono conto della repulsione coulombiana tra elettroni e nuclei. Il quinto termine rappresenta l'attrazione coulombiana tra elettroni e nuclei.

Se restringiamo la nostra discussione ai soli stati stazionari, possiamo scrivere l'equazione di Schrödinger a molti corpi come problema agli autovalori per l'operatore hamiltoniano: $\hat{H}\Psi = \tilde{E}\Psi$, dove

$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$ rappresenta le autofunzioni dell'operatore hamiltoniano a molti corpi, che dipendono dalla posizione degli N elettroni e degli M nuclei ed \tilde{E} il suo spettro energetico.

Mentre nello studio di liquidi, gas e plasmi i nuclei possono percorrere lunghe distanze, nel caso dei solidi possono essere considerati fermi o comunque vicini a determinate posizioni di equilibrio. In prima approssimazione possiamo pertanto assumere che i nuclei siano immobili nelle rispettive posizioni di equilibrio. L'energia cinetica dei nuclei risulta di conseguenza nulla e la loro reciproca repulsione coulombiana semplicemente una costante. Per comodità, portiamo questa costante al lato destro dell'equazione definendo:

$$E = \tilde{E} - \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (1.2)$$

Questa definizione ci permette di riscrivere l'equazione di Schrödinger a molti corpi come segue:

$$\left[- \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi = E\Psi, \quad (1.3)$$

dove si è fatto uso delle unità atomiche di Hartree.

Se consideriamo ora le coordinate nucleari \mathbf{R}_I come parametri esterni, Ψ come funzione delle sole coordinate elettroniche (ignorando la dipendenza dalle coordinate nucleari), e definiamo il potenziale coulombiano attrattivo

tra nuclei ed elettroni come:

$$V_n(\mathbf{r}_i) = - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}, \quad (1.4)$$

le coordinate nucleari scompaiono totalmente dalla descrizione permettendoci di scrivere:

$$\left[- \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi = E\Psi, \quad (1.5)$$

dove $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. L'equazione 1.5 è nota come equazione della struttura elettronica e l'approssimazione introdotta è conosciuta come approssimazione di Born-Oppenheimer.

1.1.1 Approssimazione ad elettroni indipendenti

Definendo l'operatore hamiltoniano di singola particella come:

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(\mathbf{r}), \quad (1.6)$$

e l'equazione di Schrödinger (indipendente dal tempo) di singolo elettrone come:

$$\hat{H}_0\phi(\mathbf{r}) = \epsilon\phi(\mathbf{r}), \quad (1.7)$$

possiamo riscrivere l'operatore hamiltoniano del sistema a molti elettroni, nell'approssimazione di Born-Oppenheimer, come segue:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_0(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (1.8)$$

Se ora consideriamo gli elettroni come particelle indipendenti, l'ultimo termine dell'equazione 1.8 si cancella, e l'equazione di Schrödinger a molti corpi diventa:

$$\sum_i \hat{H}_0\Psi = E\Psi. \quad (1.9)$$

Dove Ψ è data dal prodotto delle probabilità di singola particella:

$$|\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 = \prod_i |\phi_i(\mathbf{r}_i)|^2. \quad (1.10)$$

Nell'ambito di questa approssimazione gli autovalori E , dell'operatore hamiltoniano del sistema elettronico, possono essere riscritti come somma degli autovalori ϵ_i dell'operatore hamiltoniano di singola particella:

$$E = \epsilon_1 + \dots + \epsilon_N, \quad (1.11)$$

e la densità elettronica $n(\mathbf{r})$, definita come la probabilità di trovare uno qualsiasi degli elettroni del sistema nella posizione \mathbf{r} , diventa:

$$n(\mathbf{r}) = |\phi_1(\mathbf{r})|^2 + \dots + |\phi_N(\mathbf{r})|^2. \quad (1.12)$$

1.1.2 Equazioni di Hartree-Fock

L'approssimazione ad elettroni indipendenti è troppo drastica, infatti l'intensità della repulsione di Coulomb tra gli elettroni è dello stesso ordine di grandezza degli altri termini dell'hamiltoniano del sistema elettronico 1.5. Tuttavia il concetto di particelle indipendenti e l'espressione della densità di carica espressa nell'eqn. 1.12, sono convenienti per i calcoli pratici. Pertanto l'obiettivo è mantenere una descrizione ad elettroni indipendenti introducendo però termini che tengano conto delle interazioni tra elettroni, seppure in modo approssimato. Nel 1930, il fisico sovietico Fock dimostrò che è possibile considerare le interazioni tra elettroni tramite un'equazione ottenuta da un principio variazionale [2]. I passaggi matematici per derivare tale equazione sono omessi per brevità. Tuttavia, l'idea di base è di minimizzare l'energia E rispetto alle variazioni delle funzioni d'onda di singolo elettrone $\phi_i(\mathbf{r})$, richiedendo che queste siano ortonormali:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E}{\delta \phi_i^*} &= 0, \\ \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) &= \delta_{ij}, \end{aligned} \quad (1.13)$$

così facendo si ottengono le equazioni di Hartree-Fock [3]:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') &= \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \\ n(\mathbf{r}) &= \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \\ \nabla^2 V_H(\mathbf{r}) &= -4\pi n(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (1.14)$$

Il termine $V_H(\mathbf{r})$ rappresenta il potenziale elettrostatico generato dalla distribuzione di carica elettronica $n(\mathbf{r})$, è chiamato potenziale di Hartree ed è definito come segue:

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.15)$$

Il potenziale $V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ è chiamato potenziale di scambio di Fock e può essere espresso nella seguente forma:

$$V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \sum_j \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}')\phi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (1.16)$$

dove la somma viene calcolata sugli stati elettronici di singola particella occupati. Il potenziale di scambio tiene conto delle proprietà quantistiche degli elettroni e in particolare del principio di esclusione di Pauli, che impedisce a due elettroni di occupare lo stesso stato quantico. Le equazioni di Hartree-Fock 1.14 devono essere risolte simultaneamente, nel senso che le soluzioni $\phi_i(\mathbf{r})$, che utilizziamo per calcolare $n(\mathbf{r})$ e $V_H(\mathbf{r})$, devono essere tali che quando inseriamo la densità di carica e il potenziale di Hartree nelle equazioni di Schrödinger di singolo elettrone, le soluzioni restituiscono gli stessi autostati $\phi_i(\mathbf{r})$. Chiamiamo questo approccio metodo di campo autoconsistente.

1.2 Density functional theory

La *density functional theory* rappresenta un'alternativa, computazionalmente meno onerosa, rispetto al metodo di Hartree-Fock esposto nel paragrafo precedente. Si basa su due articoli pubblicati negli anni sessanta su Physical Review. Il primo, scritto da Hohenberg e Kohn nel 1964, fornisce una struttura matematica in grado di semplificare il problema a molti elettroni introducendo il concetto di funzionale della densità elettronica [1]. Il secondo, scritto da Kohn e Sham nell'anno successivo, fornisce tale struttura di una interpretazione dalle potenti capacità predittive [4]. Nei due paragrafi che seguono esplicitiamo i contributi di tali articoli.

1.2.1 Equazioni di Kohn-Sham

Per tenere conto correttamente del termine di repulsione tra gli elettroni, è necessaria un'ulteriore precisazione. A causa della repulsione coulombiana, la probabilità di trovare un elettrone da qualche parte diminuisce se c'è un altro elettrone nelle vicinanze. Questo effetto viene chiamato correlazione e se ne può tenere conto aggiungendo all'Hamiltoniano il potenziale di correlazione $V_c(\mathbf{r})$. In questo modo le equazioni di Schrödinger a singolo elettrone possono essere espresse come segue:

$$\left[\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}) + V_x(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (1.17)$$

dove abbiamo introdotto $V_x(\mathbf{r})$, una rappresentazione approssimata del potenziale di Fock $V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Questa approssimazione semplifica il trattamento delle interazioni di scambio attraverso la sostituzione di un potenziale non locale con un potenziale di scambio locale. Si noti che non abbiamo ancora specificato $V_x(\mathbf{r})$ e $V_c(\mathbf{r})$. Ad oggi, non è ancora nota la forma esatta di questi potenziali; tuttavia, negli ultimi decenni sono state sviluppate numerose approssimazioni in grado di descrivere accuratamente le interazioni di scambio e correlazione. Discuteremo la più semplice di tali approssimazioni nella sezione 1.2.3. Le equazioni del tipo 1.17, sono chiamate equazioni di Kohn-Sham e sono fondamentali per la modellizzazione *ab initio* dei materiali. Nella prossima sezione formalizzeremo alcune delle idee introdotte qui in modo euristico.

1.2.2 Teoremi di Hohenberg e Kohn

I passaggi fondamentali dell'articolo "Inhomogeneous electron gas", scritto da Hohenberg e Kohn nel 1964 [1], sono due: un teorema noto come teorema di Hohenberg e Kohn e un principio variazionale. Il teorema dimostra che l'energia di un sistema a molti elettroni nello stato fondamentale è un funzionale della sola densità di carica elettronica $E = F[n(\mathbf{r})]$, il principio variazionale mostra che tale funzionale è minimizzato dal ground state della densità di carica elettronica $n_g(\mathbf{r})$.

Prendiamo in esame il primo dei due teoremi. L'equazione fondamentale della struttura elettronica 1.5 ha carattere generale, ovvero vale per tutti i materiali per i quali sia valida l'approssimazione di Born-Oppenheimer. Noto l'operatore hamiltoniano l'energia di un sistema sistema dipende in modo unico dalla sua funzione d'onda, utilizzando la notazione di Dirac tale relazione può essere scritta come: $E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$. Possiamo dunque affermare che l'energia si un funzionale della sola funzione d'onda: $E = F[\Psi]$. Inoltre, una modifica delle posizioni dei nuclei produce un cambiamento nella funzione d'onda. Possiamo esprimere questa relazione dicendo che la funzione d'onda è univocamente determinata dal potenziale esterno: $V_n(\mathbf{r}) \Rightarrow \Psi$.

Infine, è possibile dimostrare che, limitatamente al ground state, la densità di carica degli elettroni determina in modo unico il potenziale esterno: $n_g(\mathbf{r}) \Rightarrow V_n(\mathbf{r})$, dove abbiamo evidenziato attraverso il pedice g la validità, limitata al ground state, dell'ultima relazione scritta.

