



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

Cálculo de la brecha energética
del BP

Tesis Presentada al

Colegio de Física

como requisito para la obtención del grado de

Licenciatura en Física

por

**OLGA LUCERO ILLESCAS
SÁNCHEZ**

asesorado por

**DR. GREGORIO HERNÁNDEZ
COCOLETZI**

Puebla, Pue.

2016

CÁLCULO DE LA BRECHA ENERGÉTICA DEL BP

Tesis

Olga Lucero Illescas Sánchez

Dr. Gregorio Hernández Cocoltzi



Título: Cálculo de la brecha energética del BP.

Estudiante: Olga Lucero Illescas Sánchez

COMITÉ

Dra. Martha Alicia Palomino Ovando
Presidente

Dra. María Dolores García Torral
Secretario

Dr. Abraham Meza Rocha
Vocal

Dr. Gregorio Hernández Cocoltzi
Asesor

Gracias Para

*Mis Padres, Amado Lidio Illescas Meneses
y Sara Sánchez Mora. Mis hermanos, Elsa
María, Carlomagno, Pasionaria, Henry , a
mis amigos, Jesús Pérez Arcos y Óscar Cruz
Sánchez.*

Índice general

1. Teoría del Funcional de la densidad (DFT)	3
1.1. Teoría Cuántica del Problema de Muchos Cuerpos	3
1.2. Aproximación de Born-Oppenheimer	4
1.3. Teoría de la Funcional de la Densidad	6
1.4. Teoremas de Hohenberg y Kohn	6
1.5. Teoría de Kohn-Sham	7
1.6. El potencial de correlación-intercambio	9
1.6.1. Aproximación de la densidad local (LDA)	9
1.6.2. Aproximación de gradiente generalizado (GGA)	10
1.7. Perdew Burken-Ernzerhof (PBE)	12
1.8. Perdew Burken-Ernzerhof para sólidos(PBESol)	13
1.9. Potencial de Becke-Johnson	13
1.10. Ecuación de Murnaghan	14
1.11. Teorema de Bloch	15
1.12. Puntos k	15
2. El Código Computacional <i>WIEN2k</i>	17

2.1. Proceso de Inicialización	18
2.2. Cálculos de campo autoconsistente	19
2.3. Ondas Planas Aumentadas (APW).	20
3. Estructuras Cristalinas	23
3.1. Cloruro de Sodio	25
3.2. Cloruro de Cesio	25
3.3. ZincBlenda	26
3.4. Wurtzita	26
4. Resultados	29
4.0.1. PBE	30
4.0.2. NaCl	30
4.0.3. CsCl	30
4.0.4. Zincblenda	31
4.0.5. Wurtzita	31
4.0.6. PBEsol	34
4.0.7. Zincblenda	34
4.0.8. Wurtzita	34
4.0.9. Entalpia	34
4.1. Propiedades electrónicas	37
4.1.1. Estructura de bandas	37
4.1.2. PBE	38
4.1.3. PBEsol	39

4.1.4. PBE	44
4.1.5. PBEsol	46
5. Conclusiones	49

Índice de figuras

2.1. Partición de la celda unitaria dentro de esferas atómicas (I) y una región intersticial (II).	21
3.1. Se puede construir la estructura cristalina del cloruro de sodio disponiendo iones de Na^+ y Cl^- . En el cristal cada ion está rodeado por los seis vecinos más próximos de carga opuesta. La red es cúbica centrada en las caras y la base tiene un ion Cl^- en (0,0,0) y un ion Na^+ en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Los diámetros iónicos en esta figura se han reducido en relación al tamaño de la celda para mostrar más claramente.	25
3.2. Estructura del cristal de cloruro de cesio. La red espacial es cúbica simple y la base tiene un ion Cs^+ en 000 y un ion de Cl^- en $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$	26
3.3. Celda convencional de la estructura Zinc blenda	26
3.4. Celda convencional para la estructura wurtzita	27
4.1. Energía de Cohesión vs Volumen, que muestra las cuatro fases de cristalización. Los símbolos representan los datos y la línea continua al ajuste de la ecuación de estado Murnaghan. <i>PBE</i>	32
4.2. Gráfica de Entalpía vs Presión, para la fase wurzita y zincblenda. El cruce de las rectas se da para una presión muy cercana a cero, con un valor de entalpía de -10.5235 eV y presión 0.4834 GPa (<i>PBE</i>)	33

4.3. Gráfica de Energía de cohesión vs Volumen, en la fase zincblenda y wurtzita. Los símbolos representan los datos y la línea continua al ajuste de la ecuación de Murnaghan. Se puede observar que entre las dos curvas el mínimo más bajo entre ellas se da en la fase zincblenda, con una $E_c=-13.69716$ eV, wurtzita es de $E_c= -13.67655$ eV.(PBEsol)	35
4.4. Gráfica de entalpía vs presión, en la fase wurtzita y zincblenda, el cruce entre las rectas se da para una presión 0.5421 Gpa y entalpía -13.6320 eV. (PBEsol)	36
4.5. Estructura de banda zincblenda PBE	38
4.6. Estructura de banda, wurtzita PBE. En el eje vertical se da la energía en eV y en el eje horizontal aparece el vector de onda k a lo largo de las direcciones de alta simetría en la zona de Brillouin	39
4.7. Estructura de banda zincblenda PBEsol	40
4.8. Estructura de banda, wurtzita PBEsol. En el eje vertical se da la energía en eV y en el eje horizontal aparece el vector de onda k a lo largo de las direcciones de alta simetría en la zona de Brillouin	41
4.9. Densidad de estados total y proyectadas del boro, en la geometría zincblenda, PBE	44
4.10. Densidad de estados total y proyectadas del fósforo. Geometría zincblenda, PBE.	45
4.11. Densidad de estados total y las proyectadas del Boro, se considera la geometría wurtzita, PBE.	45
4.12. Densidad de estados total y proyectadas del fósforo. En la geometría wurtzita, PBE.	46
4.13. Densidad de estados total y proyectadas del fósforo. Geometría zincblenda, PBEsol.	47

4.14. Densidad de estados total y proyectadas del boro. Geometría Zinblenda, PBEsol.	47
4.15. Densidad de estados total y proyectadas del fósforo, en la geometría wur- tzita, PBEsol.	48
4.16. Densidad de estados total y proyectadas del Boro. Geometría wurtzita, PBEsol.	48

Resumen

En esta tesis se han investigado las propiedades estructurales y electrónicas del fosforo de boro (BP), que forma parte de los grupos III y V de la tabla periódica, en las fases cloruro de sodio (NaCl), cloruro de cesio (CsCl), wurtzita y zinc blenda. Los cálculos de la energía total se realizaron usando la teoría del funcional de la densidad según se encuentra desarrollado en el código wien2k. Se ha empleado el método de ondas planas linealizadas y aumentadas para describir los estados electrónicos. Las interacciones entre los electrones e iones se ha modelado mediante pseudopotenciales y las energías de correlacion-intercambio se han tratado con la aproximación del gradiente generalizado (*GGA: Generalized Gradient Approximation*). El cálculo de las propiedades electrónicas va acompañado de la determinación del ancho de la brecha energética prohibida, que es importante para la caracterización electrónica de los semiconductores ya que esto permite definir las aplicaciones tecnológicas de los materiales. Se han determinado las energías de cohesión como función del volumen de la celda primitiva para cada fase estructural, el estado base corresponde a la fase zincblenda. El cruce de las curvas indica la posible transición de fase. Se ajustaron los valores de energía vs volumen a la ecuación de Murnaghan, se encontraron los parámetros de red para cada caso. Los resultados obtenidos de los parámetros de red y la brecha energética prohibida los comparamos con los datos experimentales, encontrando muy buen acuerdo.

Introducción

La tesis esta enfocada al estudio del fosfuro de boro, investigando sus propiedades estructurales y electrónicas. En la actualidad el estudio de la física del estado sólido es una de las ramas más importantes en cuanto al ámbito científico se trata, ya que se han logrado avances en el área de semiconductores y en la fabricación de nuevos materiales que poseen características únicas.

Los estudios de materiales a altas presiones es un tema importante. Esto es principalmente debido al desarrollo científico y tecnológico que han facilitado el trabajo experimentalmente, el estudio de altas presiones se desarrolla en la práctica con dificultad. Los materiales que incluyen a los compuestos de fosfuro II, se renombran como fosfuro de boro (BP), fosfuro de galio (GaP), fosfuro de aluminio (AlP) y fosfuro de indio (InP), todos estos de el grupo III-V. A temperatura ambiente estos componentes cristalizan en la estructura zinc blenda y tienen gap indirecto, con excepción del fosfuro de indio (InP). Recientemente estos compuestos han atraído la atención de la comunidad científica, ya pueden emplearse en la fabricación de dispositivos electrónicos. El fosfuro de boro es clasificado como un material refractario y tiene un parecido electrónico con el carburo de silicio. El fosfuro de boro tiene estructura zinc blenda, ha sido reportado estable hasta 110 GP.

Cabe destacar que los primero semiconductores utilizados para fines técnicos fueron pequeños detectores diodos empleados a principios del siglo 20 en los primitivos radiorreceptores al usar PbS para sintonizar las emisoras de radio. Los semiconductores como el silicio (Si), el boro (B), el germanio (Ge) y el selenio (Se), por ejemplo, constituyen elementos que poseen características intermedias entre los cuerpos conductores y los aislantes, por lo que no se consideran ni una cosa, ni la otra. Sin embargo, bajo determinadas condiciones esos mismos elementos permiten la circulación de la corriente eléctrica en un sentido, pero no

en el sentido contrario. Esa propiedad se utiliza para rectificar corriente alterna, detectar señales de radio, amplificar señales de corriente eléctrica, funcionar como interruptores o compuertas utilizadas en electrónica digital.

Cabe destacar que la mayoría de los compuestos binarios formados por elementos del grupo III-V de la tabla periódica tienen una brecha energética prohibida directa que permite su uso en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, como los diodos emisores de luz (LEDs) y los diodos láser (LDs).

Capítulo 1

Teoría del Funcional de la densidad (DFT)

En este primer capítulo se explica la Teoría del Funcional y de algunas consideraciones para la resolución del problema de muchos cuerpos y hacer uso de la Aproximación-Oppenheimer, para la solución de un sistema molecular. También explicará la importancia del los teoremas de Hohenberg y Kohn, para conocer la densidad electrónica del estado base para un sistema y el uso de la Aproximación del Gradiente Generalizado.

1.1. Teoría Cuántica del Problema de Muchos Cuerpos

Un sólido es la colección de partículas pesadas, los iones (núcleo) y los electrones. Si tenemos N núcleos en el sólido, estamos por lo tanto tratando con un problema de N+ZN partículas interactuando electromagnéticamente, donde Z es el número atómico. Para estudiar las propiedades físicas del sólido desde el punto de vista microscópico, es necesario conocer la forma del operador de Hamilton \mathbf{H} para este problema de muchas partículas. H se escribe de la siguiente forma [1]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (1.1)$$

La masa de los núcleos es M_i y sus coordenadas son \vec{R}_i , los electrones tienen masa m_e y tienen coordenadas \vec{r}_i . En la ecuación anterior el primer término corresponde al operador de la energía cinética para los núcleos y el segundo para los electrones. Los tres últimos términos describen la interacción coulombiana entre los electrones y el núcleo, entre los electrones, y entre los núcleos. Resolver el problema de muchos cuerpos de manera exacta es complicado, debido a la complejidad de la expresión anterior, y solo es posible obtener una solución de forma aproximada. Para poder encontrar esta solución es necesario tomar en cuenta aproximaciones.

