

6 00362



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

Centro de Ciencias de la Materia Condensada

“Propiedades del Estado Base y Transformaciones de Fase en CdO”

TESIS

El campo de un Disco Compacto

Que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:

FÍS. ROBERTO JAVIER GUERRERO MORENO

Director de Tesis:

Dr. NOBORU TAKEUCHI

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

ENSENADA, B.C.



ABRIL DEL 2002

posgrado en ciencias físicas
u n a m



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Noboru Takeuchi por la paciencia y su ayuda en la dirección de este trabajo.

A los proyectos de DGAPA IN111600, y al CONACYT 33587-E

A Ernesto Cota, Fernando Rojas y Armando Reyes por haber formado parte de mi comité tutorial

Al personal y a mis compañeros del Centro de Ciencias de la Materia Condensada por su ayuda.

Al M. en C. Carlos González Sánchez

A Lic. Juan Antonio Peralta

A mis amigos por su compañía y apoyo, sobre todo a Aurora, Luis, Alejandra y Sergio

Finalmente a mis Papas que si ellos no hubiera logrado esto.

DEDICATORIA

Primero y sobre todo a mis Papas y hermanos,
por ser ellos y no necesito ninguna otra razón.

A mis amigos, que no voy a nombrar por que alguno sé
me va olvidar, pero ellos saben quienes son.

¿Y porque no?. También me la dedico a mí,

Y sobre todo a Sukey, por todo lo que hemos pasado

INDICE GENERAL

Lista de Figuras	V
Lista de Tablas	VII
Resumen	VIII
Summary	IX
I. Introducción	1
II. Conceptos del espacio cristalográfico	4
II.1. Conceptos básicos del espacio real	4
II.2. Celdas en el espacio Reciproco	7
II.3. Estructura de Bandas	10
III. Semiconductores	13
IV. Fundamentos Teóricos	22
IV.1. Métodos empíricos y de primeros principios	22
IV.1.1. La aproximación de Hartree	22
IV.1.2. La aproximación Hartree-Fock	23
IV.1.3. Métodos SCF-LCAO	24
IV.1.4. Métodos "Tight-binding" (TB)	24
IV.1.5. Métodos de funcionales de densidad	25
IV.2. Teoría de funcional de densidad	25
IV.2.1. El teorema de Hohenberg-Kohn	26
IV.2.2. La ecuación de Kohn-Sham	28
IV.2.3. Aproximación de la energía de correlación e intercambio	30
IV.3. La aproximación "Muffin-Tin"	31
IV.4. El método APW	32
IV.5. El método LAPW	35
IV.6. El Programa WIEN97	38
IV.6.1. Diagrama de flujo	39
V. Resultados	41
V.1. Propiedades Estructurales	41
V.1.1. CdO en la estructura Cloruro de Sodio (NaCl)	42

V.1.2. CdO en la estructura Cloruro de Cesio (CsCl).	43
V.1.2. CdO en la estructura Arsenuro de Níquel (NiAs).	47
V.1.4. CdO en la estructura Zincblenda.	49
V.1.5. CdO en la estructura Wurzita.	51
V.1.6. Resumen y comparación.	53
V.2. Propiedades Electrónicas	56
VI. Conclusiones	62
Referencias	64

INDICE DE FIGURAS

1. Las 14 celdas de Bravais. Donde 1) triclínica, 2) monoclínica, 3) monoclínica centrada en las bases, 4) ortorrómbica, 5) ortorrómbica centrada en las bases, 6) ortorrómbica centrada en el cuerpo, 7) ortorrómbica centrada en las caras, 8) trígona 9) tetragonal, 10) tetragonal centrada en el cuerpo, 11) hexagonal 12) cúbica, 13) cúbica centrada en el cuerpo, 14) cúbica centrada en las caras.....	6
2. Primera zona de Brillouin para las celdas: cúbica centrada en el cuerpo (bcc), esquina superior izquierda; cúbica centrada en las caras (fcc), esquina superior derecha; celda hexagonal, esquina inferior izquierda; cúbica simple, esquina inferior derecha. La zona irreducible y los puntos de alta simetría se encuentran señalados.....	10
3. Diagrama de Flujo del Programa WIEN.....	39
4. CdO en la estructura de Cloruro de Sodio. Donde cada esfera de tono oscuro equivale a un átomo de Cadmio.....	42
5. Curva de fase obtenida para el CdO en la estructura NaCl.....	43
6. CdO en la estructura del Cloruro de Cesio. Donde cada esfera de tono oscuro equivale a un átomo de Cadmio.....	45
7. Curva de Fase para el CdO en la estructura CsCl.....	47
8. CdO en la estructura del Arsenuro de Níquel. Donde cada esfera de tono oscuro representa a un átomo de Cadmio.....	47
9. Curva de Fase de CdO en la estructura ArNi.....	48
10. CdO en la estructura de Zincblenda. Donde las esferas de tono oscuro representan átomos de Cadmio.....	49
11. Curva de fase de CdO en su estructura zincblenda.....	50
12. CdO en la estructura Wurzita. Donde cada esfera de tono oscuro equivale a un átomo de Cadmio.....	51

13. Curva de fase de CdO en la estructura wurzita.	52
14. Figura de resultados de los cálculos realizados para cada estructura, del CdO...	53
15. Figura 15: Amplificación de la zona donde se cortan las curvas de las estructuras tipo NaCl y CsCl del CdO en la figura 14.....	55
16. Primera zona de Brillouin para las celdas: cúbica centrada en el cuerpo (bcc), izquierda; cúbica simple, derecha. La zona irreducible y los puntos de alta simetría se encuentran señalados.....	57
17. Estructura de bandas del CdO, en una estructura similar a la del NaCl, en el punto mínimo de su curva de fase.....	58
18. Estructura de bandas del CdO, en una estructura similar a la del CsCl, en el punto inmediato de su curva de fase después de que ocurre el cambio de fase...	59

INDICE DE TABLAS

1.	Tipos de redes en tres dimensiones.....	5
2.	Listado de los semiconductores más importantes.....	17
3.	Estructura base de los compuestos del grupo III-V.....	20
4.	Estructura base de los compuestos del grupo II-VI.....	21
5.	Posiciones de los átomos de CdO en una celda de NaCl.....	42
6.	Posiciones de los átomos CdO en una celda de NiAs.....	47
7.	Posición de los átomos CdO en un celda Zincblenda.....	49
8.	Posiciones de los átomos CdO en una celda de Wurzita.....	51
9.	Resultados estructurales para el CdO de cada una de las estructuras del CdO.....	56

RESUMEN

Los Materiales del grupo II – VI en su mayoría presentan estructura wurzita o zincblenda, con la excepción del CdO el cual en su estructura base presenta una estructura tipo NaCl o de roca de sal. También se ha encontrado en otros trabajos que los materiales con estructura base NaCl presentan cambios de fase a altas presiones a la estructura CsCl.

Por estas razones creímos importantes hacer un estudio de las propiedades estructurales del CdO, para comprobar el hecho experimental que su estructura base es NaCl y tratar de observar si un cambio de fase a presiones altas era una posibilidad.

Realizamos cálculos de primeros sobre cinco estructuras distintas, NaCl, CsCl, NiAs, wurzita y zincblenda, en las cuales se varió el volumen y se minimizó la energía.

Encontramos que el CdO en su fase estable presenta una estructura de NaCl, y a altas presiones (alrededor de 93 GPa) presenta una transición de fase a CsCl con una reducción de su volumen de la celda unitaria de 19.7 \AA^3 a 18.2 \AA^3 . También se observó que el compuesto presenta una estructura metaestable en la estructura wurzita en situaciones fuera de equilibrio, la cual abre la posibilidad de crear compuestos ternarios.

También se realizaron cálculos de estructura de bandas para el CdO en las estructuras NaCl y CsCl, donde se encontró que el material presentara un comportamiento metálico y semiconductor correspondientemente. Sin embargo debemos recordar el conocido problema del método de funcional local de densidad (LDF), que fue utilizado para realizar los cálculos, de subestimar los estados excitados, por lo cual se supone un ancho de banda mayor al encontrado, por lo tanto en el caso particular de la estructura base (NaCl), suponemos un comportamiento semiconductor.