Complessivamente dunque il primo teorema di Hohenberg e Kohn dimostra che le proprietà del ground state di un sistema a molti elettroni dipendono

esclusivamente dalla densità di carica elettronica, permettendo di ridurre un sistema ad N elettroni, caratterizzato da un funzione d'onda dipendente da $3N$ variabili, in un problema dipendente da sole 3 variabili:

$$E = F[\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)] \xrightarrow{\mathbf{H}-\mathbf{K}} E_g = F[n_g(\mathbf{r})]. \quad (1.18)$$

Il principio variazionale mostra come l'energia del ground state E_g sia, in effetti, il minimo del funzionale $F[n(\mathbf{r})]$ valutato nel ground state della densità di carica elettronica $n_g(\mathbf{r})$:

$$\left. \frac{\delta F[n]}{\delta n} \right|_{n_g} = 0. \quad (1.19)$$

Kohn e Sham nell'articolo del 1965 dal titolo "Self-consistent equations including exchange and correlation effects" [4], individuarono un metodo che, conservando la facilità di analisi della descrizione ad elettroni indipendenti, tiene in considerazione gli effetti di interazione reciproca tramite alcuni termini aggiuntivi all'energia potenziale degli elettroni indipendenti [4]. Proposero per il funzionale della densità di carica elettronica la seguente espressione:

$$E_g = F[n_g(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) - \sum_i \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2} \phi_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n(\mathbf{r})]. \quad (1.20)$$

Applicando dunque il principio variazionale di Hoenberg e Kohn a tale funzionale arrivarono a scrivere le seguenti equazioni:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (1.21)$$

note come equazioni di Kohn-Sham. Queste equazioni mantengono la descrizione ad elettroni indipendenti, introducendo un potenziale efficace per singolo elettrone $V_{eff}(\mathbf{r})$ che tenga conto del termine di interazione elettronica. Tale potenziale efficace può essere espresso come:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (1.22)$$

Il primo e il secondo termine rappresentano, rispettivamente, l'interazione attrattiva con il nucleo e l'energia di Hartree generata dalla distribuzione di carica elettronica. Sono espressi analiticamente come:

$$V_n(\mathbf{r}) = \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}; \quad V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.23)$$

Il terzo termine racchiude tutto ciò che non conosciamo, è chiamato potenziale di scambio e correlazione ed è definito come segue:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right|_{n(\mathbf{r})}. \quad (1.24)$$

1.2.3 Approssimazione di densità locale

Presentiamo qui l'approssimazione più semplice che possa essere usata per descrivere l'energia di scambio e correlazione. È chiamata *local density approximation (LDA)* ed è dovuta a Ceperley e Alder [5], e a Perdew e Zunger [6]. L'idea è quella di utilizzare il gas omogeneo di elettroni, per il quale è possibile ricavare le espressioni esplicite dell'energia di scambio e correlazione, come modello per approssimare un gas di elettroni non omogeneo. Il volume del gas non uniforme viene diviso, mediante una griglia di densità sufficiente, in un insieme di regioni in cui la densità risulta approssimativamente uniforme. L'energia di scambio e correlazione viene a quel punto calcolata per ciascuna regione, secondo quanto previsto per il gas uniforme, usando la densità di carica elettronica di ciascuna regione. Per un gas di elettroni omogeneo (*HEG*), le funzioni d'onda e le corrispondenti energie possono essere scritte come [7]:

$$\phi_{\mathbf{k}}^{HEG}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad \epsilon_{\mathbf{k}}^{HEG} = \frac{\mathbf{k}^2}{2}, \quad (1.25)$$

V è il volume del sistema e \mathbf{k} il vettore d'onda. L'energia di scambio per tale sistema può essere ottenuta mediante la seguente espressione [8]:

$$E_X^{HEG}(\mathbf{r}) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{4/3}(\mathbf{r}) V. \quad (1.26)$$

dove $n(\mathbf{r})$ è la densità elettronica.

Per l'energia di correlazione non esiste una soluzione analitica ma grazie al lavoro di Ceperley e Alder possiamo ricavarne una forma approssimata [5]. In tale articolo gli autori calcolano l'energia totale del gas di elettroni uniforme, risolvendo in modo diretto l'equazione di Schroedinger a molti elettroni, tramite metodi numerici stocastici. L'energia di correlazione può essere dunque estratta dai dati di Ceperley e Alder rimuovendo i contributi cinetici, di Hartree e di scambio (noti) dall'energia totale calcolata. I dati di Ceperley e Alder sono stati in seguito parametrizzati da Perdew e Zunger nella seguente forma [6]:

$$E_C^{HEG} = \begin{cases} 0.0311 \ln r_s - 0.0480 + 0.002r_s \ln r_s - 0.0116r_s & \text{if } r_s \leq 1, \\ \frac{-0.1423}{1+1.0529\sqrt{r_s}+0.3334r_s} & \text{if } r_s \geq 1. \end{cases} \quad (1.27)$$

Il parametro r_s , che compare nella precedente espressione, è il raggio di Wigner-Seitz, definito come il raggio della sfera occupata mediamente da ogni elettrone.

A questo punto è possibile definire localmente l'energia di scambio e correlazione per il gas di elettroni non uniforme come segue:

$$dE_{xc} = \frac{E_{xc}^{HEG}[n(\mathbf{r})]}{V} dr, \quad (1.28)$$

con $E_{xc}^{HEG} = E_X^{HEG} + E_C^{HEG}$.

Il potenziale di scambio e correlazione $V_{xc}(\mathbf{r})$ si ottiene derivando funzionalmente l'energia di scambio e correlazione $E_{xc}[n]$ come in [1.24](#).

1.2.4 Pseudopotenziali

In molti casi risulta comodo effettuare i calcoli *DFT* descrivendo esplicitamente solo gli elettroni di valenza. Questa semplificazione può essere ottenuta grazie all'introduzione degli pseudopotenziali, che spiegheremo brevemente in questa sezione. La distinzione tra elettroni di valenza ed elettroni di core era nota ben prima della nascita della *DFT* e può essere ritrovata già nei primi scritti di Lewis del 1916 [\[9\]](#). Possiamo dunque affermare che, entro un certo gradi di approssimazione, gli elettroni di core non partecipano alla formazione dei legami chimici. Questa approssimazione suggerisce la possibilità di descrivere gli elettroni di core, in una struttura poliatomica, attraverso gli orbitali atomici che li caratterizzerebbero nel corrispondente atomo isolato. Questa approssimazione è nota come *frozen core approximation*. L'obiettivo è dunque di trovare una descrizione degli stati elettronici di valenza che consideri la presenza degli elettroni di core senza considerarli esplicitamente. Tuttavia la struttura nodale degli orbitali atomici, che ne garantisce la reciproca ortogonalità, rende difficile la descrizione degli stati di valenza in prossimità del nucleo, dove la funzione d'onda cambia segno repentinamente. Nell'ambito della *DFT* tale difficoltà può essere superata grazie al teorema di Hohenberg e Kohn, il quale garantisce che l'energia dello stato fondamentale di un sistema a molti elettroni è un funzionale unico della densità di carica degli elettroni nel ground state $E_g = F[n(\mathbf{r})]$, dove è stato fatto cadere il pedice alla densità di carica elettronica nel

ground state $n_g(\mathbf{r})$ (nel seguito useremo sempre questa notazione). Individuata l'estensione della regione di core tramite un raggio di cutoff r_c , possiamo dunque ridefinire la funzione d'onda degli stati di valenza in modo tale che nella regione interna al raggio di cutoff r_c riproducano la densità elettronica del sistema completo raccordandosi al di fuori con le funzioni d'onda non modificate degli elettroni di valenza. Possiamo integrare tale procedimento nella descrizione elettronica di Kohn-Sham sostituendo al potenziale nucleare esperito dagli elettroni

$$V_n(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}, \quad (1.29)$$

uno pseudopotenziale non locale dovuto alla presenza sia del nucleo che degli elettroni di core descritto dalla seguente formula:

$$V_{ion}^{PS}(\mathbf{r}) = \sum_I V_I^{PS}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I, \mathbf{r}' - \mathbf{R}_I), \quad (1.30)$$

$$V^{PS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{lm} V_l^{PS}(r) \frac{\delta(r - r')}{r^2} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}'),$$

Dove V_l^{PS} è costruito in modo tale che, all'esterno della regione di core, il potenziale coincida con quello originale, mentre all'interno di tale regione il potenziale risulta modificato in modo tale da garantire che le equazioni di Kohn-Sham riproducano esattamente la pseudo funzione d'onda in grado di generare una densità elettronica coincidente con quella del sistema completo di tutti gli elettroni.

1.2.5 Approccio autoconsistente

Per risolvere le equazioni di Kohn-Sham e determinare l'energia totale e la densità elettronica $n(\mathbf{r})$ nello stato fondamentale, si procede attraverso un ciclo iterativo auto-consistente. Riscriviamo le equazioni di Kohn-Sham esplicitando tutti i termini che vi compaiono:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{tot}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (1.31)$$

dove $V_{tot}(\mathbf{r})$ è il potenziale totale, composto da:

$$V_{tot}(\mathbf{r}) = V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}). \quad (1.32)$$

Il potenziale nucleare $V_n(\mathbf{r})$ è dato da:

$$V_n(\mathbf{r}) = - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|}, \quad (1.33)$$

Il potenziale di Hartree $V_H(\mathbf{r})$ si ottiene dalla densità elettronica $n(\mathbf{r})$ tramite:

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}) \quad (1.34)$$

Il potenziale di scambio e correlazione $V_{xc}(\mathbf{r})$ è derivato funzionalmente dall'energia di scambio e correlazione:

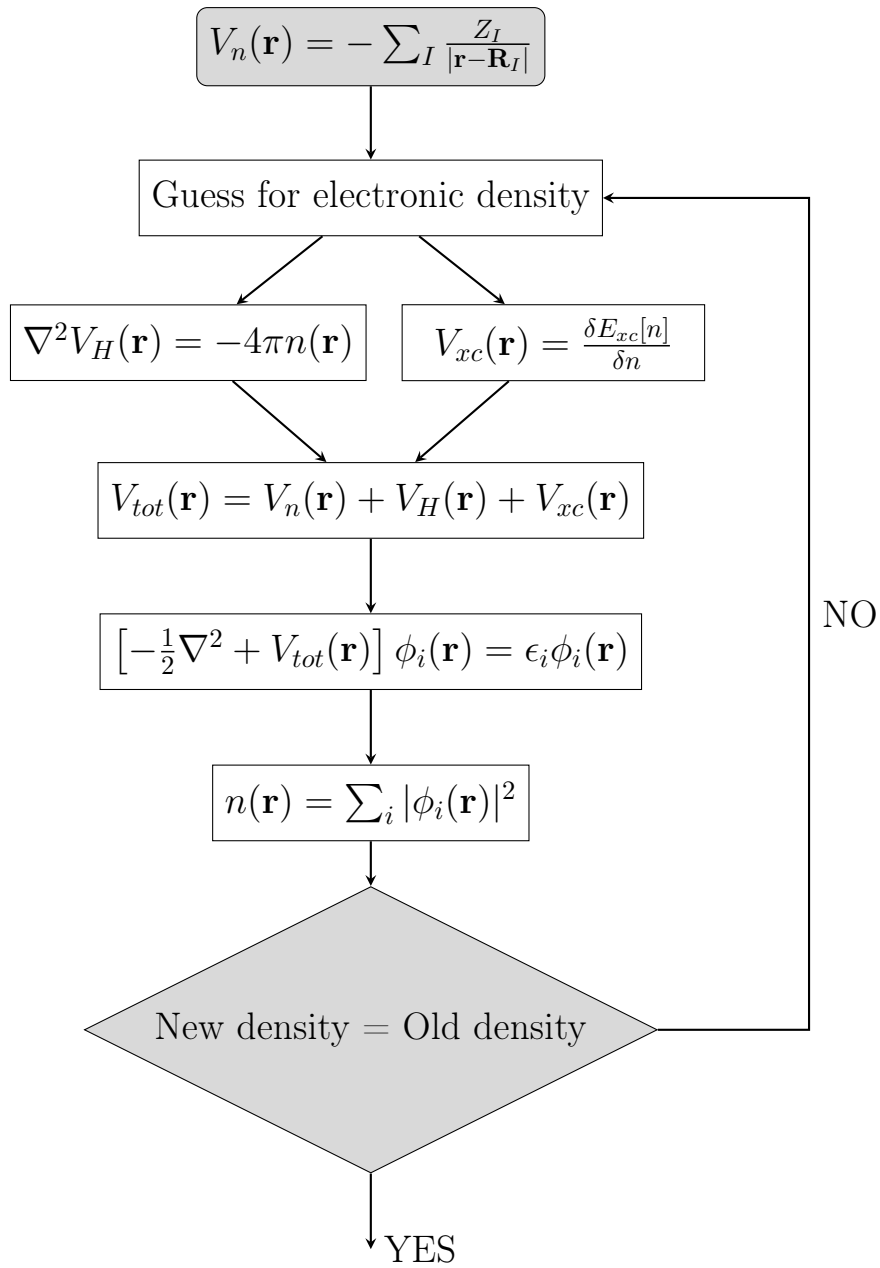
$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (1.35)$$

