



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Propiedades estructurales y electrónicas del Fosforo de
Aluminio (AlP) y sus posibles transiciones de fase

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA

por

Fabian Manzano Cabrera

Asesorado por

Dr. Gregorio Hernández Cocoltzi
Dra. Martha Alicia Palomino Ovando

Puebla Pue.
Julio 2023



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Propiedades estructurales y electrónicas del Fosforo de
Aluminio (AlP) y sus posibles transiciones de fase

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA

por

Fabian Manzano Cabrera

Asesorado por

Dr. Gregorio Hernández Cocoltzi
Dra. Martha Alicia Palomino Ovando

Puebla Pue.
Julio 2023

Título: Propiedades estructurales y electrónicas del Fosforo de Aluminio (ALP) y sus posibles transiciones de fase

Estudiante: FABIAN MANZANO CABRERA

COMITÉ

Dr. Benito Flores Desirena
Presidente

Dr. Rosendo Leovigildo Lozada Morales
Secretario

Dra. Dolores García Toral
Vocal

Dr. Jose Eduardo Espinosa Rosales
Vocal

Dr. Gregorio Hernández Cocoltzi
Dra. Martha Alicia Palomino Ovando
Asesor

Dedicatoria

*A mi hermana Irene, por ser un gran apoyo en mi vida y ser parte importante es este proceso,
jamás podre pagarte todo lo que has hecho por mí, te quiero mucho.*

Agradecimientos

A mi familia, a mi madre María de Jesús, sin tu educación y enseñanza es muy probable que no estuviera en esta etapa de mi vida, a mis hermanas Irene y Julissa, a mi hermano Aldair, gracias por ser una motivación mas y apoyarme siempre. A mi sobrino Jafeth, la alegría de la casa; los amo.

Al Dr. Gregorio Hernández Cocoltzi por brindarme su apoyo, tiempo y disposición para la culminación de este trabajo.

A la Dra. Martha Alicia Palomino Ovando por su apoyo en la revisión de este trabajo de tesis.

Se agradece al Laboratorio Nacional de Supercomputo.

Se agradece al centro de computo del IFUAP donde se realizaron los cálculos.

Un agradecimiento infinito a los Doctores que fueron parte de mi jurado, al Dr. Benito Flores Desirena, al Dr. Rosendo Leovigildo Lozada Morales, a la Dra. Dolores García Toral y al Dr. Jose Eduardo Espinosa Rosales, por sus comentarios, observaciones, y cuestionamientos que enriquecieron aun mas este trabajo.

A la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP) de la Benemérita Universidad autónoma de Puebla (BUAP), por la beca brindada para la realización de esta tesis, con clave de proyecto 157: Propiedades electrónicas y estructurales de semiconductores compuestos

A todos los profesores de la Facultad de Ciencias Fisico Matematicas (FCFM), que fueron parte de mi formación, por el apoyo brindado y por ayudarme a resolver cada una de las dudas a las que me enfrentaba en sus clases y a motivarme a seguir adelante y poder cumplir mi objetivo.

A mis compañeros y amigos tanto de carrera como de la selección de basquetbol, por los momentos inolvidables en las aulas, en los pasillos y en las canchas.

Y a todas las personas que he conocido a lo largo de mi vida, a los que están y los que ya no están, pero que sin duda dejaron una huella importante en mi y en mi formación.

A todos ustedes, muchas gracias...

Índice general

Resumen	XV
Introducción	XVII
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	1
1.1. Teoría Cuántica del problema de muchos cuerpos	1
1.2. Aproximación de Born-Oppenheimer	2
1.3. Teoría del Funcional de Densidad (DFT)	3
1.3.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn	3
1.3.2. Las ecuaciones de Kohn-Sham	5
1.4. Funcionales de Correlación e Intercambio	7
1.4.1. Aproximación de densidad local(LDA)	8
1.4.2. Aproximación de gradiente generalizado(GGA)	10
1.4.3. Funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)	11
1.4.4. Potencial de Intercambio de Becke-Johnson modificado (mBJ)	12
1.5. Método de ondas planas aumentadas linealizadas con potencial total (FP-LAPW)	13
1.5.1. Método APW	13
1.5.2. Método LAPW	14
1.6. Energía de Cohesión	15
1.7. Ecuación de Murnaghan	16
1.8. Estructura de bandas y densidad de estados (DOS)	17
1.8.1. Estructura de bandas	17
1.8.2. Densidad de estados (DOS)	19
1.9. El Código Computacional WIEN2K	20
2. Estructuras Cristalinas	21
2.1. Estructura cloruro de cesio (CsCl)	21
2.2. Estructura cloruro de sodio (NaCl)	22
2.3. Estructura zinc blenda (ZnS)	23
2.4. Estructura wurtzita (ZnO)	24
3. Resultados	25
3.1. Modelo de Cálculo	25
3.2. Propiedades Estructurales del AIP	25
3.2.1. GGA-PBE	26
3.2.2. cloruro de cesio (CsCl)	26
3.2.3. cloruro de sodio (NaCl)	26
3.2.4. zinc blenda (ZnS)	26
3.2.5. wurtzita (ZnO)	26
3.2.6. LDA	29
3.2.7. Transiciones de Fase	31

3.3. Propiedades electrónicas del AlP	33
3.3.1. GGA-PBE	33
3.3.2. Estructura zinc blenda	33
3.3.3. Estructura wurtzita	35
3.3.4. LDA	37
3.3.5. Estructura zinc blenda	37
3.3.6. Estructura wurtzita	39
4. Conclusiones	43
Bibliografía	45

Índice de figuras

1.1.	Fuente [33]. Estructura de bandas en materiales conductores, semiconductores y aislantes. Podemos ver el traslape entre la BV y la BC en los conductores, en los semiconductores podemos ver la BV separada de la BC por un intervalo <i>prohibido de energía o banda de energía prohibida</i> (E_g) estrecho, menor a 2eV. En los aislantes ocurre lo mismo que en los semiconductores, pero el intervalo <i>prohibido de energía</i> es relativamente alto, mayor a 2eV. La energía de Fermi E_F se encuentra dentro de dicho intervalo prohibido de energía	18
1.2.	Fuente [34]. Representación esquemática de transiciones directas e indirectas en semiconductores	19
2.1.	Fuente[45]. a) Celda unitaria para la estructura cloruro de cesio (CsCl). Fuente[32] b) Primera zona de Brillouin con las direcciones de alta simetría para la estructura cloruro de cesio (CsCl).	21
2.2.	Fuente[45]. a) Celda unitaria para la estructura cloruro de sodio (NaCl). Fuente[32] b) Primera zona de Brillouin con las direcciones de alta simetría para la estructura cloruro de sodio (NaCl).	22
2.3.	Fuente[45]. a) Celda unitaria para la estructura zinc blenda (ZnS). Fuente[32] b) Primera zona de Brillouin con las direcciones de alta simetría para la estructura zinc blenda (ZnS).	23
2.4.	Fuente[47]. a) Celda unitaria para la estructura wurtzita (ZnO). Fuente[32] b) Primera zona de Brillouin con las direcciones de alta simetría para la estructura wurtzita (ZnO).	24
3.1.	Energía de cohesión vs volumen de la celda primitiva que muestra las cuatro estructuras cristalinas del AIP. Los símbolos representan los datos calculados y la línea continua el ajuste de la ecuación de Murnaghan. GGA-PBE.	27
3.2.	Energía de cohesión vs volumen de la celda primitiva que muestra las cuatro estructuras cristalinas del AIP. Los símbolos representan los datos calculados y la línea continua el ajuste de la ecuación de Murnaghan. LDA.	29
3.3.	Entalpía vs Presión para las fases estructurales zinc blenda a NaCl del sistema AIP, a) GGA-PBE y b) LDA.	32
3.4.	Estructura de bandas en fase zinc blenda. GGA-PBE.	33
3.5.	Densidad de estados total y parcial del AIP en fase zinc blenda. GGA-PBE.	34
3.6.	Estructura de bandas en fase wurtzita. GGA-PBE.	35
3.7.	Densidad de estados total y parcial del AIP en fase wurtzita. GGA-PBE.	36
3.8.	Estructura de bandas en fase Zinc blenda. LDA.	37
3.9.	Densidad de estados total y parcial del AIP en fase Zinc blenda. LDA.	38
3.10.	Estructura de bandas en fase wurtzita. LDA.	39
3.11.	Densidad de estados total y parcial del AIP en fase wurtzita. LDA.	40

Índice de tablas

3.1. Resultados óptimos de las cuatro estructuras cristalinas del AIP. Parametro de red, volumen de la celda primitiva y energía de cohesión mínima. GGA-PBE.	27
3.2. Parámetros estructurales calculados, teóricos y experimentales hallados en la literatura del compuesto AIP con aproximación GGA-PBE.	28
3.3. Resultados óptimos de las cuatro estructuras cristalinas del AIP. Parametro de red, volumen de la celda primitiva y energía de cohesión mínima. LDA.	30
3.4. Parámetros estructurales calculados, teóricos y experimentales hallados en la literatura del compuesto AIP con aproximación LDA.	30
3.5. Presiones de transición (P_T) del compuesto AIP de la fase zinc blenda a NaCl. . .	31
3.6. Brecha energética prohibida (E_g) de las fases estructurales (zinc blenda y wurtzita) calculados, teóricos y experimentales hallados en la literatura del compuesto AIP. .	41

Resumen

En este trabajo de investigación se han realizado cálculos teóricos de primeros principios para estudiar las propiedades estructurales y electrónicas del compuesto binario fosfuro de aluminio (AlP), para sus diferentes fases estructurales: cloruro de cesio (CsCl), cloruro de sodio (NaCl), zinc blenda (ZnS) y wurtzita (ZnO); mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT) con las aproximaciones de gradiente generalizado (GGA) utilizando el funcional PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) y de densidad local (LDA) con el método de las ondas planas aumentadas y linealizadas con potencial total (FP-LAPW), según se encuentra desarrollada en el código computacional Wien2k, disponible en el centro de cómputo del IFUAP.

Se determinaron los parámetros estructurales del compuesto AlP, hallando los parámetros de red óptimos, el volumen mínimo de la celda primitiva, las energías de cohesión mínimas en el estado fundamental para las cuatro fases estructurales ya mencionadas mediante el ajuste de la ecuación de estado de Murnaghan. Estos cálculos estructurales predicen que la fase de cristalización más estable es la zinc blenda, debido a que esta presenta el menor valor de energía de cohesión. Además se encontró una posible transición de fase de zinc blenda a NaCl bajo presión.

Ya con los parámetros de red optimizados, se calcularon las propiedades electrónicas del AlP: Estructura de bandas, utilizando el pseudopotencial modificado de Becke-Johnson (mBJ) y densidad de estados (DOS), solamente de las fases cristalinas zinc blenda y wurtzita, ya que fueron las más estables. Se encontró que en estas fases cristalinas el compuesto AlP muestra un comportamiento semiconductor con transiciones electrónicas indirectas.

Los resultados de los cálculos realizados para las fases estudiadas son acordes con otros resultados teóricos y experimentales.

Introducción

En la actualidad la física del estado sólido es una de las ramas más importantes en el ámbito científico, ya que se han logrado avances tanto en aspectos teóricos como experimentales. En este sentido los semiconductores han recibido una gran atención debido a las posibles aplicaciones tecnológicas. Durante los últimos años el estudio de materiales bajo presiones altas se ha convertido en un tema de gran importancia, esto se debe principalmente a factores teóricos y experimentales que han facilitado tal trabajo. Experimentalmente los estudios de alta presión a menudo se enfrentan con dificultades prácticas con sustancias que complican sustancialmente las medidas. Esta área está empezando a dar resultados con la aplicación de cálculo de primeros principios y la teoría de Baroni para el estudio de transición de fase[1].

El fosfuro de aluminio es un compuesto formado por aluminio y fósforo. Este es un semiconductor de banda amplia y es utilizado también como insecticida. Es generador de gas fosfina el cual es extremadamente tóxico para cualquier ser vivo. Este sólido es generalmente un polvo de color gris, verde o amarillo debido a la presencia de impurezas de su hidrólisis y oxidación [3]. Este compuesto binario forma parte del grupo III-V de la tabla periódica y cristaliza en la estructura zinc blenda y se ha informado teóricamente que es metaestable[4], con una banda prohibida indirecta de 2.50 eV[5], masa molecular de 57.9552 g/mol, su parámetro de red es $a = 5.451 \text{ \AA}$ [5], su densidad es de 2.85 g/cm^3 , su punto de fusión es a 317.3 K (44 °C), su punto de ebullición es 550 K (277 °C), su conductividad eléctrica a $1.0 \times 10^{-9} \text{ W/Km}$, su conductividad térmica de 0.235 N/cmK , ante el agua reacciona[3]. Este material tiene variadas aplicaciones, se usa para la fabricación de diodos emisores de luz LED, fotodetectores infrarrojos en aplicaciones industriales[6], dispositivos de transferencia de electrones[7], y puede también usarse como sustrato para el crecimiento epitaxial de otros semiconductores. Los experimentos de alta presión con este compuesto son difíciles debido a problemas con la manipulación de las muestras, ya que es inestable en el aire[4].

El fin de este trabajo de tesis es realizar cálculos teóricos de primeros principios para estudiar las propiedades estructurales y electrónicas del compuesto binario fosfuro de aluminio (AlP), mediante cuatro fases estructurales, cloruro de cesio (CsCl), cloruro de sodio (NaCl), zinc blenda (ZnS) y wurtzita (ZnO); mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT) con las aproximaciones de gradiente generalizado (GGA) utilizando el funcional PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) y de densidad local (LDA) con el método de las ondas planas aumentadas y linealizadas con potencial completo (FP-LAPW), que se encuentra desarrollada en el código computacional Wien2k.

De esta manera podremos encontrar los parámetros estructurales del compuesto AlP, hallando los parámetros de red óptimos, los volúmenes mínimos de las celdas primitivas, las energías de cohesión mínimas que dan origen al estado base para las cuatro fases estructurales ya mencionadas mediante el ajuste de la ecuación de estado de Murnaghan, y así poder predecir una posible transición de fase. Ya con los parámetros de red optimizados, se calcularían las propiedades electrónicas del AlP; estructura de bandas, utilizando el pseudopotencial modificado de Becke-Johnson (mBJ) y densidad de estados (DOS).

Muchos estudios teóricos ya se han reportado del compuesto AlP, estudiando sus propiedades estructurales, electrónicas, ópticas, dinámicas, mecánicas, térmicas etc. Dentro de lo ya reportado en la literatura podríamos resaltar el trabajo realizado por R. Ahmed et al.[8], utilizaron la base de ondas planas linealizadas con potencial competitivo (FP-LAPW) en el marco de la teoría del funcional densidad (DFT) para fosfuros del grupo III (BP, AlP, GaP, InP), con el cual obtuvieron resultados teóricos muy cercanos a los experimentales; para el AlP encontraron un parámetro de red de 5.436 Å y un módulo de volumen de 89 GPa utilizando la aproximación LDA y de 5.511 Å y 82 GPa utilizando la aproximación GGA, siendo los datos experimentales 5.451 Å y 86 GPa. Además con el estudio de estructuras de bandas obtuvieron resultados del *gap de energía* (E_g) muy aproximados también a los experimentales; para el fosfuro de aluminio encontraron un gap de energía de 1.44 eV (LDA), 1.57 eV (GGA) y 2.50 eV (GGA-EV) siendo el dato experimental 2.50 eV Indirecto($\Gamma - X_{min}$).

Otro resultado interesante sería el de O. Arbouche et al.[1], en el cual realizan cálculos de energía total de primeros principios basados en el método de onda plana aumentada de potencial completo más orbitales locales (FP-LAPW+lo) para investigar las transformaciones de fase bajo alta presión de fosfuros del grupo III (BP, GaP, AlP, InP) en las estructuras zinc blenda, NaCl, CsCl, sc16, cmcm, d- β -tin, NiAs, lmmm, y lmm2. Utilizaron la aproximación de gradiente generalizado (GGA) para el funcional de densidad de energía de intercambio y correlación. Encontraron que para el AlP muestra una transición de fase de zinc blenda a NaCl a una $P_T = 11,78$ GPa. D. Varshney et al.[9] en su trabajo muestran que la presión de transición sería de $P_T = 14,0$ y R.G. Greene et al.[10] utilizando técnicas de difracción de rayos X, midieron la presión a la que ocurre esta transición, obteniéndola en un rango de $P_T = 8,4-14,2$. Siendo este último el valor experimental.

Otro trabajo a resaltar sería el de M. Yousaf et al.[7] en el cual realizan cálculos para la estructura de la banda electrónica y parámetros ópticos para varios fosfuros (BP, AlP, GaP, InP), mediante una técnica de primeros principios basada en un nuevo potencial conocido como *Becke-Johnson modificado* (mBJ). Este potencial se considera más preciso en la elaboración de propiedades de estados excitados de aisladores y semiconductores en comparación con LDA y GGA. Para el compuesto binario AlP encontraron los siguientes resultados: con mBJGGA encontraron un gap de energía de $E_g = 2.268$ eV, con mBJLDA un gap de energía de $E_g = 2.267$ eV, con GGA un gap de energía de $E_g = 1.574$ eV, con LDA un gap de energía de $E_g = 1.438$, todos estos resultados con un tipo de gap de energía indirecto($\Gamma - X_{min}$). Como podemos observar, efectivamente hay una mejora considerable utilizando mBJ, el gap de energía con este potencial es más cercano al valor experimental ($E_g = 2.50$ eV) y, en general, estos resultados están en un muy buen acuerdo con otros resultados teóricos y experimentales[11-14].