SUMMARY

The ground state structure of most Group II-V materials is wurtzite or zincblende. CdO is an exemption and experiments have shown that its ground state structure is rock-salt (NaCl). It is also known that materials that crystallize in the NaCl phase very often present a phase transformation to a CsCl structure at high pressures.

Therefore, we have studied the structural properties of CdO. We first wanted to check that indeed the ground state structure of CdO is rock-salt instead of wurtzite or zincblende. We also wanted to know if a phase transformation at high pressure was possible for CdO.

We have performed ab-initio calculations, using the Linear Augmented Plane Wave Method (LAPW). We have minimized the energy varying the volume for five different structures: rock-salt, wurtzite, zincblende and NiAs.

We have found that the ground state structure of CdO is rock-salt, and at high pressures (~93 GPa) we predict a phase transformation to a CsCl phase, with a reduction in the volume/unit cell from 19.7 \AA^3 to 18.2 \AA^3 . CdO also presents a metastable structure in the wurtzite phase. This result is important because opens the possibility of fabrication of CdO and CdS alloys.

We have also calculated the band structure of CdO in the NaCl ground state structure, and in the CsCl phase after the transition. In the first one, we found a semimetal behavior, but we have to keep in mind the well known problem of density functional theory that underestimates the excited states, resulting in a smaller gap (in this case no gap). Therefore, we expect this material to be semiconductor as it has been found experimentally. After the high pressure transformation to the CsCl phase, we found a semiconductor behavior for CdO.

I. INTRODUCCIÓN

Los sólidos dependiendo, de sus propiedades eléctricas pueden ser divididos en aislantes, semiconductores, semimetales o metales.

Los conductores o sólidos metálicos, son aquellos que poseen una conductividad que aumenta inversamente con la temperatura hasta una temperatura crítica, donde muchos de estos materiales se convierten en superconductores. Los aislantes o sólidos no metálicos a diferencia de los conductores, a estas bajas temperaturas se comportan como aislantes perfectos.

Una forma tal vez simple en definir a los semimetales y semiconductores es clasificarlos como aquellos materiales con conductividad intermedia a los conductores y a los aislantes, aun cuando esta definición es simplista, nos bastara por el momento; en el capítulo dos daremos una definición un poco mas profunda sobre ellos. Sin embargo estos materiales presentan la capacidad de cambiar sus propiedades eléctricas, con respecto a las condiciones de temperatura y de presión.

Los elementos del grupo IV de la tabla periódica, por sus propiedades electrónicas son el claro ejemplo de un semiconductor y han sido estudiados desde hace mucho tiempo y sus aplicaciones en la industria y nuestra vida diaria se encuentran reflejados en gran parte de nuestra tecnología. Se ha demostrado que compuestos desarrollados con materiales que su grupo equidistan del grupo IV presentan características similares a ellos, por ejemplo los compuestos de los grupos I – VII, II - VI y III - V. El número de electrones de valencia por átomo en estos compuestos es igual a 4 como los elementos del grupo IV.

La investigación de estos compuestos y de su aplicación a diversas áreas tales como electrónica, optoelectrónica, catálisis, como sensores químicos, celdas solares, etc., han incrementado su interés.

Se ha encontrado que los materiales de los grupos III – V y II – VI generalmente se cristalizan en las estructuras wurzita y zincblenda, que bajo altas presiones sufren transformaciones de fase.

En este trabajo hemos realizado cálculos de primeros principios de energía total, para estudiar las propiedades de CdO.

En particular estábamos interesados en verificar la estabilidad del CdO en la estructura NaCl con respecto a las estructuras zincblenda y wurzita. Así como la posibilidad de una transición de fase a altas presiones.

Se desarrollaron cálculos sobre 5 estructuras: NaCl que es una red cúbica centrada en las caras (fcc), CsCl que es una red cúbica centrada en el cuerpo (bcc), zincblenda cuya red la podemos ver como dos estructuras fcc desplazadas un cuarto de la longitud del cuerpo y por último a las estructuras NiAs y wurzita que son redes hexagonales.

La justificación de esta elección de estructuras es la siguiente: 1) verificar el resultado experimental que la fase estable del CdO es NaCl, 2) se encontró en la literatura que los compuestos con fase estable NaCl presentan una transición de fase a la estructura CsCl, por lo tanto es importante verificar la posibilidad que el CdO presente una transición de fase de la estructura NaCl a la CsCl. 3) La fase NiAs es estructuralmente similar a la del NaCl, por lo tanto es necesario verificar el comportamiento de CdO en dicha estructura, 4) Los otros semiconductores II – VI en su mayoría presentan en su fase estable una estructura wurzita o zincblenda, por lo tanto es importante verificar el comportamiento del material en estas fases.

Nuestros cálculos fueron desarrollados utilizando el método de primeros principios LAPW (ondas planas aumentadas linealmente) basado en la teoría de funcional de densidad con la aproximación del gradiente generalizado. LAPW es similar al modelo de Muffin-Tin, el cual separa al espacio en dos regiones: una región interespacial en donde la solución de la ecuación de Schrödinger se expande en funciones atómicas y por lo tanto los átomos se pueden ver como esferas sólidas. La segunda región son las zonas interespaciales, en donde la solución de la ecuación de Schrödinger se expande en ondas planas. El método se tratara con más detalle en el capítulo IV.

Encontramos que el CdO presenta en su fase base a la estructura del NaCl. También se presentó un segundo mínimo local 13 meV/(unidad de celda) mayor que la estructura base, en la fase wurzita; esta diferencia de energía muy pequeña, presenta la

posibilidad de obtener la estructura wurzita en situaciones fuera de equilibrio, y en la fabricación de estructuras ternarias con otros semiconductores II – VI.

Nuestros cálculos predicen una transición de fase de la estructura NaCl a la de CsCl alrededor de 93 Gpa.

Además se desarrollaron cálculos de estructura de bandas sobre las estructuras NaCl, en su punto de mínima energía, y de la fase CsCl, en el punto inmediato a la transición de fase, indicando un aumento en el ancho de banda prohibida al pasar a la fase CsCl.

En el capítulo II presentaremos conceptos básicos sobre conceptos de cristalografía, los cuales son necesarios para introducir el concepto de zonas de Brillouin, las cuales son a su vez importantes para poder comprender los resultados obtenidos en las estructuras de bandas.

El capítulo III consiste de una introducción a los semiconductores y en particular una justificación histórica y estructural de el porque realizar cálculos sobre el CdO, y más aún porque hacerlo en diversas fases.

Los fundamentos teóricos del método DFT se presentan en el capítulo IV, en éste explicaremos las ideas básicas del método, en particular sobre el método LAPW y la aproximación del GGA.

Finalizamos con los resultados y conclusiones, capítulos V y VI respectivamente, donde además de presentar los datos obtenidos de los cálculos y nuestra interpretación, también se presenta una descripción cristalográfica de cada una de las fases con las que se trabajo.

II. CONCEPTOS DEL ESPACIO CRISTALOGRÁFICO

II.1. Conceptos básicos del espacio real.

Un cristal ideal, está construido por una repetición infinita de una estructura básica en el espacio. En los cristales más simple esta estructura simple es un átomo, pero en muchos materiales esta estructura más simple puede consistir de muchos átomos o moléculas, [12, 13].

Un concepto fundamental en la descripción de cualquier sólido cristalino es el de la red de Bravais. Una red de Bravais es un arreglo infinito de puntos discretos, con un arreglo y orientación que parece ser el mismo, independiente de los puntos que se utilicen como referencia, [12, 13]

También podemos definir a esta red de Bravais, como todos aquellos puntos cuyos vectores de posición \mathbf{R} sean de la forma

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (1)$$

donde en (1) los vectores \mathbf{a}_i son cualquier conjunto de tres vectores no en el mismo plano, las n_i son valores enteros. Estos vectores \mathbf{a}_i son los llamados vectores primitivos y se dice generan a una red [12, 13].

Otro concepto importante es el llamado número de coordinación, el cual también se le conoce como número de vecinos próximos que son todos los vecinos más cercanos a un punto de red. En una red todos los puntos tienen el mismo número de vecinos próximos, este número es una propiedad intrínseca de cada sistema [12].