La densità elettronica $n(\mathbf{r})$ è data dalla somma delle densità di probabilità degli orbitali occupati:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.36)$$

Il procedimento per risolvere le equazioni di Kohn-Sham è il seguente: iniziamo specificando le coordinate nucleari, in modo da poter calcolare il potenziale nucleare, $V_n(\mathbf{r})$. Le coordinate nucleari sono generalmente disponibili dai dati sperimentali di cristallografia o possono essere ricavate a primi principi. A questo punto dobbiamo ipotizzare una forma funzionale per la densità elettronica $n(\mathbf{r})$, in modo da poter determinare una stima preliminare dei potenziali di Hartree e di scambio-correlazione. Una semplice ma utile approssimazione è quella di costruire la densità elettronica come somma delle densità di carica generate da atomi completamente isolati, disposti nelle posizioni atomiche del materiale in esame. Utilizzando questa densità, otteniamo le stime iniziali dei potenziali di Hartree e di scambio-correlazione $V_H(\mathbf{r})$, $V_{xc}(\mathbf{r})$ e dunque del potenziale totale V_{tot} , necessario nell'equazione di Kohn-Sham. A questo punto possiamo procedere con la soluzione numerica delle equazioni di Kohn-Sham. Questo può essere fatto, ad esempio, discretizzando lo spazio in una griglia di punti e rappresentando l'operatore di Laplace usando formule di differenza finita. Risolvendo le equazioni di Kohn-Sham, otteniamo una stima iniziale delle funzioni d'onda, $\phi_i(\mathbf{r})$, che può essere utilizzata per costruire una nuova e migliore stima della densità $n(\mathbf{r})$, e di conseguenza del potenziale totale $V_{tot}(\mathbf{r})$. Questo processo viene ripetuto fino a quando la nuova densità corrisponde a quella precedente entro una tolleranza desiderata, a quel punto si dice che è stata raggiunta l'autoconsistenza.

Il processo spiegato può essere rappresentato tramite il seguente diagramma di flusso:



Capitolo 2

Strutture di equilibrio nei solidi

Lo stato solido è un particolare stato di aggregazione della materia, caratterizzato da una notevole entità delle forze di coesione fra le particelle, tale da prevalere sull'energia dei moti termici. La materia, in questo stato, presenta posizioni medie di equilibrio dei nuclei atomici fisse nello spazio. Per calcolare le proprietà dinamiche di un solido, partendo dai principi primi della meccanica quantistica, la prima cosa che dobbiamo fare è portare la struttura, ovvero i nuclei, nella sua configurazione a più bassa energia. In tale configurazione la forza totale che agisce su ogni nucleo si annulla e le posizioni medie di questi non cambiano. Tale procedimento è chiamato rilassamento della struttura e viene comunemente eseguito tramite algoritmi numerici quali ad esempio dampend molecular dynamic o coniugate gradient (CG).

2.1 Equilibrio dei nuclei

Nel capitolo precedente, abbiamo affrontato il problema elettronico stazionario considerando i nuclei fermi e riducendo di conseguenza l'equazione di Schroedinger ad un'equazione la cui dinamica dipendeva solamente dagli elettroni. Avevamo chiamato tale equazione, equazione fondamentale della struttura elettronica 1.5. In questo capitolo siamo interessati a studiare le forze agenti sui nuclei, consideriamo a questo scopo l'equazione di Schroedinger indipendente dal tempo per un sistema formato da nuclei ed elettroni:

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right] \Psi = \tilde{E} \Psi. \quad (2.1)$$

L'elevata differenza di massa tra elettroni e nuclei ci permette di separare il moto elettronico da quello dei nuclei, per questo scopo riscriviamo la funzione d'onda Ψ come prodotto di una funzione d'onda dipendente solo dagli elettroni e una dipendente solo dai nuclei:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = \Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \chi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M), \quad (2.2)$$

il pedice \mathbf{R} è utilizzato per ricordare che la funzione d'onda $\Psi_{\mathbf{R}}$ dipende parametricamente dal set di coordinate nucleari: $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M$. Sostituendo in 2.1 al posto della funzione d'onda totale Ψ il prodotto delle funzioni d'onda elettronica e nucleare $\Psi_{\mathbf{R}}\chi$ e ricordando l'equazione fondamentale della struttura elettronica 1.5 otteniamo la seguente equazione:

$$E_{\mathbf{R}}\Psi_{\mathbf{R}}\chi + \left[-\sum_I \frac{\nabla^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right] \Psi_{\mathbf{R}}\chi = \tilde{E}\Psi_{\mathbf{R}}\chi, \quad (2.3)$$

Se ora moltiplichiamo entrambi i lati di questa equazione per $\Psi_{\mathbf{R}}^*$ e integriamo rispetto alle variabili elettroniche otteniamo l'equazione di Schroedinger per i soli nuclei:

$$\left[-\sum_I \frac{\nabla^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + E_{\mathbf{R}} \right] \chi = \tilde{E}\chi. \quad (2.4)$$

L'effetto degli elettroni è contenuto all'interno dell'energia elettronica totale, $E_{\mathbf{R}} = E(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$, che agisce come un potenziale effettivo per i nuclei.

Il disaccoppiamento del moto nucleare da quello elettronico è chiamato approssimazione di Born-Oppenheimer o approssimazione adiabatica, ed è valido per tutti i materiali solidi nell'intorno della configurazione di ground state. Intuitivamente, possiamo immaginare che i nuclei si muovano così lentamente che gli elettroni abbiano sempre abbastanza tempo per riadattarsi e rimanere nel loro stato a più bassa energia. In queste condizioni gli elettroni non scambiano energia con i nuclei, e la loro evoluzione risulta adiabatica.

Inoltre, a parità di potenziale esterno, la funzione d'onda nucleare risulta molto più compatta rispetto a quella elettronica. Consideriamo ad esempio l'equazione di Schroedinger monodimensionale per una particella in una buca di potenziale quadratica:

$$-\frac{1}{2m} \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} + kx^2\phi(x) = \epsilon\phi(x). \quad (2.5)$$

La soluzione di questa equazione, nello stato di minima energia, è la seguente:

$$\phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right), \text{ con } \sigma = (2km)^{-1/4}. \quad (2.6)$$

Da cui si vede chiaramente che l'ampiezza dell'autofunzione scala come $\sigma \sim m^{-1/4}$.

Questo esempio suggerisce un'altra approssimazione possibile. Rispetto al moto elettronico, la ridotta dispersione della funzione d'onda nucleare suggerisce che possiamo considerare il moto nucleare come il moto di una particella classica e dunque utilizzare gli strumenti della meccanica classica per la loro descrizione. L'Hamiltoniana classica per il sistema di nuclei che stiamo considerando può essere scritta come:

$$\hat{H}_n^{class} = \sum \frac{P_I^2}{2M_I} + U(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M), \quad (2.7)$$

dove nell'energia potenziale U abbiamo condensato l'interazione repulsiva tra nuclei e l'energia del sistema elettronico:

$$U(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = E_{\mathbf{R}} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (2.8)$$

Utilizzando le equazioni di Hamilton ricaviamo le equazioni di Newton:

$$M_I \frac{d^2 \mathbf{R}_I}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}_I}, \quad (2.9)$$

da cui si evince la forza agente sul nucleo \mathbf{R}_I :

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}_I}. \quad (2.10)$$

Questa equazione ci dice che le strutture di equilibrio, ossia quelle configurazioni in cui i nuclei non hanno accelerazione e quindi sono immobili in un sistema di riferimento inerziale, corrispondono ai punti stazionari dell'energia potenziale $U(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$. L'equazione 2.10 costituisce il principale strumento concettuale per determinare le strutture dei materiali attraverso i principi primi della meccanica quantistica. La funzione $U(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$ rappresenta una iper-superficie in uno spazio di dimensione $3M + 1$.

2.2 Forze di Hellmann-Feynman

Per trovare il minimo dell'energia potenziale potremmo procedere calcolando tutte le $3M$ derivate dell'equazione di Newton attraverso metodi

numerici, come ad esempio le formule alle differenze finite. Tuttavia, questo approccio richiederebbe la valutazione dell'energia potenziale $U(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$ per $3M + 1$ posizioni diverse. Mentre la valutazione della repulsione tra nuclei risulta relativamente semplice, il calcolo di $E_{\mathbf{R}}$ per ogni configurazione nucleare è molto oneroso. Il teorema di Hellmann-Feynman offre un metodo per ridurre l'onere computazionale di questo calcolo, e può essere espresso nella seguente formula:

$$\frac{\partial E}{\partial d} = \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial d} | \Psi \rangle, \quad (2.11)$$