1.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

La masa relativamente grande de los núcleos atómicos, es tal vez uno de los hechos más importantes de la Química-Física Molecular. Si no fuera por este hecho, no sería posible la localización razonable de los núcleos dentro de las moléculas y, por tanto, las bases de la Química Estructural desaparecería.[3]

Así, si un sistema físico tiene variables que cambian lentamente, y variables que cambian rápidamente, parece intuitivamente evidente que el comportamiento de las variables rápidas no estarán significativamente influenciados por la velocidad de cambio de las variables lentas. Un desacoplamiento tal, entre variables lentas, es la base de la aproximación de Born-Oppenheimer [3].

En un sistema molecular, los electrones y los núcleos están confinados en un volumen correspondiente al tamaño de la molécula. Si una partícula está confinada en un intervalo de anchura L , entonces el principio de incertidumbre nos dice que la partícula puede tener un momento \hbar/L donde \hbar es la constante de Planck dividida por 2π . Ya que la masa molecular es, cuanto menos, 1,804 veces más grande que la del electrón, el principio de incertidumbre nos lleva a que la velocidad del electrón es del orden de 1,000 veces la del núcleo. Es por eso que los núcleos están de hecho mucho más localizados en las moléculas que los electrones, pues las velocidades nucleares son considerablemente más pequeñas que las de éstos.[3]

El desacoplamiento entre las velocidades de los núcleos y de los electrones permite plantear la solución del sistema molecular (*Aproximación-Oppenheimer*) de la siguiente manera: Primero, a los núcleos se les asigna posiciones fijas, y entonces el movimiento de los elec-

trones en el entorno nuclear fijo se determina a partir de la ecuación de Schrödinger. La distribución electrónica resultante origina un campo actuando sobre los núcleos, y estos se mueven gobernados por la energía potencial de interacción de los núcleos y el campo de los electrones. Para moléculas estables, las posiciones de equilibrio de los núcleos son aquellas en las cuales la fuerza sobre cada núcleo debida al campo total es cero.

Con esta aproximación podemos asegurar lo siguiente, dado que el núcleo se mantiene fijo, la energía cinética es cero y entonces el primer término desaparece. Como los núcleos están fijos en sus posiciones de equilibrio, la energía coulombiana de interacción entre ellos se mantienen constantes y por tanto el último término del hamiltoniano se reduce a una constante. La aproximación Born-Oppenheimer, nos deja únicamente con la energía cinética del gas de electrones, la energía potencial debida a las interacciones electrón-electrón y la energía potencial de los electrones en el potencial de los núcleos. Podemos escribir esto formalmente como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (1.2)$$

Los términos de energía cinética y de interacción electrón-electrón de la ecuación (1.2) depende solamente del hecho de que son tratados con un sistema de muchos electrones.

1.3. Teoría de la Funcional de la Densidad

La teoría del funcional de la densidad desarrollada por Hohenberg-Kohn-Sham en la década de los 60's para tratar el problema de muchos cuerpos, está basada principalmente en:

- i) El principio variacional que nos conduce a la descripción de un sistema que no interactúa (sistema ficticio) con una densidad electrónica similar al del sistema multielectrónico real en estudio.
- ii) El papel central en dicha teoría es la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ para el caso de la aproximación de la densidad de espín local(LDA), y en la aproximación de la densidad de espín local (LSDA) lo es la densidad de espín $\mathbf{m}(\mathbf{r})$, determinando con esto el estado base del sistema [4].

1.4. Teoremas de Hohenberg y Kohn

Sin duda alguna, la teoría del funcional de la densidad ha demostrado ser una herramienta útil para describir a los sistemas electrónicos y en particular al enlace químico, en términos de cantidades generadas por la propia teoría, distintas a las dadas por la Química Cuántica tradicional. Además ha permitido dar una base fundamental a conceptos formulados de manera intuitiva y ha generado nuevos parámetros de reactividad química.

Los primeros en dar la idea de trabajar con la densidad electrónica fueron Thomas y Fermi en 1927 de manera independiente. Pero no es sino hasta 1964 cuando Hohenberg y Kohn, dan una base sólida a esta idea, estableciendo los dos teoremas que son los pilares de DFT.[4]

TEOREMA I

El primer teorema provee una relación funcional entre la energía del sistema electrónico independiente del tiempo en su estado basal y la densidad electrónica, estableciendo de la siguiente manera [5].

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) \tag{1.3}$$

siendo $v(r)$ el potencial externo impuesto sobre la nube electrónica. Por ejemplo para el caso de átomos $v(r) = -Z/r$, siendo Z la carga nuclear. A $F[\rho]$ se le conoce como funcional universal, recibiendo este nombre porque es una cantidad que no depende del potencial externo que se está tratando, teniendo básicamente dos contribuciones: la energía cinética electrónica $T[\rho]$, y la repulsión electrón-electrón $V_{ee}[\rho]$

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (1.4)$$

TEOREMA II

El segundo teorema nos asegura por un principio variacional que para la energía en términos de $\rho(r)$

$$E[\rho(\vec{r})] \geq E[\rho_o(\vec{r})] \quad (1.5)$$

en esta desigualdad $\rho_o(r)$ es la densidad electrónica del estado base, y $\rho(r)$ es una densidad de prueba que cumple con las mismas condiciones a la frontera que $\rho_o(r)$ [5].

1.5. Teoría de Kohn-Sham

Los teoremas de Hohenberg y Kohn garantizan que si conocemos la densidad electrónica del estado base para un sistema $\rho_o(r)$, se pueden calcular todas las propiedades electrónicas a partir de ésta sin tener que usar la función de onda. Pero esto no nos dice cómo calcular E_0 a partir de ρ_o y tampoco sabemos cómo obtener ρ_o sin antes encontrar la función de onda[6]. Kohn y Sham en 1965, especulando si $\rho(r)$ puede ser descompuesta de manera única en términos de orbitales monoeléctricos tal que dé un único valor $T[\rho]$, introdujeron un sistema auxiliar ficticio llamado *sistema Kohn-Sham*, compuesto por N partículas no interactuantes, tal que experimenta el mismo potencial externo que el sistema de interés $v(r)$. En DFT la energía cinética se expresa en términos del funcional de la densidad electrónica. Como notación se usa, en la representación de coordenadas [7]

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i | \bar{T} | \psi_i \rangle = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (1.6)$$

y

$$\rho(r) = \sum_i^N |\psi_i(r)|^2 \quad (1.7)$$

Kohn y Sham reescribieron la ecuación de Hohenberg-Kohn, introduciendo las siguientes definiciones:

$$\Delta\bar{T}_{ee}[\rho] = \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho] \quad (1.8)$$

Siendo $\Delta\bar{T}$ la diferencia entre el promedio de la energía cinética del estado base del sistema de interés y el sistema de referencia ficticio, sea:

$$\Delta\bar{V}_{ee}[\rho] = \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (1.9)$$

siendo la última parte de la ecuación, la expresión de la repulsión electrónica en unidades atómicas considerando una distribución de carga uniforme, con $r_{12} = |r_1 - r_2|$. Ahora vamos a reescribir usando las definiciones anteriores:

$$E_0 = E_v[\rho] = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (1.10)$$

Los funcionales $\Delta\bar{T}$ y $\Delta\bar{V}_{ee}$ son desconocidos. A partir de éstos se puede definir el *funcional de la energía de correlación e intercambio* $E_{xc}[\rho]$ como:

$$E_{xc}[\rho] = \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (1.11)$$

por lo tanto

$$E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (1.12)$$

La clave para obtener una buena solución con el método de Kohn-Sham está en aproximar bien a E_{xc} . Finalmente, con la teoría variacional, Hohenberg-Kohn encontraron que se puede obtener la energía del estado base variando ρ sujeto a la condición $\int \rho(\mathbf{r})d(\mathbf{r}) = N$ tal que minimiza el funcion $E_v[\rho]$. Esto es equivalente, en vez de variar ρ , variar los orbitales ψ_i que determine ρ en donde además se adiciona la siguiente condición para que

el funcional de energía cinética siga siendo válido:

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (1.13)$$

Por lo tanto, así como se puede mostrar que los orbitales ortonormales minimizan la energía de Hartree-Fock satisfacen la ecuación de Hartree-Fock [8], los orbitales que minimizan la ecuación satisfacen:

$$[T_s + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{i2}}d\mathbf{r}_2 + v_{xc}] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (1.14)$$

que es la ecuación de Kohn y Sham y ψ_i los orbitales de Kohn-Sham, v_{xc} es el potencial de intercambio y correlación, se obtiene como la derivada del funcional de energía de correlación de intercambio, E_{xc} [9]:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (1.15)$$

Como el funcional E_{xc} es desconocido se usan diversas aproximaciones, cuya precisión ha sido estudiada usándolo para el cálculo de propiedades que puedan ser comparadas con datos experimentales en diferentes moléculas. Los orbitales no interactuantes, por lo tanto estrictamente hablando, no tienen significado físico más allá de permitir obtener la densidad.

1.6. El potencial de correlación-intercambio

1.6.1. Aproximación de la densidad local (LDA)

El formalismo del funcional de densidad local se basa en el teorema de Hohenberg y Kohn, donde se establece que :

1.- La energía total E de un sistema de muchos electrones que están en presencia de un potencial externo, es un funcional único de la densidad de carga $\rho(r)$ esto es, $E = E(\rho)$. En nuestro caso, se trata de los electrones de valencia y el potencial externo al cual están sujetos.

2.- La densidad de carga verdadera $\rho(r)$ del estado base es la densidad que minimiza el funcional de energía $E(\rho)$. Las otras propiedades del estado base también son funcionales

de la densidad del estado base.

En DFT, el funcional de correlación e intercambio $E_{xc} = [\rho(r)]$ es un funcional desconocido. Dentro de las aproximaciones de densidad local (LDA) el funcional de correlación e intercambio es expresado como:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \epsilon_{xc}[\rho(r)]\rho(r)dr \quad (1.16)$$

donde $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$ es la energía de correlación e intercambio por electrón de un gas uniforme de electrones de densidad $\rho(r)$. $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$ no se conoce exactamente para una densidad de carga arbitraria, pero se usan a menudo aproximaciones como la que estamos usando que corresponde a un ajuste analítico para un gas uniforme de electrones .

1.6.2. Aproximación de gradiente generalizado (GGA)

En la aproximación LDA se asume que los efectos de correlación-intercambio son locales y dependen únicamente del valor de la densidad electrónica en cada punto. En general, los métodos LDA proporcionan resultados sorprendentemente buenos, sobre todo si uno considera la simplicidad del modelo en que se basan. Con los métodos LDA, se obtienen buenas geometrías, aunque las distancias de enlace aparecen algo subestimadas, buenas frecuencias vibracionales, y densidades de carga razonables, excepto en las regiones cercanas al núcleo. Sin embargo, no son adecuados ni para tratar sistemas con enlaces débiles ni para realizar predicciones termoquímicas fiables. Estos métodos tienen una tendencia general a exagerar la fortaleza de los enlaces, sobrestimando la energía de enlace en un treinta por ciento aproximadamente [19].