La estructura de un cristal puede describirse en función de una red, la cual es un conjunto de átomos o de moléculas unidos a cada punto de la red. Este grupo de átomos o de moléculas se le llama "base" la cual al ser repetida en el espacio forma la estructura del cristal.

Un volumen en el espacio, que al ser trasladado a través de todos los vectores en una red de Bravais, llena el espacio, sin dejar huecos o sin traslaparse, se le conoce como

celda primitiva o celda unitaria primitiva. Este tipo de celdas contienen exactamente un punto de red.

Sin embargo podemos llenar el espacio de igual forma utilizando celdas que contengan más de un punto. A estas celdas las conocemos como celdas unitarias convencionales o celdas unitarias.

Las redes de los cristales pueden mapear a toda una estructura cristalina gracias a las operaciones de simetría, por ejemplo, la traslación **T**. Una operación típica de simetría es la rotación sobre uno de los ejes que pasa a través de algún punto de red. Se puede encontrar que las redes tienen rotaciones de 2π , $2\pi/2$, $2\pi/3$, $2\pi/4$, $2\pi/6$ radianes y por las rotaciones enteras de estas cantidades. Las rotaciones se denominan entonces por los símbolos 1, 2, 3, 4, y 6. Las operaciones de simetría incluyen, rotación; podemos tener también reflexión *m* a través de un punto de red con respecto a un plano. La operación de inversión se compone por una rotación de π seguida por una reflexión en un plano normal al eje de rotación [12, 13].

En la Tabla 1 se presentan las 14 celdas diferentes en tres dimensiones que se pueden formar, estas son las llamadas celdas de Bravais.

Sistema	Número de Redes	Restricciones en los ángulos y en los ejes
Triclínica	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínica	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3 \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorómbica	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3 \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a_1 = a_2 \neq a_3 \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbica	3	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$

Tabla 1: Tipos de Redes en tres dimensiones [13].

A continuación presentaremos las 14 celdas de Bravais

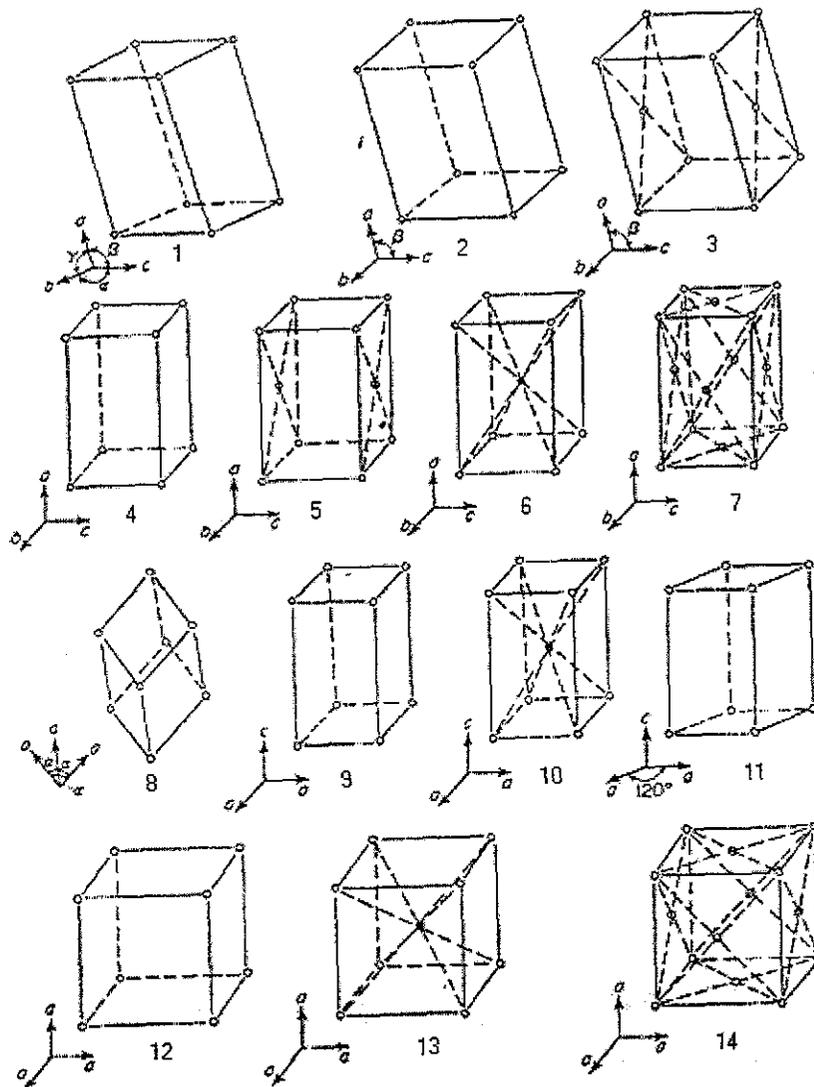


Figura 1: Las 14 celdas de Bravais. Donde 1) triclinica, 2) monoclínica, 3) monoclínica centrada en las bases, 4) ortorrómbica, 5) ortorrómbica centrada en las bases, 6) ortorrómbica centrada en el cuerpo, 7) ortorrómbica centrada en las caras, 8) trigonal 9) tetrágona, 10) tetrágona centrada en el cuerpo, 11) hexagonal 12) cubica, 13) cubica centrada en el cuerpo, 14) cubica centrada en las caras [13].

Otro tipo de celda unitaria es la celda unitaria de Wigner-Seitz. Esta celda puede ser construida al dibujar líneas conectando los puntos de red con los otros puntos en la red si cortamos a las líneas con planos perpendiculares en su distancia media, el poliedro

formado será la celda de Wigner-Seitz. Esta celda al ser trasladada a través de todos los vectores de red llenará el espacio sin dejar espacios, o sin traslaparse.

II.2 Celdas en el espacio recíproco [12]

La red recíproca juega un papel fundamental en la mayoría de los estudios analíticos de estructuras periódicas. Uno llega a él, por diversos caminos, tal como la teoría de difracción cristalina, el estudio abstracto de funciones con la periodicidad de la red Bravais, o haciéndonos la pregunta que información se puede rescatar de la ley de la conservación del momentum cuando la simetría traslacional del espacio libre se reduce a aquella de un potencial periódico.

Consideremos un conjunto de puntos \mathbf{R} que constituyen una red de Bravais y a una onda plana $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. Para un vector de onda \mathbf{k} cualesquiera, la onda plana no tendrá la misma periodicidad que la red de Bravais, sin embargo para ciertas selecciones muy específicas del vector de onda será la misma. Al conjunto de vectores de onda \mathbf{K} que generan ondas planas con la misma periodicidad que la red de Bravais dada se le conoce como la red recíproca. Consecuentemente podemos ver que el espacio recíproco es un espacio de energías.

Entonces, \mathbf{K} , pertenecerá al espacio recíproco de una red de Bravais de puntos \mathbf{R} , sí

$$e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (2)$$

para cualquier \mathbf{r} , y para todas las \mathbf{R} en la red de Bravais. Factorizando a $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$, podemos caracterizar a la red recíproca como un conjunto de vectores de onda \mathbf{K} que satisfacen

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1 \quad (3)$$

para todas las \mathbf{R} en la red de Bravais. Nótese que la red recíproca se define con respecto a una red de Bravais particular. La red de Bravais que determina una red recíproca

comúnmente se le conoce como la red directa. También que aun cuando uno puede definir un conjunto de vectores \mathbf{K} que satisfacen a (3) para un conjunto arbitrario de vectores \mathbf{R} , tal conjunto de vectores \mathbf{K} se le llama red recíproca solo si el conjunto de vectores \mathbf{R} es una red de Bravais.

Que la red recíproca sea una red de Bravais sigue directamente de la definición de la última¹, junto con el hecho que si \mathbf{K}_1 y \mathbf{K}_2 satisfacen a (3), por lo tanto, también lo harán su suma y resta.