Como ya hemos comentado, el AlP (como otros semiconductores en transición: BP, BeP, GaP, InP) han sido objeto de estudio en muchos trabajos teóricos con resultados muy cordiales respecto a lo reportado ya en trabajos experimentales, por lo tanto nuestros cálculos son estudios complementarios acerca de las propiedades estructurales, electrónicas y de transición de fase.

El objetivo general de este trabajo de tesis es:

- Estudiar las propiedades estructurales, electrónicas y las posibles transiciones de fase estructural del fosfuro de aluminio (AlP) y determinar el ancho de la brecha energética prohibida.

Los objetivos particulares son:

- Cálculo de las energías totales del AlP en las fases cristalinas cloruro de sodio (NaCl), cloruro de cesio (CsCl), zinc blenda (ZnS) y wurtzita (ZnO).
- Calcular la energía de cohesión en las fases anteriormente mencionadas y estimar la presión de la posible transición de fase.

- Determinar la estructura de bandas y el valor de la brecha energética prohibida usando los pseudopotenciales de Becke-Johnson.
- Calcular la densidad de estados totales y densidades de estado proyectadas.
- Comparar los resultados obtenidos con otras publicaciones.

La organización de este trabajo es la siguiente:

CAPITULO 1: Se aborda de una manera muy específica y compacta a la teoría del funcional de la densidad (DFT), así como los funcionales de correlación e intercambio mediante las aproximaciones de densidad local (LDA) y gradiente generalizado (GGA-PBE). También se dan las bases a grandes rasgos de las propiedades estructurales y electrónicas de un sólido cristalino y, por último, se da una breve descripción del código computacional Wien2k utilizado en este trabajo para la obtención de las propiedades estructurales y electrónicas del AIP.

CAPITULO 2: Se da una breve descripción de las fases cristalinas estudiadas (CsCl, NaCl, zinc blenda (ZnS) y wurtzita (ZnO)). En cada una de ellas se especifica el tipo de celda, grupo espacial, parámetros internos y estructurales, además de la posición de cada átomo que describe cada estructura en cuestión, así como su respectiva primera zona de Brillouin.

CAPITULO 3: Aquí presentamos nuestros resultados, así como las revisiones y comparaciones con otros resultados teóricos y experimentales encontrados en la literatura de las propiedades estructurales y electrónicas del AIP.

CAPITULO 4: Se dan las conclusiones.

Capítulo 1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1. Teoría Cuántica del problema de muchos cuerpos

Un sólido cristalino es un conjunto de partículas pesadas cargadas positivamente (núcleos) y partículas más ligeras cargadas negativamente (electrones). Si tenemos N núcleos en el sólido, entonces estamos tratando con un problema de $N+ZN$ partículas interactuando electromagnéticamente, donde Z es el número atómico. Este es un problema de muchos cuerpos, y debido a que las partículas son tan ligeras, se necesita de la mecánica cuántica: un problema cuántico de muchos cuerpos. El Hamiltoniano H exacto para este sistema de partículas es [15]:

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

La masa de los núcleos es M_i y sus coordenadas son R_i , los electrones tienen masa m_e y sus coordenadas son r_i . El primer término es el operador de la energía cinética de los núcleos, el segundo término es para los electrones. Los últimos tres términos describen la interacción de Coulomb entre electrones y núcleos, entre electrones y otros electrones, entre núcleos y otros núcleos. Resolver el problema de muchos cuerpos de manera exacta es complicado, debido a la complejidad de la expresión (1,1). El objetivo será hallar formas de resolver esta ecuación mediante simplificaciones en la estructura misma de la ecuación o del operador [16].

1.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

La masa relativamente grande de los núcleos atómicos, es tal vez uno de los hechos mas importantes en 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 desaparecerían.

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 estará significativamente influenciado por la velocidad de cambio de las variables lentas. Un desacoplamiento tal, entre variables lentas y rápidas, es la base de la aproximación de Born-Oppenheimer[15]. Los núcleos son mucho más pesados y, por lo tanto, mucho más lentos que los electrones. Por lo tanto, podemos 'congelarlos' en posiciones fijas y suponer que los electrones están en equilibrio instantáneo con ellos. En otras palabras: solo los electrones se mantienen como jugadores en nuestro problema de muchos cuerpos. Los núcleos son privados de este estado y reducidos a una fuente dada de carga positiva, se vuelven 'externos' a la nube de electrones. Después de haber aplicado esta aproximación, nos quedamos con una colección de partículas negativas NZ interactuando, moviéndose en el potencial (ahora externo o dado) de los núcleos[15].

Entonces, ¿ Cuáles son las consecuencias de la aproximación de Born-Oppenheimer sobre el hamiltoniano (1.1)? Los núcleos ya no se mueven, su energía cinética es cero y el primer término desaparece. El último término se reduce a una constante. Nos quedamos 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 (ahora externo) de los núcleos[15]. Escribimos formalmente esto como:

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

Es interesante notar que los términos de energía cinética y de interacción electrón-electrón de la ecuación (1.2), dependen únicamente del hecho de que estamos tratando con un sistema de muchos electrones (y no con un sistema de muchos protones, por ejemplo, donde la fuerza nuclear fuerte jugaría un rol). Esta parte es universal. La información específica del sistema (que núcleos y en que posiciones), viene dada enteramente por \hat{V}_{ext} [15].

1.3. Teoría del Funcional de Densidad (DFT)

1.3.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn

La teoría funcional de la densidad (DFT), tal y como la conocemos hoy, nació en 1964 cuando aparecieron publicados los teoremas de Hohenberg-Kohn. Estos teoremas representan los principales pilares teóricos sobre los que se sustentan todas las teorías modernas del funcional de la densidad[18].

La manera tradicional de enunciar los teoremas de Hohenberg y Kohn es la siguiente:

TEOREMA 1: Existencia.

Existe una correspondencia uno a uno entre la densidad del estado base de un sistema de muchos electrones $\rho(\vec{r})$ y el potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. Una consecuencia inmediata es que el valor esperado de cualquier observable

$$\hat{O}$$

del estado base, es un funcional único de la densidad exacta del estado base

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O(\rho) \quad (1.3)$$

TEOREMA 2: Principio Variacional.

Para

$$\hat{O}$$

siendo el Hamiltoniano

$$\hat{H},$$

el funcional de la energía total del estado base fundamental $H[\rho] \equiv E_{V_{ext}}[\rho]$ tiene la forma

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \underbrace{\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle, \quad (1.4)$$

$$= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r}, \quad (1.5)$$

donde el funcional de la densidad de Hohenberg y Kohn F_{HK} es universal para un sistema de muchos electrones. $E[\rho]$ alcanza su valor mínimo (igual a la energía total del estado base) con la densidad del estado base correspondiente a V_{ext} [15].

El teorema de *existencia* nos dice entonces, que dos potenciales externos distintos no describen el mismo estado base y por lo tanto la densidad del estado base determina unívocamente al potencial externo. Si como potencial externo se emplea la interacción entre electrones y núcleos (*ne*) y la densidad del estado base es ρ_0 , entonces

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{ne}[\rho_0] = \int \rho_0 V_{ne} dV + F_{HK}[\rho_0] \quad (1.6)$$

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.3 Teoría del Funcional de Densidad (DFT)

es decir, se define el funcional *Hohenberg-Kohn* que es válido para todo problema de muchos cuerpos, y éste más la contribución del potencial externo determina el estado base. El segundo teorema establece que la ecuación (1.6) es válida únicamente si la densidad utilizada es la del estado base, por lo que el principio variacional es empleado, siendo la densidad el parámetro que minimiza[18].

1.3.2. Las ecuaciones de Kohn-Sham

Las ecuaciones de Kohn y Sham, publicadas en 1965, convierten a la DFT en una herramienta práctica. Son un procedimiento práctico para obtener la densidad del estado fundamental. Primero reescribamos el funcional de *Hohenberg-Kohn*. La energía de correlación se define como esta parte de la energía total que está presente en la solución exacta, pero ausente en la solución de Hartree-Fock. La energía total de los funcionales $E_e[\rho]$ y $E_{HF}[\rho]$ correspondientes a los Hamiltonianos exactos y Hartree-Fock respectivamente son:

$$E_e = T + V \quad (1.7)$$

$$E_{HF} = T_0 + \underbrace{V_H + V_x}_V \quad (1.8)$$

Aquí T y V son los funcionales exactos de energía cinética y potencial electrón-electrón, T_0 es el funcional de la energía cinética de un gas de electrones que no interactúa, V_H representa la contribución de Hartree y V_x la contribución de intercambio. Al restar (1.8) de (1.7) el funcional para la contribución de la correlación parece ser:

$$V_c = T - T_0 \quad (1.9)$$

La contribución de intercambio a la energía total se define como la parte que está presente en la solución de Hartree-Fock, pero ausente en la solución de Hartree. Obviamente, con el funcional de Hartree dado por

$$E_H = T_0 + V_H \quad (1.10)$$

se puede definir como

$$V_x = V - V_H \quad (1.11)$$

Con este conocimiento, podemos reescribir el funcional de Hohenberg-Kohn de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} F_{HK} &= T + V + T_0 - T_0 \\ &= T_0 + V + \underbrace{(T - T_0)}_{V_c} \\ &= T_0 + V + V_c + V_H - V_H \\ &= T_0 + V_H + V_c + \underbrace{(V - V_H)}_{V_x} \\ &= T_0 + V_H + \underbrace{(V_x + V_c)}_{V_{xc}} \end{aligned}$$

Aquí V_{xc} es el funcional de energía de correlación e intercambio. No lo conocemos formalmente, ya que contiene solo las contribuciones difíciles de intercambio y correlación. Si asumimos por un momento que conocemos V_{xc} , podemos escribir explícitamente el funcional de energía:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (1.12)$$

Uno podría usar ahora el segundo teorema de Hohenberg-Kohn para encontrar la densidad del estado fundamental, pero entonces no habríamos ganado nada con nuestra transformación. En cambio, puede interpretar la expresión anterior también como la energía funcional de un gas de electrones clásico que no interactúa, sujeto a dos potenciales externos: uno debido a los núcleos y otro debido a los efectos de intercambio y correlación. El hamiltoniano correspondiente, llamado hamiltoniano de Kohn-Sham, es:

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (1.13)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \quad (1.14)$$

donde el potencial de correlación e intercambio viene dado por la derivada del funcional

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (1.15)$$

El teorema de Kohn y Sham ahora se puede formular de la siguiente manera:

La densidad exacta del estado fundamental $\rho(\vec{r})$ de un sistema de N electrones es

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}) * \phi_i(\vec{r}) \quad (1.16)$$

donde las funciones de onda de una sola partícula $\phi_i(\vec{r})$ son las N soluciones de menor energía de la ecuación de Kohn-Sham

$$\hat{H}_{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (1.17)$$

Tanto el operador de Hartree V_H como el operador de correlación e intercambio V_{xc} dependen de la densidad $\rho(\vec{r})$, que a su vez depende de los ϕ_i que se buscan. Esto significa que estamos lidiando con un problema de autoconsistencia: las soluciones (ϕ_i) determinan la ecuación original (V_H y V_{xc} en H_{KS}), y la ecuación no se puede escribir y resolver antes de conocer su solución[15].

1.4. Funcionales de Correlación e Intercambio

El funcional de correlación de intercambio es la única parte que se aproxima en la ecuación de Kohn-Sham. Por tanto, la fiabilidad del método de Kohn-Sham depende de la validez de este funcional aproximado. Hasta ahora se han desarrollado una variedad de funcionales de correlación de intercambio sobre la base de diferentes modelos físicos. Los funcionales de correlación de intercambio son clasificados según sus características, podemos mencionar los siguientes:

- Aproximación de densidad local LDA (*Local Density Approximation*): Funcionales de solo densidad electrónica ρ .
- Aproximación de gradiente generalizado GGA (*Generalized Gradient Approximation*): Funcionales que corrigen los funcionales LDA, con el gradiente de la densidad $\nabla\rho$.
- Meta-GGA: Funcionales que corrigen los funcionales GGA con la densidad de energía cinética τ .
- Híbridos: Funcionales que mezclan la integral de intercambio de Hartree-Fock (E_x^{HF}) en una proporción constante.
- Semiempíricos: Funcionales que se desarrollan para reproducir propiedades precisas con muchos parámetros semiempíricos.
- Progresivos: Transformación de funcionales de acuerdo con combinaciones funcionales.

Aquí solo trataremos las aproximaciones LDA y GGA. Este último con el funcional PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)[20].

1.4.1. Aproximación de densidad local(LDA)

La aproximación más simple, y al mismo tiempo notablemente útil, para $E_{xc}\rho(\vec{r})$ es la llamada aproximación de densidad local (LDA).

$$E_{xc}^{LDA} \equiv \int \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (1.18)$$

donde $\epsilon_{xc}(\rho)$ es la energía de correlación e intercambio por partícula de un gas electrónico uniforme de densidad ρ (Kohn y Sham, 1965). La parte de intercambio es elemental y dado, en unidades atómicas, por

$$\epsilon_x(\rho) \equiv -\frac{0,458}{r_s}, \quad (1.19)$$

donde r_s , es el radio de una esfera que contiene un electrón (Wigner-Seitz) relacionado con la densidad electrónica y está dado por $[3/4\pi\rho(\vec{r})]^{1/3}$ [23]. La parte de correlación fue estimado por primera vez por E.P.Wigner (1938):

$$\epsilon_c(\rho) = \frac{0,44}{r_s + 7,8}, \quad (1.20)$$

y más recientemente con una alta precisión de alrededor del $\pm 1\%$ por D.M Ceperley (1978); Ceperley y Alder, (1980) utilizando los métodos de Montecarlo[21].

La energía de intercambio exacta se puede calcular usando el método HF, pero computacionalmente es más costoso de evaluar que Hartree o las energías cinéticas. Por lo tanto, es una práctica común aproximar la energía de intercambio junto con la energía de correlación, asumiendo el gas de electrones homogéneo. Su energía y sus funcionales potenciales son

$$E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -C \int \rho^{4/3}(\vec{r})d\vec{r} \quad (1.21)$$

$$V_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -C\epsilon_x^{hom}[\rho(\vec{r})] = -C\rho^{1/3}(\vec{r}) \quad (1.22)$$

donde C representa diferentes constantes. Recordemos que, con este potencial aproximado, la porción de autointeracción de la energía de Hartree se eliminará en gran medida, pero no por completo. Y esta eliminación incompleta de la autointeracción causará algunos problemas y errores, como la subestimación de las brechas de banda.

Junto con la misma simulación cuántica de Monte Carlo, se calculó la energía de correlación exacta para el gas de electrones homogéneo con densidad de electrones variable, punto por punto. Sin embargo, es difícil expresarlo en forma analítica incluso para el gas de electrones uniforme. Aquí hay un ejemplo de la energía de correlación para un gas de electrones homogéneo simple en el límite de alta densidad (en $r_s < 1$; Perdew y Zunger 1981):

$$E_c^{LDA} = C_1 + C_2 \ln r_s + r_s(C_3 + C_4 \ln r_s) \quad (1.23)$$

donde todas las C_i representan constantes. Como ya mencionamos r_s es el radio de una esfera que contiene solo un electrón de modo que cuanto mayor sea r_s , menor será la densidad electrónica. Afortunadamente, la contribución de la energía de correlación suele ser mucho menor que la de la energía de intercambio. Dado que tanto la energía de intercambio como la de correlación son funcionales de la densidad electrónica, esperamos que la energía E_{xc} sumada también sea funcional de densidad de electrones:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = E_x[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})] \quad (1.24)$$

La LDA se vuelve exacta solo en el límite del gas de electrones homogéneo o densidades que varían muy lentamente. Sin embargo, en los cálculos prácticos, se interpolan los resultados numéricos conocidos de los cálculos cuánticos de Monte Carlo anteriores y se parametrizan los valores de $\epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ por volumen de constante ρ para todas las densidades. Entonces, la energía E_{xc} de la LDA se puede calcular multiplicando $\epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ por la densidad electrónica local e integrándola en el espacio:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (1.25)$$

$$= \int \rho(\vec{r}) [\epsilon_x^{hom}[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c^{hom}[\rho(\vec{r})]] d\vec{r} \quad (1.26)$$

Tomando la derivada del funcional de energía, el potencial V_{xc} correspondiente de la LDA es:

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.27)$$

Algunos inconvenientes típicos del LDA serian los siguientes:

- Subestima los parámetros de la red y, por lo tanto, sobreestima la energía de cohesión y el módulo de volumen de los sólidos.
- Calcula las energías de adsorción demasiado altas y las barreras de difusión demasiado bajas.
- Subestima el espín y los momentos orbitales.
- Calcula los intervalos de banda 50 % más pequeños o incluso ningún intervalo.
- No puede describir metales de transición o sistemas fuertemente correlacionados (localización electrónica fuerte con bandas d y f estrechas) como óxidos de metales de transición.
- No funciona bien para materiales que involucran enlaces de hidrógeno débiles, o atracción de Van der Waals (principalmente en átomos y moléculas)[22].