En el siguiente paso consiste en introducir gradientes de la densidad en la descripción de los efectos de correlación-intercambio. De esta forma se tiene en cuenta el valor de la densidad en cada punto y como varía esta densidad alrededor de cada punto. Se debería hablar de una corrección semilocal más que no local, en el sentido de que la energía de correlación-intercambio por unidad de volumen sigue dependiendo únicamente de la densidad y de la derivada de la densidad en cada punto. Bajo esta aproximación, resulta [10]:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho)d\vec{r} \quad (1.17)$$

Se intenta en estos métodos modificar la energía de correlación-intercambio LDA para que esta tenga un comportamiento asintótico adecuado y también propiedades de escalamiento correctas. Por lo que se refiere al comportamiento asintótico de la comparación de las ecuaciones [10]:

$$E_x[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_x[\rho] d(\vec{r}) \quad (1.18)$$

$$E_x[\rho] = \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \int \frac{\rho_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 \quad (1.19)$$

se tiene que

$$\epsilon_x[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_{xc}(r_1, \vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 \quad (1.20)$$

Tomando el límite cuando $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ tiende a infinito, donde se puede considerar que el denominador de (1.23) se mantiene constante en una primera aproximación, se ve que el comportamiento asintótico exacto de la energía de intercambio es:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \epsilon_x[\rho] = -\frac{1}{2r} \quad (1.21)$$

La corrección de gradiente generalizado de Becke (Becke, 1988) a la energía de intercambio constituye un ejemplo interesante a analizar. Hay que decir que la principal fuente de error de los métodos LDA se encuentra en la energía de intercambio que suele estar subestimada en un 10-15% aproximadamente. La propuesta de Becke consiste en añadir un término de corrección a la expresión LDA dada por las ecuaciones (1.17)-(1.19) para el intercambio. Así en donde el término de correlación tiene la forma [10]:

$$E_x^{GGA}[\rho] = E_x^{LDA}[\rho] + E_x^{NLDA}[\rho] \quad (1.22)$$

en donde el término de correlación tiene la forma:

$$E_x^{NLDA}[\rho] = \int \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) f^{NLDA}(x) d\vec{r} \quad (1.23)$$

siendo x , por un lado, un parámetro adimensional que asegura que la integral en (1.26) tenga unidades de energía, y por otro, un parámetro dependiente del gradiente de la

densidad para poder introducir los efectos de gradiente:

$$x = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{\frac{4}{3}}} \quad (1.24)$$

se tiene que :

$$\epsilon_x^{NLDA}[\rho] = \rho^{\frac{1}{3}}(\vec{r})f^{NLDA}(x) \quad (1.25)$$

GGA es generalmente mejor que LDA, hay unas pocas desventajas. Hay solamente una única funcional de correlación para LDA, porque hay una única definición para ϵ_{xc} . Pero hay algunas libertades para incorporar el gradiente de densidad, y por tanto varias versiones de GGA existentes (primera desventaja). Sin embargo, en la práctica uno frecuentemente ajusta un funcional GGA con parámetros libres para un conjunto grande de datos experimentales en átomos y moléculas. Los mejores valores para estos parámetros se fijan, y la funcional esta disponible para usarse rutinariamente en sólidos. Sin embargo, el cálculo GGA, estrictamente hablando, no es un cálculo ab initio, cuando alguna información experimental es usada (segunda desventaja). No siempre, existe GGA que tengan parámetros libres.

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)d\vec{r}. \quad (1.26)$$

A menudo, los funcionales del gradiente corregido se denomina **"no locales"**, pero, estrictamente hablando, ésta es una mala utilización del significado matemático de no local.) E_{xc}^{GGA} usualmente se desdobra en partes de intercambio y correlación, que se modelan separadamente[9]:

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (1.27)$$

1.7. Perdew Burken-Ernzerhof (PBE)

Otro funcional más reciente es el Perdew, Bercke y Ernzerhof (PBE) del año 1996, se supone una versión que consigue los mismo resultados del PW91 pero con menos parámetros y haciendo del funcional PBE deja de cumplir las reglas universales para los funcionales de densidad. Una parte notable del funcional PBE es la incorporación de un parámetro k ,

$k= 0.804$ que afecta parte del intercambio del PBE [11]:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] F_{xc}(\rho, \zeta, s) dr \quad (1.28)$$

donde ρ es la densidad local, ζ es la polarización relativa del espín y $s = |\nabla\rho(r)| / (2\kappa_F\rho)$ es el gradiente densidad adimensional:

$$F_x(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \mu s^2/k} \quad (1.29)$$

donde $\mu = \beta(\pi^2/3) = 0,21951$ y $\beta = 0,066725$ esta relacionado con el segundo orden de la expansión del gradiente.

$$s(r) = \frac{|\nabla\rho(r)|}{2(3\pi^2)^{1/3}\rho(r)^{4/3}} \quad (1.30)$$

1.8. Perdew Burken-Ernzerhof para sólidos(PBESol)

PBESol es un GGA que tiene la forma como PBE pero restaura la expansión de gradiente de densidad para el intercambio reemplazando $\mu_x^{PBE} = 0,2195$ con $\mu_x^{PBESol} = \mu_x^{GE}$. Mediante el ajuste de energías superficiales de xc, el PBESol correlacion para $\mu_c^{PBESol} = 0,046$. Para PBE, $\mu_c^{PBE} = 0,0667$. Así, PBESol es mas fácil al aplicarse en calculo de estados sólidos y buen equilibrio en las constantes de la red. En particular, PBESol mejora considerablemente la estructura de clusters y trabaja mejor que PBE para energías de isomerización y las energías de estabilización isodesmica de moléculas de hidrocarburos

1.9. Potencial de Becke-Johnson

El potencial mBJLDA es un potencial empírico de la forma

$$V_{x,\sigma}^{MBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (1.31)$$

Donde $\rho_\sigma(r)$ es la densidad de estados, $t_\sigma(r)$ es la densidad de energía cinética de las partículas con spin σ y $V_{x,\sigma}^{BJ}$ es el potencial de Becke-Johnson. también

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int d^3r \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.32)$$

α y β son parámetros libres. El Wien2k define $\alpha = -0,012$ y $\beta = 1,023 \text{ Bohr}^{\frac{1}{2}}$.

1.10. Ecuación de Murnaghan

Para realizar los cálculos de las propiedades estructurales de los compuestos es necesario tener precisión, especialmente cuando se calcula la energía total del sistema en función del volumen, que generalmente se ajustan a ecuaciones de estado derivadas de consideraciones termodinámicas. El uso de esta ecuación abarca tanto para el ajuste de datos y el tratamiento de los resultados teóricos obtenidos mediante cálculos *ab initio* de la energía total. La energía obtenida se ajusta a partir de las ecuaciones de Kohn y Sham, se ajusta a una ecuación de estado, este es el caso de la ecuación de estado de los sólidos en la cual intervienen variables como lo es la compresibilidad, y su inverso, el módulo de volumen, conocida como la ecuación de Murnaghan, la cual se indica en la siguiente ecuación [12]

$$E(V) = E_0(V_0) + \frac{B_0 V}{B_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} + 1 \right] - \frac{B_0 V}{B'_0 - 1} \quad (1.33)$$

donde E_0 es la energía total de equilibrio (a partir del cual se puede calcular la energía de cohesión del sistema), V_0 es el volumen de equilibrio, B_0 es el módulo de volumen en la estructura de equilibrio y B'_0 es la derivada con respecto a la presión del módulo de volumen en la estructura de equilibrio. El cálculo tanto de V_0 como de B_0 es una piedra de toque para las simulaciones desde primeros principios, ya que los correspondientes valores experimentales se puede medir con gran precisión y extrapolar a $T = 0$, permitiendo una comparación directa teoría-experimento.

1.11. Teorema de Bloch

El teorema de Bloch establece que en un sólido cada función de onda electrónica, dentro de un potencial periódico, puede ser escrita como el producto de una parte periódica y de una onda plana.

$$\Psi_i(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} f_i(\vec{r}) \quad (1.34)$$

La parte periódica de la función onda puede expandirse usando un conjunto base de ondas planas cuyos vectores de onda son vectores de la red recíproca del cristal

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (1.35)$$

Donde los vectores de la red recíproca \vec{G} están definidos como:

$$\vec{G} \cdot \vec{l} = 2\pi m \quad (1.36)$$

Para toda \vec{l} , donde \vec{l} es un vector de la red del cristal y m es un número entero. Así cada función de onda electrónica puede ser escrita como una suma de ondas planas.

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (1.37)$$

1.12. Puntos k

Muchos cálculos en cristales involucran la evaluación de integrales en la primera zona de Brillouin de una función periódica de vectores de onda. Dichos cálculos son normalmente largos y complicados, y en principio requieren conocer el valor de la función en cada punto k de la zona de Brillouin. Para conseguir suficiente exactitud en los cálculos es necesario, en general, conocer los valores funcionales de un conjunto grande de puntos.

Capítulo 2

El Código Computacional

WIEN2k

*En este trabajo se utilizó el paquete de computo **WIEN2K**, el paquete se basa en teorías del estado sólido para hacer el análisis de distintas propiedades físicas y químicas de sólidos cristalinos, a continuación se describe algunos procesos que fueron útiles para los cálculos de propiedades estructurales y electrónicas.*

El código está diseñado para realizar cálculos de primeros principios dentro de la teoría del funcional de la densidad (DFT). Muchos sistemas se pueden investigar; átomos, moléculas y sólidos cristalinos. En este código se han incluido diferentes formas de tratar a las energías de correlación-intercambio, y las interacciones entre electrones e iones. Las energías de correlación-intercambio se pueden tratar mediante las teorías de la densidad local (LDA) o gradiente generalizado (GGA). Por otro lado las interacciones entre electrones e iones se aproximan con el método de pseudopotenciales. Con la ayuda de este paquete se pueden obtener propiedades como las propiedades estructurales, la densidad de estados, la estructura de bandas de energía, y el espectro de rayos X, entre otras.

2.1. Proceso de Inicialización

★ StructGen

Para iniciar los cálculos, requerimos introducir al programa los datos del sólido, tales como el número de átomos, el tipo de red, parámetros de red, tipo de átomos y posiciones. De igual manera especificamos el tamaño del radio de la esfera de Muffin Tin (RMT)

★ x nn

Este programa calcula las distancias de los primeros vecinos para todos los átomos en la celda unitaria, partiendo de los datos introducidos y verifica que las esferas de Muffin Tin no se traslapen. Si existe un traslape el programa genera un mensaje de error.

★ x sgroup

El rubro *sgroup* determina el grupo espacial.

★ x symmetry

Si en el archivo el número de operaciones de simetría es cero el programa **symmetry** genera las operaciones de simetría calculadas. Es probable que la estructura en el archivo sea compatible con las operaciones de simetría del grupo espacial encontrado [20].

★ x lstart

En esta sección se genera las densidades atómicas necesarias para formar una densidad inicial para efectuar los cálculos autoconsistentes. Determina la forma en la cual se deben tratar los orbitales en los cálculos de estructura de bandas de energía, es decir si los estados de core o de valencia y si son orbital localizados o no localizados. Los potenciales que soporta el paquete son: LSDA, GGA. Con una energía de corte a -6.0 Ry.