Vale la pena considerar una prueba de este hecho, la cual proveerá un algoritmo explícito para construir la red recíproca. Sean \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , y \mathbf{a}_3 un conjunto de vectores primitivos de la red directa. La red recíproca podrá ser generada por estos tres vectores primitivos

$$\begin{aligned}\bar{\mathbf{b}}_1 &= 2\pi \frac{\bar{\mathbf{a}}_2 \times \bar{\mathbf{a}}_3}{\bar{\mathbf{a}}_1 \cdot (\bar{\mathbf{a}}_2 \times \bar{\mathbf{a}}_3)}, \\ \bar{\mathbf{b}}_2 &= 2\pi \frac{\bar{\mathbf{a}}_3 \times \bar{\mathbf{a}}_1}{\bar{\mathbf{a}}_1 \cdot (\bar{\mathbf{a}}_2 \times \bar{\mathbf{a}}_3)}, \\ \bar{\mathbf{b}}_3 &= 2\pi \frac{\bar{\mathbf{a}}_1 \times \bar{\mathbf{a}}_2}{\bar{\mathbf{a}}_1 \cdot (\bar{\mathbf{a}}_2 \times \bar{\mathbf{a}}_3)},\end{aligned}\tag{4}$$

Para verificar que (4) nos da un conjunto de vectores primitivos para la red recíproca debemos primero notar que $\bar{\mathbf{b}}_j$ satisface

$$\bar{\mathbf{b}}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij},\tag{5}$$

donde δ_{ij} es la delta de Kronecker.

Cualquier vector \mathbf{k} puede ser escrito como una combinación lineal de los $\bar{\mathbf{b}}_i$:

$$\bar{\mathbf{k}} = k_1\bar{\mathbf{b}}_1 + k_2\bar{\mathbf{b}}_2 + k_3\bar{\mathbf{b}}_3\tag{6}$$

¹ Una red de Bravais es un conjunto discreto de vectores no todos en el mismo plano, bajo operaciones de adición y sustracción.

Si \mathbf{R} es cualquier vector de red, entonces

$$\bar{\mathbf{R}} = n_1 \bar{\mathbf{a}}_1 + n_2 \bar{\mathbf{a}}_2 + n_3 \bar{\mathbf{a}}_3 \quad (7)$$

donde los n_i son enteros. Se sigue de (5) que

$$\bar{\mathbf{k}} \cdot \bar{\mathbf{R}} = 2\pi(k_1 n_1 + k_2 n_2 + k_3 n_3) \quad (8)$$

Para todos los valores de \mathbf{R} , $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$ será igual a uno. $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}$ debe ser 2π veces un entero para cualquier elección de los enteros n_i . Esto requiere que los coeficientes k_i sean enteros. Por lo tanto la condición (3) que \mathbf{K} sea un vector de la celda recíproca debe satisfacerse para solo aquellos vectores que sean combinación lineal de (6) con los coeficientes enteros b_i . Por lo tanto la red recíproca es una red de Bravais y los \mathbf{b}_i pueden ser tomados como vectores primitivos.

Como la red recíproca es en sí una red de Bravais, podemos construir su recíproca, que es la red directa original.

Si v es el volumen de una celda primitiva² en el espacio directo, entonces la celda primitiva del espacio recíproco tendrá un volumen de $(2\pi)^3/v$.

La celda primitiva de Wigner - Seitz de la red recíproca se le conoce como la primera zona de Brillouin. Como el nombre nos hace pensar también existen zonas de Brillouin de mayor orden, que son celdas primitivas de tipo diferente que aparecen en la teoría de niveles electrónicos en un potencial periódico.

Aun cuando los términos “celda de Wigner-Seitz” y “primera zona de Brillouin” son construcciones geométricas iguales, por lo general el último termino se reserva para la celda en el espacio k (recíproco).

En la figura 2 presentamos la zona de Brillouin de algunas estructuras.

² El volumen de la calda primitiva es independiente de la elección de celda.

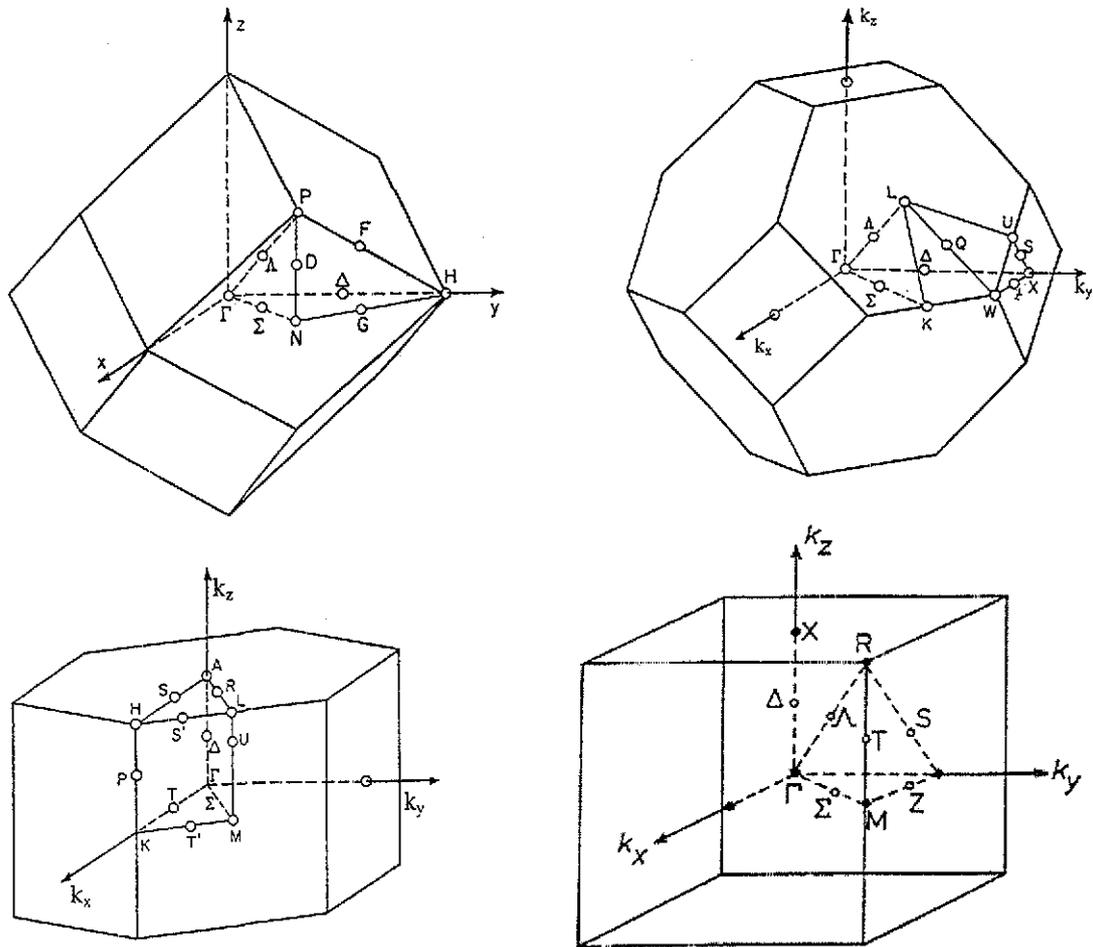


Figura 2: Primera zona de Brillouin para las celdas: cúbica centrada en el cuerpo (bcc), esquina superior izquierda; cúbica centrada en las caras (fcc), esquina superior derecha; celda hexagonal, esquina inferior izquierda; cubica simple, esquina inferior derecha. La zona irreducible y los puntos de alta simetría se encuentran señalados, [12, 13, 14, 15]

II.3 Estructura de Bandas.

Como sabemos los electrones que se encuentran en orbitales, contienen energía y están confinados a niveles concretos de energía. Las capas del átomo representan a estos niveles. Por lo tanto, para mover a un electrón de una capa de menor a otra con mayor se necesita cierta energía.

Los electrones también pueden perder energía así como recibir. Cuando esto sucede, si un electrón baja a un nivel de menor de energía, ya que al perder energía se encontrara en una capa con mayor energía a la propia y deberá bajar aun capa con energía igual a la suya.

Si un electrón absorbe la suficiente cantidad de energía, es posible que él electrón salga por completo de la influencia del átomo. A este fenómeno se le llama ionización.