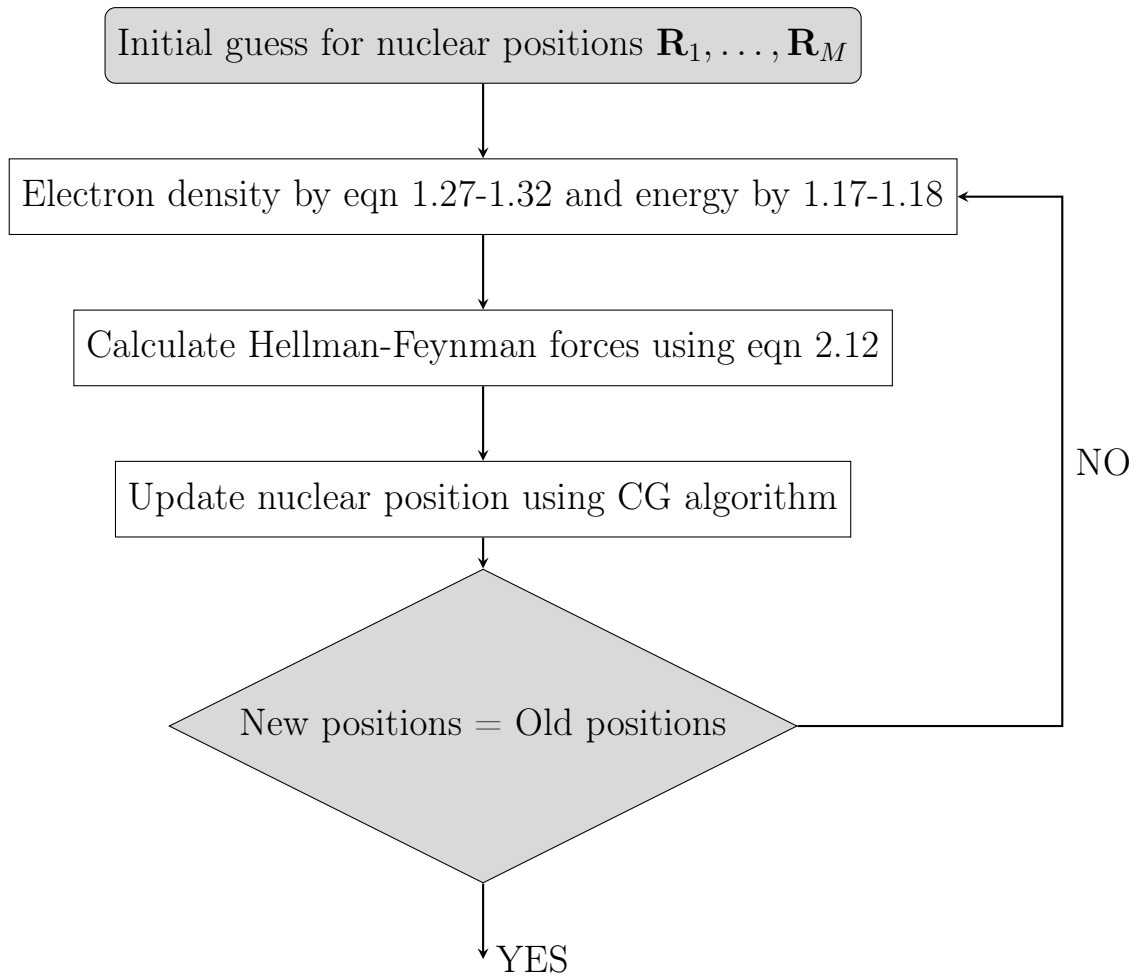
dove d rappresenta la distanza internucleare. Combinando l'equazione 2.11 con l'equazione 1.20, si ottiene l'espressione alla Hellmann-Feynman delle forze agenti sui nuclei:

$$\mathbf{F}_I = Z_I \left[\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|^3} - \sum_{I \neq J} Z_J \frac{\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|^3} \right] \quad (2.12)$$

Questa equazione ci dice che è possibile calcolare le forze su ciascuno degli M nuclei calcolando la densità di carica elettronica $n(\mathbf{r})$ per un singolo set di coordinate nucleari. Il primo termine a destra dell'uguale può essere interpretato come il campo elettrico generato dalla distribuzione di carica elettronica mentre il secondo termine come quello generato dai nuclei.

2.2.1 Ricerca della configurazione di equilibrio

Il seguente diagramma di flusso mostra i passaggi logici per per calcolare numericamente la posizione di equilibrio dei nuclei:



2.3 Solidi Cristallini

Lo studio sistematico dello stato solido della materia ha avuto inizio con la scoperta della diffrazione dei raggi X dai cristalli [7]. In un solido cristallino, i nuclei degli atomi sono disposti in modo ordinato secondo una struttura geometrica che si ripete periodicamente. Questa unità di base è nota come cella, e la ripetizione periodica della cella dà origine al reticolo cristallino, chiamato anche reticolo di Bravais. Il reticolo può essere descritto matematicamente come segue:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \text{ con } n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}. \quad (2.13)$$

I vettori \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 vengono chiamati generatori del reticolo e sono fondamentali per definire le proprietà geometriche della cella. La scelta di questi generatori non è univoca e, in base alla loro selezione, si possono individuare diversi tipi di celle. La cella più piccola in grado di coprire l'intero reticolo senza vuoti o sovrapposizioni è chiamata cella primitiva. La scelta più comune per identificare una cella primitiva che possieda tutte le

proprietà di simmetria del gruppo cristallografico a cui appartiene il reticolo è la cella di Wigner-Seitz. Questa cella è definita come l'insieme dei punti nello spazio la cui distanza da un punto fissato del reticolo è inferiore o uguale a quella da tutti gli altri punti del reticolo. In aggiunta ai generatori, per definire completamente una struttura cristallina è spesso necessaria l'introduzione di una base, che specifica le posizioni delle specie atomiche all'interno della cella. Esistono 14 tipologie di reticolo di Bravais, ottenute dalla combinazione di uno dei sette sistemi cristallini: cubico, tetragonale, ortorombico, monoclinico, triclino, esagonale e trigonale. Ogni sistema può presentare diverse tipologie di centratura: semplice, a facce centrate e a corpo centrato.

2.3.1 Reticolo diamante e struttura zincoblenda

La presente ricerca si è concentrata sullo studio delle proprietà dinamiche di reticolo di semiconduttori caratterizzati da una struttura cristallina di tipo diamante o zincoblenda. Il reticolo diamante è di tipo cubico a facce centrate, con due atomi della stessa specie per base. Ovvero è il reticolo che si ottiene dalla compenetrazione di due reticoli cubici a facce centrate (fcc), uno con la base in posizione $\mathbf{R}_1 = (0, 0, 0)$ e l'altro traslato in $\mathbf{R}_2 = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$.

I generatori della cella primitiva di un reticolo fcc sono i seguenti:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a(\hat{\mathbf{u}}_x + \hat{\mathbf{u}}_y), \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a(\hat{\mathbf{u}}_y + \hat{\mathbf{u}}_z), \mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}a(\hat{\mathbf{u}}_z + \hat{\mathbf{u}}_x). \quad (2.14)$$

La struttura reticolare zincoblenda è una struttura binaria simile a quella diamante nella quale gli atomi di una specie occupano le posizioni previste dal reticolo fcc e quelli dell'altra le posizioni tetraedriche mancanti. La figura 2.1 mostra a confronto la cella di tipo diamante, con i suoi generatori primitivi, e la struttura zincoblenda.

2.3.2 Reticolo reciproco e prima zona di Brillouin

Nelle precedenti definizioni abbiamo implicitamente scelto di definire le proprietà di periodicità del reticolo nello spazio delle configurazioni. In alcune circostanze è però conveniente lavorare nello spazio dei momenti. Per soddisfare questa esigenza introduciamo il concetto di reticolo reciproco. Consideriamo un reticolo di Bravais, $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, ed un'onda piana definita da $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. Tale onda piana, per alcuni valori di \mathbf{k} , ha la stessa periodicità del reticolo di Bravais. L'insieme dei vettori d'onda

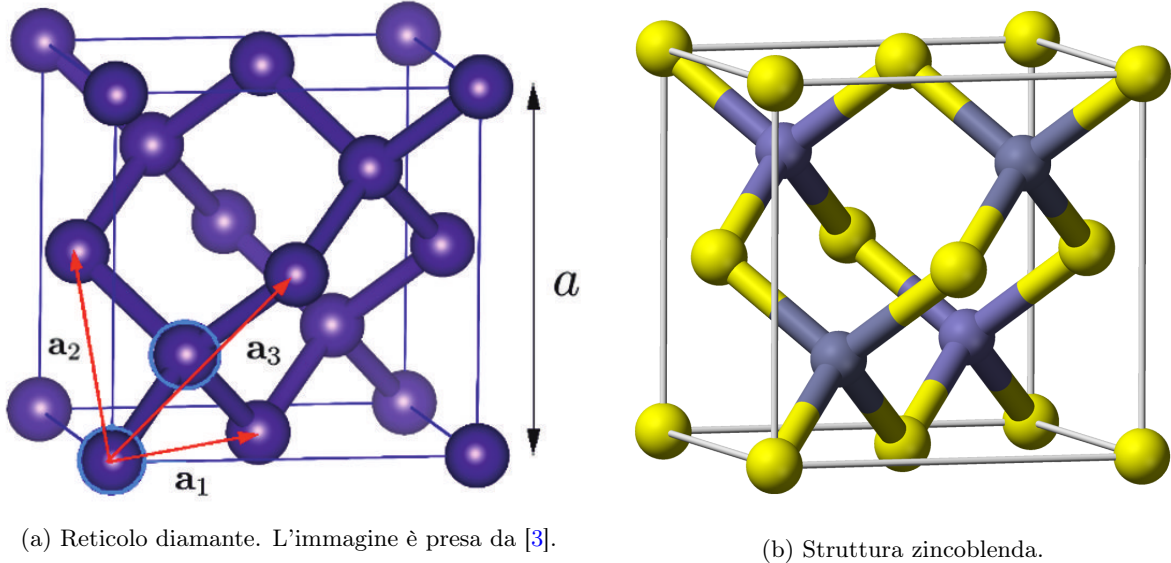


Figura 2.1: Confronto tra il reticolo diamante e la struttura zincoblenda.

\mathbf{k} , che descrive onde piane con la periodicità del reticolo di Bravais, si chiama reticolo reciproco ed è espresso matematicamente come segue:

$$G = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3, \quad (2.15)$$

con $m_i \in \mathbb{Z}$. I generatori del reticolo reciproco sono caratterizzati dalla seguente relazione con quelli del reticolo diretto:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \quad (2.16)$$

Le relazioni per gli altri generatori possono essere ottenute permutando ciclicamente gli indici. La prima zona di Brillouin è definita come la cella di Wigner-Seitz del reticolo reciproco. All'interno della prima zona di Brillouin si individuano alcuni punti che presentano particolari proprietà di simmetria rispetto alla cella considerata, chiamati per questo "punti di elevata simmetria". Questi punti sono indicati da lettere come ad esempio: Γ , X, K, L, W e U. I percorsi all'interno della zona di Brillouin che collegano tali punti sono tipicamente indicati da lettere greche, come ad esempio: Σ , Λ e Δ . Un concetto importante dal punto di vista computazionale è la zona di Brillouin irriducibile, che rappresenta la prima zona di Brillouin ridotta grazie a tutte le operazioni di simmetria del gruppo di punti cristallografici. Nel caso del reticolo diamante, la prima zona di Brillouin è rappresentata da un ottaedro troncato. Una rappresentazione di tale ottaedro, dei suoi punti di elevata simmetria e di alcuni dei possibili percorsi tra di essi è mostrata in 2.2.

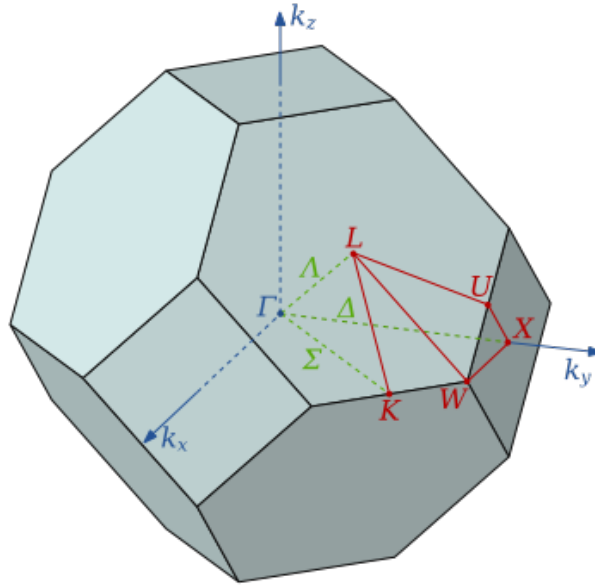


Figura 2.2: Prima zona di Brillouin, punti e percorsi di elevata simmetria del reticolo diamante.