★ **x kgen**

Esta instrucción genera una malla o arreglo de vectores k en la Zona de Brillouin. Se debe introducir el número de puntos que deberá generar el programa. En nuestro trabajo se eligieron 1200 puntos para las primeras tres fases y 500 para wurtzita.

★ **x dstart**

El programa *dstart* calcula una densidad de carga inicial para el ciclo SCF suponiendo las densidades atómicas generadas por el programa *lstart*.

2.2. Cálculos de campo autoconsistente

Los cálculos que se realizan son de campo autoconsistente, el código computacional contiene un formato donde se eligen las opciones que se deben considerar para los cálculos. Este programa genera otros programas auxiliares para facilitar su utilización.

★ **LAPW0**

Aquí se genera el potencial debido a la densidad encontrada en *dstart*, calcula el potencial total utilizando la densidad electrónica total.

★ **LAPW1**

En esta parte se calculan las bandas de valencia, prepara el Hamiltoniano y la matriz de traslape, calcula sus vectores propios por medio del método de diagonalización.

★ **LAPW2**

Se calculan las densidades de valencia dados de antemano los vectores propios, calcula la energía de Fermi y la expansión de densidad de carga electrónica para cada estado ocupado y vector k .

★ **LCORE**

Se generan los estados de corte y sus densidades para la parte esférica del potencial generado, calcula además los valores propios del core y su contribución a las fuerzas atómicas.

★*MIXER*

Se toma la densidad electrónica del carozo, semicore y de los estados de valencia y genera una densidad total, además verifica la condición de normalización para éstas densidades. Se calcula la energía total y sus fuerzas atómicas del compuesto.

2.3. Ondas Planas Aumentadas (APW).

El método de ondas planas aumentadas (APW) *Augmented Plane Waves*, es un método para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham para la densidad de estado base, la energía total y los valores propios del problema de muchos cuerpos introduciendo un conjunto base que se adapta al problema general de un sólido. Puede usarse ondas planas, en el espacio cristalino en general, u optar por hacer una partición conveniente del espacio para utilizar bases que también convengan según el caso [14].

Para lograr una de estas adaptaciones, la celda unitaria se debe dividir en;

- i) una región donde los átomos se encuentren dentro de esferas denominadas de *Muffin Tin* (S).
- ii) una región intersticial (I).

Al aplicar la aproximación de Muffin Tin en un átomo los estados u orbitales que se encuentran en el exterior de la esfera S_α se le denomina estados de valencia; los estados dentro de la esfera de muffin tin se les denomina estados del carozo.

La aproximación APW supone $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ (coeficientes de expansión) con una superposición de ondas planas en la región intersticial y la fuerza a tener un comportamiento oscilatorio más rápido en la región S.

El método implica aproximar la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham del cristal mediante una expansión de la función de onda en ondas planas con la misma energía

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} \phi_{\vec{k}+\vec{K}, \epsilon(\vec{k})}(\vec{r}) \quad (2.1)$$

donde la suma es sobre los vectores de la red recíproca. Para cualquier vector de la red recíproca \mathbf{K} , las funciones $\phi_{\vec{k}+\vec{K}, \epsilon(\vec{k})}$ debe satisfacer la condición de Bloch.

Las ondas planas se definen como:

2.3. ONDAS PLANAS AUMENTADAS (APW).

1. $\phi_{\vec{k}\epsilon} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ en la región intersticial, para cualquier vector de onda \vec{k} y energía ϵ
2. $\phi_{\vec{k},\epsilon}$ debe ser continua en la frontera entre las regiones atómicas e intersticial.
3. $\phi_{\vec{k},\epsilon}$ debe satisfacer la ecuación de Schrödinger atómica en la región S .

Estas tres condiciones determinan un único conjunto $\phi_{\vec{k},\epsilon}$.

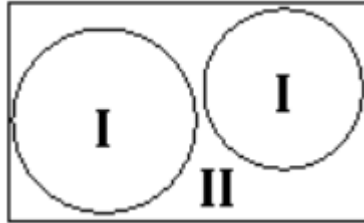


Figura 2.1: Partición de la celda unitaria dentro de esferas atómicas (I) y una región intersticial (II).

Capítulo 3

Estructuras Cristalinas

En este capítulo se da un breve recordatorio de las propiedades estructuras cristalinas NaCl, CsCl, zincblenda y wurtzita.

Los materiales sólidos se pueden clasificar de acuerdo a la regularidad con la que los átomos o iones están ordenados uno con respecto al otro. Un material cristalino es aquel en que los átomos se encuentran situados en un arreglo repetitivo o periódico dentro de grandes distancias atómicas; tal como las estructuras solidificadas, los átomos se posicionarán de una manera repetitiva tridimensional en el cual cada átomo esta enlazado al átomo vecino más cercano. Todos los materiales, muchos cerámicos y algunos polímeros forman estructuras cristalinas bajo condiciones normales de solidificación.

Celda Unitaria: Es el agrupamiento más pequeño de átomos que conservan la geometría de la estructura cristalina, y que al apilarse en unidades repetitivas forman un cristal con dicha estructura [15].

La estructura cristalina de un sólido depende del tipo de enlace atómico, del tamaño de los átomos (o iones), la carga eléctrica de los iones en su caso.

Existen siete sistemas cristalinos y se distinguen entre sí por la longitud de sus aristas de la celda (llamadas constantes o parámetros de celda) y los ángulos entre los bordes de estas. Estos sistemas son: cúbico, tetragonal, ortorrómbico, romboédrica, hexagonal, monoclinico y triclinico.

Redes de Bravais

Un concepto fundamental en la descripción de todo sólido cristalino es la Red de Bravais, el cual especifica el arreglo periódico en el cual las unidades repetitivas del cristal están dispuestas. Estas unidades pueden ser átomos solos, grupos de átomos, moléculas, iones, etc., pero la red de Bravais comprende solamente la geometría de la estructura periódica implícita, a pesar de que las unidades estén presentes. Damos dos definiciones equivalentes de una red de Bravais [16].

- 1.- Una red de Bravais es una arreglo infinito de puntos discretos en una disposición y orientación en la cual aparece exactamente lo mismo, desde cualquiera de los puntos del cual el arreglo sea observado.
- 2.- Una red de Bravais consiste de todos los puntos con vectores de posición \mathbf{R} de la forma

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \tag{3.1}$$

donde, $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ son tres vectores, no todos en el mismo plano, es decir no coplanares, y n_1, n_2, n_3 son enteros. Así como el punto $\sum n_i\mathbf{a}_i$ se obtiene moviéndose n_i pasos de longitud a_i en la dirección de \mathbf{a}_i para $i = 1, 2, 3$.

Los vectores \mathbf{a}_i que aparecen en la definición de la red de Bravais, se llaman vectores primitivos y generan la red.

Puesto que todos los puntos son equivalentes, la red de Bravais debe ser infinitamente extensa. En sí los cristales son, por supuesto, finitos, pero si ellos son suficientemente grandes, la mayoría de puntos estarán lejos de la superficie como para no ser afectados por su existencia.

3.1. Cloruro de Sodio

La estructura del cloruro de sodio, $NaCl$ es cúbica centrada en las caras; la base se compone de un átomo de Na y un átomo de Cl, separados por la mitad de la diagonal del cuerpo de un cubo unidad. Existen cuatro unidades de $NaCl$ en cada cubo unidad, teniendo los átomos las posiciones, Cl: $(0,0,0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Na: $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(0, 0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, 0)$. Cada átomo tiene vecinos más próximos seis átomos de la clase opuesta [17].

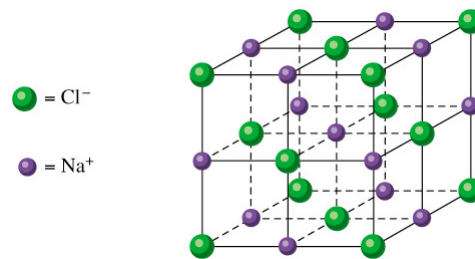


Figura 3.1: Se puede construir la estructura cristalina del cloruro de sodio disponiendo iones de Na^+ y Cl^- . En el cristal cada ion está rodeado por los seis vecinos más próximos de carga opuesta. La red es cúbica centrada en las caras y la base tiene un ion Cl^- en $(0,0,0)$ y un ion Na^+ en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Los diámetros iónicos en esta figura se han reducido en relación al tamaño de la celda para mostrar más claramente.

3.2. Cloruro de Cesio

La estructura cloruro de cesio se indica en la figura. Existe solo una molécula por celda primitiva, con átomos en los vértices: 0 y en las posiciones centradas en el cuerpo $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ de la red espacial cúbica simple. Cada átomo puede considerarse como el centro de un cubo de átomos de la clase opuesta, de forma que el número de vecinos más próximos o número de coordinación es ocho [17].

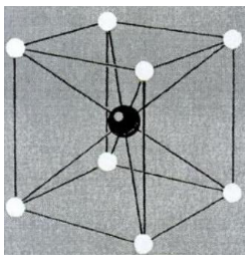


Figura 3.2: Estructura del cristal de cloruro de cesio. La red espacial es cúbica simple y la base tiene un ion Cs^+ en 000 y un ion de Cl^- en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

3.3. ZincBlenda

Esta estructura para los compuestos binarios tiene una equivalencia a una estructura tipo diamante, consiste en las redes cúbicas centrada en las caras de siglas fcc. Compuesta por un átomo de Zn y S, cuyas posiciones son [17]: Zn:(0,0,0) S: $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$.

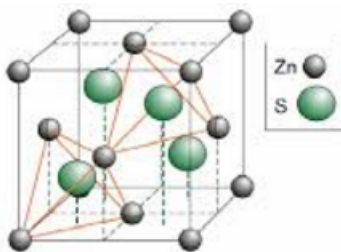


Figura 3.3: Celda convencional de la estructura Zinc blenda

3.4. Wurtzita

Este tipo de estructura cristalina pertenece a una red hexagonal, su grupo espacial asociado es P63mc(186), presenta dos parámetros estructurales a , que se ubica sobre el plano xy , c perpendicular al plano. Esta estructura se forma por una celda unitaria de cuatro átomos, dos de cada especie. El valor ideal para u es 0.375 y el parámetro estructural $\frac{c}{a}$ es 1.63 ubicados de la siguiente forma [18]

$$\text{Zn: } \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0\right). \text{O: } \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} + u\right), \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right).$$

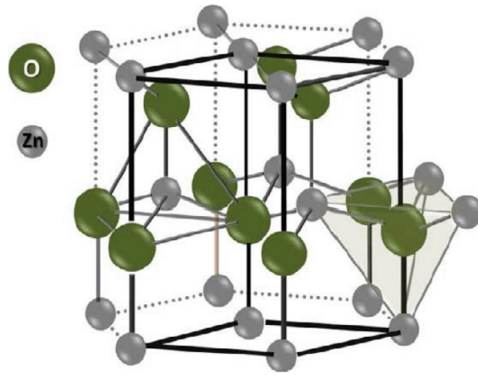


Figura 3.4: Celda convencional para la estructura wurtzita

Capítulo 4

Resultados

Los estudios de las propiedades estructurales y electrónicas se reportan en este capítulo. Primero se describen las propiedades estructurales y después las electrónicas. En esta sección se presentan los estudios del fosforo de boro en diferentes fases estructurales: NaCl, CsCl, zinc-blenda y wurtzita. Para cada fase se calcula la energía total como función del parámetro de red, consecuentemente en términos del volumen de la celda primitiva.