Cuando los átomos se encuentran lo suficientemente espaciados entres si, como sucede en un gas, estos tendrán muy poca influencia uno con el otro. Sin embargo los átomos dentro de un sólido, tendrán marcado efecto uno contra el otro. Las fuerzas que unen a estos átomos modifican el comportamiento de los otros electrones. Una consecuencia de esta proximidad entre los átomos, es que los niveles de energía individuales de un átomo se rompen y forman una banda de energía. Todavía existen niveles discretos de energía dentro de estas bandas, pero existen muchos mas niveles que para un átomo aislado. En algunos casos, algunos niveles de energía desaparecerán.

Una banda consiste de un número infinito de niveles de energía. Es representada gráficamente por la variación de la energía en función del vector k , a lo largo de las direcciones definidas por los puntos especiales en la primera zona de Brillouin.

El traslape de un gran número de orbitales atómicos conduce a orbitales moleculares (cristalinos) que están cercanos en energía, que forman una banda continua que cubre un intervalo de energía. La amplitud o ancho de la banda está definido por el mayor o menor traslape entre los orbitales atómicos correspondientes.

La banda superior en los sólidos es la llamada banda de conducción, porque los electrones en esta banda pueden salir fácilmente del átomo al aplicarles un campo eléctrico externo. Los materiales que tienen un gran número de electrones en esta banda son buenos conductores de electricidad.

Por debajo de la banda de conducción se encuentra la banda prohibida. Nunca se encuentran electrones en esta banda, pero pueden viajar a través de ella, bajo la condición que no descansen en ella.

Las bandas están a veces separadas por brechas o zonas prohibidas, las cuales son valores de energía en los que no existen orbitales. Su análisis permite decir si el material estudiado es metálico, semiconductor o aislante; esto indica que el cálculo de bandas es un parámetro importante en el estudio de estructuras electrónica de materiales.

La banda de valencia se compone de una serie de niveles de energía que contienen a los electrones de valencia. Los electrones en esta banda se encuentran mas fuertemente unidos al átomo que los electrones de la banda de conducción. Sin embargo, estos electrones pueden ser removidos con la aplicación de energía, normalmente como calor.

Existen más bandas por debajo de la de valencia, pero no son importantes para entender la teoría de semiconductores.

La primera zona de Brillouin, en las diferentes estructuras involucradas en este trabajo, está representada en la figura 2.

III. SEMICONDUCTORES

Los sólidos, dependiendo de sus propiedades eléctricas, pueden ser clasificados en la siguiente secuencia: aislantes, semiconductores, semimetales y metales. Los aislantes poseen una resistividad mayor a 10^{12} Ohm*cm; los metales poseen una conductividad de 10^5 a 10^6 , y un enorme grupo de materiales que son los llamados semiconductores, y tienen una conductividad entre 10^5 y 10^{11} S/cm³. Un grupo relativamente pequeño de sólidos, como por ejemplo el arsénico, antimonio y bismuto, tienen resistividad de 10^2 a 10^3 Ohm*cm mayor que la de los metales, pero no poseen ciertas propiedades típicas para semiconductores intrínsecos, como una sensibilidad alta de sus propiedades eléctricas a la radiación y temperatura, entre otras. Estos materiales forman un grupo de los llamados semimetales [1].

La diferencia más notable entre los sólidos metálicos y no metálicos consiste que los primeros poseen una conductividad eléctrica que aumenta inversamente con la temperatura hasta a una temperatura crítica (en donde muchos de estos materiales se convierten en superconductores). Sin embargo, la mayoría de los sólidos no metálicos a estas bajas temperaturas se comportan como aislantes perfectos y su conductividad aumenta con la temperatura. La diferencia entre semiconductores y aislantes es esencialmente cuantitativa; los semiconductores son sólidos no metálicos que poseen a temperatura ambiente, una conductividad alta, mientras los aislantes necesitan ser calentados a altas temperaturas para adquirir una conductibilidad apreciable. Un aislante sólido ideal es aquel material, en el cual es imposible percibir una corriente eléctrica, a cualquier temperatura debajo de su punto de fusión, si el potencial aplicado se encuentra debajo del voltaje de quiebre, el cual sucede cuando el potencial es lo suficientemente fuerte para físicamente romper al material.

Una definición *a priori* de lo que se entiende por un semiconductor no es simple. Si bien, la diferenciación entre conductores (o metales) y aislantes es simple, basándose en el concepto de facilidad de conducción eléctrica; un semiconductor no puede ser simplemente definido como los materiales con resistividad intermedia. Tan sutil ha

³ S/cm donde S es Siemens, A/V, Ampere/Volt

resultado tal definición simplista que (a) más tarde ha sido necesario acuñar denominaciones como las de semimetal y semiaislante para designar materiales que no se ajustan exactamente a lo que se entiende por los 3 tipos anteriores, (b) un material puede cambiar de un tipo a otro, ya que la resistividad cambia con la temperatura, y (c) un material originalmente clasificado como aislante puede disminuir por muchos grados de magnitud su resistividad, y medianamente conducir, debido al efecto de ciertos átomos, impurezas o defectos estructurales.

Un punto de partida interesante en el desarrollo del concepto de semiconductor lo proporciona el estudio de las bandas de energía de los sólidos, ya que el número de electrones disponibles para conducción eléctrica (base de la conductividad eléctrica) es evidenciado por las características de las bandas de energía.

Para cierto número de materiales (los metales), las bandas de conducción y de valencia se traslapan, formando en apariencia, una banda muy ancha (comparando con el caso de los aislante y semiconductores) con un número relativamente grandes de electrones ($>10^{23}$ electrones/cm³) y de estados permitidos de energía. En tal caso, la conducción eléctrica en respuesta a un campo aplicado es grande y la resistividad muy pequeña. El material es entonces un metal o conductor.

El análisis del ancho de banda prohibida permite definir al material estudiado como metálico, semiconductor o aislante; esto indica que el cálculo de bandas es un parámetro importante en el estudio de estructuras electrónica de materiales.

En el caso que las bandas de conducción y valencia no se traslapan existen diferentes características que puede tomar el material, que van desde el carácter conductor hasta el aislante. El carácter conductor sucede cuando la banda de conducción está parcialmente llena con los electrones de la última órbita (caso, por ejemplo, de algunos materiales monovalentes). Bajo un campo aplicado estos electrones se pueden mover fácilmente y la resistividad es baja.

Menos frecuente es el carácter conductor que sucede cuando en la banda de valencia está casi llena (materiales del grupo VII). Algunos autores llaman a estos materiales como semimetales. O sea que el carácter conductor se deriva del hecho de que las bandas de conducción o valencia no estén completamente llenas debido al número insuficiente de electrones de conducción o de valencia, respectivamente.

En el caso en que la banda de valencia esté completamente llena y la banda de conducción completamente vacía (materiales del grupo IV), lo que sólo puede suceder a 0°K , la conducción eléctrica es imposible y el material es un aislante perfecto. Sin embargo, cuando la temperatura aumenta, algunos electrones participan lo suficiente en la energía de agitación térmica para romper su enlace con el átomo y pasar de la banda de valencia a la de conducción, donde contribuyen a la conducción eléctrica, y el material deja de ser un aislante perfecto para tener una resistividad moderada. Qué tanto debe bajar la resistividad depende de 2 factores fundamentalmente: a) la temperatura: a mayor temperatura menor resistividad; b) el ancho de la banda prohibida E_G : la probabilidad de que un electrón rompa su enlace con el átomo y quede libre para conducción disminuye exponencialmente con E_G .

Así entonces, definir donde se está trabajando con un semiconductor y donde con un aislante es muy sutil. Quizás la frontera entre ambos, se pueda situar desde el punto de vista de sus aplicaciones.

La frontera entre los semiconductores y los metales es aparentemente más simple, debido a que en un semiconductor la resistividad aumenta exponencialmente con la disminución de la temperatura, mientras que en un metal esta disminuye ligeramente.

Quizás la característica más distintiva de un semiconductor es la posibilidad de modular su resistividad y con ello el de procesar señales, pudiendo ir desde casi un carácter conductor hasta casi un aislante. Este fenómeno es imposible de producir con conductores y con aislantes. Los medios de modulación de la resistividad son variados e incluyen el control de impurezas semiconductoras y defectos estructurales, la inyección de portadores de carga, la generación de portadores, etc.