1.4.2. Aproximación de gradiente generalizado(GGA)

Evidentemente, los sistemas reales no son homogéneos y tienen un paisaje de densidad variable alrededor de los electrones. Para generar funcionales xc más precisos, la aproximación de gradiente generalizado (GGA) captura la información local y semilocal: la densidad de electrones y su gradiente en un punto dado. En principio, GGA debería arrojar mejores resultados con la fórmula general, con gradiente de densidad como variable adicional:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (1.28)$$

Cuando el funcional de energía está en su forma integral, la forma general de $V_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})]$ es:

$$V_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}^{GGA}}{\delta \rho(\vec{r})} = \rho(\vec{r}) \frac{d\epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})]}{d\rho(\vec{r})} + \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] \quad (1.29)$$

A diferencia de $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$, no existe una forma funcional simple que represente correctamente los datos de GGA y, por lo tanto, la función $E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})]$ a menudo se expresa con una forma apropiadamente elegida y se ajusta para satisfacer varias restricciones físicas. Por lo tanto, la forma general de GGA en la práctica se expresa en base a la LDA con un factor de mejora adicional $\mathbf{F}(\mathbf{s})$ que modifica directamente la energía de la LDA:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \mathbf{s}] = \int \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) \mathbf{F}(\mathbf{s}) d\vec{r} \quad (1.30)$$

Aquí, la \mathbf{s} depende tanto de la densidad electrónica como de su gradiente:

$$s = C \frac{|\rho(\vec{r})|}{\rho^{4/3}(\vec{r})} \quad (1.31)$$

En sólidos, el rango típico de densidad electrónica es $s = 0-3$. En este rango, los factores de mejora, $\mathbf{F}(\mathbf{s})$, de varios GGA para el intercambio suelen variar de 1.0 a 1.6. Se han propuesto muchas formas diferentes de GGA, y las opciones populares son (Perdew-Wang 1991) (PW91), (Perdew-Wang 1992) (PW92) y (Perdew, Burke y Ernzerhof 1996) (PBE). Estos funcionales GGA o LDA normalmente están bien tabulados e incorporados con los archivos de pseudopotenciales. Para nuestro estudio en GGA, utilizaremos el funcional PBE.

Algunas tendencias generales de esta aproximación serían:

- GGA funciona muy bien con casi todos los sistemas, brindando la mayoría de las propiedades estructurales con un error de 1 a 3 %.
- Corrige la mayoría de los problemas de sobreestimación de LDA, produciendo un aumento de las constantes de red y una disminución de las energías cohesivas, y la mejora de las barreras de activación. De hecho, GGA sobrecorrigió ligeramente la longitud del enlace, lo que da como resultado energías de adsorción en el lado inferior y barreras de difusión en el lado superior.
- al igual que LDA, GGA también calcula los intervalos de banda aproximadamente un 50 % más pequeños, o incluso ningún intervalo[22].

1.4.3. Funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)

En el año de 1996 Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) presentaron una construcción simplificada y mejorada sin elementos empiricos[23] de un GGA para intercambio y correlación, en el que todos los parámetros son constantes fundamentales[24]. Incluye características como la densidad electrónica local y su gradiente y el gradiente de segundo orden en los factores de mejora, $F(x)$ y $F(c)$ [22].

Aunque independiente de PW91, el funcional PBE es numéricamente equivalente a PW91, esto es de esperar ya que el funcional PBE se ha desarrollado para imitar al funcional PW91, pero con menos parámetros y una forma funcional más simple. El PBE involucra a un nuevo parámetro k para mejorar la descripción de las energías atómicas totales y las energías de atomización molecular. El parámetro k aparece en la función de energía de intercambio[24]:

$$E_x[\rho] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_x(\vec{r})d\vec{r} = \int \rho(\vec{r})\epsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r}))F_x(s(\vec{r}))d\vec{r}, \quad (1.32)$$

donde $\rho(\vec{r})\epsilon_x^{LDA}(\vec{r})$ es la densidad de energía de intercambio local del LDA, s es el gradiente de densidad reducida:

$$s(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{[2(3\pi^2)^{1/3}\rho(\vec{r})^{4/3}]}, \quad (1.33)$$

y F_x es un factor de mejora del intercambio local;

$$F_x(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \mu s^2/k}, \quad (1.34)$$

donde μ y k son constantes. El valor de $\mu = 0.21951$ [24] y el valor de $k = 0.804$.

El razonamiento de Perdew, Burke y Ernzerhof, para el uso de $k = 0.804$ en el funcional PBE es que $F_x(s)$ se convierte en un límite superior por 1.804 y, por lo tanto, la energía de intercambio está sujeta en cada punto del espacio a la siguiente desigualdad (usando unidades atómicas):

$$\rho(\vec{r})\epsilon_x(\vec{r}) \geq -1,679\rho(\vec{r})^{4/3} \quad (1.35)$$

con este criterio en $\epsilon_x(\vec{r})$ el límite de Lieb-Oxford

$$E_x[\rho] \geq E_{xc}[\rho] \geq -1,679 \int \rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (1.36)$$

automáticamente se cumple. El empleo del límite local en la construcción GGA garantiza que el límite integrado se satisfará para cualquier posible densidad de electrones[24].

1.4.4. Potencial de Intercambio de Becke-Johnson modificado (mBJ)

Para los sólidos, el LDA y el GGA suelen arrojar propiedades del estado fundamental, que están razonablemente de acuerdo con el experimento. Sin embargo, este no suele ser el caso de las propiedades del estado excitado. Por ejemplo, es bien sabido que, muy a menudo, la brecha energética prohibida se subestima mucho y, a veces, incluso se obtiene un estado metálico en lugar de un aislante.

Uno de los problemas es que los funcionales LDA y GGA contienen el error de autointeracción y no muestran una discontinuidad derivada, lo cual es importante cuando se quiere comparar la brecha energética prohibida de KS (la diferencia en los valores propios del mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia) con la banda prohibida experimental (la diferencia entre el potencial de ionización y la afinidad electrónica).

Becke y Johnson (BJ) propusieron un potencial de intercambio, que fue diseñado para reproducir el potencial de intercambio exacto en los átomos. Este potencial no contiene ningún parámetro empírico y mejora de manera moderada la brecha energética prohibida en comparación de los funcionales LDA y GGA estándar. Lo podemos escribir de la siguiente manera:

$$V_x^{BJ}(\vec{r}) = V_x^{BR}(\vec{r}) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t(\vec{r})}{\rho(\vec{r})}} \quad (1.37)$$

donde $\rho = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2$ es la densidad de electrones, $t(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla \psi_i^*(\vec{r}) \nabla \psi_i(\vec{r})$ es la densidad de energía cinética KS y,

$$V_x^{BR}(\vec{r}) = -\frac{1}{b(\vec{r})} \left(1 - e^{-x(\vec{r})} - \frac{1}{2} x(\vec{r}) e^{-x(\vec{r})} \right) \quad (1.38)$$

es el potencial de intercambio de Becke-Roussel (BR). En la ecuación (1.38) x se determina a partir de una ecuación no lineal que implica a ρ , $\nabla \rho$, $\nabla^2 \rho$ y t y luego b se calcula con $b = [x^3 e^{-x} / (8\pi\rho)]^{1/3}$. Sin embargo se propuso una modificación simple del potencial BJ (llamada mBJ):

$$V_x^{mBJ}(\vec{r}) = c V_x^{BR}(\vec{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t(\vec{r})}{\rho(\vec{r})}}, \quad (1.39)$$

donde c esta dada por:

$$c = A + B\sqrt{\bar{g}} \quad (1.40)$$

y

$$\bar{g} = \frac{1}{V_{celda}} \int_{celda} \frac{1}{2} \left(\frac{|\nabla \rho^\uparrow(\vec{r})|}{\rho^\uparrow(\vec{r})} + \frac{|\nabla \rho^\downarrow(\vec{r})|}{\rho^\downarrow(\vec{r})} \right) d^3 r \quad (1.41)$$

es el promedio de $g = |\nabla \rho| / \rho$ en la celda unitaria de volumen V_{celda} . En la ecuación (1.40), A y B son dos parámetros libres cuyos valores son A = - 0.012 y B = 1.023 *bohr*^{1/2} según un ajuste a la brechas energéticas prohibidas experimentales. Los valores de c mayores que 1 conducen a un potencial menos negativo (menos atractivo), en particular, en regiones de baja densidad. Se demostró que, para los cálculos de brecha energética prohibida, el potencial mBJ es tan preciso como los métodos híbridos y GW mucho más costosos[25].

1.5. Método de ondas planas aumentadas linealizadas con potencial total (FP-LAPW)

Desde que Slater propuso el método por primera vez en 1937, la *onda plana aumentada (APW)* y sus descendientes han estado entre los métodos más populares para resolver la estructura electrónica usando la teoría funcional de la densidad (DFT). En parte, esta popularidad surgió del hecho de que el método APW en sus formas lineales potenciales generales modernas combina una simplicidad conceptual con una alta precisión para un sistema general. El método utiliza un conjunto base más pequeño que los enfoques de base de onda plana de pseudopotencial suave, pero aún sustancialmente más grande que los métodos de función local como el método lineal-muffin-tin-orbital (LMTO) o las técnicas de orbitales gaussianos.

En los últimos años ha habido varios desarrollos importantes del método APW original, como la implementación del *potencial completo*, así como la inclusión de fuerzas atómicas. Pero la más importante fue la linealización propuesta por Andersen[27].

1.5.1. Método APW

Todos los métodos descendientes de APW dividen el espacio en esferas de *muffin-tin* (MT) centradas atómicamente rodeadas por una región intersticial. Las funciones base APW consisten en ondas planas en la región intersticial, que se aumentan en soluciones radiales de la ecuación de Schrödinger dentro de las esferas MT. Estas funciones radiales u_l son mejores para describir el comportamiento de las funciones propias de Bloch cerca de sitios atómicos. Para un sistema con un átomo por celda unitaria, nos da:

$$\phi_{\vec{G}}^{APW}(\vec{r}, \vec{k}) = \begin{cases} e^{i\vec{k}_{\vec{G}} \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_L a_L^{\vec{k}_{\vec{G}}} u_l(r, E) Y_L(\hat{r}) & \vec{r} \in MT, \end{cases} \quad (1.42)$$

donde \vec{G} es un vector de la red recíproca, k es el momento del cristal y $\vec{k}_{\vec{G}} = \vec{k} + \vec{G}$. L es el índice de momento angular condensado (l,m) y $Y_L(\hat{r})$ los armónicos esféricos.

En cálculos prácticos la suma de L es finita. Los coeficientes $a_L^{\vec{k}_{\vec{G}}}$ se encuentran expandiendo cada onda plana en funciones de Bessel $j_l(\vec{k}_{\vec{G}} r)$ en las esferas MT $r = r_{MT}$ requiriendo que las funciones base sean continuas en los límites de la esfera. Esto produce:

$$a_L^{\vec{k}_{\vec{G}}} = 4\pi i^l Y_L^*(\hat{K}_{\vec{G}}) \frac{j_l(\vec{k}_{\vec{G}} r_{MT})}{u_l(r_{MT}, E)} \quad (1.43)$$

Mientras que las ondas planas son independientes de la energía, las soluciones radiales u_l dependen de la energía a la que se evalúa la ecuación radial de Schrödinger. Una función propia $\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i\vec{G}} \phi_{\vec{G}}(\vec{r}, \vec{k})$ solo puede describirse eficientemente mediante soluciones orbitales u_l evaluadas en la energía propia ξ_i de Ψ_i . Por lo tanto, se debe evaluar un nuevo conjunto de funciones básicas de APW para cada nueva energía tratada. Como los elementos de la matriz que representan a los operadores dependen de la elección del conjunto de bases, la ecuación secular será no lineal en energía.

$$\det[T_{\vec{G}\vec{G}'}(E) + V_{\vec{G}\vec{G}'}(E) - E\vartheta_{\vec{G}\vec{G}'}(E)] = 0 \quad (1.44)$$

$T_{\vec{G}\vec{G}'}$ representa el operador de energía cinética, $V_{\vec{G}\vec{G}'}$ es la energía potencial y $\vartheta_{\vec{G}\vec{G}'}$ la matriz de superposición.

El procedimiento de evaluar el determinante para varias energías diferentes, con el fin de encontrar los valores propios de la energía, hace que el método APW consuma mucho tiempo. Otro problema es el desacoplamiento de la base establecida para las energías que producen $u_l = 0$ en el límite de la esfera MT, pero esto es de menor importancia[27].

1.5.2. Método LAPW

Los desarrollos paralelos de Andersen y Koelling y Arbman dieron como resultado las funciones básicas LAPW independientes de la energía,

$$\phi_{\vec{G}}^{LAPW}(\vec{r}, \vec{k}) = \begin{cases} e^{i\vec{k}\vec{G}\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_L R_L^{LAPW}(r)Y_L(\hat{r}) & \vec{r} \in MT, \end{cases} \quad (1.45)$$

donde $R_L^{LAPW}(r) = a_L^{\vec{k}\vec{G}}u_l(r, \xi_1) + b_L^{\vec{k}\vec{G}}\dot{u}_l(r, \xi_1)$. $\dot{u}_l \equiv \partial u_l/\partial E$ son las derivadas energéticas de las funciones radiales.

Los dos coeficientes $a_L^{\vec{k}\vec{G}}$ y $b_L^{\vec{k}\vec{G}}$ se determinan obligando a cada función base a ser continuamente diferenciable, es decir, continua con la primera derivada continua, en las superficies de las esferas MT[27]. Los LAPW proporcionan una base suficientemente flexible para describir adecuadamente las funciones propias con energías propias alrededor de la energía de linealización. Esto tiene la importante consecuencia de que los valores ξ_1 se pueden mantener fijos y todas las energías propias se pueden obtener con una sola diagonalización[27].

En su forma general, el método LAPW amplía el potencial de la siguiente forma:

$$V_r = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r)Y_{lm}(\hat{r}) & \text{dentro de la esfera} \\ \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}}e^{i\vec{k}\vec{r}} & \text{fuera de la esfera,} \end{cases} \quad (1.46)$$

y las densidades de carga de manera análoga[28]. De esta manera, al no realizarse aproximaciones de forma para el potencial, el método recibe el nombre de Potencial Completo (FP, por sus siglas en ingles)[19].

El método de onda plana aumentada y linealizada con potencial completo (LAPW) se encuentra entre los métodos más precisos para realizar cálculos de estructura electrónica para cristales. Se basa en la teoría del funcional de la densidad (DFT). Utilizando para el tratamiento de intercambio y correlación las aproximaciones LDA y GGA[29]. Este fue el método que se utilizó para el presente trabajo, el cual se encuentra desarrollado en el código computacional Wien2k.

1.6. Energía de Cohesión

La energía de cohesión de un cristal (E_{Coh}), se define como la energía que debe añadirse al cristal para separar sus componentes en átomos libres neutros en reposo, a separación infinita, con la misma configuración electrónica. La energía de cohesión se puede escribir como

$$E_{Coh} = E_{Sol} - \sum_A E_A. \quad (1.47)$$

La suma se realiza sobre los átomos incluidos en la celda unitaria primitiva, E_{Sol} es la energía total por celda primitiva [19].

1.7. Ecuación de Murnaghan

Mediante el formalismo de la DFT se calculo la energía de la estructura para diferentes valores del parámetro de red y se procedió a realizar el ajuste de estos valores a la ecuación de estado de Murnaghan, la cual se obtiene de suponer un comportamiento lineal del modulo de compresibilidad de un solido con respecto a la presión P , a temperatura constante, es decir:

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = B_0 + B'_0 P \quad (1.48)$$

donde B_0 es el modulo del volumen a presión $P=0$ y B'_0 es la primera derivada respecto a P . Esta ecuación puede ser integrada a temperatura constante, de donde se obtiene una ecuación de estado para la presión como función del volumen,

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right) - 1 \right]^{B'_0} \quad (1.49)$$

De esta manera si se determina experimental o teóricamente la dependencia de P vs V , mediante un ajuste de sus valores es posible determinar las constantes de esta ecuación de estado V_0 , B_0 y B'_0

Por otro lado, teóricamente se pueden obtener valores para la energía en función del volumen de la estructura y teniendo en cuenta que a temperatura cero la presión puede ser escrita como una función del volumen solamente,

$$P(V) = -\frac{dE(V)}{dV} \quad (1.50)$$

Entonces una relación para la energía en función del volumen $E(V)$ puede ser obtenida integrando (1.49) usando la definición (1.50) y asumiendo B_0 y B'_0 independientes del volumen, de lo cual se obtiene

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'_0 (B'_0 - 1)} \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] + E_0 \quad (1.51)$$

Esta ecuación se conoce como ecuación de estado de Murnaghan para la energía, donde V_0 corresponde al volumen de equilibrio y E_0 la energía de equilibrio de la estructura, cuyos valores se determinan mediante un ajuste de valores de energía en función del volumen.

Mediante este procedimiento se realizaron optimizaciones sucesivas de cada fase hasta obtener los parámetros estructurales para los cuales se obtiene la menor energía del sistema [29].