Nos restringimos a considerar la aproximación de gradiente generalizado (GGA) para tratar las energías de correlación-intercambio. Se calculan las energías totales en todas las fases y las energías de los átomos aislados para determinar la energía de cohesión la cual se define como: $E_c = E_{BP} - (E_B + E_P)$ donde E_{BP} es la energía de la celda unitaria del BP, E_B es la energía del boro aislado, y E_P es la energía correspondiente al átomo de fósforo aislado.

Dentro de la teoría GGA se han considerado dos diferentes aproximaciones: PBE y PBE-sol. Se presentan primero los cálculos en la aproximación PBE.

4.0.1. PBE

En la aproximación GGA con la parametrización PBE los puntos k utilizados son los siguientes: Con el parámetro de red optimizado se determina la brecha energética prohibida

Estructura	k
CsCl	1200
NaCl	1200
ZincBlenda	1200
Wurtzita	500

Cuadro 4.1: Tabla de puntos k para las estructuras

usando la teoría de Becke-Jonson, la cual se encuentra desarrollada en el código wien2k.

4.0.2. NaCl

La estructura de cloruro de sodio es cúbica centrada en las caras, como se ha discutido anteriormente. Para el fosforo de boro su base esta formada un átomo de boro en $(0,0,0)$ y uno de fosforo en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [17]. En esta fase se ha calculado la energía total para varios valores del parámetro de red hasta determinar el mínimo más profundo de la energía. Posteriormente se determino la energía de cohesión como función del volumen de la celda primitiva. Los resultados de la energía de cohesión se reportan en la figura 4.1 y los parámetros estructurales se indican en el cuadro 4.3.

4.0.3. CsCl

La estructura en la fase de cloruro de cesio es cúbica centrada en el cuerpo. Para el fosforo de boro la base la forman un átomo de boro en $(0,0,0)$ y otro de fósforo en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [17]. De manera similar a los estudios en la fase de cloruro de sodio, en esta fase se ha calculado la energía total para varios valores del parámetro de red hasta lograr la optimización. Además se ha determinado la energía de cohesión como función del volumen de la celda primitiva. Los resultados de la energía de cohesión se reportan en la figura 4.1 y los parámetros estructurales se indican en el cuadro 4.3.

4.0.4. Zinblendita

La estructura en la fase de zinblendita es cúbica centrada en las caras. Para el fosforo de boro la base la forman un átomo de boro en (0,0,0) y uno de fósforo en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ [17]. Los estudios se han realizado de manera similar a los dos casos anteriores. Se ha calculado la energía total para varios valores del parámetro de red y la energía de cohesión como función del volumen de la celda primitiva. Los resultados de la energía de cohesión se reportan en la figura 4.1 y los parámetros estructurales se indican en el cuadro 4.3.

4.0.5. Wurtzita

La estructura en la fase de wurtzita es hexagonal. Para formar la celda del fosforo de boro se consideran dos átomos de boro en $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{8})$, $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{7}{8})$ y dos de fósforo en $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$ y en $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ [17]. Los estudios se han realizado de manera similar a los dos casos anteriores. Se ha calculado la energía total para varios valores del parámetro de red. Y la energía de cohesión como función del volumen de la celda primitiva. Los resultados de la energía de cohesión se reportan en la figura 4.1 y los parámetros estructurales se indican en el cuadro 4.3. Los resultados de la energía de cohesión indican que las fases zinblendita y wurtzita son las más estables. El estado base corresponde a la estructura zinblendita. Con el parámetro de red optimizado se determina la brecha energética prohibida usando la teoría de Becke-Jonson, la cual se encuentra desarrollada en el código wien2k. El valor de la brecha energética (Gap) es: fase zinblendita 1.863 eV, y wurtzita 1.824 eV. Los mínimos de energía son:

Estructura	Energía de Cohesión (Ry)
CsCl	-0.50392
NaCl	-0.6227
Zinblendita	-0.77694
Wurtzita	-1.55298

Cuadro 4.2: Tabla de energías de cohesión

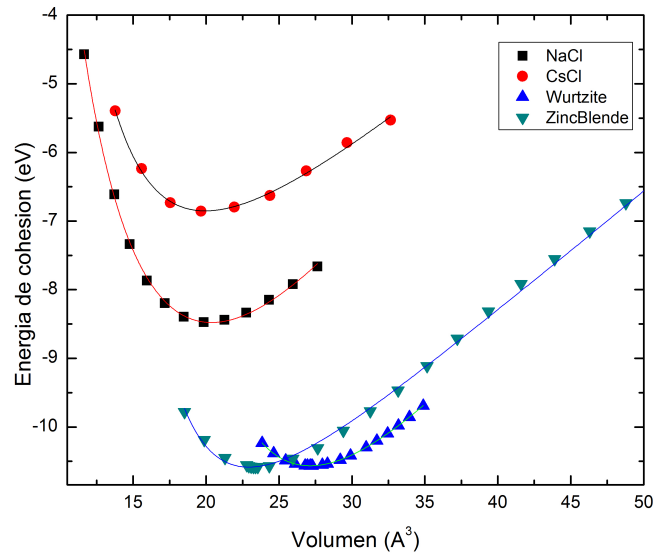


Figura 4.1: Energía de Cohesión vs Volumen, que muestra las cuatro fases de cristalización. Los símbolos representan los datos y la línea continua al ajuste de la ecuación de estado Murnaghan. *PBE*.

Entalpía

La gráfica de la entalpía como función de la presión ayuda a determinar la presión de la transición de fase. En la figura 4.2 se muestra la gráfica de la entalpía para las dos fases: zincblenda y wurtzita. El cruce de las rectas muestra el valor de la presión de la posible transición de fase, en este caso la presión es 0.4834 GPa.

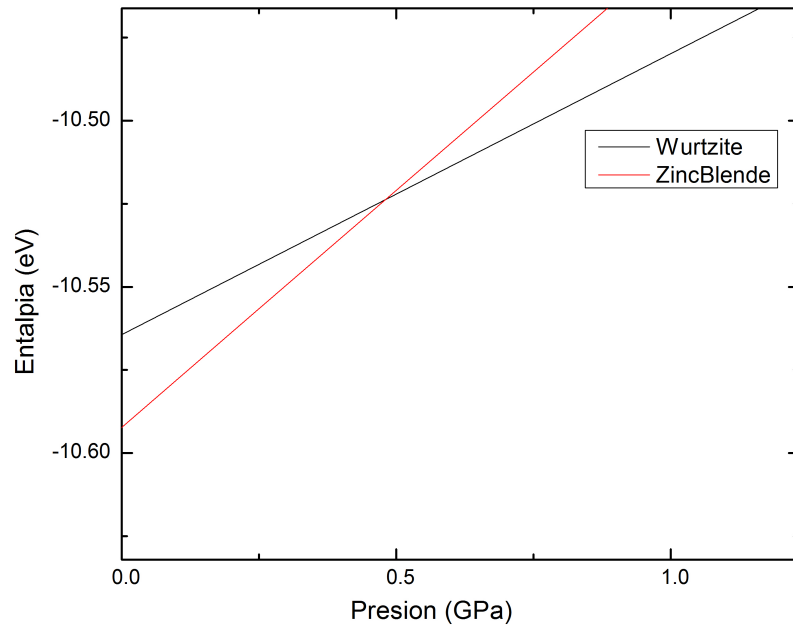


Figura 4.2: Gráfica de Entalpía vs Presión, para la fase wurzita y zinblenda. El cruce de las rectas se da para una presión muy cercana a cero, con un valor de entalpía de -10.5235 eV y presión 0.4834 GPa (PBE)

4.0.6. PBEsol

En la aproximación GGA con la parametrización PBEsol los puntos k utilizados fueron los mismos que para el caso PBE: wurtzita $k= 500$ y zincblenda $k= 1200$.

El uso del pseudopotencial PBEsol lo hemos restringido a las fases zincblenda y wurtzita debido a que los resultados de PBE son las fases más estables.

4.0.7. Zincblenda

La estructura en la fase de zincblenda es cúbica centrada en las caras. La base la forma un átomo de boro y otro de fósforo en las posiciones indicadas anteriormente. De manera similar, a los casos anteriores, se ha calculado la energía total y la energía de cohesión como función del volumen de la celda primitiva. Los resultados de la energía de cohesión se reportan en la figura 4.3 y los parámetros estructurales se indican en el cuadro 4.4.

4.0.8. Wurtzita

La estructura en la fase de wurtzita es hexagonal. Para el fosforo de boro la base la forman los átomos de boro y de fósforo, las posiciones se han indicado antes. Se ha calculado la energía total y la energía de cohesión como función del volumen de la celda primitiva. Los resultados de la energía de cohesión se reportan en la figura 4.3 y los parámetros estructurales se indican en el cuadro 4.4 de propiedades estructurales.

El estado base corresponde a la estructura zinc-blenda. Con el parámetro de red optimizado se determina la brecha energética prohibida usando la teoría de Becke-Jonson. El valor de la brecha energética (Gap) es: fase zincblenda 2.248 eV, y wurtzita 1.775 eV.

4.0.9. Entalpia

En la figura 4.4 se gráfica la entalpía como función de la presión para determinar la presión de la transición de fase. Se muestra la entalpía para las dos fases: zincblenda y wurtzita. El cruce de las dos rectas da el valor de la presión, que en este caso es 0.5421 GPa.

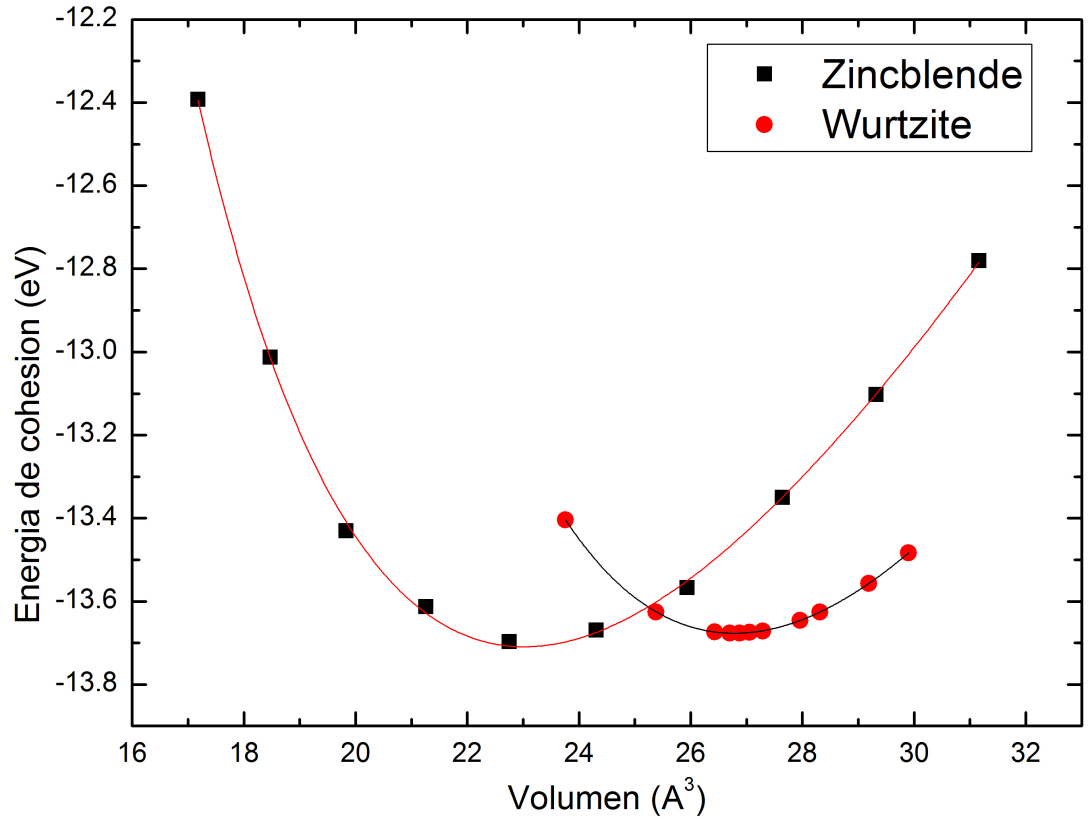


Figura 4.3: Gráfica de Energía de cohesión vs Volumen, en la fase zincblenda y wurtzita. Los símbolos representan los datos y la línea continua al ajuste de la ecuación de Murnaghan. Se puede observar que entre las dos curvas el mínimo más bajo entre ellas se da en la fase zincblenda, con una $E_c = -13.69716$ eV, wurtzita es de $E_c = -13.67655$ eV. (*PBEsol*)