Mientras los metales y los aislantes han sido investigados desde hace mucho tiempo, la era de los semiconductores comenzó en los 1870s, cuándo se descubrió la fotoconductividad en el Selenio. En 1927 Grondal y Geiger diseñaron y fabricaron un rectificador basado en óxido cuproso. Este evento y el uso exitoso de cristales de silicio y de galenita en detectores de ondas electromagnéticas para receptores de radio, incrementaron el interés en el estudio de las aplicaciones de los semiconductores.

En la búsqueda de materiales, se desarrollaron métodos de purificación y de crecimiento de cristales, primero aplicados al silicio y al germanio. Gracias a esto, las propiedades de materiales semiconductores y de sus aplicaciones se convirtió en un tema de amplia investigación, que finalmente llevo al descubrimiento de los efectos de amplificación por semiconductores y a la invención del transistor en 1949 [2].

Un desarrollo substancial en la búsqueda de materiales con nuevas combinaciones de propiedades físicas ocurrió cuando A. Ioffe predijo y sus colegas comprobaron que el estaño gris, el cual tiene una estructura similar a la del silicio y el germanio, era un semiconductor. El siguiente paso fue la investigación de las propiedades eléctricas de un gran número de compuestos binarios con componentes que pertenecen a grupos de la tabla periódica que equidistan del grupo IV. Estos compuestos pertenecen a uno de tres tipos, II-V, II-VI, o I -VII. El número promedio de electrones de valencia por átomo en compuestos de este tipo es igual a cuatro, el mismo que para elementos del grupo IV; cada átomo en la red cristalina se encuentra rodeado y esta unido con cuatro vecinos (coordinación tetrahedral) [1].

La Tabla 2 [3, 2] enlista algunos de los semiconductores más importantes a base de los grupos IV, III-V, II-VI, y IV-VI. Se dan los valores de los anchos de banda, y la característica de banda prohibida directa o indirecta.

Banda prohibida de semiconductores, a 300°K.			
Elementos (IV)	Energía de la banda prohibida E_G (Ev)	Parámetro de Red $a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
Silicio	1.11 (I)	5.431	
Germanio	0.72 (I)	5.658	
Compuestos III - V			
AlP	2.25	5.43	
AlAs	2.15 (I)	5.661	
AlSb	1.60 (I)	6.136	
GaP	2.25 (I)	5.451	
GaAs	1.43 (D)	5.654	
GaSb	0.68 (D)	6.095	
InP	1.27 (D)	5.869	
InAs	0.36 (D)	6.058	
InSb	0.11 (D)	6.479	
BN	5.82 (D)	2.504	6.6612
AlN	6.20 (D)	3.11	4.98
GaN	3.40 (D)	3.189	5.182
InN	2.05 (D)	3.540	5.704
Compuestos II-VI			
ZnO	3.25	3.2426	5.19
ZnS	3.58 (D)	5.4093	
ZnSe	2.73 (D)	5.6687	
ZnTe	2.23 (D)	6.1037	
CdO	2.1	4.695	
CdS	2.47 (D)	4.1368	6.7163
CdSe	1.67 (D)	4.2985	7.015
CdTe	1.50 (D)	6.481	
Compuestos IV-VI			
GeTe	0.2		
SnTe	0.32		
PbS	0.40	5.9362	
PbSe	0.28	6.1243	
PbTe	0.29 (I)	6.52	

Tabla 2: Listado de los semiconductores más importantes

Algunos comentarios interesantes sobre la tabla 2 son:

- 1) El ancho de banda disminuye inversamente al número atómico de los elementos. Esto se debe a que los niveles de energía de los átomos aislados (y con ello las bandas de energía) tienden a estar más juntos conforme hay más orbitales [3].
- 2) El ancho de la banda prohibida es función del momentum de los electrones. Cuando este ancho de banda es mínimo para momentum k tanto en valencia como conducción, se dice que la banda prohibida (o la transición) es directa. En caso contrario es indirecta [3].

Puesto que los materiales del grupo IV son el claro ejemplo de un semiconductor, los compuestos III-V se espera que muestren también tal carácter, ya que cada molécula III-V tiene en promedio, 4 electrones de valencia por átomo.

Los semiconductores III-V, también conocidos como compuestos intermetálicos, son nitruros, fosfuros, arsenuros y antimoniuros de aluminio, galio e indio. Puede observarse en la tabla 2, que, como era de esperarse, el ancho de banda más alto disminuye en la secuencia fósforo, arsenuro, antimonio y en la del aluminio, galio, indio, siendo el ancho de banda más alto el de AlN, con 6.20 eV, y la menor el de InSb con 0.11 eV.

Podrían considerarse también los 3 nitruros de aluminio, galio e indio, que, como es de esperarse, mostrarán un ancho de banda grande.

Los compuestos de indio y galio muestran banda prohibida directa.

Los compuestos II-VI muestran carácter semiconductor por la misma razón que se ha dado para los III-VI.

Los semiconductores II-VI más conocidos son los sulfuros, los selenuros y los telururos de zinc y Cadmio. En general, se cumple también que el ancho de banda disminuye con el número atómico.

El grupo se complementa con los óxidos de zinc y cadmio y los calcogenuros teniendo los óxidos una E_G grande y los compuestos de mercurio una E_G baja (de hecho, las bandas se traslapan a temperatura ambiente) como era de esperarse.

En general, los compuestos III-V muestran un ancho de banda directo y grande (excepto los calcogenuros), por lo cual son ocasionalmente llamados semiconductores de banda amplia.

Las propiedades de los semiconductores son muy influenciados por las características especiales de su estructura cristalina. La materia cuando se agrupa para formar un cristal lo hace minimizando la energía libre (esto es, haciendo enlaces y estructuras altamente estables) y tratando de obtener una estructura compacta de átomos y moléculas. Que tan compacto es se limita por la clase de enlace y de átomo. De hecho 50% de los elementos y todos los metales muestran estructuras compactas simples. La tendencia de los elementos a cristalizar en estructuras compactas es en cierto grado conservada en muchos compuestos AB, y sus soluciones sólidas o ternarias del tipo A_1A_2B o AB_1B_2 .

La manera en la cual estas estructuras A y B interaccionan depende en cierta forma del tipo de enlace químico. En el caso de compuestos semiconductores II-V y II-VI, en los cuales hay un alto grado de enlace direccional (covalente), la coordinación tetraedral es conservada al ocupar los cationes A los centros vacíos de los tetraedros formados por los aniones B, tal que cualquier ion tiene otros 4 (número de coordinación) equidistantes, a la distancia mínima y de polaridad opuesta a los que está químicamente enlazado. Es decir, el número de coordinación 4 es sinónimo de coordinación tetraedral. Existen también 2 estructuras con coordinación tetraedral para compuestos AB; la zincblenda (cúbica) y wurzita (hexagonal).

La investigación de las propiedades de los compuestos de los grupos III-V y II-VI y de su muy exitosa aplicación como rectificadores, fotodiodos, diodos, catálisis, sensores químicos y como conductores en celdas solares, etc., incrementaron el interés en los compuestos tetraedrales [3]. Esta clase de compuestos a altas presiones muestran un comportamiento peculiar: presentan cambios de fase. Debido a este comportamiento a altas presiones, existe un continuo interés en la investigación geofísica. Este comportamiento se debe a que son materiales directos con una banda prohibida grande.

Estas características es lo que los hace candidatos ideales para ser aplicados a la industria optoelectrónica y electrónica. Por ejemplo, películas delgadas de estos

materiales han mostrado una alta conductividad, consecuentemente pueden ser utilizados, y lo son, como electrodos transparentes, en dispositivos que utilizan pantallas y celdas solares de silicio. También son materiales más estables y su costo de producción es menor que el de las películas de In-Sn-O, las cuales se utilizan para estos mismos propósitos. Las películas de alguno de estos materiales tienen una alta reflectividad en el espectro infrarrojo y se utilizan como ventanas eficientes de energía [2].