2.4 Specifiche computazionali

I metodi di rilassamento strutturale esposti nei paragrafi 2.1, 2.2 e 2.2.1, e le tecniche generali di approccio alla DFT presentate nel capitolo 1, insieme ad altre più avanzate che esulano dallo scopo di questa trattazione, sono state utilizzate per calcolare le strutture di equilibrio dei seguenti solidi cristallini del IV gruppo: carbonio (C), silicio (Si) e germanio (Ge), e di un composto binario del III-V gruppo: l'arseniuro di gallio (GaAs). Tali solidi, a temperatura ambiente, cristallizzano tutti in strutture di tipo diamante o zincoblenda nel caso dell'arseniuro di gallio. L'energia di scambio e correlazione E_{xc} è stata considerata attraverso l'approssimazione Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), la più comune approssimazione di tipo gradiente generalizzato (GGA). Per approssimare gli elettroni di core sono stati utilizzati gli pseudopotenziali PAW (projector augmented wave), implementati nel software Vienna Ab initio Simulation Package (VASP), per la modellizzazione di materiali su scala atomica. Nel caso del carbonio, del silicio e dell'arseniuro di gallio i dati sperimentali di dispersione fononica disponibili sono stati ottenuti solo a temperatura ambiente. Per questo motivo la costanti di reticolo scelte sono state quelle a temperatura ambiente prese da [10]. Per il germanio le frequenze di dispersione fononica sono state misurate anche a basse temperature, e di conseguenza è stata preferita la costante reticolare a 80K presa da [11]. La costante sperimentale di reticolo, il raggio degli elettroni di core e l'energia cinetica di cutoff per la basi di onde piane usata per descrivere gli elettroni di

valenza, sono riassunte per ciascun materiale nella tabella 2.1.

Tabella 2.1: Costante reticolare a_0 , raggio di core r_c , cutoff dell'energia cinetica E_{cut} .

	a_0	r_c (a.u.)	E_{cut} (eV)
C	3.5670	1.2(s), 1.5(p,d)	600
Si	5.4310	1.9	400
Ge	5.6524	2.2(d), 2.3(s,p,f)	600
GaAs	5.65325	2.6(Ga), 2.1 (As)	300

La zona di Brillouin è stata campionata tramite una griglia (12x12x12) centrata nel punto Γ , corrispondente a 72 punti nella zona di Brillouin irriducibile. La ricerca della configurazione di minima energia è stata effettuata tramite l'algoritmo gradiente coniugato (CG), selezionato tramite l'indicazione $IBRION = 2$ nell'INCAR file di VASP. Data l'accuratezza e precisione con cui sono note le costanti reticolari dei materiali studiati è stato inoltre imposto, tramite l'indicazione $ISIF = 2$, di rilassare le posizioni ioniche senza modificare la forma o il volume della cella unitaria.

Capitolo 3

Vibrazioni nei solidi cristallini

3.1 Teoria classica delle vibrazioni nei solidi

Nel caso generale di un solido, possiamo esprimere la posizione dei nuclei $\mathbf{R}_I(t)$ come somma di un termine costante \mathbf{R}_I^0 , la posizione di equilibrio, e di uno spostamento dalla posizione di equilibrio $\mathbf{u}_I(t)$:

$$\mathbf{R}_I(t) = \mathbf{R}_I^0 + \mathbf{u}_I(t). \quad (3.1)$$

Seguendo i passaggi presentati nella sezione 2.1, facciamo uso dell'approssimazione adiabatica e consideriamo i nuclei come particelle classiche. In questo modo possiamo esprimere l'equazione del moto di ciascun nucleo come equazione di Newton:

$$M_I \ddot{\mathbf{u}}_I = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{u}_I}, \quad (3.2)$$

con il potenziale U espresso come somma della repulsione coulombiana tra nuclei e dell'energia degli elettroni nello stato fondamentale:

$$U(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + E_{el}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M). \quad (3.3)$$

Sviluppiamo il potenziale U nell'intorno della configurazione di equilibrio dei nuclei (le derivate sono calcolate nel punto di equilibrio):

$$U(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = U(\mathbf{R}_1^0, \dots, \mathbf{R}_M^0) + \frac{\partial U}{\partial R_{I\alpha}} u_{I\alpha} + \frac{\partial^2 U}{\partial R_{I\alpha} \partial R_{J\beta}} u_{I\alpha} u_{J\beta} + o(u_{I\alpha} u_{I\alpha}), \quad (3.4)$$

dove abbiamo usato la notazione di Einstein per semplificare la notazione. Possiamo ulteriormente semplificare la notazione chiamando U_0 l'energia totale nella posizione di equilibrio ed esprimendo la derivata prima di U in termini delle forze interatomiche:

$$U(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = U_0 - F_{I\alpha} u_{I\alpha} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial R_{I\alpha} \partial R_{J\beta}} u_{I\alpha} u_{J\beta} + o(u_{I\alpha} u_{I\alpha}). \quad (3.5)$$

Le derivate seconde dell'energia potenziale rispetto alle posizioni dei nuclei, valutate nella configurazione di equilibrio, sono chiamate costanti di forza di Born-von Karman [12]:

$$K_{I\alpha, J\beta} = \frac{\partial^2 U}{\partial R_{I\alpha} \partial R_{J\beta}}. \quad (3.6)$$

In letteratura ci si riferisce all'arresto al secondo ordine dello sviluppo di Taylor dell'energia potenziale nucleare U con il termine di approssimazione armonica:

$$U = U_0 + \frac{1}{2} K_{I\alpha, J\beta} u_{I\alpha} u_{J\beta}, \quad (3.7)$$

dove abbiamo esplicitato che le derivate prime dell'energia dei nuclei, calcolate nella posizione di equilibrio, sono nulle. Possiamo adesso scrivere l'equazione del moto di Newton per i nuclei di un solido in approssimazione armonica:

$$M_I \ddot{u}_{I\alpha} = -K_{I\alpha, J\beta} u_{J\beta}. \quad (3.8)$$

3.1.1 Catena lineare monoatomica

Il modello di solido cristallino più semplice che possiamo immaginare è costituito da una catena lineare di N atomi della stessa specie, posti ad una distanza reticolare a , ed interagenti con i primi vicini attraverso delle forze elastiche di costante k . L'equazione del moto 3.8, per un generico atomo della catena individuato dall'indice n , assume la seguente forma:

$$m \ddot{u}_n = -k(u_n - u_{n+1}) - k(u_n - u_{n-1}) = k(u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}). \quad (3.9)$$

Cerchiamo una soluzione in forma di onda piana del tipo:

$$u_n = A e^{i(qna - \omega t)}, \quad (3.10)$$

dove A rappresenta l'ampiezza di oscillazione, q il vettore d'onda e ω la frequenza.

Per evitare di dover considerare le interazioni degli atomi alle due estremità della catena, imponiamo condizioni di periodicità alla Born-von Karman al reticolo monodimensionale:

$$u_N = u_0 \Rightarrow e^{iqNa} = 1. \quad (3.11)$$

Tali condizioni al contorno impongono la quantizzazione della quantità di moto e costituiscono, in effetti, la definizione del reticolo reciproco della catena lineare:

$$q = \frac{2\pi}{Na} m, \quad m \in \mathbb{Z}. \quad (3.12)$$

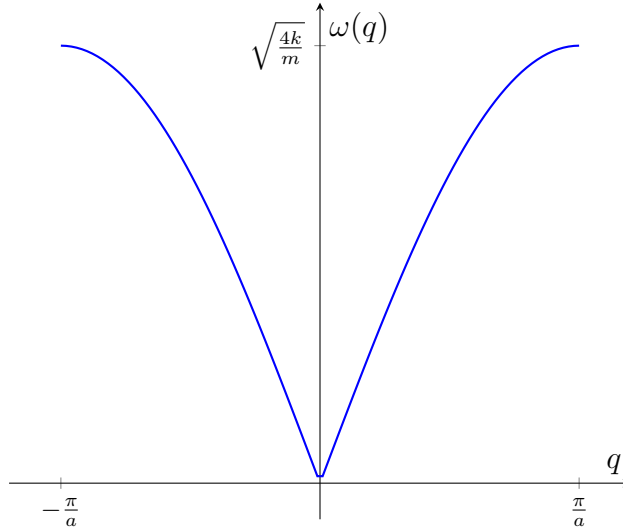


Figura 3.1: Relazione di dispersione fononica per una catena lineare monoatomica.

Inserendo l'equazione 3.10 nell'equazione del moto 3.9 otteniamo la seguente espressione:

$$m\omega^2 = -k(e^{iqa} - 2 + e^{-iqa}) = 2k(1 - \cos(qa)) = 4k\sin^2\left(\frac{qa}{2}\right), \quad (3.13)$$

che ci permette di ricavare infine la relazione di dispersione:

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{4k}{m}} \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right|, \quad (3.14)$$

il cui grafico è rappresentato, limitatamente alla prima zona di Brillouin, nella figura 3.1.

L'andamento della relazione di dispersione per grandi lunghezze d'onda, $q \rightarrow 0$, è lineare con coefficiente di proporzionalità pari alla velocità del suono:

$$\omega(q) = a\sqrt{\frac{k}{m}}q = v_s q. \quad (3.15)$$

Come vedremo nel prossimo paragrafo non tutti i modi normali di vibrazione presentano questa caratteristica. Chiamiamo i modi che presentano una relazione di dispersione con un andamento come in 3.15, modi di vibrazione acustica.

3.1.2 Catena lineare biatomica

Consideriamo ora una catena lineare composta da due specie diverse di atomi che si alternano su un reticolo monodimensionale di costante $a = 2d$, dove d è la distanza tra atomi limitrofi di specie diverse. Assumiamo anche

in questo caso un'interazione elastica a primi vicini. L'equazione del moto 3.8, per una generica coppia di atomi individuata dall'indice n , assume la seguente forma:

$$\begin{cases} M_1 \ddot{u}_n = k(v_n - 2u_n + v_{n-1}) \\ M_2 \ddot{v}_n = k(u_{n+1} - 2v_n + u_n) \end{cases} \quad (3.16)$$

dove abbiamo indicato con u lo spostamento dalla posizione di equilibrio dei nuclei della prima specie e con v quello della seconda. Richiediamo anche in questo caso che le soluzioni siano scritte in forma di onda piana:

$$\begin{cases} u_n = Ae^{i(qna - \omega t)} \\ v_n = Be^{i(q(na+d) - \omega t)} \end{cases} \quad (3.17)$$

Inserendo le soluzioni 3.17 nelle equazioni del moto 3.16 otteniamo la seguente espressione:

$$\begin{cases} A(M_1\omega^2 - 2k) + 2kB\cos\left(\frac{qa}{2}\right) = 0 \\ B(M_2\omega^2 - 2k) + 2kA\cos\left(\frac{qa}{2}\right) = 0 \end{cases} \quad (3.18)$$

che riscriviamo in forma matriciale come:

$$\begin{bmatrix} M_1\omega^2 - 2k & 2k\cos\left(\frac{qa}{2}\right) \\ 2k\cos\left(\frac{qa}{2}\right) & M_2\omega^2 - 2k \end{bmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

Il sistema lineare 3.19 ammette soluzione non banale solo se:

$$\det \begin{bmatrix} M_1\omega^2 - 2k & 2k\cos\left(\frac{qa}{2}\right) \\ 2k\cos\left(\frac{qa}{2}\right) & M_2\omega^2 - 2k \end{bmatrix} = 0 \quad (3.20)$$

condizione che porta alla seguente equazione:

$$M_1M_2\omega^4 - 2k(M_1 + M_2)\omega + 4k\sin^2\left(\frac{qa}{2}\right) = 0 \quad (3.21)$$

che risolta per ω^2 presenta le seguenti soluzioni:

$$\omega^2(q) = k \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm k \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1M_2} \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)}. \quad (3.22)$$

La relazione di dispersione fononica della catena biatomica lineare presenta dunque due rami $\omega_{\pm}(q)$. La figura 3.2 mostra l'andamento dei due rami della relazione di dispersione fononica della catena lineare biatomica all'interno della prima zona di Brillouin.