Método	P. Estructural	CsCl	NaCl	ZincBlenda*	Wurtzita**
PBE	Parámetro de red	2.7	4.3	4.6	a=b=3.2 c=5.30
	GAP (eV)			1.863	1.824
	H *, ** (eV) P (GPa)			-10.5235 y 0.4834	
	F (Tetrah.m)	0.7785592831	0.7787105252	0.3019567462	0.5830940089
	E Mínima (eV)	-9982.31560	-9983.93162	-9986.03025	-19972.04815

Cuadro 4.3: Tabla de propiedades estructurales (PBE)

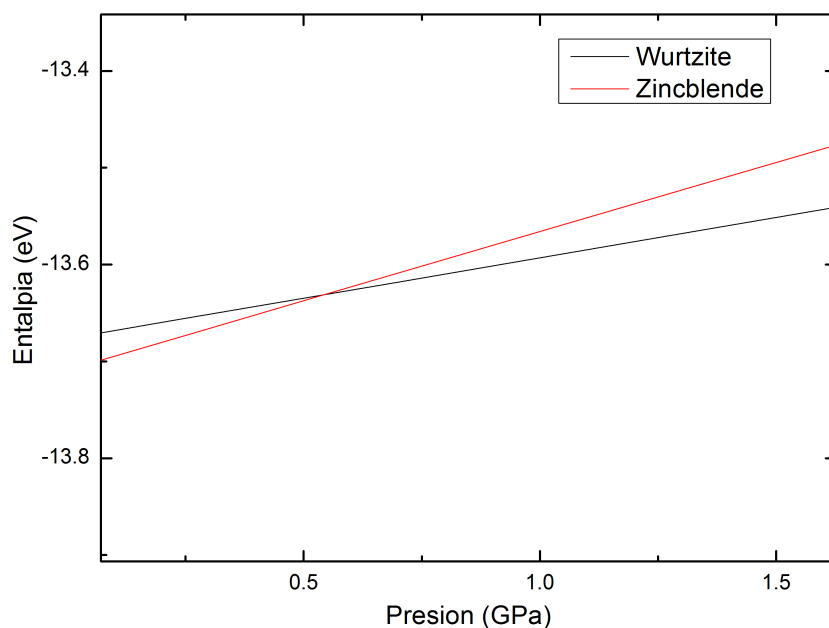


Figura 4.4: Gráfica de entalpía vs presión, en la fase wurtzita y zincblenda, el cruce entre las rectas se da para una presión **0.5421 GPa** y **entalpía -13.6320 eV**. (PBEsol)

Método	P. Estructural	ZincBlenda*	Wurtzita**
PBEsol	Parámetro de red	4.54	a=b=3.202 c=5.30
	E_c (eV)	-13.69716	-13.67655
	H * ,**(eV) P (GPa)	-13.6320 y 0.5421	
	GAP (eV)	2.248	1.775
	Fermi (tetrah.m)	0.6570017167	0.5951736783

Cuadro 4.4: Tabla propiedades estructurales (PBEsol)

Estructura	Experimental	PBE	PBEsol
zincblenda GAP (eV)	2.2	1.863	2.248
Parámetro	4.5	4.6	4.54
wurtzita GAP (eV)		1.824	1.775
Parámetro		a=b=3.2 c=5.30	a=b=3.20 c=5.302

Cuadro 4.5: Datos comparativos de propiedades estructurales, experimentales y calculadas, para la fase zincblenda y wurtzita.

4.1. Propiedades electrónicas

4.1.1. Estructura de bandas

El modelo de electrones libres de los metales nos permite tener conocimiento sobre la capacidad térmica, la conductividad eléctrica, la susceptibilidad magnética y la electrodinámica de los metales. Pero el modelo no sirve para resolver algunos otros problemas: la distinción entre metales, semiconductores, semimetales y aislantes; la aparición de valores positivos del coeficiente de Hall; la relación existente entre los electrones de conducción del metal y los electrones de valencia de los átomos libres; y muchas propiedades de transporte, especialmente el magnetotransporte. Necesitamos una teoría más completa y afortunadamente resulta que prácticamente todo intento por sencillo que sea de mejorar el modelo de electrones libres resulta ser de un provecho enorme.[17]

La diferencia entre un buen conductor y un buen aislante es muy notable. La resistividad eléctrica de un metal puro puede ser tan baja como 10^{-10} ohm-cm a la temperatura de 1°K, aparte de la posibilidad de la aparición de la superconductividad. La resistividad de un buen aislante puede ser tan alta como 10^{22} ohm-cm. Este intervalo de 10^{32} puede que sea tan amplio entre todas las propiedades físicas comunes de los sólidos.

Todo sólido contiene electrones. Los electrones de los cristales están repartidos en bandas de energía separadas por regiones de energía en las que no existen orbitales electrónicos. A estas regiones no permitidas se les denomina bandas prohibidas o bandas de energía prohibida y son el resultado de la interacción de las ondas de los electrones de conducción con los núcleos iónicos del cristal[17].

En un semiconductor a la temperatura de cero grados Kelvin la última banda de energía

totalmente llena se llama banda de valencia y la primera vacía se llama banda de conducción. Estas están separadas por una brecha energética (gap de energía) del orden de 1 eV. Si la brecha energética es grande entonces el material es un aislante.

4.1.2. PBE

La estructura de bandas se despliega en la figura 4.5 para la fase zincblenda del BP. El cero en la energía corresponde al nivel de Fermi. El máximo de la banda de valencia está en el punto Γ , mientras que el mínimo de la banda de conducción está en X . Esto muestra que en esta fase el BP tiene transiciones electrónicas indirectas, es decir se requiere de la participación de fonones. El valor obtenido de la brecha energética es 1.863 eV.

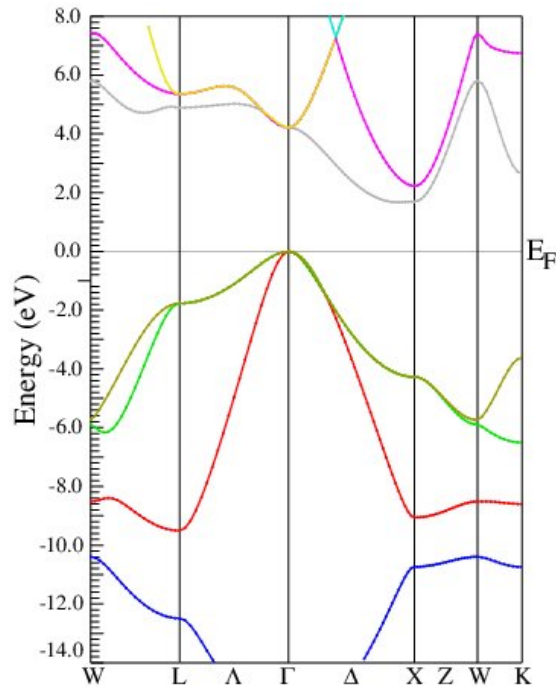


Figura 4.5: Estructura de banda zincblenda PBE

En la figura 4.6 se despliega la estructura de bandas para la fase wurtzita del BP. El cero en la energía corresponde al nivel de Fermi. El máximo de la banda de valencia

esta en el punto Γ , mientras que el mínimo de la banda de conducción esta en M . Existe otro mínimo en K . Esto muestra que en esta fase el BP tiene transiciones electrónicas indirectas, del punto Γ al punto M con la participación de un fonón. El valor obtenido de la brecha energética es 1.824 eV.

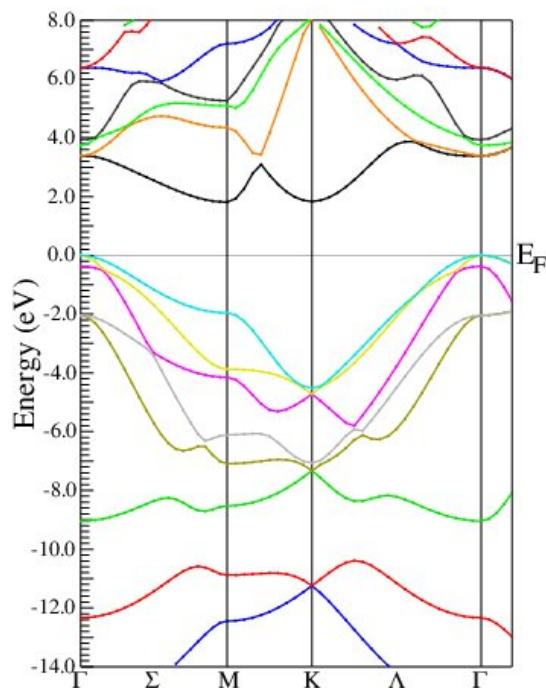


Figura 4.6: Estructura de banda, wurtzita PBE. En el eje vertical se da la energía en eV y en el eje horizontal aparece el vector de onda k a lo largo de las direcciones de alta simetría en la zona de Brillouin

4.1.3. PBEsol

En la figura 4.7 se despliega la estructura de bandas para la fase zincblenda del BP. El cero en la energía corresponde al nivel de Fermi. El máximo de la banda de valencia esta en el punto Γ , mientras que el mínimo de la banda de conducción esta en X . Esto muestra que en esta fase el BP tiene transiciones electrónicas indirectas, es decir se requiere de la participación de fonones. El valor obtenido de la brecha energética es 2.248 eV.