1.8. Estructura de bandas y densidad de estados (DOS)

1.8.1. Estructura de bandas

El modelo de electrones libres de los metales nos permite tener una idea acertada sobre la capacidad térmica, la conductividad térmica, la conductividad eléctrica, la susceptibilidad magnética y la electrodinámica de los metales. Pero el modelo no sirve para resolver otros grandes problemas como la distinción entre metales, semimetales, semiconductores y aislantes. Sabemos que todo sólido contiene electrones, la cuestión importante por lo que se refiere a la conductividad eléctrica es como responden los electrones a un campo eléctrico aplicado. Veremos que los electrones en los cristales están repartidos en **bandas de energía**, separadas por regiones de energía en las que no existen orbitales ondulatorios. A estas regiones no permitidas se las denomina **bandas prohibidas** o **bandas de energías prohibidas** y son el resultado de la interacción de las ondas de los electrones de conducción con los núcleos iónicos del cristal[30].

Debido a que las propiedades físicas de los sólidos dependen básicamente de la configuración de las últimas bandas de energía, estas serán las de mayor interés para la conductividad eléctrica. La denominación usual de estas bandas de energía es la siguiente:

- *Banda de Valencia (BV)*: es la banda de energía más alta conteniendo electrones.
- *Banda Prohibida (BP)*: corresponde a aquellos valores de energía en los cuales no hay niveles permitidos.
- *Banda de Conducción (BC)*: si la BV está parcialmente llena, esta banda se denomina banda de conducción y si la BV está completamente llena (a $T = 0K$) entonces la BC será aquella banda inocupada inmediatamente superior a la BV.

El modelo de bandas expuesto podrá explicar satisfactoriamente la existencia de conductores, semiconductores y aislantes. Debe notarse que para que los electrones respondan al campo eléctrico externo (y por tanto contribuyan a la corriente eléctrica, estos deben ganar energía y situarse en estados energéticos superiores. En consecuencia, solo aquellos electrones que posean estados superiores próximos disponibles vacíos y permitidos responderán a la acción del campo eléctrico externo. Siguiendo este mismo razonamiento podemos igualmente concluir que aquellos electrones cuyas energías correspondan a las de una banda completamente llena no contribuirán a la corriente,

$$\vec{J} = 0 \tag{1.52}$$

Esto implica que los únicos electrones que participarían en el proceso de conducción eléctrica serán aquellos situados en las bandas superiores (dado que las bandas inferiores estarán completamente llenas). Para explicar este comportamiento eléctrico en los sólidos se hará distinguiendo dos situaciones en función de la temperatura: $T = 0K$ y $T > 0K$.

- A $T = 0K$, un sólido que tenga la BV llena será un aislante debido a que los electrones en dicha BV no pueden desplazarse hacia niveles más altos de energía en dicha banda bajo la acción de un campo eléctrico externo. La existencia de la BP, en principio, impediría que estos electrones pudieran desplazarse hacia la BC. Por el contrario si la BV está parcialmente llena, entonces los electrones pueden desplazarse hacia niveles más altos de energía en el interior de dicha banda y el sólido se comportará como un conductor. Un aislante cuya BP sea relativamente pequeña se denominará *semiconductor*, aunque a $T = 0K$ tanto el aislante como el semiconductor se comportarán como aislantes perfectos.
- A $T > 0K$, es posible que, en aislantes y semiconductores, algunos electrones de la BV sean excitados químicamente a la BC, y por tanto, que haya algunos portadores disponibles para la

corriente eléctrica. La probabilidad del salto de electrones de la BV a la BC sera directamente proporcional a la temperatura e inversamente proporcional a la anchura energética (E_g) de la BP. En consecuencia a mayor E_g menor concentración de electrones en BC y menor valor de conductividad eléctrica. Esto explica el diferente valor a temperatura ambiente de la conductividad, σ , dando así lugar a la diferenciación entre aislantes y semiconductores. Por otra parte, dado que para estos materiales, la concentración de electrones en BC aumenta con la temperatura T, la conductividad crecerá a medida que la temperatura crezca, explicándose así la correcta dependencia de la conductividad con la temperatura para aislantes y semiconductores. En los conductores, la situación energética de los electrones ligados en la BV parcialmente llena (o BC). Por lo tanto, el comportamiento de la conductividad con la temperatura para los conductores, según el modelo de bandas es igual al predicho por el modelo de Sommerfeld, esto es, $\sigma \sim T^{-1}$ [31].

En la figura 1.1 mostramos la estructura de bandas en sólidos.

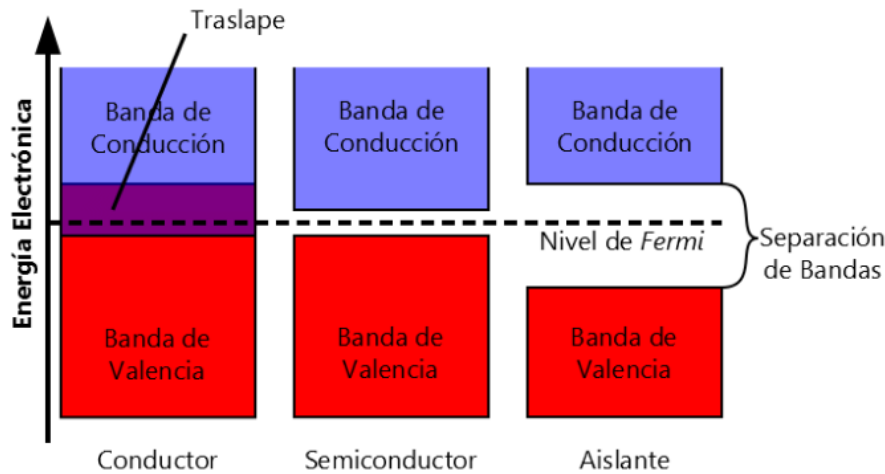


Figura 1.1: Fuente [33]. Estructura de bandas en materiales conductores, semiconductores y aislantes. Podemos ver el traslape entre la BV y la BC en los conductores, en los semiconductores podemos ver la BV separada de la BC por un intervalo *prohibido de energía o banda de energía prohibida* (E_g) estrecho, menor a 2eV. En los aislantes ocurre lo mismo que en los semiconductores, pero el intervalo *prohibido de energía* es relativamente alto, mayor a 2eV. La energía de Fermi E_F se encuentra dentro de dicho intervalo prohibido de energía

Entonces, en los semiconductores, conforme la temperatura aumenta los electrones se excitan térmicamente, pudiendo pasar de la BV a la BC, donde tienen movilidad. Cuando esto sucede dejan un hueco en la BV, es decir queda vacío el estado que ocupaba, y como todos los átomos tienden a su estado más estable, este tratará de llenar ese hueco con otro electrón, el cual lo tomará de uno de los átomos cercanos a él o de un electrón que provenga de la BC. Así, si se aplica un campo eléctrico externo, este hará que los electrones en la BC circulen en una dirección, mientras que los huecos se moverán en sentido contrario[3].

Una vez que esto ha sucedido, pueden darse generalmente dos casos, que se produzca una transición directa o una transición indirecta. En el primero de los casos, el máximo de la BV coincide con el mínimo de la BC, y la gran mayoría de las transiciones electrónicas a través de la BP se van a producir entre estados energéticos próximos a estos valores extremos. En este caso, los valores del vector de onda \vec{k} , son próximos a cero. En las transiciones indirectas, existe un desfase entre el máximo de la BV y el mínimo de la BC, por lo que el vector de onda \mathbf{k} presentará un valor diferente

a 0, es lo que se conoce como situación de E_g indirecto[33]. En la figura 1.2 vemos el ejemplo de ambas transiciones.

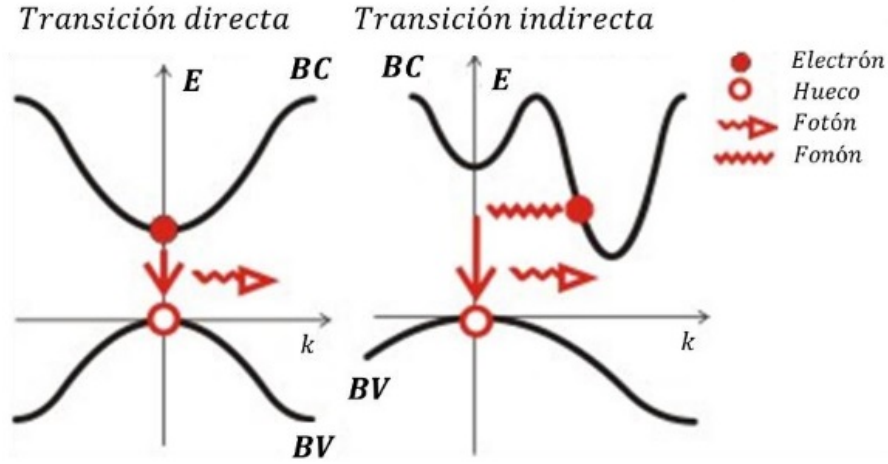


Figura 1.2: Fuente [33]. Representación esquemática de transiciones directas e indirectas en semiconductores

1.8.2. Densidad de estados (DOS)

La densidad de estados DOS (por sus siglas en ingles) de un sistema describe el número de estados en cada nivel de energía que pueden ser ocupados por electrones. Un valor alto de DOS en cierto intervalo de energías nos indica que existen muchos estados que pueden ser ocupados. En contraste, un valor de cero para DOS nos indica que ningún electrón puede tener una energía con ese valor, ya que no existen estados disponibles. La DOS en una banda prohibida es igual a cero, ya que ningún estado puede existir en dichas energías. Por ende, al dopar un semiconductor y crear acarreadores de cargas, la DOS en las energías que originalmente estaban vacías, aumenta[34].

Mientras el diagrama de bandas permite conocer la dependencia detallada de la energía en función del vector de onda, la densidad de estados es esencial para determinar las concentraciones de portadores y su distribución en energía. Estos dos diagramas se complementan mutuamente. La densidad de estados se puede obtener mediante la integración sobre una capa de energía $\{E(\vec{k}), E(\vec{k}) + dE\}$ en el espacio \vec{k} sobre la primera zona de Brillouin para una superficie de energía en la estructura de bandas.

La densidad de estados esta emparentada con la relación de dispersión, en el caso unidimensional esta relación es proporcional con el reciproco de la velocidad de grupo de los electrones. En tres dimensiones el cálculo se complica y la expresión para la densidad de estados se obtiene por medio de la integral de superficie del reciproco de $\nabla E(\vec{k})$ [35], como se muestra a continuación:

$$D(\mathbf{E}) = \int_{S_n(\mathbf{E})} \frac{d\mathbf{S}}{4\pi^3} \frac{1}{\|\nabla E(\vec{k})\|} \quad (1.53)$$

Utilizamos los diagramas de estructura de bandas y densidad de estados (DOS) total y parcial para la interpretación estructural electrónica de nuestro compuesto en estudio (AIP).

1.9. El Código Computacional WIEN2K

Como ya mencionamos en el apartado 1.5 el método FP-LAPW ha demostrado ser uno de los métodos más precisos para el cálculo de la estructura electrónica de los sólidos dentro de la DFT, para el cual se ha desarrollado desde hace más de 30 años un código para poder expandir las ecuaciones de KS. Una primera versión se llamó **WIEN** y fue publicada en el año de 1990 por los autores P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin y S.B. Trickey. Años después se desarrollaron versiones de tipo UNIX significativamente mejoradas y actualizadas del código WIEN original, que se llamaron *WIEN93*, *WIEN95*, *WIEN97* hasta llegar a una nueva versión llamada **WIEN2k** que se basa en un conjunto básico alternativo, lo que permite una mejora significativa en términos de velocidad, universalidad, facilidad de uso y nuevas funciones[29].

Para la obtención de las propiedades estructurales y electrónicas del AIP se utilizó este último código numérico, el cual fue desarrollado en la Universidad Tecnológica de Viena y está escrito en un lenguaje *FORTRAN 90* y se requiere un sistema operativo UNIX/Linux para ejecutarlo ya que los programas están enlazados por scripts C-Shell[29].

El código computacional WIEN2k, está basado en las teorías de estado sólido para realizar el análisis de propiedades físicas y químicas de los materiales. Aplica la teoría del funcional de densidad (DFT), con las aproximaciones LSDA y GGA, con parametrizaciones para el funcional de correlación e intercambio PBE, LDA, y WC[2]. Para este trabajo utilizamos PBE y LDA. Con ello podemos obtener propiedades como la densidad de estados del sólido, la densidad electrónica, la estructura de bandas de energía, el espectro de rayo X, etc[29].

Los programas utilizados en este paquete fueron: procesos de inicialización, cálculos de campo autoconsistente y procesos de cálculo de propiedades (aquí nos enfocamos en la DOS y estructura de bandas).

Capítulo 2

Estructuras Cristalinas

2.1. Estructura cloruro de cesio (CsCl)

En la estructura cloruro de cesio (CsCl) la red espacial es cubica centrada en el cuerpo (bcc). Ver figura 2.1 (a). Pertenece al grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (# 221). Esta conformada por 2 átomos en la celda unitaria, su numero de coordinación o vecinos mas próximos es 8 al igual que sus operaciones de simetría. La distancia entre vecinos mas próximos es $\frac{\sqrt{3}}{2}a = 0.866a$. La base de esta estructura esta formada por dos átomos en las siguientes posiciones:

$$Cs (1a) (0, 0, 0); \quad Cl (1b) (1/2, 1/2, 1/2).$$

Existe una molécula por celda unitaria[31]. El volumen de la celda primitiva es $V = \frac{a^3}{2}$. En el espacio reciproco la celda primitiva es una cubica centrada en las caras (fcc). La primera zona de Brillouin es un dodecaedro romboico de volumen $2(2\pi/a)^3$ [31]. Ver figura 2.1 (b).

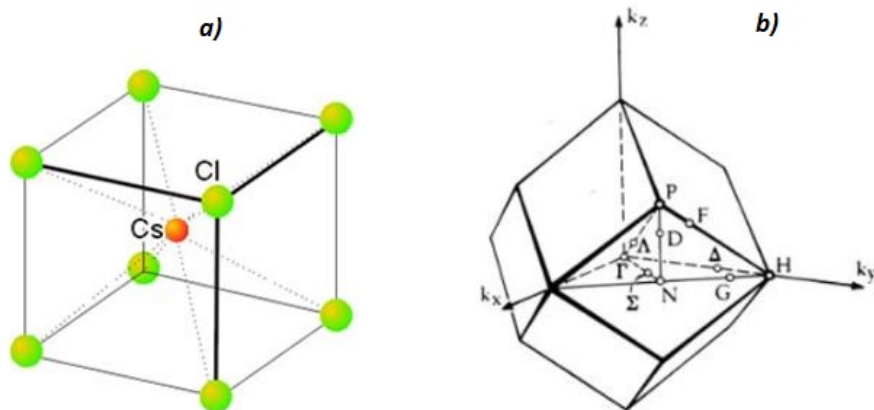


Figura 2.1: Fuente[37]. a) Celda unitaria para la estructura cloruro de cesio (CsCl). Fuente[32] b) Primera zona de Brillouin con las direcciones de alta simetría para la estructura cloruro de cesio (CsCl).

2.2. Estructura cloruro de sodio (NaCl)

En la estructura cloruro de sodio (NaCl) la red espacial es cubica centrada en las caras (fcc). Ver figura 2.2 (a). Pertenece al grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (# 225). Esta conformada por 4 átomos en la celda unitaria, su numero de coordinación o vecinos mas próximos es 12 al igual que sus operaciones de simetría. La distancia entre vecinos mas próximos es $\frac{1}{\sqrt{2}}a = 0.707a$ [32]. La base de esta estructura esta formada por dos átomos, uno de Na y otro de Cl separados por la mitad de la diagonal del cuerpo de un cubo[30]; en las siguientes posiciones:

$$Na (4a) (0, 0, 0); \quad Cl (4b) (1/2, 1/2, 1/2).$$

Existen 4 moléculas por celda unitaria[31]. El volumen de la celda primitiva es $V = \frac{a^3}{4}$. En el espacio reciproco la celda primitiva es una cubica centrada en el cuerpo (bcc). La primera zona de Brillouin es un octaedro truncado de volumen $4(2\pi/a)^3$ [31]. Ver figura 2.2 (b).

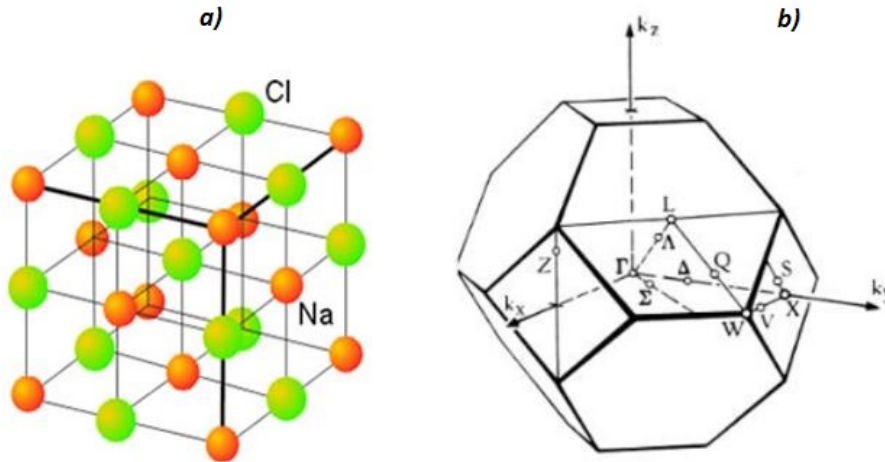


Figura 2.2: Fuente[37]. a) Celda unitaria para la estructura cloruro de sodio (NaCl). Fuente[32] b) Primera zona de Brillouin con las direcciones de alta simetría para la estructura cloruro de sodio (NaCl).