Il ramo ω_- è caratterizzato, per grandi lunghezze d'onda ($q \rightarrow 0$), dalla relazione lineare trovata per la catena lineare monoatomica 3.15, ed è per

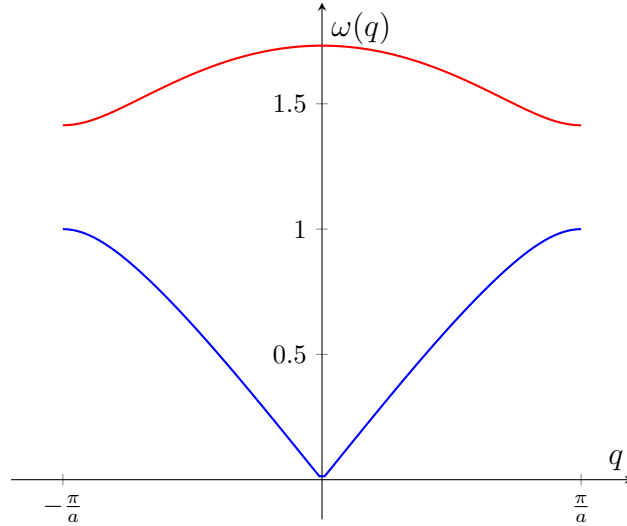


Figura 3.2: Relazione di dispersione fononica della catena lineare biatomica: ω_+ è indicato in rosso mentre ω_- in blu.

questo chiamato ramo acustico. Il ramo ω_+ , per $q \rightarrow 0$, è caratterizzato dalla seguente relazione di dispersione:

$$\omega_+(0) = \sqrt{2k \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \quad (3.23)$$

ed è chiamato ramo ottico per la sua capacità di scambiare energia con il campo di elettromagnetico.

3.2 Densità di stati fononici

Nello studio delle proprietà vibrazionali dei solidi, è spesso utile conoscere quanti modi normali di vibrazione si trovano nelle vicinanze di una determinata energia fononica. La funzione che conteggia tali stati è chiamata densità totale degli stati fononici e può essere definita come segue [3]:

$$g(E) = \frac{1}{m} \sum_{\lambda} \int \frac{d\mathbf{q}}{\Omega_{BZ}} \delta(E - \hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{q})). \quad (3.24)$$

Dove Ω_{BZ} rappresenta il volume della prima zona di Brillouin e m il numero di atomi nella cella primitiva. Il termine che compare dentro il segno di sommatoria rappresenta la densità parziale degli stati fononici $g_{\lambda}(\omega)$ e conteggia il numero di stati relativi al ramo λ -esimo del grafico di dispersione fononica.

3.3 Specifiche computazionali e risultati

Le proprietà elastiche del carbonio, del silicio, del germanio e dell'arseniuro di gallio sono state indagate computazionalmente tramite l'uso congiunto di VASP e phonopy. L'energia di scambio e correlazione E_{xc} è stata considerata tramite l'approssimazione PBE. Per approssimare gli elettroni di core sono stati utilizzati gli pseudopotenziali PAW (projector augmented wave), come implementati in VASP. Per ricavare le costanti di forza è stato scelto di applicare la teoria perturbativa del funzionale di densità, selezionata nell'INCAR file di VASP tramite il tag `IBRION = 8`. L'output file `vasprun.xml` è stato passato a phonopy per generare il file `FORCE CONSTANTS`, contenente le desiderate costanti. Sono poi stati ricavati i dati di dispersione fononica, tramite la configurazione del file `band.conf`, individuando all'interno della prima zona di Brillouin dei percorsi compatibili con i dati sperimentali a disposizione. Infine i dati sperimentali ricavati da [10] e da [11] sono stati sovrapposti alle curve di dispersione fononica ricavate tramite il calcolo ab initio appena descritto. La figura 3.3 mostra le relazioni di dispersione fononica del carbonio rappresentate insieme alla loro densità degli stati.

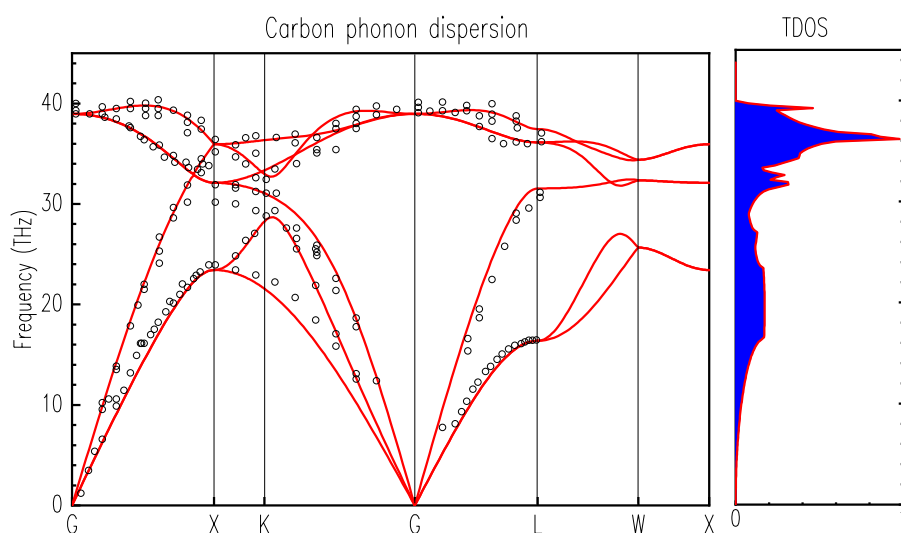


Figura 3.3: Relazioni di dispersione fononica e densità di stati del carbonio

La figura 3.4 mostra le relazioni di dispersione fononica del silicio rappresentate insieme alla loro densità degli stati.

La figura 3.5 mostra le relazioni di dispersione fononica del germanio rappresentate insieme alla loro densità degli stati.

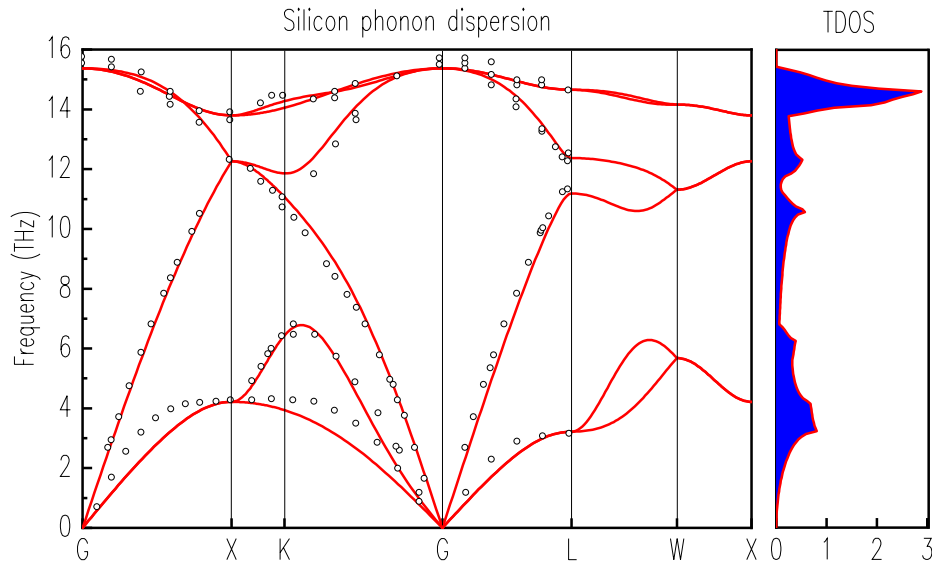


Figura 3.4: Relazioni di dispersione fononica e densità di stati del silicio

La figura 3.6 mostra le relazioni di dispersione fononica dell'arseniuro di gallio rappresentate insieme alla loro densità degli stati. L'accordo generalmente buono tra i dati sperimentali e i grafici delle relazioni di dispersione fononica ottenuti tramite modelli ab initio, calcolati con i funzionali PBE per l'energia di scambio e correlazione, è dovuto in parte ad una cancellazione degli errori tra il funzionale di scambio e quello di correlazione. È altresì vero che, generalmente, i grafici ab initio ottenuti con i funzionali PBE tendono a sottostimare le frequenze di vibrazione, il che è attribuibile principalmente ad una sovrastima del volume della cella unitaria, di solito compresa tra il 2 e il 5% [13]. I grafici presentati in questa ricerca, tuttavia, non sono particolarmente influenzati da una sovrastima del volume, poiché è stato scelto di rilassare la struttura mantenendo il volume vincolato alla costante reticolare sperimentale. Nonostante ciò, alcuni percorsi tra punti di elevata simmetria nella zona di Brillouin dei grafici di dispersione fononica del germanio e dell'arseniuro di gallio, mostrano un accordo con i dati sperimentali inferiore rispetto a quello di altri studi condotti con gli stessi funzionali, come si può evincere da [13]. Questo potrebbe essere parzialmente dovuto alla decisione di non rilassare la forma della cella, causando l'introduzione di tensioni aggiuntive all'interno dei reticoli considerati. Inoltre, per quanto riguarda l'arseniuro di gallio, nell'intorno del punto Γ , i dati sperimentali evidenziano la separazione della banda ottica longitudinale (LO) dalle due trasversali

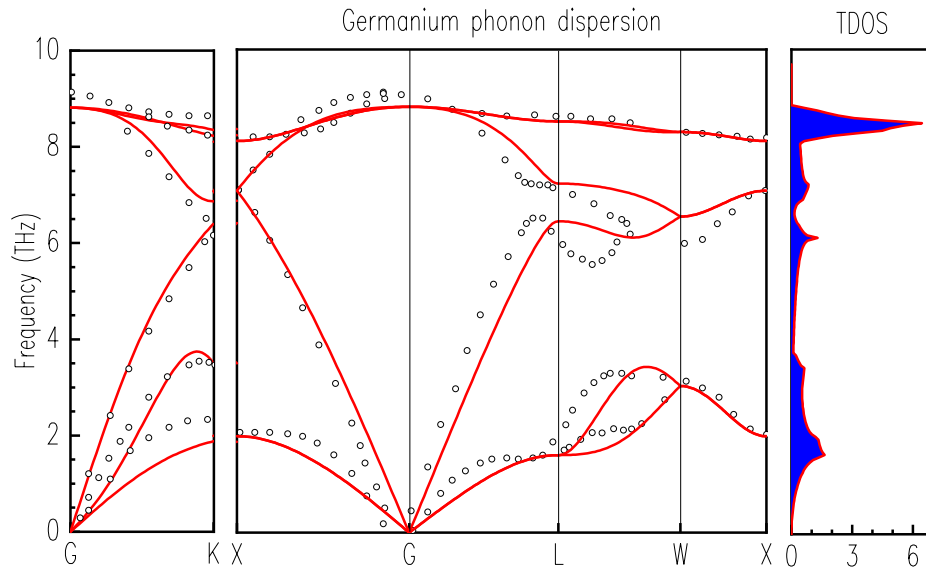


Figura 3.5: Relazioni di dispersione fononica e densità di stati del germanio

(TO), un effetto noto come splitting LO-TO. Tale effetto è dovuto ad una rottura di simmetria della struttura zincoblenda (assente in quella diamante) dovuta alla presenza di atomi diversi nella base del reticolo cristallino. Lo splitting LO-TO delle bande di dispersione fononica del GaAs non è stato incluso nel nostro calcolo, come si può vedere dai grafici presentati.