Similar al caso de los semiconductores del grupo III – V, los materiales del grupo II – VI se cristalizan generalmente en las estructuras zincblenda y/o wurzita. La diferencia en energía total entre estas dos fases es muy pequeña y algunas veces ambas se pueden obtener experimentalmente [4].

III/V	Nitrógeno(N)	Fósforo (P)	Arsénico (As)	Antimonio (Sb)
Boro (B)	Grafito	ZB	ZB	****
Aluminio (Al)	W	ZB	ZB	ZB
Galio (Ga)	W	ZB	ZB	ZB
Indio (In)	W	ZB	ZB	ZB

Tabla 3: Estructura base de los compuestos del grupo III-V

Estos materiales tetraédricamente coordinados, bajo presión se transforman en la estructura de la roca de sal (NaCl). No es inusual que estos materiales presenten cambios de fase a altas presiones; ya sea a NaCl, CsCl, por ejemplo en el caso de MgO el cual sufre una transición de fase de la estructura NaCl a CsCl. En estudios recientes se ha encontrado que el ZnO bajo presión sufre un cambio de su fase, de su estructura estable wurzita a la estructura de la roca de sal (NaCl) [5,6]. Además de las estructuras de la piedra de sal, wurzita, estudios recientes de primeros principios en la energía total, han demostrado que ZnO también puede ser transformado bajo altas presiones a la estructura de CsCl [6, 7]. También se ha observado en recientes trabajos que los nitratos de galio, y de aluminio presentan como una estructura base a la fase wurzita y sufren una transformación de fase a la estructura de la roca de sal (NaCl) [8,9,10,11], con lo cual podemos observar una tendencia entre estos grupos de semiconductores.

Como se ha mencionado la mayoría de los materiales del grupo II - VI presentan como estructura estable a las fases wurzita o zincblenda, y presentan cambios de fase a altas presiones; ya sea a NaCl, o CsCl [4,5,6,7].

II-VI	Oxígeno (O)	Azufre (S)	Selenio (Se)	Telurio (Te)
Zinc (Zn)	W	ZB	ZB	ZB
Cadmio (Cd)	NaCl	W	ZB	ZB

Tabla 4: Estructuras base de los compuestos del grupo II-VI.

Una excepción importante a esta regla es el caso del CdO; su estructura base no es wurzita ni zincblenda; bajo presión atmosférica se cristaliza en la estructura NaCl.

IV. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

IV.1. Métodos empíricos y de primeros principios

En esta sección se presentara un resumen de algunos de los métodos empíricos y de primeros principios más comunes y utilizados para calcular la energía de bandas para un material en particular.

IV.1.1. La aproximación de Hartree [21]

Si pudiéramos escribir el Hamiltoniano del sistema atómico como la suma de los Hamiltonianos independientes que dependen solo de un conjunto de coordenadas independientes. La función de onda pudiera ser escrita como el producto de funciones de onda de electrones independientes, y cada una dependería de solo las coordenadas de un electrón. Aun cuando esto no es el caso, Hartree propuso un cálculo variacional en el cual la función de onda se aproxima por una función de onda tal como se propone al principio de esta sección, y la energía se minimiza. Aún cuando la función de onda no es una buena aproximación, se espera que la energía sí lo sea.

Este procedimiento variacional nos lleva directamente a las ecuaciones de Hartree de las cuales se determinan las funciones de un electrón que minimizan la energía.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + \sum_j e^2 \int \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}') d\tau'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (9)$$

La suma es sobre todos los estados desocupados, excepto el estado ψ_i . Los ϵ_i son parámetros variacionales que aparecen en la forma de eigenvalores de energía de un solo electrón.

IV.1.2. La aproximación Hartree-Fock [21]

La función producto que se asumió en el método de Hartree no tiene la antisimetría necesaria. Debemos tomar combinaciones lineales de tal producto de funciones de onda de tal manera que la función de onda cambie de signo bajo el intercambio de cualquier par de electrones. La función de onda antisimétrica correspondiente puede ser escrita como un determinante de Slater

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (10)$$

Esto nuevamente nos lleva a las ecuaciones optimizadas de funciones de un solo electrón. Estas son las ecuaciones de Hartree-Fock.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + \sum_j e^2 \int \frac{\psi_j^*(\vec{r})\psi_j(\vec{r}')d\tau'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \psi_i(\vec{r}) - \sum_j e^2 \psi_j(\vec{r}) \int \frac{\psi_j^*(\vec{r})\psi_j(\vec{r}')d\tau'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (11)$$

Nuevamente estas son sólo soluciones aproximadas a las ecuaciones iniciales; una solución exacta requerirá una serie infinita de determinantes de Slater

El término extra que ha aparecido en la ecuación se le conoce como interacción de intercambio que es diferente a la energía de intercambio que también se encontraba presente en la aproximación de Hartree.

IV.1.3. Métodos SCF-LCAO [23]

Los métodos autoconsistentes SCF-LCAO pueden ser divididos en dos tipos: empíricos y *ab initio*. Ambos utilizan combinaciones lineales de aproximaciones de funciones base; los métodos semi-empíricos utilizan usualmente una base de orbitales tipo Slater, mientras que los métodos *ab initio* normalmente utilizan una base Gaussiana.

El uso de los métodos *ab initio* en investigación de estado sólido ha sido limitado, en parte debido a la complejidad asociada con la evaluación de los términos de intercambio y de Hartree para un sistema periódico

Los métodos SCF-LCAO semi-empíricos han sido caracterizados por el número y tipo de interacciones de uno y dos electrones que son despreciadas, y/o parametrizadas. Estos métodos sólo trabajan con electrones de valencia, suponiendo un pseudopotencial constante [36].

IV.1.4. Métodos Tight-binding (TB) [23]

En estos métodos, los elementos de la matriz del Hamiltoniano son tratados como parámetros ajustables para ajustarse a puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin. Estos elementos de matriz se ajustan ya sea a datos experimentales y/o a resultados de primeros principios. Como resultado, el método es considerado como un método de interpolación en el caso de un cristal perfecto. No es autoconsistente, sin embargo puede hacerse autoconsistente al hacer que los elementos de la diagonal de la matriz Hamiltoniana dependan paramétricamente de la densidad de carga e iterando hasta autoconsistencia.

El aspecto más importante de los métodos TB, con respecto a SCF o LDF, es que no tratan explícitamente a las interacciones electrón – electrón dentro del sistema. Estas interacciones se incluyen a través de la parametrización de la matriz Hamiltoniana; esto es, los términos de uno y dos electrones se encuentran en un solo conjunto de elementos de matriz. Esto es extremadamente importante para la evaluación de la energía total en los modelos TB, ya que la energía electrónica se expresa como la suma de eigenvalores ocupados.

En los métodos TB ninguna de las interacciones en el sistema, incluyendo las interacciones electrón – electrón, se calculan explícitamente, pero se incluyen a través de la parametrización de los elementos de la matriz Hamiltoniana. Una ventaja de métodos empíricos tal como TB es que son computacionalmente sencillos.

IV.1.5. Métodos de funcionales de densidad

Los métodos de funcional de densidad difieren de los métodos SCF-LCAO en que la densidad electrónica es la variable de interés en vez de ser la función de onda. Por lo tanto, la función de onda no está restringida a un solo determinante de Slater lo cual permite la inclusión de efectos de correlación electrónica (E_c) y los términos de intercambio de dos electrones (E_x) se parametrizan como funcionales efectivos de correlación - intercambio de la densidad electrónica que se determina autoconsistentemente (E_{xc}).

IV.2. Teoría del Funcional de densidad

La dificultad en los cálculos de energía a primeros principios es debido a las fuertes interacciones entre los electrones. Los electrones no se mueven independientemente uno de del otro: su movimiento se encuentra correlacionado. Debido a estos la función de onda del estado base del sistema no puede ser expresado como un producto de las funciones de onda de los electrones individuales.

Las únicas razones por las que el problema pueda ser atacado depende de dos factores: Primero aún cuando la interacción entre electrones es ciertamente substancial, el efecto de su correlación es muchas veces débil. Segundo aún con la correlación entre electrones, existe una forma de tratar al sistema de manera que consistiera de electrones independientes. Esto se logra con la teoría de funcional de densidad.