2.3. Estructura zinc blenda (ZnS)

Esta estructura tipo diamante, consistente en dos redes cúbicas centradas en las caras (fcc), desplazadas entre si por un cuarto de la diagonal del cuerpo. Se obtiene como resultado de situar átomos de Zn en una red fcc y átomos de S sobre otra red fcc[30]. Ver figura 2.3 (a). Pertenece al grupo espacial $F\bar{4}3m$ (# 216).

Esta conformada por 8 átomos en la celda unitaria, su numero de coordinación o vecinos mas próximos es 4 y tiene 12 operaciones de simetría. La distancia entre vecinos mas próximos es $\frac{1}{\sqrt{2}}a = 0.707a$ (igual que la estructura NaCl)[31]. La celda unitaria es un cubo. Su factor de

empaquetamiento atómico es de $FEA = 8 \times \frac{\sqrt{3}}{8 \times 16} \frac{\pi a^3}{a^3} = 0.34$.

La base de esta estructura esta formada por dos átomos en las siguientes posiciones:

$$S (4a) (0, 0, 0); \quad Zn (4b) (1/4, 1/4, 1/4).$$

Existen 4 moléculas por celda unitaria. El volumen de la celda primitiva es $V = \frac{a^3}{4}$. Los átomos de zinc y los átomos de azufre cada uno forman una red de fcc[32]. Y, por este motivo, aplican las mismas consideraciones que para la estructura NaCl, en cuanto a la celda en el espacio recíproco y su primera zona de Brillouin. Ver figura 2.3 (b).

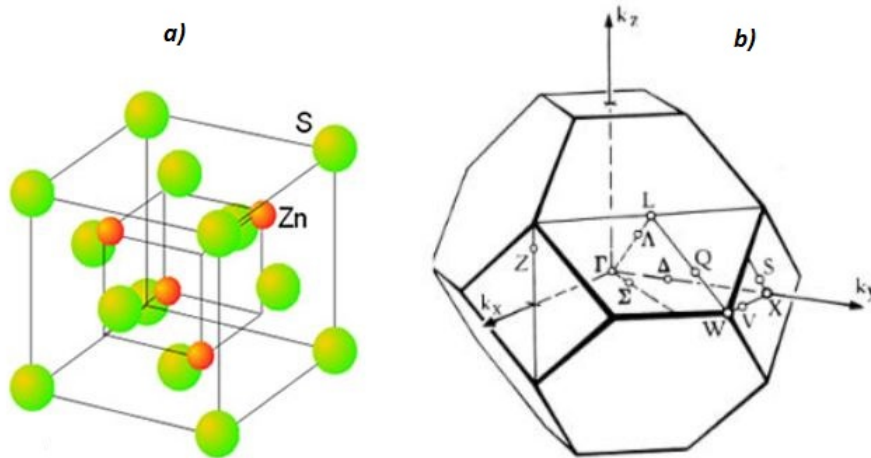


Figura 2.3: Fuente[37]. a) Celda unitaria para la estructura zinc blenda (ZnS). Fuente[31] b) Primera zona de Brillouin con las direcciones de alta simetría para la estructura zinc blenda (ZnS).

Capítulo 3

Resultados

En este capítulo presentamos los resultados de los cálculos realizados para las propiedades estructurales y electrónicas del compuesto fosforo de aluminio (AlP) en sus diferentes fases cristalinas.

3.1. Modelo de Cálculo

El cálculo de energía total se llevó a cabo empleando el *código computacional WIEN2k*, usando una base de ondas planas aumentadas y linealizadas con potencial total (FP-LAPW) para determinar las soluciones de los estados electrónicos de Kohn-Sham dentro del marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT). Para este trabajo se utilizó la aproximación de densidad local (LDA), y la aproximación de gradiente generalizado (GGA) con la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

Se utilizaron los siguientes puntos \mathbf{k} , cloruro de sodio (NaCl) $k=2000$, cloruro de cesio (CsCl) $k=2000$, zinc blenda $k=2000$ y wurtzita $k=500$. Estos puntos \mathbf{k} fueron utilizados tanto para LDA como GGA-PBE.

Para el alcance del potencial cristalino generado por cada uno de los núcleos atómicos se escogió un radio de muffin-tin (RMT) para el cual las esferas no presentan traslapamiento. Para la estructura cloruro de cesio (CsCl) los RMT fueron fijados a 2.48 Å para el aluminio (Al) y 2.24 Å para el fosforo (P) con LDA, y a 1.79 Å para el aluminio (Al) y 1.62 Å para el fosforo (P) con GGA. Para la estructura cloruro de sodio (NaCl) los RMT fueron fijados a 2.22 Å para el aluminio (Al) y 2.01 Å para el fosforo (P) con LDA, y a 1.97 Å para el aluminio (Al) y 1.78 Å para el fosforo (P) con GGA. Para la estructura zinc blenda los RMT fueron fijados a 1.88 Å para el aluminio (Al) y 1.70 Å para el fosforo (P) con LDA y 1.92 Å para el aluminio (Al) y a 1.74 Å para el fosforo con GGA. Para la estructura wurtzita los RMT fueron fijados a 1.98 Å para el aluminio (Al) y 1.79 Å para el fosforo (P) con LDA y 1.98 Å para el aluminio (Al) y a 1.80 Å para el fosforo (P) con GGA.

3.2. Propiedades Estructurales del AlP

Para estudiar las propiedades estructurales del compuesto AlP, se comienza calculando la energía total de cada una de las estructuras cristalinas ya mencionadas (CsCl, NaCl, zinc blenda y wurtzita) en función del parámetro de red y consecuentemente en términos del volumen de la celda primitiva .

Consideramos la aproximación de gradiente generalizado (GGA) con la parametrización PBE y aproximación de densidad local (LDA) 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:

$$E_c = E_{AlP} - (E_{Al} + E_P)$$

donde E_{AlP} es la energía total de la celda unitaria del AlP, E_{Al} es la energía del átomo de aluminio aislado y E_P es la energía del átomo de fósforo aislado. Para así obtener las curvas de E_c vs volumen de la celda primitiva y poder determinar cual presentaba menor energía en volumen y por consiguiente sería la más estable. Las transiciones estructurales de fase se calcularon utilizando la *energía libre de Gibbs* $G = E + pV - TS$. Estos cálculos se realizaron a $T = 0K$, por lo tanto, la energía libre de Gibbs se hace igual a la Entalpía: $H = E + pV$. Los resultados encontrados los mostramos a continuación.

3.2.1. GGA-PBE

3.2.2. cloruro de cesio (CsCl)

Como ya mencionamos en el capítulo anterior, la estructura en la fase de cloruro de cesio es cúbica centrada en el cuerpo. Para el fosforo de aluminio la base la forman un átomo de aluminio (Al) ubicado en (0,0,0) y otro de fósforo (P) ubicado en (1/2,1/2,1/2). En esta fase se ha calculado la energía total para varios valores del parámetro de red a , hasta lograr la optimización. Una vez logrado esto, se ha determinado la energía de cohesión como función del volumen de la celda primitiva.

3.2.3. cloruro de sodio (NaCl)

Como también ya mencionamos en el capítulo anterior, la estructura en la fase de cloruro de sodio es cúbica centrada en las caras. Para el fosforo de aluminio la base la forman un átomo de aluminio (Al) ubicado en (0,0,0) y otro de fósforo (P) ubicado en (1/2,1/2,1/2). Al igual que para el cloruro de cesio, en esta fase se ha calculado la energía total para varios valores del parámetro de red a , hasta lograr la optimización. Una vez logrado esto, se ha determinado la energía de cohesión como función del volumen de la celda primitiva.

3.2.4. zinc blenda (ZnS)

La estructura en la fase zinc blenda es cúbica centrada en las caras. Para el fosforo de aluminio la base la forman un átomo de aluminio (Al) ubicado en (0,0,0) y otro de fósforo (P) ubicado en (1/4,1/4,1/4). Al igual que para las fases anteriores, en esta fase se ha calculado la energía total para varios valores del parámetro de red a , hasta lograr la optimización. Una vez logrado esto, se ha determinado la energía de cohesión como función del volumen de la celda primitiva.

3.2.5. wurtzita (ZnO)

La estructura en la fase de wurtzita es hexagonal. Para formar la celda del fosforo de aluminio se consideran dos átomos de aluminio ubicados en (1/3, 2/3, 1/2), y (2/3, 1/3, 0) y dos de fósforo ubicados en (1/3, 2/3, 7/8) y en (2/3, 1/3, 3/8). 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 energía de cohesión en función del volumen de la celda primitiva de cada una de las cuatro fases (CsCl, NaCl, zinc blenda y wurtzita) se reportan en la figura 3.1

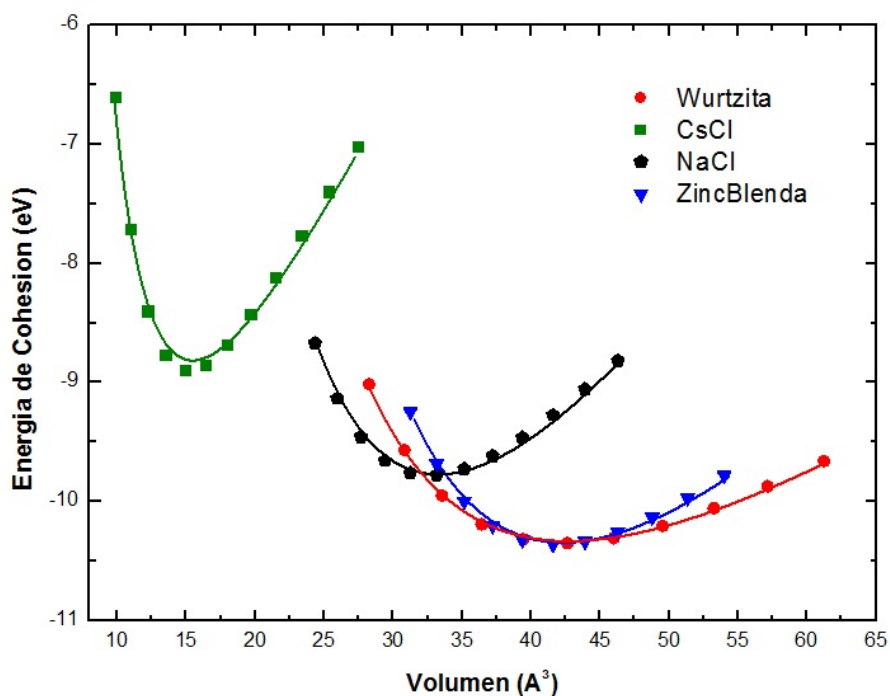


Figura 3.1: Energía de cohesión vs volumen de la celda primitiva que muestra las cuatro estructuras cristalinas del AIP. Los símbolos representan los datos calculados y la línea continua el ajuste de la ecuación de Murnaghan. GGA-PBE.

Podemos observar que las cuatro fases estudiadas son meta estables, ya que presentan un mínimo local de energía. Dichos resultados obtenidos indican que las estructuras zinc blenda y wurtzita son las más estables. El estado base corresponde a la estructura zinc blenda. Los parámetros de red, así como los respectivos volúmenes y los mínimos de energía se indican en la tabla 3.1.

Tabla 3.1: Resultados óptimos de las cuatro estructuras cristalinas del AIP. Parámetro de red, volumen de la celda primitiva y energía de cohesión mínima. GGA-PBE.

GGA-PBE			
Estructura Cristalina	Parámetro de red (Å)	Volumen (Å ³)	Energía de cohesión mínima (eV)
CsCl	a=b=c=3.1	14.89	-8.8967
NaCl	a=b=c=5.1	33.16	-9.7765
zinc blenda	a=b=c=5.5	41.59	-10.3617
wurtzita	a=b=3.9 , c=6.38	42.63	-10.3502

En la tabla 3.2 se resumen los parámetros estructurales calculados; $a(\text{Å})$ constante de red en el plano xy de la celda, c/a es la razón entre la constante de red c en (z) en el plano xy , $V_0(\text{Å}^3)$ volumen de equilibrio mínimo de la celda primitiva, y $E_0(eV)$ la energía de cohesión mínima del estado base[17], así como algunos resultados teóricos y datos experimentales disponibles en la literatura de las 4 fases cristalinas estudiadas en la aproximación GGA-PBE.

Tabla 3.2: Parámetros estructurales calculados, teóricos y experimentales hallados en la literatura del compuesto AIP con aproximación GGA-PBE.

Estructura cristalina	Método	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/a	$V_0(\text{Å}^3)$	$E_0(eV)$	
CsCl	FP-LAPW	3.10			14.89	-8.8976	
	FP-LAPW + lo	3.93 ^a					
NaCl	FP-LAPW	5.10			33.16	-9.7765	
	FP-LAPW + lo	5.07 ^a					
zinc blenda	FP-LAPW	5.50			41.59	-10.3617	
	exp	5.451 ^b					
	FP-LAPW + lo	5.51 ^a					
	FP-LAPW	5.511 ^c					
	FP-LAPW + lo	5.506737 ^d					
			5.510 ^e			41.822 ^e	
	DFT-D2		5.442 ^e			40.297 ^e	
			5.52 ^f				
wurtzita	PP-PW	5.5053 ^g					
	FP-LAPW + lo	5.5163 ^h					
	FP-LAPW	3.90	6.38	1.635	42.63	-10.3502	
		3.896 ⁱ	6.495 ⁱ	1.667 ⁱ			

^a Ref. [1] O. Arbouche et al.

^b Ref. [5] R.W.G Wyckoff et al.

^c Ref. [8] R. Ahmed et al.

^d Ref. [7] M. Yousaf et al.

^e Ref. [6] J. Miao et al.

^f Ref. [4] S. Lakel et al.

^g Ref. [12] S. Daoud et al.

^h Ref. [13] A. Bouhemadou et al.

ⁱ Ref. [40] A. Bautista-Hernandez et al.

El valor de la constante de red experimental es 5.451 Å[5]. Al comparar este resultado con el nuestro y con los otros resultados teóricos, se muestra que GGA-PBE sobreestima el valor del parámetro estructural de la constante de red, como ya lo han reportado otros autores en trabajos con fosfuros.[2],[48],[49],[50]. Nuestros resultados obtenidos con GGA-PBE muestran buena concordancia con los resultados teóricos y experimentales.

3.2.6. LDA

Para la aproximación LDA, el modelo de calculo es exactamente el mismo que para GGA-PBE. Utilizamos los mismos puntos K, así como las mismas posiciones de los átomos para cada una de las estructuras cristalinas. Los resultados de energía de cohesión en función del volumen de la celda primitiva de cada una de las cuatro fases (CsCl, NaCl, zinc blenda y wurtzita) se reportan en la figura 3.2.

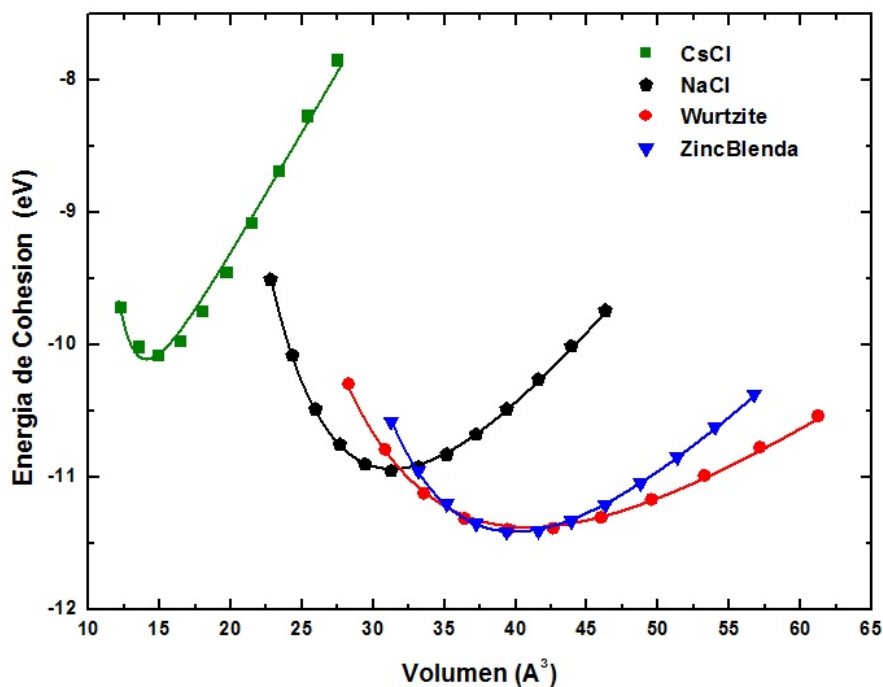


Figura 3.2: Energía de cohesión vs volumen de la celda primitiva que muestra las cuatro estructuras cristalinas del AIP. Los símbolos representan los datos calculados y la línea continua el ajuste de la ecuación de Murnaghan. LDA.