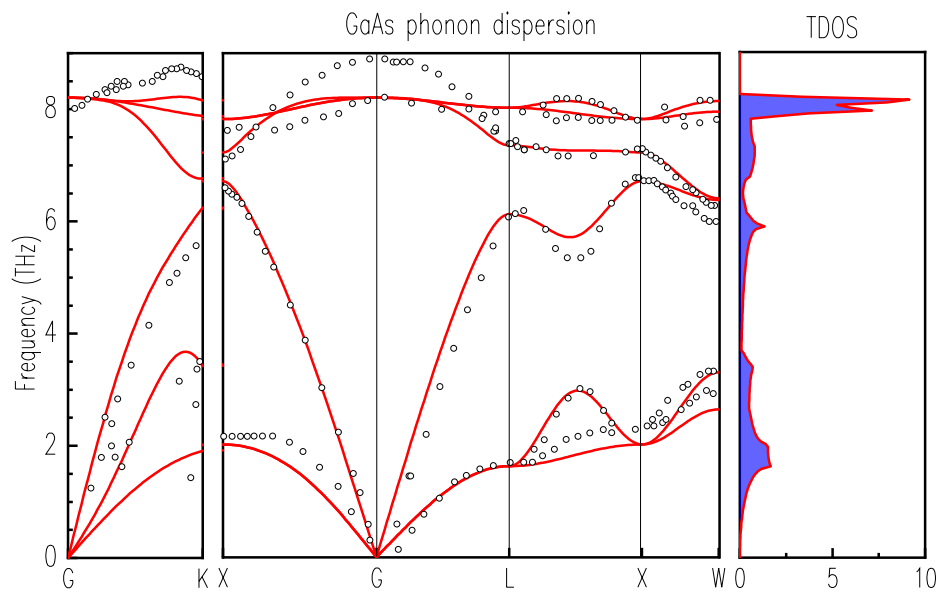


Figura 3.6: Relazioni di dispersione fononica e densità di stati dell'arseniuro di gallio

Capitolo 4

Struttura elettronica a bande

Nei capitoli precedenti abbiamo analizzato l'approccio della DFT allo studio delle strutture di equilibrio dei solidi cristallini e degli stati vibratori che li caratterizzano. Tale analisi è stata condotta considerando gli elettroni nel loro ground state. In questo capitolo esploriamo cosa la DFT è in grado di dire riguardo gli stati eccitati e in generale della dinamica degli elettroni nei solidi cristallini. Assumeremo di essere a temperature prossime allo zero assoluto e che i nuclei siano particelle classiche ferme nella loro posizione di equilibrio. Lo studio degli stati elettronici nei cristalli prende il nome di teoria della struttura elettronica a bande, ed è in grado di spiegare proprietà termiche, elettriche e magnetiche dei solidi cristallini.

4.1 Teorema di Bloch ed equazioni di Kohn-Sham

Nelle prossime righe mostreremo come il teorema di Bloch [14] ci permetta di ricavare una formulazione delle equazioni di Kohn-Sham adatta allo studio degli elettroni nei solidi cristallini. Per fare ciò iniziamo considerando le equazioni di Kohn-Sham di singola particella già viste nei paragrafi precedente:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{tot}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) &= \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \\ V_{tot}(\mathbf{r}) &= V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (4.1)$$

Ricordiamo le equazioni di Kohn-Sham sono state ricavate, e sono dunque valide, nel contesto dell'approssimazione adiabatica che permette il disaccoppiamento del moto elettronico da quello nucleare. Nel seguito non ci preoccuperemo di studiare la dinamica nucleare, che verrà supposta stazionaria nello stato di minima energia.

Il teorema di Bloch afferma che la funzione d'onda di un elettrone in un potenziale periodico $V_{tot}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V_{tot}(\mathbf{r})$, può essere fattorizzata in un

termine di onda piana per una funzione periodica:

$$\phi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (4.2)$$

dove $u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ è una funzione periodica con la stessa periodicità del potenziale, ovvero $u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Nel caso di un solido cristallino, trascurando gli effetti di superficie ($A \sim V^{2/3}$), \mathbf{R} è il reticolo di Bravais:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3. \quad (4.3)$$

Sostituendo le funzioni d'onda di Bloch nelle equazioni di Kohn-Sham otteniamo:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{tot}(\mathbf{r}) \right] e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (4.4)$$

dove nell'autovalore $\epsilon_{i\mathbf{k}}$ è stata messa in evidenza la dipendenza dal vettore d'onda \mathbf{k} .

Una valutazione del laplaciano applicato alle funzioni d'onda di Bloch porta all'espressione:

$$\nabla^2 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = (\nabla + i\mathbf{k})^2 u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (4.5)$$

Sostituendo tale espressione e moltiplicando entrambi i membri per $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ otteniamo una formulazione delle equazioni Kohn-Sham valida per i solidi cristallini:

$$\left[-\frac{1}{2} (\nabla + i\mathbf{k})^2 + V_{tot}(\mathbf{r}) \right] u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i\mathbf{k}} u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.6)$$

Notiamo che il termine di onda piana è scomparso e l'unica autofunzione da ricavare è rappresentata dal termine periodico $u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

Le autofunzioni vengono poi normalizzate all'interno della cella primitiva nel seguente modo:

$$\int_{PC} |u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1. \quad (4.7)$$

Il risultato dell'equazione 4.6 indica che, per analizzare gli elettroni nei cristalli, è sufficiente risolvere le equazioni di Kohn-Sham all'interno di una singola cella primitiva del cristallo, applicando condizioni al contorno periodiche. Una volta ottenute le autofunzioni $u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ per una cella primitiva, sappiamo che questa soluzione può essere riprodotta in tutte le altre celle del cristallo applicando le condizioni al contorno di Born-von Karman:

$$u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r} + n_i \mathbf{a}_i) = u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3. \quad (4.8)$$

Risparmiando in tal modo una grande quantità di risorse computazionali. Allo stesso modo è possibile mostrare che, data la simmetria traslazionale

discreta dell'Hamiltoniana in 4.6, le soluzioni relative ad autofunzioni $u_{i\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r})$ sono semplicemente copie delle autofunzioni $u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Risultato che ci permette di restringere i possibili valori di \mathbf{k} all'interno della prima zona di Brillouin. Il grafico dell'energia $\epsilon_i(\mathbf{k})$, che un elettrone in un cristallo può assumere al variare del numero d'onda \mathbf{k} nella prima zona di Brillouin, prende il nome di banda. L'insieme di tutte le bande, al variare dell'indice i , prende il nome di struttura elettronica a bande.

4.2 Densità degli stati elettronici

In un cristallo, la densità degli stati elettronici (DOS) descrive l'occupazione dei livelli energetici disponibili per gli elettroni all'interno della struttura cristallina. Essa fornisce il numero di stati elettronici disponibili ad una data energia per cella unitaria. E' possibile definire la densità di stati elettronici, all'interno della prima zona di Brillouin, come segue:

$$\rho(E) = \sum_i \int_{BZ} \frac{d\mathbf{k}}{\Omega_{BZ}} \delta(E - \epsilon_{i\mathbf{k}}), \quad (4.9)$$

dove $\delta(E - \epsilon_{i\mathbf{k}})$ è la delta di Dirac e Ω_{BZ} è il volume della zona di Brillouin ed è normalizzata a al numero totale di elettroni N :

$$\int_{-\infty}^{\epsilon_f} \rho(E) dE = N, \quad (4.10)$$

dove ϵ_f rappresenta l'energia di Fermi.

4.3 Struttura elettronica a bande nei semiconduttori

La banda di valenza è definita come la banda completamente occupata ad energia più alta, la banda di conduzione come quella vuota o parzialmente vuota ad energia più bassa. Nei materiali isolanti l'energia di Fermi assume un valore all'interno di un intervallo energetico in cui non è presente alcuna banda energetica, tale zona è chiamata bandgap elettronico. I semiconduttori sono isolanti caratterizzati da bandgap di pochi elettrovolt (tipicamente 1-5 eV). In questo modo nei semiconduttori, a temperature superiori allo zero assoluto, gli elettroni dei livelli più energetici più elevati, possono acquisire sufficiente energia termica da passare nella banda di conduzione, garantendo una minima conducibilità elettrica. Nei semiconduttori il bandgap può essere di tipo diretto, o indiretto. Il bandgap è detto diretto se il vettore d'onda corrispondente al minimo della

banda di conduzione coincide con quello del vettore d'onda relativo al massimo della banda di valenza. Nel bandgap indiretto invece, il vettore d'onda del minimo della banda di conduzione non coincide con il vettore d'onda del massimo della banda di valenza.

4.4 Specifiche computazionali e risultati

I risultati del rilassamento strutturale presentati nel capitolo 2, sono stati utilizzati per calcolare la struttura elettronica a bande dei quattro materiali oggetto della presente ricerca: carbonio, silicio, germanio e arseniuro di gallio. Gli elettroni di core sono stati approssimati tramite pseudopotenziali PBE, mentre per gli elettroni di valenza è stato usato il metodo delle onde piane (PAW), implementato nel software di modellizzazione di materiali su scala atomica VASP. La densità di carica elettronica è stata calcolata tramite il metodo auto-consistente spiegato nel paragrafo 1.2.5, utilizzando una griglia uniforme (12x12x12) centrata nel punto Γ . Nota la densità di carica, sono state calcolate le energie degli elettroni reticolari $\epsilon_{i\mathbf{k}}$, risolvendo le equazioni di Kohn-Sham, nella loro formulazione per i cristalli 4.6, su una griglia discreta che prevedeva 100 suddivisioni per ogni percorso di elevata simmetria nella zona di Brillouin irriducibile. La densità di stati elettronici è stata ottenuta discretizzando l'equazione 4.9 e sommando su ogni valore di \mathbf{k} in una griglia (24x24x24) centrata nel punto Γ della prima zona di Brillouin. I grafici della struttura elettronica bande e della densità elettronica sono stati plottati insieme per facilitarne la lettura e sono mostrati nelle figure: 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4. Nelle figure è inoltre evidenziata la tipologia di bandgap di ciascun materiale. Infatti, il bandgap dei semiconduttori del IV gruppo (C, Si e Ge), cristallizzati nella loro struttura diamante, mostra un comportamento di tipo indiretto. Al contrario, l'arseniuro di gallio, nella sua struttura zincoblenda, mostra un bandgap di tipo diretto.