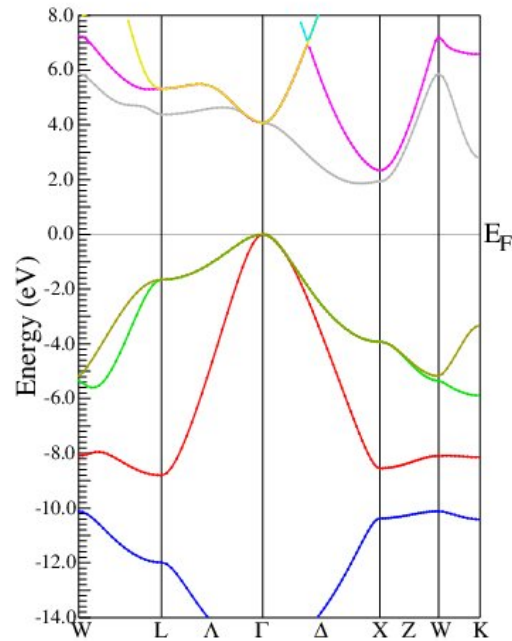


Figura 4.7: Estructura de banda zincblenda PBEsol

En la figura 4.8 se despliega la estructura de bandas para la fase wurtzita del BP. El cero en la energía corresponde al nivel de Fermi. El máximo de la banda de valencia esta en el punto Γ , mientras que el mínimo de la banda de conducción esta en M . Existe otro mínimo en K . Esto muestra que en esta fase el BP tiene transiciones electrónicas indirectas, del punto Γ al punto M con la participación de un fonón. El valor obtenido de la brecha energética es 1.775 eV.

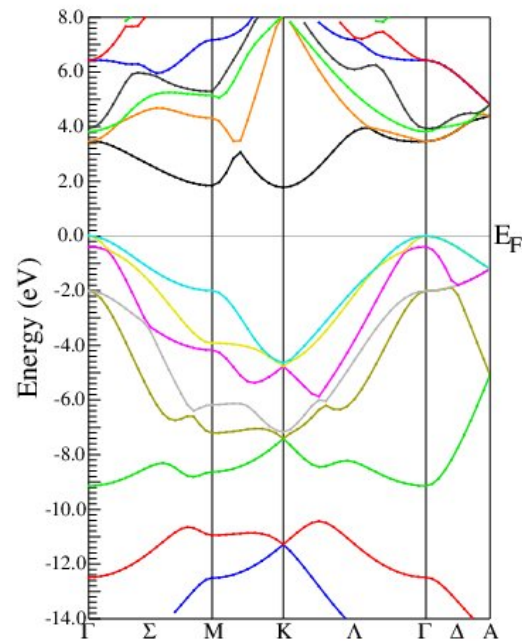


Figura 4.8: Estructura de banda, wurtzita PBEsol. En el eje vertical se da la energía en eV y en el eje horizontal aparece el vector de onda k a lo largo de las direcciones de alta simetría en la zona de Brillouin

Densidad de estados

La discusión de las propiedades electrónicas se complementa con la densidad de estado. Aquí se describe la densidad de estados *DOS*, total y parcial del compuesto. Se calcula la densidad de estado en función de la energía para cada orbital ocupado y desocupado. Para un sistema con un espectro de energía E_n , la densidad de estados se define como

$$\rho(E) = \sum_n \delta(E - E_n), \quad (4.1)$$

siendo n el conjunto de números que define un estado del sistema. Si se integra

$$\int_{E_1}^{E_2} \rho(E) dE = \sum_n \int_{E_1}^{E_2} \delta(E - E_n) dE = \sum_{E_1 < E < E_2} 1 \quad (4.2)$$

es el número de estados de energía E_1 y E_2 . El concepto de densidad de estados resulta muy útil en sistemas cuyo espectro de energías es continuo o cuasicontinuo.

Alternativamente se utiliza la densidad de estados por unidad de frecuencias, llamada simplemente densidad de estados. Esta se basa en la relación $E = \hbar\omega$

$$D(\omega) = \sum_n \delta(\omega - \omega_n) = \sum_n \delta\left(\frac{E - E_n}{\hbar}\right) = \sum_n \hbar\delta(E - E_n) = \hbar\rho(E). \quad (4.3)$$

El conocimiento de la densidad de estados resulta de utilidad para determinar la estructura electrónica del material. Se sabe que el BP es un material semiconductor de brecha energética prohibida del orden de 1 eV. Se realizó el cálculo de la densidad de estados total y parcial para las configuraciones más estables de ambos sistemas. Con la densidad de estados parcial fue posible visualizar la contribución a los orbitales a la densidad de estados totales del sistema y a la estructura de bandas.

4.1.4. PBE

Ahora se muestran resultados para la fase zincblenda. En la figura 4.9 se representa la densidad de estados (DOS) total y las partes proyectadas para los orbitales del boro. Similarmente la figura 4.10 presenta las gráficas correspondientes para el fósforo. Como en la gráfica de la estructura de bandas, el cero de la energía corresponde a la energía de Fermi. Para valores menores que el nivel de Fermi se nota en ambas figuras que la contribución importante a la DOS es por parte de los orbitales p de ambos boro y fósforo. Para energías mayores al nivel de Fermi se aprecia una situación similar, los orbitales p del boro y del fosforo son los que mas contribuyen a la DOS.

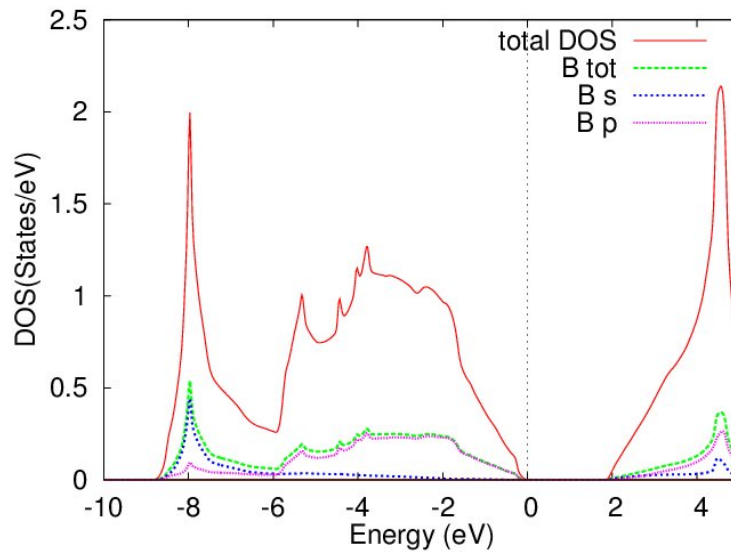


Figura 4.9: Densidad de estados total y proyectadas del boro, en la geometría zincblenda, PBE

Ahora se reportan resultados para la fase wurtzita. En la figura 4.11 se muestran la densidad de estados (DOS) total y las partes proyectadas para los orbitales del boro. Similarmente la figura 4.12 presenta las gráficas correspondientes para el fósforo. Como en la gráfica de la estructura de bandas el cero de la energía corresponde a la energía de Fermi. Para valores menores que el nivel de Fermi se nota en ambas figuras que la contribución importante a la DOS es por parte de los orbitales p de ambos boro y fósforo.

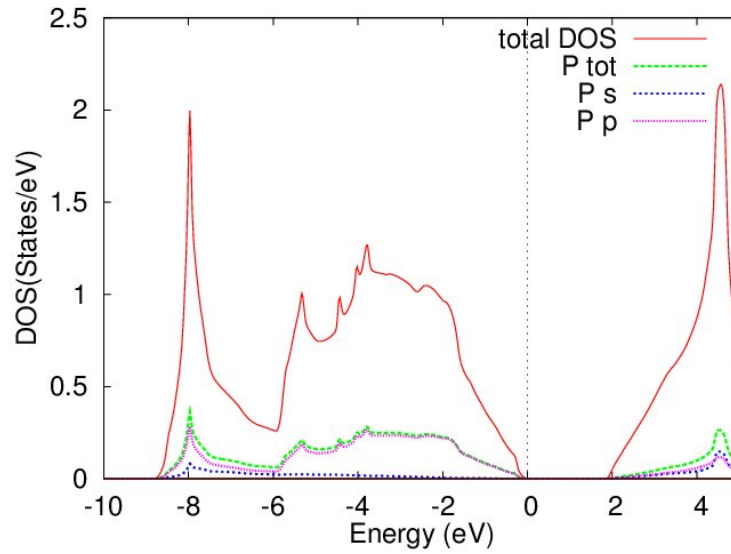


Figura 4.10: Densidad de estados total y proyectadas del fósforo. Geometría zincblenda, PBE.

Para energías mayores al nivel de Fermi se aprecia una situación similar, los orbitales p del boro y del fósforo son los que más contribuyen a la DOS.

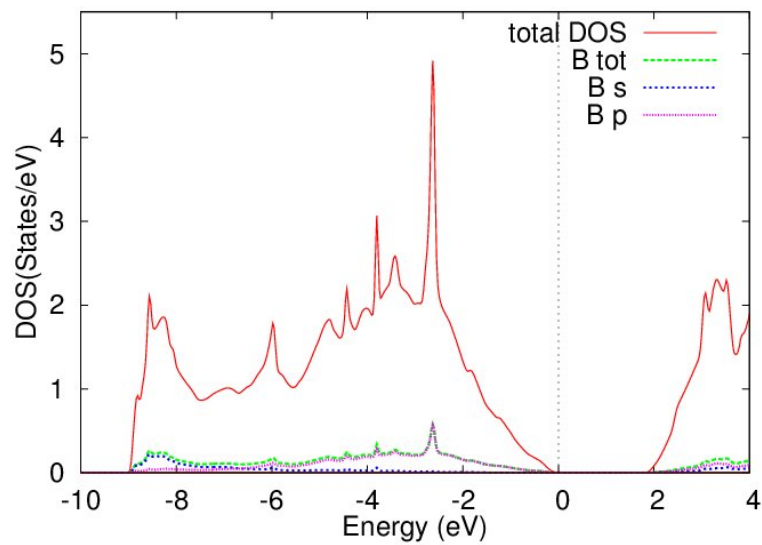


Figura 4.11: Densidad de estados total y las proyectadas del Boro, se considera la geometría wurtzita, PBE.

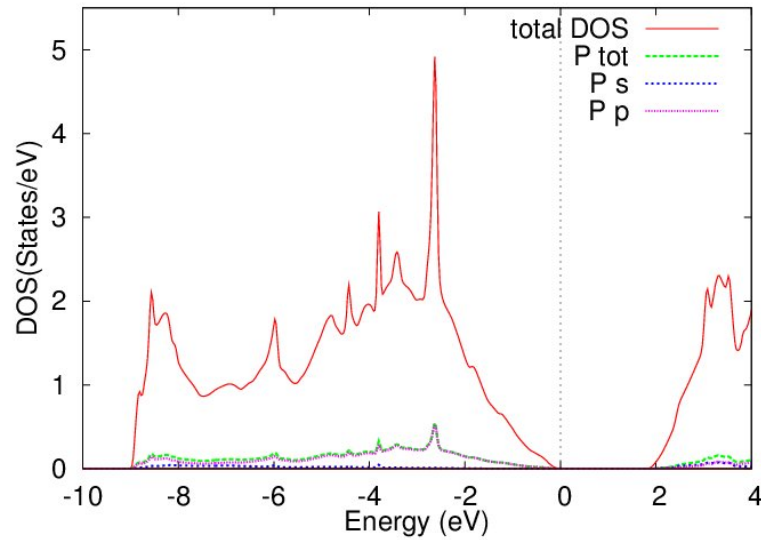


Figura 4.12: Densidad de estados total y proyectadas del fósforo. En la geometría wurtzita, PBE.