Podemos observar que las cuatro fases estudiadas son meta estables, ya que presentan un mínimo local de energía. Al igual que para GGA-PBE, los resultados obtenidos indican que las estructuras zinc blenda y wurtzita son las más estables. El estado base corresponde a la estructura zinc blenda. Los parámetros de red, así como los respectivos volúmenes y los mínimos de energía se indican en la tabla 3.3.

Tabla 3.3: Resultados óptimos de las cuatro estructuras cristalinas del AIP. Parametro de red, volumen de la celda primitiva y energía de cohesión mínima. LDA.

LDA			
Estructura Cristalina	Parámetro de red (Å)	Volumen (Å ³)	Energía de cohesión mínima (eV)
CsCl	a=b=c=3.1	14.89	-10.0768
NaCl	a=b=c=5.0	31.25	-10.9552
zinc blenda	a=b=c=5.4	39.36	-11.4167
wurtzita	a=b=3.8 , c=6.28	39.44	-11.3965

En la tabla 3.4 se resumen los parámetros estructurales calculados; $a(\text{Å})$ constante de red en el plano xy de la celda , c/a es la razón entre la constante de red c en (z) en el plano xy , $V_0(\text{Å}^3)$ volumen de equilibrio mínimo de la celda primitiva, y $E_0(\text{eV})$ la energía de cohesión mínima del estado base[17], así como algunos resultados teóricos y datos experimentales disponibles en la literatura de las 4 fases cristalinas estudiadas en la aproximación LDA.

Tabla 3.4: Parámetros estructurales calculados, teóricos y experimentales hallados en la literatura del compuesto AIP con aproximación LDA.

Estructura cristalina	Método	$a(\text{Å})$	c	c/a	$V_0(\text{Å}^3)$	$E_0(\text{eV})$
CsCl	FP-LAPW	3.10			14.89	-10.0768
NaCl	FP-LAPW	5.0			31.25	-10.9552
zinc blenda	FP-LAWP	5.40			39.36	-11.4167
	exp	5.451 ^a				
	FP-LAPW	5.436 ^b				
	FP-LAWP + lo	5.4401392 ^c				
	FP-LAPW + lo	5.4499 ^d				
		5.43 ^e				
wurtzita	FP-LAPW	3.80	6.28	1.652	39.44	-11.3965
		3.818 ^f	6.293 ^f	1.648 ^f		

^a Ref. [5] R.W.G Wyckoff et al.

^f Ref. [40] A. Bautista-Hernandez et al.

^b Ref. [8] R. Ahmed et al.

^c Ref. [7] M. Yousaf et al.

^d Ref. [13] A. Bouhemadou et al.

^e Ref. [14] S. Aouadi et al.

El valor de la constante de red experimental es 5.451 Å[5]. Al comparar este resultado con el nuestro y con los otros resultados teóricos, se muestra que LDA subestima el valor del parámetro estructural de la constante de red, como ya lo han reportado otros autores en trabajos con fosfuros[50]. Nuestros resultados obtenidos con LDA muestran buena concordancia con los resultados teóricos y experimentales.

3.2.7. Transiciones de Fase

Como ya vimos las fases estructurales mas estables energéticamente en el estado base, son la zinc blenda y la wurtzita; tanto para la aproximación GGA-PBE como para LDA, ya que sus valores mínimos de energía; así como sus volúmenes mínimos; son muy parecidos, la única diferencia son pequeños ordenes de magnitud, debido a ello es muy poco probable que exista una posible transición de fase zinc blenda (mas estable) a fase wurtzita, lo mas factible es que las dos fases coexistan.

Lo que podemos observar tanto en GGA-PBE como en LDA, es que la curva correspondiente a la fase zinc blenda (mas estable) intercepta con la fase NaCl de menor volumen de equilibrio, lo que indicaría posible transición de fase bajo presión. También es probable que se presente una transición de fase de zinc blenda a CsCl en ambas aproximaciones, pero se necesitaría aplicar mayor presión que la requerida en la transición de zinc blenda a NaCl. Para este trabajo solo nos enfocaremos en la transición de zinc blenda a NaCl

Con el fin de describir la transición de fase, calculamos la entalpia en función de la presión de las fases mencionadas para ambas aproximaciones (GGA-PBE, LDA). Los resultados los reportamos en la figura 3.3, donde podemos observar las gráficas de entalpia contra presión de zinc blenda y NaCl y encontramos que se cortan a una presión de $P_T = 11,123$ GPa y entalpia $H = -7,4744$ eV para GGA-PBE y a una presión de $P_T = 9,1166$ GPa y entalpia $H = -9,17707$ eV para LDA.

Durante esta transición de fase se presenta una reducción del 20.27% del volumen para GGA-PBE, ya que este pasa del 41.59 \AA^3 a 33.16 \AA^3 , y una reducción del 20.61% del volumen para LDA, ya que este pasa del 39.36 \AA^3 a 31.25 \AA^3 . También podemos observar que para presiones por debajo de la presión de transición $p < P_T$ el valor mas bajo de la entalpia corresponde a la fase zinc blenda, lo cual nos indica que para esos valores de presión, esta estructura es la mas estable. Mientras que para $p > P_T$ la fase NaCl presenta el valor de entalpia mas bajo, lo cual indica la estabilidad de esta estructura en ese rango de presiones, tanto para GGA-PBE como LDA.

En la tabla 3.5 mostramos los valores de las presiones de transición (P_T) de la fase zinc blenda a la fase NaCl, así como las comparaciones de otros resultados teóricos y experimentales hallados en la literatura.

Tabla 3.5: Presiones de transición (P_T) del compuesto AIP de la fase zinc blenda a NaCl.

Compuesto	Método	Fase	P_T (GPa)
AIP	GGA-PBE	Zb→NaCl	11.123
	LDA	Zb→NaCl	9.1166
	GGA	Zb→NaCl	11.78 ^a
		Zb→NaCl	14.0 ^b
	exp	Zb→NaCl	(8.4 - 14.2) ^c

^a Ref. [1] O. Arbouche et al.

^b Ref. [9] D. Varshney et al.

^c Ref. [10] R.G. Greene et al.

Al comparar nuestros resultados obtenidos con los trabajos teóricos y experimentales de otros autores, vemos que están en el mismo rango de valores. Por lo tanto podemos decir que nuestros resultados muestran una buena concordancia con estos trabajos ya reportados.

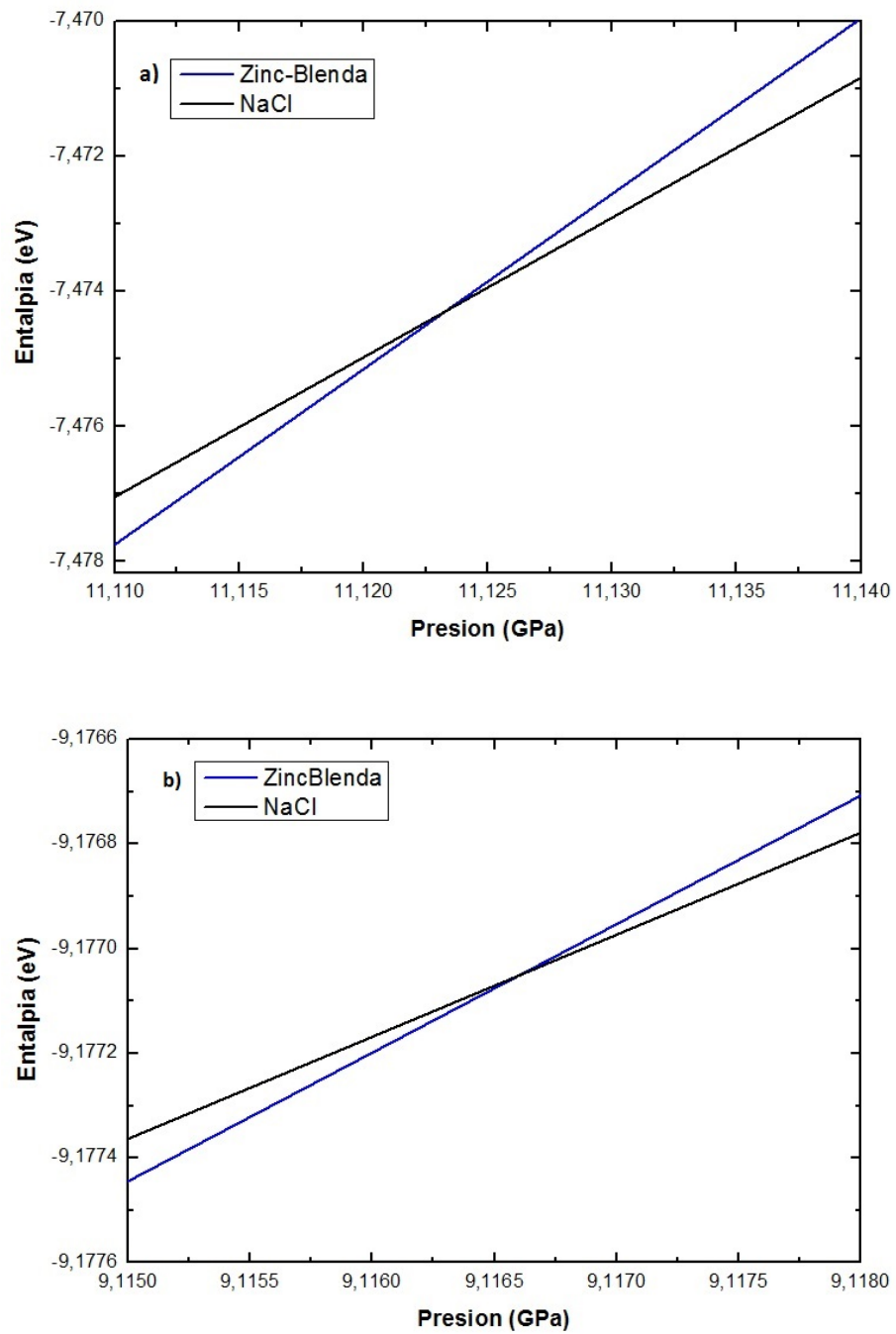


Figura 3.3: Entalpia vs Presión para las fases estructurales zinc blenda a NaCl del sistema AlP, a) GGA-PBE y b) LDA.

3.3. Propiedades electrónicas del AIP

Para poder hacer un análisis de las propiedades electrónicas del AIP, utilizamos los diagramas de estructura de bandas y densidad de estados (DOS), los cuales aportan valiosa información sobre la distribución de los estados electrónicos de energía y en el espacio de vectores \vec{k} .

Ya con el parámetro de red optimizado, se determina la banda prohibida de energía usando la teoría de Becke-Jhonson, la cual se encuentra desarrollada en el código Wien2k.

3.3.1. GGA-PBE

3.3.2. Estructura zinc blenda

En la figura 3.4 se despliega la estructura de bandas para la fase zinc blenda del AIP a lo largo de algunas direcciones de alta simetría de la primera zona de Brillouin, y podemos observar la energía de los electrones en función del vector de onda \vec{k} , a lo largo de las direcciones $W-L-\Gamma-X-W-K$. La estructura de bandas se calcula para la configuración en equilibrio; el cero en la energía se ha elegido en el nivel de Fermi (E_F). El máximo de la BV esta en el punto Γ , mientras que el mínimo de la BC esta en X. Esto muestra que en esta fase el AIP muestra un comportamiento semiconductor con transiciones electrónicas indirectas, es decir; se requiere de la participación de un fonon. El valor obtenido de la brecha energética prohibida (E_g) es de 2.289 eV. En la figura 3.5 se observa que los electrones de valencia y de conducción son en su mayoría del orbital p , tanto para el aluminio (Al), como para el fósforo (P), por lo tanto son los que mas contribuyen a la DOS.

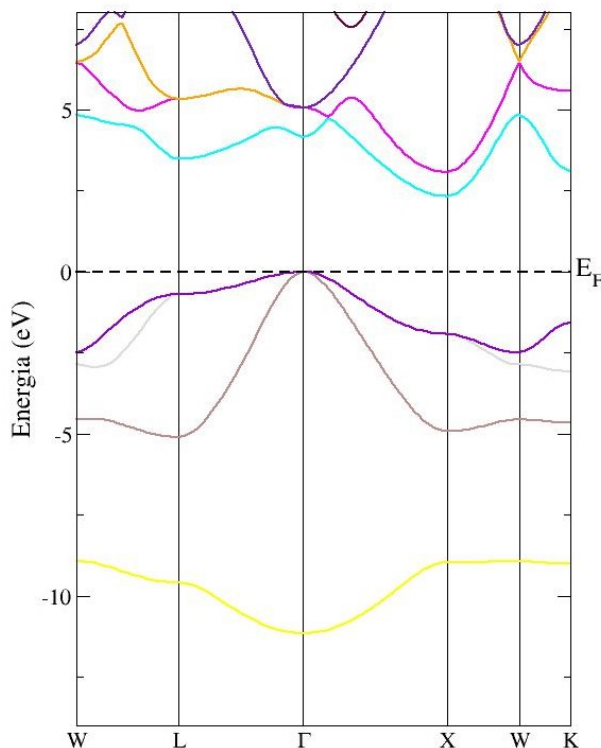


Figura 3.4: Estructura de bandas en fase zinc blenda. GGA-PBE.

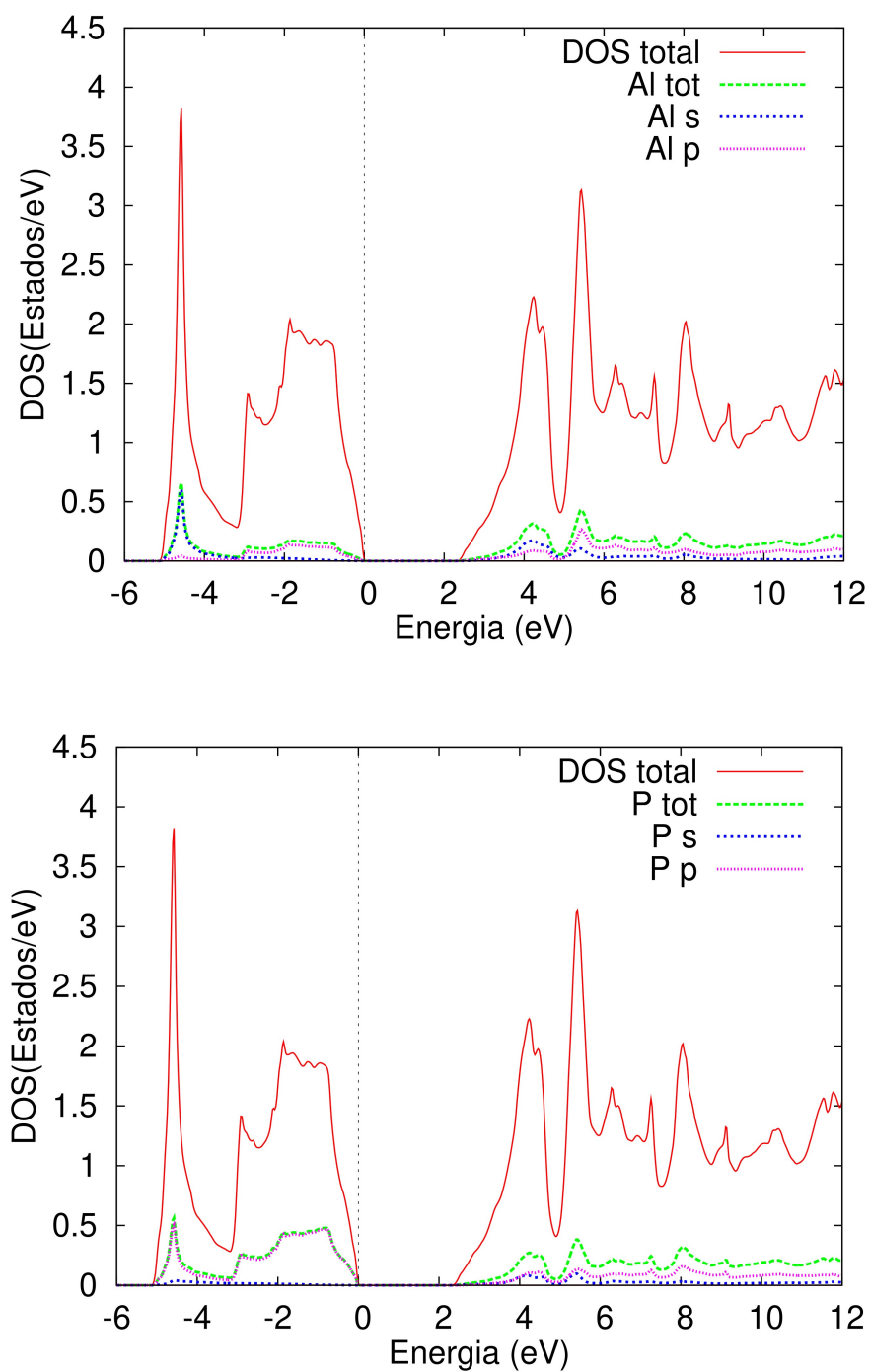


Figura 3.5: Densidad de estados total y parcial del AIP en fase zinc blenda. GGA-PBE.