Come noto l'ampiezza della banda proibita non risulta correttamente stimata dall'approssimazione PBE, che tende a sottostimarla sistematicamente. In tabella 4.1 i risultati ottenuti per l'ampiezza del bandgap elettronico sono confrontati con i dati sperimentali presi da [10]. I risultati ottenuti sono stati perciò confrontati con quelli di altri studi ab initio che utilizzavano pseudopotenziali PBE: [13] e [15]. Rilevando un accordo sperimentale al decimo di elettronvolt che conferma i risultati dell'analisi della struttura elettronica condotta.

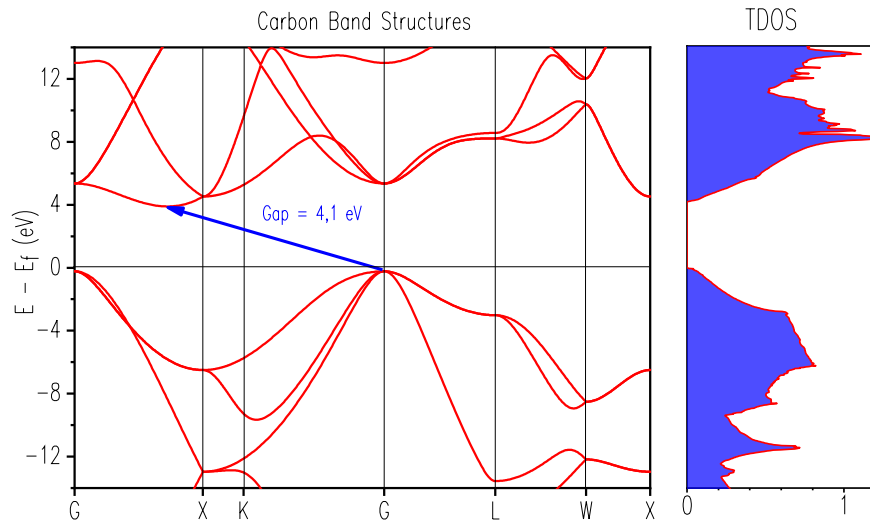


Figura 4.1: struttura elettronica a bande e densità di stati del carbonio

Tabella 4.1: Confronto tra i dati dell'ampiezza del bandgap ottenuti con l'approssimazione PBE e quelli sperimentali a basse temperature (0-1,5K) presi da [10].

	carbonio	silicio	germanio	arseniuro di gallio
(PBE) E_{gap} (eV)	4,12	0,62	0,10	0,15
(EXP) E_{gap} (eV)	5,50	1,17	0,74	1,52

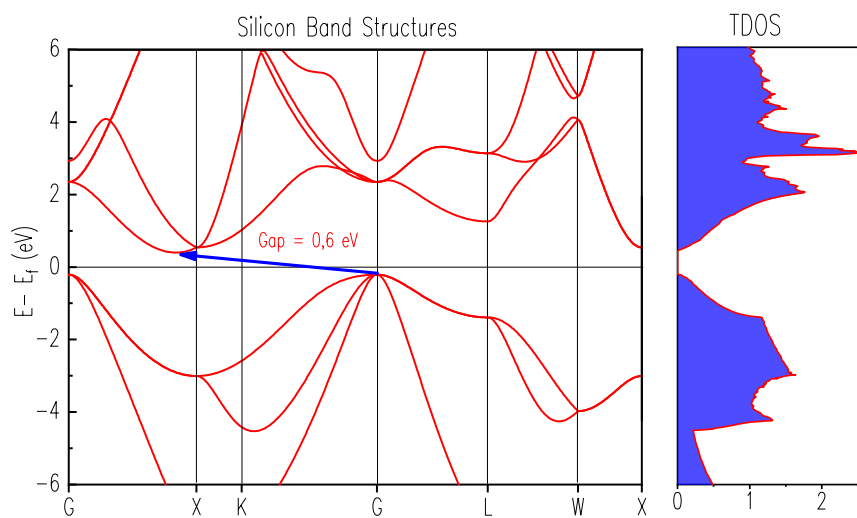


Figura 4.2: struttura elettronica a bande e densità di stati del silicio

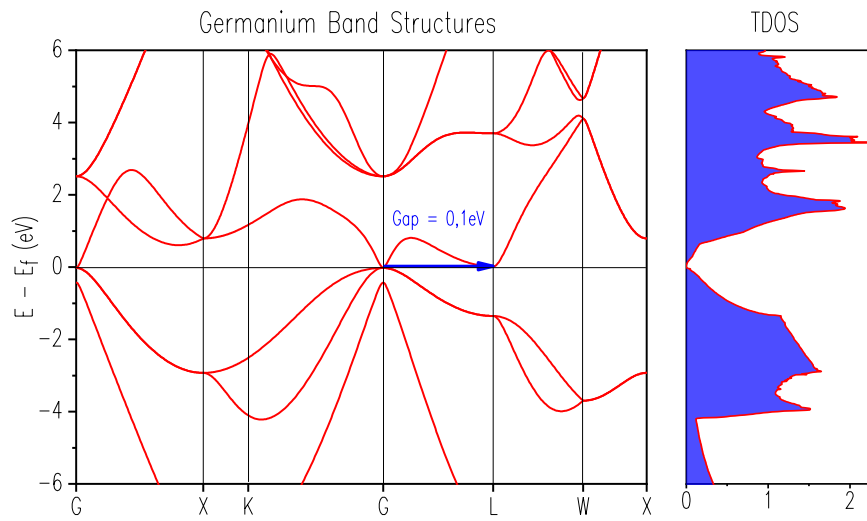


Figura 4.3: struttura elettronica a bande e densità di stati del germanio

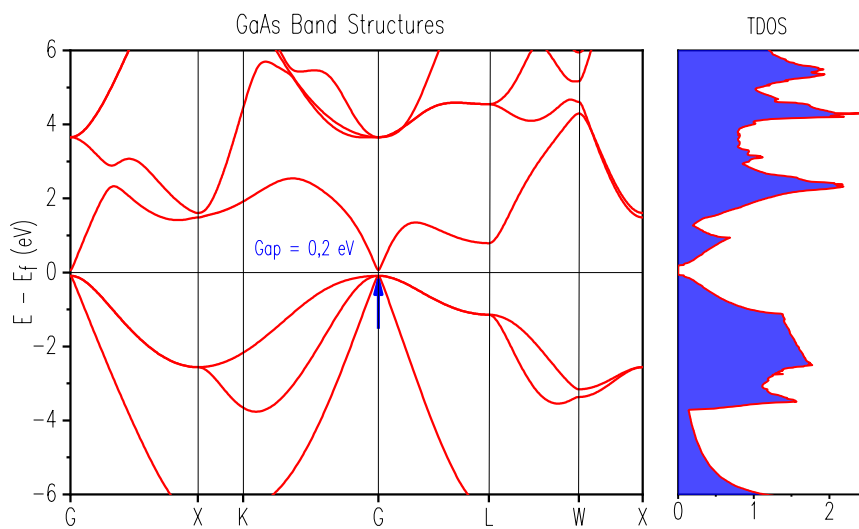


Figura 4.4: struttura elettronica a bande e densità di stati dell'arseniuro di gallio

Conclusioni

In questa tesi, abbiamo condotto uno studio ab initio delle proprietà dinamiche di reticolo di semiconduttori, focalizzandoci su materiali del gruppo IV (C, Si, Ge) e del gruppo III-V (GaAs). Il nostro lavoro ha riguardato principalmente lo studio delle proprietà fononiche e l'analisi delle bande elettroniche di questi materiali.

Per la modellizzazione teorica abbiamo utilizzato il pacchetto software VASP, scegliendo l'approssimazione PBE per il calcolo dell'energia di scambio e correlazione. Abbiamo iniziato con il calcolo delle strutture di equilibrio dei materiali considerati, fondamentale per assicurare l'accuratezza degli studi successivi sulle proprietà vibrazionali ed elettroniche. Utilizzando l'algoritmo di minimizzazione CG e gli pseudopotenziali PAW, abbiamo ottenuto le strutture cristalline dei semiconduttori studiati, assicurandoci che ogni sistema fosse nella sua configurazione di minima energia.

Per quanto riguarda le proprietà fononiche, abbiamo applicato la *density functional perturbation theory* per calcolare le costanti di forza e determinare le relazioni di dispersione fononica dei materiali. I risultati ottenuti sono stati confrontati con i dati sperimentali disponibili, mostrando un buon accordo, particolarmente per quanto riguarda il carbonio, il silicio e il germanio. Tuttavia, nel caso dell'arseniuro di gallio, abbiamo osservato alcune discrepanze attribuibili allo splitting della banda ottica longitudinale da quelle trasversali, dovuto ad una rottura di simmetria nella struttura zincoblenda, fenomeno non considerato nel nostro calcolo.

Infine, abbiamo esplorato la struttura elettronica a bande dei materiali considerati, utilizzando le equazioni di Kohn-Sham adattate per sistemi periodici. Le relazioni di dispersione elettroniche ottenute, ed in particolare il bandgap, sono state confrontate con i dati sperimentali disponibili confermando l'inadeguatezza dell'approssimazione PBE nella previsione dell'ampiezza del gap elettronico. Tali valori sono stati dunque confrontati con altri modelli a primi principi ottenuti mediante approssimazione PBE,

confermando la correttezza del procedimento computazionale utilizzato. In conclusione, il lavoro svolto fornisce una conferma della validità dell'approssimazione PBE, ed in generale dei metodi computazionali a primi principi, nello studio delle proprietà fononiche. Funzionali più sofisticati, come ad esempio il funzionale ibrido HSE, che unisce alla teoria di Kohn-Sham quella di Hartree-Fock, andrebbero invece considerati per una corretta previsione del gap nella struttura elettronica a bande [13].

Bibliografia

- [1] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964.
- [2] Vladimir Fock. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61:126–148, 1930.
- [3] Feliciano Giustino. *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*. Oxford University Press, 2014.
- [4] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [5] David M Ceperley and Berni J Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, 45(7):566, 1980.
- [6] John P Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical review B*, 23(10):5048, 1981.
- [7] Charles Kittel. Introduction to solid state physics eighth edition. 2021.
- [8] Paul AM Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas atom. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, volume 26, pages 376–385. Cambridge University Press, 1930.
- [9] Gilbert N Lewis. The atom and the molecule. *Journal of the American Chemical Society*, 38(4):762–785, 1916.
- [10] Otfried Madelung. *Semiconductors—basic data*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [11] MY Hu, H Sinn, A Alatas, W Sturhahn, EE Alp, H-C Wille, Yu V Shvyd’ko, JP Sutter, J Bandaru, EE Haller, et al. Effect of isotopic composition on the lattice parameter of germanium measured by x-ray backscattering. *Physical Review B*, 67(11):113306, 2003.

- [12] Max Born and Kun Huang. *Dynamical theory of crystal lattices*. Oxford university press, 1996.
- [13] Kerstin Hummer, Judith Harl, and Georg Kresse. Heyd-scuseria-ernzerhof hybrid functional for calculating the lattice dynamics of semiconductors. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 80(11):115205, 2009.
- [14] Felix Bloch. Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. *Zeitschrift für physik*, 52(7):555–600, 1929.
- [15] Jan Wróbel, Krzysztof J Kurzydłowski, Kerstin Hummer, Georg Kresse, and Jacek Piechota. Calculations of zno properties using the heyd-scuseria-ernzerhof screened hybrid density functional. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 80(15):155124, 2009.