4.1.5. PBEsol

En la figura 4.13 se muestran la densidad de estados (DOS) total y las partes proyectadas para los orbitales del boro. Similarmente la figura 4.10 presenta las gráficas correspondientes para el fósforo. El cero de la energía corresponde al nivel de Fermi. Para valores menores que el nivel de Fermi se nota en ambas figuras que la contribución importante a la DOS es por parte de los orbitales p de ambos boro y fósforo. Para energías mayores al nivel de Fermi se aprecia una situación similar, los orbitales p del boro y del fósforo son los que más contribuyen a la DOS.

A continuación se presentan los resultados correspondientes a la fase wurtzita. En la figura 4.11 se muestran la densidad de estados (DOS) total y las partes proyectadas para los orbitales del boro. La figura 4.12 presenta las gráficas correspondientes para el fósforo. El cero de la energía corresponde a la energía de Fermi. Para valores menores que el nivel de Fermi se nota en ambas figuras que la contribución importante a la DOS es por parte de los orbitales p de ambos boro y fósforo. Para energías mayores al nivel de Fermi se aprecia una situación similar, los orbitales p del boro y del fósforo son los que más contribuyen a la DOS.

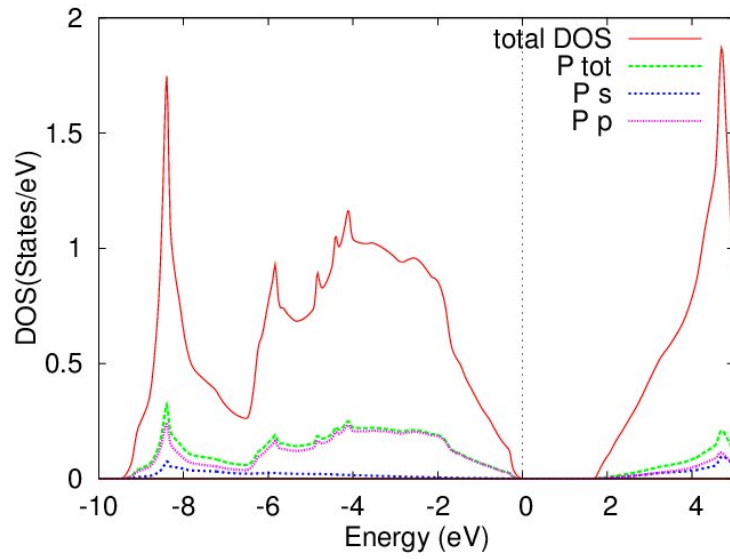


Figura 4.13: Densidad de estados total y proyectadas del fósforo. Geometría zincblenda, PBEsol.

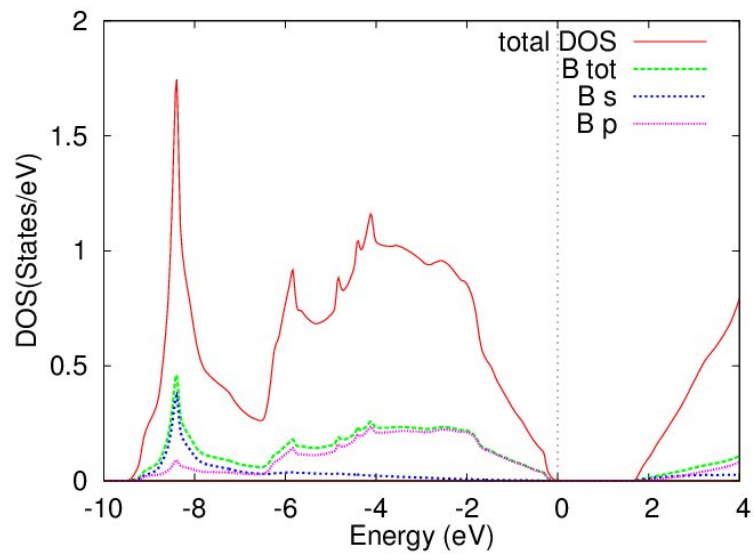


Figura 4.14: Densidad de estados total y proyectadas del boro. Geometría Zincblenda, PBEsol.

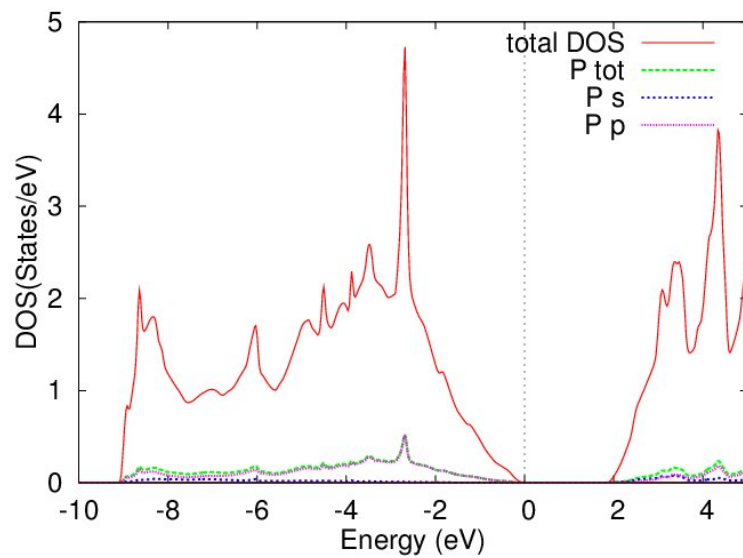


Figura 4.15: Densidad de estados total y proyectadas del fósforo, en la geometría wurtzita, PBEsol.

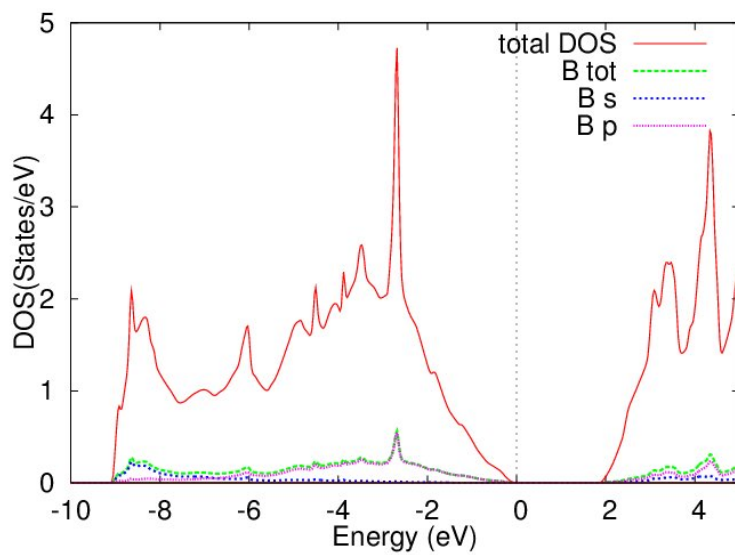


Figura 4.16: Densidad de estados total y proyectadas del Boro. Geometría wurtzita, PBEsol.

Capítulo 5

Conclusiones

Se han desarrollado cálculos de primeros principios para obtener las propiedades estructurales y electrónicas del fosforo de boro (BP) en las fases cloruro de sodio (NaCl), cloruro de cesio (CsCl), wurtzita y zinc blenda. Los cálculos de la energía total se realizaron usando la teoría del funcional de la densidad. Se ha empleado el método de ondas planas linearizadas y aumentadas para describir los estados electrónicos. Las interacciones entre los electrones e iones se ha modelado mediante pseudopotenciales y las energías de correlacion-intercambio con la aproximación del gradiente generalizado (*GGA: Generalized Gradient Approximation*). Se han determinado las propiedades electrónicas y el ancho de la brecha energética prohibida, que es importante para la caracterización electrónica de los semiconductores ya que esto permite definir las aplicaciones tecnológicas de los materiales. Los resultados de las energías de cohesión como función del volumen de la celda primitiva para cada fase estructural, indican que el estado base corresponde a la fase zincblenda. El cruce de las curvas indica la posible transición de fase. Mediante la gráfica de la entalpía como función de la presión se han determinado las presiones de transición. Los resultados de los parámetros de red y la brecha energética prohibida han sido comparados con los datos experimentales, obteniendo un buen acuerdo entre ellos.

Bibliografía

- [1] S. Cottenier. *Density Functional Theory and Family of (L)APW-Methods a step by step introduction*. Agust 7,2013. ISBN 978-90807215-1-7
- [2] A.Requena y F. Romero *La aproximación de Born-Oppenheimer*. Universidad de Murcia, 2016.
- [3] IRA N . LEVINE, Química Cuántica, Ed. AC, Madrid. (1977)
- [4] Revista Mexicana de Física. 50 (2) 88?95. E.Chigo Anota y J.F Silva. Posgrado de Ciencias Químicas-Facultad de Ciencias Química, BUAP. *La Aproximación LDA+U en la teoría DFT*
- [5] Pineda Loperena Jazmín. Resendi Ballesteros Adriana. R-Gonzalez Carlos. Sifuentes-V Luis Daniel. *Teoría de Funciones de la Densidad* UNAM, 2016.
- [6] Jorge Garza Olguín. *Estudio de Funcionales de Hohenberg y Kohn Aplicado a Sistemas Atómicos*. Universidad Autónoma Metropolitana de Iztapalapa, 1992.
- [7] web.ua.es/cuantica/docencia/ccem/teoria/node27.html *El Teorema de Hohenberg y Kohn*
- [8] Quezada M. Miriel. Luna Mora Alfredo. *Principio de Estructura de la Materia*. Universidad Autónoma de México, 2016.
- [9] Dr. Victor M. Rayón Rico. *Métodos de la Química Computacional*. Departamento de Química Física y Química Inorgánica. Universidad de Valladolid, 2016.
- [10] Ira N. Levine. *Química Cuántica*. Ed. AC, Madrid. (1977).

- [11] Juan Andrés, Juan Beltrán. *Química Teórica Computacional*. Universidad de Jaume, 2013. ISBN 9788415443278.
- [12] Robin Hirschl, Martijn Marsman and George Kresse *The Perdew-Burke-Ernzerhof Exchange-Correlation Functional Applied to the G2-1 test a Plane-Wave basis set*.
- [13] Wilmer Y. Cordoba, José C. Otálara. Universidad Pedagógica y Tecnológica de C. Grupo de la Física de Materiale *Structural and Electronic Propieties Study for Phase Of MnO2*.
- [14] *WIEN2K*. Peter Blaha, Karlheiz Schwarz, George K.H.Madsen,Dieter Kvasnicka,Joachim Luitz. A-1060 Wien/Austria ISBN 3-9501031-1-2.
- [15] *Introducción a la Física de Sólidos*. José Rogan C. Gonzalo Gutiérrez G. Eduardo Menéndez P. Primera Edición. Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile. Las Plamas 3425, Ñuñoa.
- [16] Catarina.udlap.mx *Método APW*
- [17] M.Lugo Valadéz *Arreglo de Átomos Sólidos Amorfos y Cristalinos*. 2016. Academia.edu
- [18] *Laboratorio de Estado Sólido y Semiconductores.*: <http://www.uv.es/electis/fisol/Fisol.htm> . 2016.
- [19] Charles Kittel *Introduction to Solid State Physics*. 3ra Edición. ISBN-84-291-4317-3
- [20] *Química Teórica Computacional* Juan Andrés, Juan Beltran. ISBN 84-8021-312-4. Jaume I, ed, IV. Títol, V. Serie. 544