3.3.3. Estructura wurtzita

En la figura 3.6 se despliega la estructura de bandas para la fase wurtzita del AlP a lo largo de algunas direcciones de alta simetría de la primera zona de Brillouin, y podemos observar la energía de los electrones en función del vector de onda \vec{k} , a lo largo de las direcciones $\Gamma - M - K - \Gamma - A$. La estructura de bandas se calcula para la configuración en equilibrio; el cero en la energía se ha elegido en el nivel de Fermi (E_F). El máximo de la BV está en el punto Γ , mientras que el mínimo de la BC está en M. Esto muestra que en esta fase el AlP muestra un comportamiento semiconductor con transiciones electrónicas indirectas, es decir; se requiere de la participación de un fonon. El valor obtenido de la brecha energética prohibida (E_g) es de 2.650 eV. En la figura 3.7 se observa que los electrones de valencia y de conducción son en su mayoría del orbital p , tanto para el aluminio (Al), como para el fósforo (P), por lo tanto son los que mas contribuyen a la DOS.

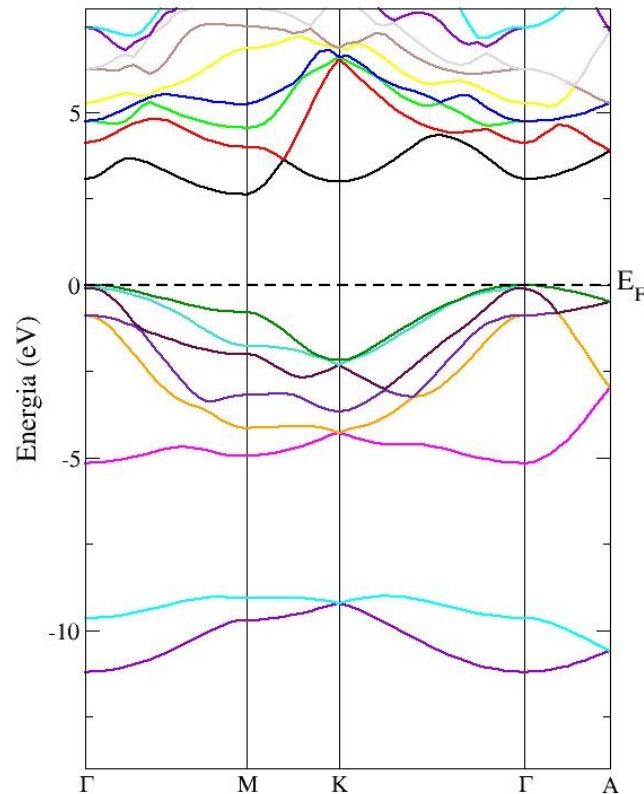


Figura 3.6: Estructura de bandas en fase wurtzita. GGA-PBE.

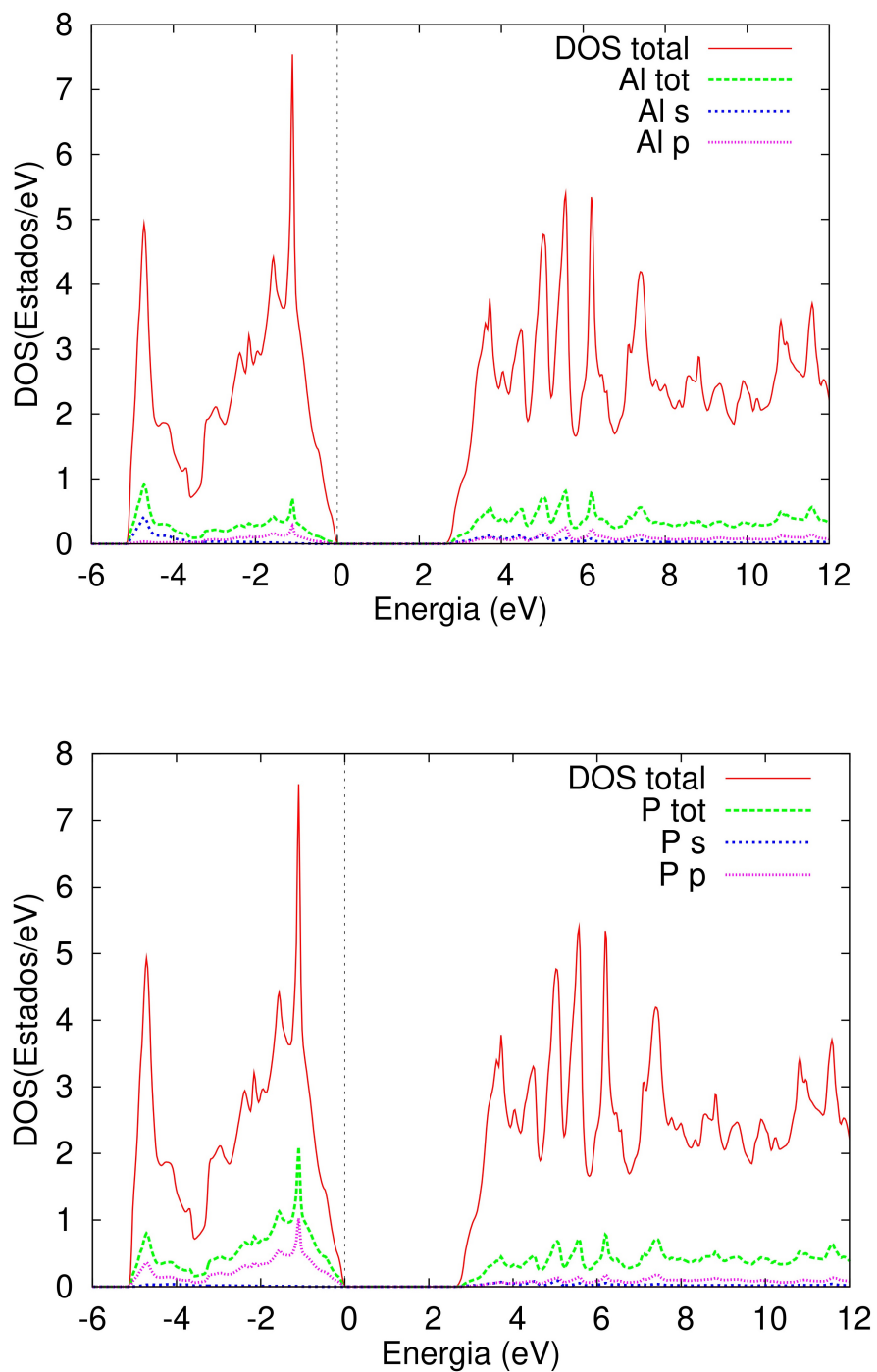


Figura 3.7: Densidad de estados total y parcial del AIP en fase wurtzita. GGA-PBE.

3.3.4. LDA

3.3.5. Estructura zinc blenda

En la figura 3.8 se despliega la estructura de bandas para la fase zinc blenda del AIP a lo largo de algunas direcciones de alta simetría de la primera zona de Brillouin, y podemos observar la energía de los electrones en función del vector de onda \vec{k} , a lo largo de las direcciones $W-L-\Gamma-X-W-K$. La estructura de bandas se calcula para la configuración en equilibrio; el cero en la energía se ha elegido en el nivel de Fermi (E_F). El máximo de la BV esta en el punto Γ , mientras que el mínimo de la BC esta en X. Esto muestra que en esta fase el AIP muestra un comportamiento semiconductor con transiciones electrónicas indirectas, es decir; se requiere de la participación de un fonon. El valor obtenido de la brecha energética prohibida (E_g) es de 2.215 eV. En la figura 3.9 se observa que los electrones de valencia y de conducción son en su mayoría del orbital p , tanto para el aluminio (Al), como para el fósforo (P), por lo tanto son los que mas contribuyen a la DOS.

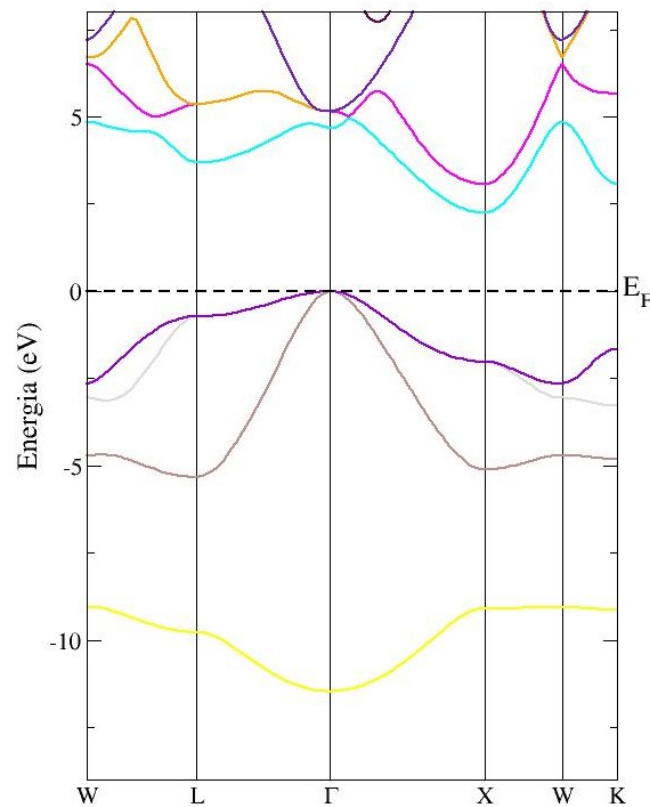


Figura 3.8: Estructura de bandas en fase Zinc blenda. LDA.

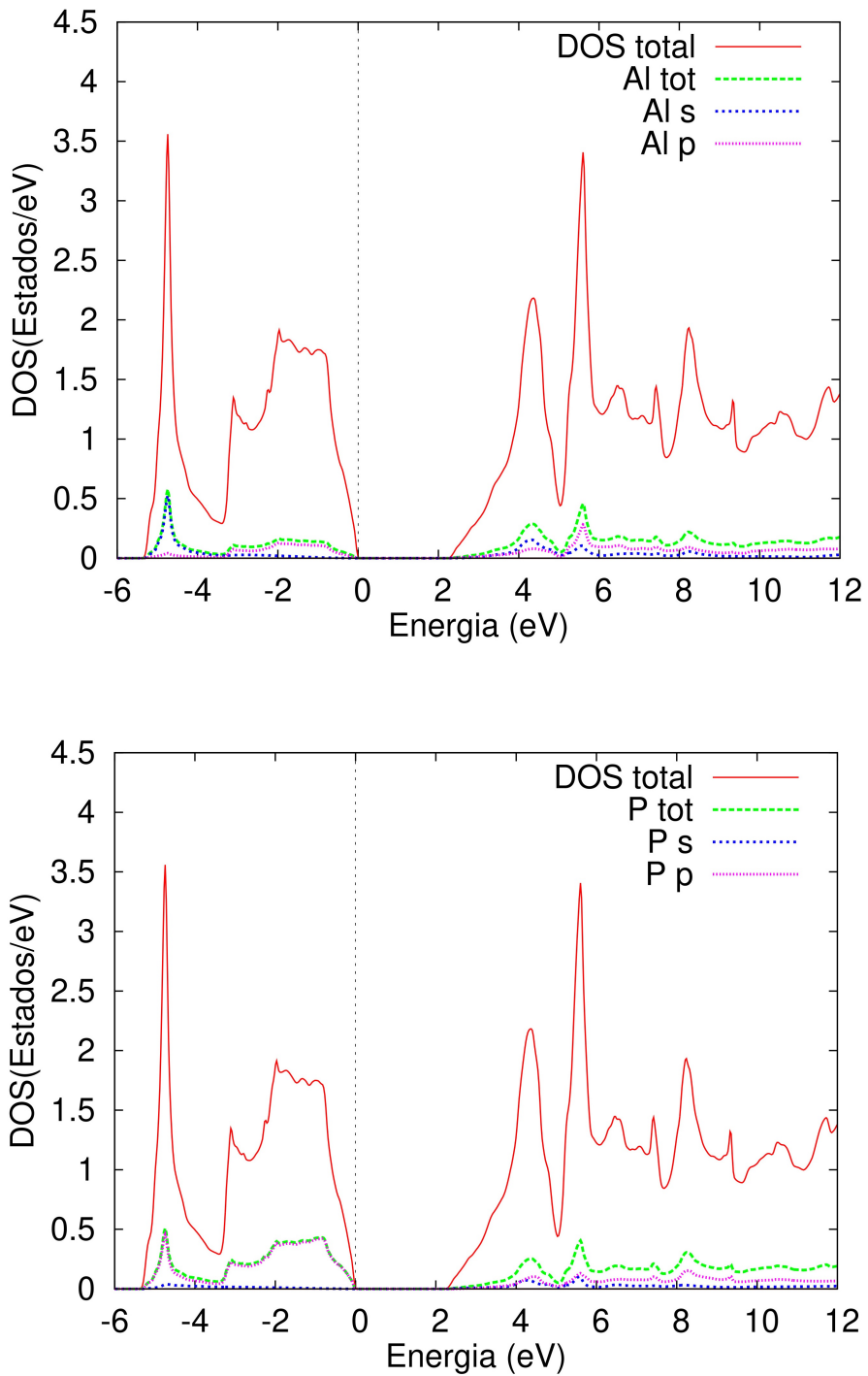


Figura 3.9: Densidad de estados total y parcial del AlP en fase Zinc blenda. LDA.

3.3.6. Estructura wurtzita

En la figura 3.10 se despliega la estructura de bandas para la fase wurtzita del AlP a lo largo de algunas direcciones de alta simetría de la primera zona de Brillouin, y podemos observar la energía de los electrones en función del vector de onda \vec{k} , a lo largo de las direcciones $\Gamma - M - K - \Gamma - A$. La estructura de bandas se calcula para la configuración en equilibrio; el cero en la energía se ha elegido en el nivel de Fermi (E_F). El máximo de la BV está en el punto Γ , mientras que el mínimo de la BC está en M. Esto muestra que en esta fase el AlP muestra un comportamiento semiconductor con transiciones electrónicas indirectas, es decir; se requiere de la participación de un fonon. El valor obtenido de la brecha energética prohibida (E_g) es de 2.622 eV. En la figura 3.11 se observa que los electrones de valencia y de conducción son en su mayoría del orbital p , tanto para el aluminio (Al), como para el fósforo (P), por lo tanto son los que mas contribuyen a la DOS.

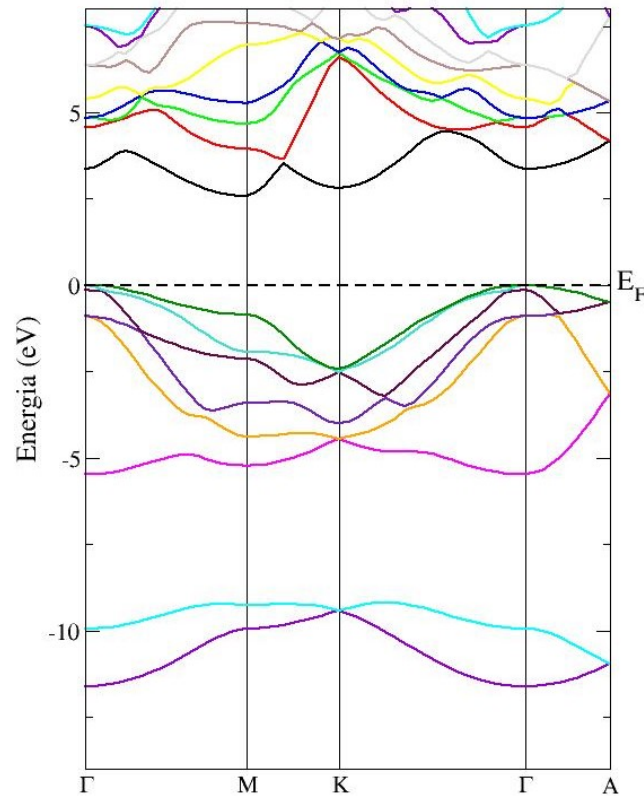


Figura 3.10: Estructura de bandas en fase wurtzita. LDA.

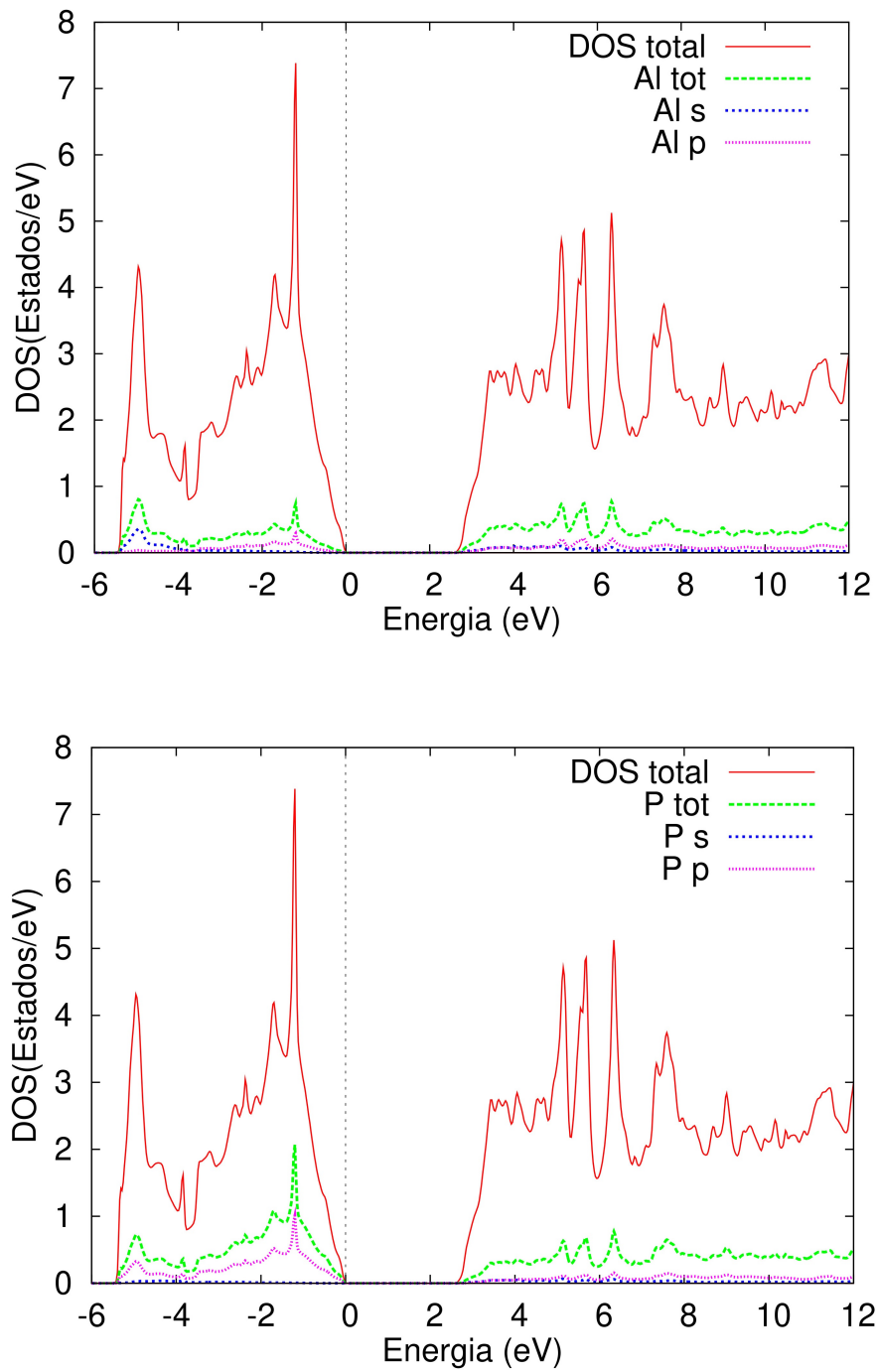


Figura 3.11: Densidad de estados total y parcial del AlP en fase wurtzita. LDA.

Comparando los resultados obtenidos en este trabajo con los hallados en la literatura podemos observar que tanto en la parametrización GGA-PBE, así como LDA; en las fases estructurales zinc blenda y wurtzita, se encontró que el compuesto AlP es un semiconductor de E_g indirecto, $(\Gamma - X_{min})$ para zinc blenda y $(\Gamma - M_{min})$ para wurtzita.

El valor de las bandas prohibidas de energía (E_g) de las fases zinc blenda y wurtzita de las aproximaciones GGA-PBE y LDA las mostramos en la tabla 3.6.

Tabla 3.6: Brecha energética prohibida (E_g) de las fases estructurales (zinc blenda y wurtzita) calculados, teóricos y experimentales hallados en la literatura del compuesto AlP.

Estructura cristalina	Método	E_g (eV)	Tipo de banda prohibida
zinc blenda	exp	2.50 ^a	Indirecto($\Gamma - X_{min}$)
	mBJ-GGA-PBE	2.289	Indirecto($\Gamma - X_{min}$)
	mBJ-LDA	2.215	Indirecto($\Gamma - X_{min}$)
	GGA-PBE	1.629	Indirecto($\Gamma - X_{min}$)
	LDA	1.389	Indirecto($\Gamma - X_{min}$)
	mBJ-GGA	2.268 ^b	Indirecto($\Gamma - X_{min}$)
	mBJ-LDA	2.267 ^b	Indirecto($\Gamma - X_{min}$)
	GGA	1.574 ^b	Indirecto($\Gamma - X_{min}$)
	LDA	1.438 ^b	Indirecto($\Gamma - X_{min}$)
	PW91-GGA	1.62 ^c	
	GGA	1.57 ^d	Indirecto($\Gamma - X_{min}$)
	LDA	1.44 ^d	Indirecto($\Gamma - X_{min}$)
	LDA	1.41 ^e	Indirecto($\Gamma - X_{min}$)
	wurtzita	mBJ-GGA-PBE	2.650
mBJ-LDA		2.622	Indirecto($\Gamma - M_{min}$)
GGA-PBE		1.999	Indirecto($\Gamma - M_{min}$)
LDA		1.829	Indirecto($\Gamma - M_{min}$)
LDA		1.50 ^f	

^a Ref. [5] R.W.G Wyckoff et al.

^f Ref. [40] A. Bautista-Hernandez et al.

^b Ref. [7] M. Yousalf et al.

^c Ref. [11] Z.Y. Jiao et al.

^d Ref. [8] R. Ahmed et al.

^e Ref. [14] S. Aouadi et al.

El valor del gap de energía experimental es 2.50 eV[5]. Al comparar este resultado con los nuestros y con los otros resultados teóricos, se muestra que tanto GGA-PBE como LDA subestiman el valor del gap de energía, como ya lo han reportado otros autores en trabajos con fosfuros[18]. Nuestros resultados obtenidos en ambas aproximaciones muestran buena concordancia con los resultados teóricos y experimentales.

Capítulo 4

Conclusiones

En este trabajo de investigación se han realizado cálculos teóricos de primeros principios para estudiar las propiedades estructurales y electrónicas del compuesto binario fosforo de aluminio (AlP), para sus diferentes fases estructurales: cloruro de cesio (CsCl), cloruro de sodio (NaCl), zinc blenda (ZnS) y wurtzita (ZnO); mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT) con las aproximaciones de gradiente generalizado (GGA) utilizando el funcional PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) y de densidad local (LDA) con el método de las ondas planas aumentadas y linealizadas con potencial total (FP-LAPW), según se encuentra desarrollada en el código computacional Wien2k, disponible en el centro de computo del IFUAP.

Se determinaron los parámetros estructurales del compuesto AlP, hallando los parámetros de red óptimos, el volumen mínimo de la celda primitiva, los mínimos de energía de cohesión que dan el estado base para las cuatro fases estructurales ya mencionadas mediante el ajuste de la ecuación de estado de Murnaghan. Los resultados de los cálculos realizados para las fases estudiadas son acordes con otros resultados teóricos y experimentales. Estos cálculos estructurales predicen que las fases de cristalización más estables son la zinc blenda y la wurtzita, debido a que estas presentan el menor valor de energía de cohesión, siendo la fase zinc-blenda la correspondiente al estado base, tanto para GGA-PBE como LDA, como ya se ha reportado en trabajos anteriores

Además se encontró una posible transición de fase de zinc blenda a NaCl bajo presión de 11.123 GPa para GGA-PBE y una presión de 9.1166 GPa para LDA, también muy acorde con lo reportado ya por otros autores.

Ya con los parámetros de red optimizados, se calcularon las propiedades electrónicas del AlP: Estructura de bandas, utilizando el pseudopotencial modificado de Becke-Johnson (mBJ) y densidad de estados (DOS) total y parcial. Para ello, calculamos las propiedades electrónicas solamente de las fases cristalinas zinc blenda y wurtzita, ya que fueron las más estables en energía. De la estructura de bandas se encontró que en estas fases cristalinas el compuesto AlP muestra un comportamiento semiconductor con transiciones electrónicas indirectas, con una banda de energía prohibida (E_g) de 2.289 eV para zinc blenda ($\Gamma - X_{min}$) y 2.650 eV para wurtzita ($\Gamma - M_{min}$) en GGA-PBE, y 2.215 eV para zinc blenda ($\Gamma - X_{min}$) y 2.622 eV para wurtzita ($\Gamma - M_{min}$) en LDA.

De la densidad de estados parcial para la fase zinc blenda y wurtzita, vemos que los electrones del orbital p del aluminio (p -Al) y p del fósforo (p -P) son los que más aportan a la BV y a la BC y, en general, a la DOS en las dos aproximaciones estudiadas GGA-PBE y LDA. Se espera que estos resultados encontrados sirvan como complemento para lo ya estudiado y reportado por otros autores a cerca de este compuesto, y también como referencia teórica para futuras investigaciones con fosfuros.

Bibliografía

- [1] Arbouche, O., Belgoumène, B., Soudini, B., Azzaz, Y., Bendaoud, H., & Amara, K. (2010). First-principles study on structural properties and phase stability of III-phosphide (BP, GaP, AlP and InP). *Computational materials science*, 47(3), 685-692.
- [2] Herazo Cortés, L. C. (2013). Estabilidad estructural y comportamiento electrónico de los compuestos SrP, BaP y RaP (Master's thesis, Maestría en Física Aplicada).
- [3] Nava Blanco, F. A., & NAVA BLANCO, F. A. (2018). *Adsorción de galio sobre una superficie de AlP (111): Cálculos de la teoría funcional de la densidad* (Bachelor's thesis).
- [4] Lakel, S., Okbi, F., Ibrir, M., & Almi, K. (2015, March). Pressure effects on the elastic and lattice dynamics properties of AlP from first-principles calculations. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1653, No. 1, p. 020065). AIP Publishing LLC.
- [5] Wyckoff, R. W. G. (1986). *Crystal structures, second ed.*, Krieger, Malabar.
- [6] Miao, J., Chai, C., Zhang, W., Song, Y., & Yang, Y. (2020). First-Principles Study on Structural, Mechanical, Anisotropic, Electronic and Thermal Properties of III-Phosphides: XP (X= Al, Ga, or In) in the P 6422 Phase. *Materials*, 13(3), 686.
- [7] Yousaf, M., Saeed, M. A., Ahmed, R., Alsardia, M. M., Isa, A. R. M., & Shaari, A. (2012). An improved study of electronic band structure and optical parameters of X-phosphides (X= B, Al, Ga, In) by modified Becke—Johnson potential. *Communications in Theoretical Physics*, 58(5), 777.
- [8] Ahmed, R., Hashemifar, S. J., & Akbarzadeh, H. (2008). First-principles study of the structural and electronic properties of III-phosphides. *Physica B: Condensed Matter*, 403(10-11), 1876-1881.
- [9] Varshney, D., Joshi, G., Kaurav, N., & Singh, R. K. (2009). Structural phase transition (zincblende-rocksalt) and elastic properties in AlY (Y= N, P and As) compounds: Pressure-induced effects. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70(2), 451-458.
- [10] Greene, R. G., Luo, H., & Ruoff, A. L. (1994). High pressure study of AlP: Transformation to a metallic NiAs phase. *Journal of applied physics*, 76(11), 7296-7299.
- [11] Jiao, Z. Y., Ma, S. H., & Guo, Y. L. (2011). Simulation of optical function for phosphide crystals following the DFT band structure calculations. *Computational and theoretical chemistry*, 970(1-3), 79-84.
- [12] Daoud, S., Bouarissa, N., Bioud, N., & Saini, P. K. (2019). High-temperature and high-pressure thermophysical properties of AlP semiconducting material: A systematic ab initio study. *Chemical Physics*, 525, 110399.

- [13] Bouhemadou, A., Khenata, R., Kharoubi, M., Seddik, T., Reshak, A. H., & Al-Douri, Y. (2009). FP-APW+ lo calculations of the elastic properties in zinc-blende III-P compounds under pressure effects. *Computational Materials Science*, *45*(2), 474-479.
- [14] Aouadi, S., Rodriguez-Hernandez, P., Kassali, K., & Muñoz, A. (2008). Lattice dynamics properties of zinc-blende and Nickel arsenide phases of AIP. *Physics Letters A*, *372*(32), 5340-5345.
- [15] Cottenier, S. (2002). Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction. *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium*, *4*(0), 41.
- [16] Illescas Sánchez, O. L., & ILLESCAS SANCHEZ, O. L. (2016). *Cálculo de la brecha energética del BP* (Bachelor's thesis).
- [17] Requena, A., & Romero, F. (1985). La aproximación de born-oppenheimer. *Anales de la Universidad de Murcia (Ciencias)*, 48-74.
- [18] Koch, W., & Holthausen, M. C. (2015). *A chemist's guide to density functional theory*. John Wiley & Sons.
- [19] Reyes García, S. D., & REYES GARCIA, S. D. (2018). *Propiedades estructurales y electrónicas de LaCoO3: Estudio de primeros principios* (Master's thesis, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla).
- [20] Tsuneda, T. (2014). Density functional theory in quantum chemistry.
- [21] Kohn, W. (1999). Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, *71*(5), 1253.
- [22] Kohn, W. (1996). Density functional theory. In *CONFERENCE PROCEEDINGS-ITALIAN PHYSICAL SOCIETY* (Vol. 49, pp. 561-572). EDITRICE COMPOSITORI.
- [23] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, *77*(18), 3865.
- [24] Hammer, B. H. L. B., Hansen, L. B., & Nørskov, J. K. (1999). Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Physical review B*, *59*(11), 7413.
- [25] Koller, D., Tran, F., & Blaha, P. (2012). Improving the modified Becke-Johnson exchange potential. *Physical Review B*, *85*(15), 155109.
- [26] Sjöstedt, E., Nordström, L., & Singh, D. J. (2000). An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid state communications*, *114*(1), 15-20.
- [27] Madsen, G. K., Blaha, P., Schwarz, K., Sjöstedt, E., & Nordström, L. (2001). Efficient linearization of the augmented plane-wave method. *Physical Review B*, *64*(19), 195134.
- [28] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2001). wien2k. *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, *60*, 1-302.
- [29] Sosa Correa, W. O. (2013). *Cálculos termodinámicos, electrónicos y magnéticos para el compuesto Sr2MnSbO6 mediante DFT* (Doctoral dissertation).
- [30] Kittel, C. (2012). *Introducción a la física del estado sólido*. Reverté.
- [31] Rahim Garzon, G. P. A. (2018). *Apuntes de Física del Estado Solido* (pp. 106–109). Recuperado de <https://www.calameo.com/read/005648452721cd0be1b3b>.

- [32] *bandas de energía en semiconductores-Google Zoeken.* (s.f.-b). <https://www.google.com.mx/search?q=bandas+de+energ%C3%ADa+en+semiconductores>.
- [33] Barawi Morán, M. (2015). Sulfuros metálicos para la conversión de energía: Síntesis, caracterización y uso en celdas fotoelectroquímicas para la generación de hidrógeno.
- [34] Salvatierra Weissenberg, J. A. (2020). *Análisis de la estructura de banda eléctrica y su densidad de estados obtenidas de forma ab initio con Quantum ESPRESSO utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT) para estannenos dopados con nuevos agentes dopantes* (Doctoral dissertation, Universidad del Valle de Guatemala).
- [35] Espina, D. C. (2019). *CÁLCULO DE LA ESTRUCTURA DE BANDAS DE ENERGÍA Y LA DENSIDAD DE ESTADOS DEL SISTEMA MONOCLÍNICO (Fe, M) 3S₄, M= V, Ti* (Doctoral dissertation, Universidad Central de Venezuela).
- [36] Bribiesca, M. A. O. (2004). Estructura electronica de metales simples de lantanidos.
- [37] *Los sólidos iónicos / Textos Científicos.* (s. f.). <https://www.textoscientificos.com/quimica/inorganica/enlace-ionico/solidos-ionicos>
- [38] Rosero, O. L. H. (2019). *Efectos de la interacción espín-órbita en impurezas hidrogenoides en semiconductores* (Doctoral dissertation, Universidad de Buenos Aires).
- [39] Villagrán Ocádiz, M. A. (2018). *Propiedades de ZnO nanoestructurado obtenido por la oxidación térmica de capas de zinc depositadas por CSS* (Master's thesis, Tesis (MC)–Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN Departamento de Ingeniería Eléctrica/Sección de Electrónica del Estado Sólido).
- [40] Bautista-Hernandez, A., Perez-Arrieta, L., Pal, U., & Rivas-Silva, J. F. (2003). Estudio estructural de los semiconductores AlP, GaAs y AlAs con estructura wurzita. *Revista mexicana de física*, 49(1), 9-14.
- [41] Simón, N., Humanez, F., López Pérez, W., & Molina Coronell, J. (2012). Predicción de las propiedades estructurales y electrónicas del compuesto BeP: Un estudio mediante la teoría del funcional densidad. *Revista Colombiana de Física*, 44(2), 132.
- [42] Molina, J., & López, W. (2011). Cálculo de primeros principios de las propiedades estructurales y electrónicas del compuesto InP. *Tumbaga*, 1(6), 145-152.