Para poder calcular propiedades del estado sólido, en principio uno debe resolver la ecuación de Dirac para un número inmenso de partículas. Como no es posible resolver esta ecuación analíticamente para sistemas no triviales, tenemos que encontrar formas de

resolverla numéricamente. Sin embargo, es obvio que aún la tecnología moderna para resolver ecuaciones diferenciales numéricamente fallará para un sistema de partículas que contengan más de unas cuantas partículas. Por lo tanto, es necesario encontrar algún método que pueda simplificar el modelo matemático del sistema.

Una de las simplificaciones utilizadas frecuentemente en física del estado base es la aproximación de Born-Oppenheimer. Como la masa del núcleo atómico es por lo menos 3 órdenes de magnitud mayor que la de los electrones uno puede mantener al núcleo en una posición fija mientras se resuelve el problema del electrón. En esta aproximación se desprecian los efectos cuánticos que surgen de la dinámica del núcleo tal como interacciones fonón-electrón.

Daremos una breve introducción a los principios básicos de la teoría de funcional de densidad.

IV.2.1. El teorema de Hohenberg-Kohn



La teoría de densidad de funcional esta basada en dos teoremas los cuales se atribuyen a Hohenberg y a Kohn [18]:

1. Teorema: Todas las propiedades del estado base, incluyendo su energía total son funcionales de su densidad electrónica $\rho(\vec{r})$.

Este primer teorema determina la estrategia básica que se puede utilizar para trabajar con el sistema de muchas partículas de un sólido. No queremos determinar la función de onda, mas bien nos interesa encontrar la densidad electrónica.

2. Teorema: El funcional de la energía total del estado base será mínima para aquella densidad correcta del estado base que con respecto a aquellas densidades que nos llevan al número correcto de electrones.

Este segundo teorema nos da un principio de minimización que puede ser utilizado para determinar la densidad del estado base. Utilizando este principio de minimización si se

conoce la forma del funcional de la energía total, la densidad del estado base puede ser determinada.

En un sistema de muchas partículas la densidad esta dada por $\rho = \langle \Psi | \Psi \rangle$ donde Ψ es la función de onda antisimétrica de muchos cuerpos. Suponiendo que esta densidad puede ser expresada en términos de funciones de onda de una sola partícula, de un sistema de electrones en un potencial externo V_{ext} , este funcional de la energía $E[\rho]$ se expreso por Kohn y Sham de la siguiente forma

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{\text{ext}}[\rho] + E_{\text{H}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (12)$$

donde $T[\rho]$ denota la energía cinética de un gas de electrones no interactuantes de densidad ρ , E_{ext} describe la interacciones con el potencial externo V_{ext} , E_{H} contiene la interacción Coulombiana clásica, es decir, la contribución de Hartree a la energía, y E_{xc} (la cual es la energía de correlación e intercambio) describe todas las contribuciones cuánticas mas halla de la aproximación de Hartree.

La energía de la interacción con el potencial externo esta dado por

$$E_{\text{ext}} = \int V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (13)$$

donde V_{ext} describe algún potencial externo, al cual el potencial de Coulomb será la contribución mas grande.

El termino de Hartee esta dado por

$$E_{\text{H}}[\rho] = e^2 \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'. \quad (14)$$

La contribución a la energía total de la correlación e intercambio se desconoce para sistemas en general. Mas tarde hablaremos de cómo aproximar este termino.

La energía cinética $T[\rho]$ es la energía cinética de N electrones no interactuantes:

$$T[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \Psi_i \rangle. \quad (15)$$

Los estados de un solo electrón Ψ_i en esta expresión tienen que escogerse para reproducir la densidad ρ por la relación

$$\rho = \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle \quad (16)$$

IV.2.2. La ecuación de Kohn-Sham

Sin embargo la pregunta de cómo determinar la densidad del estado base prevalece. Un posible camino que puede ser tomado, es transformar el problema de minimización a uno de resolución de un conjunto de ecuaciones diferenciales. De similar forma a la derivación de la ecuación de Schrödinger a partir de el principio variacional de Rayleigh-Ritz, uno aplicara el método de multiplicadores de Lagrange al problema. Junto con la descomposición de la densidad en término de funciones de onda de una sola partícula, llegamos al problema de eigenvalores de una partícula:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{\text{xc}}(\vec{r}) \right\} \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (17)$$

Esta ecuación, que es la llamada ecuación de Kohn-Sham, tiene la forma de la ecuación de Schrödinger, en la cual el potencial externo, la interacción de Coulomb y el potencial de correlación e intercambio forman un potencial efectivo para algunas partículas no interactuantes. Este potencial de correlación e intercambio se conecta al funcional de la

energía de correlación e intercambio de la sección anterior por la derivada de un funcional

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (18)$$

Por lo tanto, el proceso de minimización corresponde a la determinación de la solución de la ecuación (17) con respecto a las restricciones

$$\int |\Psi_i(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} = 1 \quad (19)$$

la cual no lleva a la introducción de los multiplicadores de Lagrange ϵ_i . Como el potencial en la ecuación (17) depende de la densidad electrónica, la cual a su vez depende de las funciones de onda de una sola partícula Ψ_i de la ecuación (16) la ecuación de Kohn-Sham tiene que ser resuelta autoconsistentemente.

Las energías ϵ_i , estrictamente hablando, no tienen ningún significado físico. Similarmente, los eigenvectores de la ecuación (17) no tienen ningún significado. Sin embargo, es muy común interpretar a las energías de partículas independientes ϵ_i como energías de excitación y también utilizar de esta manera a los estados Ψ_i como funciones de onda de una sola partícula. La energía de Fermi de esta sistema independiente de partículas (la energía ϵ_N del estado ocupado superior), es de hecho la función de trabajo del sistema. Por lo tanto, para energías ϵ_i que difieren substancialmente de ϵ_N , no reproducirán las energías de excitación muy bien.

Usualmente las energías se mueven mientras su dependencia en k (la dispersión de bandas) se describe razonablemente bien. En particular, los anchos de banda prohibida por lo general resultan ser subestimados. En procedimiento ampliamente utilizado para corregir estos errores es el de añadir una energía a las bandas para tomar en consideración esta subestimación.

IV.2.3. Aproximación de la energía la correlación e intercambio.

Conceptualmente, la energía de intercambio de un sistema de electrones se asocia con el principio de Pauli: ya que dos electrones del mismo espín deben tener una separación espacial, la energía de repulsión electrón-electrón se reduce, y esta es la llamada energía de intercambio. La energía de correlación es un poco más difícil; se define como la diferencia entre la energía correcta de muchos cuerpos y la energía de Hartree-Fock.

La aproximación tomada en DFT es la aproximación local de densidad (LDA). Aquí la suposición hecha es que para un punto en el espacio con densidad $\rho(\vec{r})$, la energía de correlación e intercambio en ese punto es la misma que para un gas de electrones con densidad $\rho(\vec{r})$. Esto es

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho) d\vec{r} \quad (20)$$

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (21)$$

$$= \epsilon_{XC}(\rho) + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \epsilon_{XC}(\rho)}{\delta \rho} \quad (22)$$

donde $\epsilon_{XC}(\rho)$ es la energía de correlación e intercambio para un gas uniforme de electrones de densidad ρ . Existen varias parametrizaciones para LDA, que nos dan resultados extremadamente similares para la energía total. Todas estas basadas en cálculos para la energía de correlación e intercambio para un gas homogéneo de electrones, el cual puede ser separado en la energía de intercambio (la cual puede ser escrita analíticamente) y la energía de correlación (la cual no puede ser escrita analíticamente). La fórmula de intercambio de Dirac (1930) para un gas uniforme de electrones con densidad ρ es:

$$E_X^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r}. \quad (23)$$

Por lo general la energía de correlación se interpola analíticamente, en base a una serie de cálculos cuánticos de Monte Carlo hechos por Ceperly y Alder (1980) para la energía de correlación e intercambio de un gas de electrones.

Se ha encontrado que el mayor error en LDA es la energía de intercambio. Al considerar el gradiente de la densidad, en un punto dado, así como a su valor, es posible hacer a la energía de intercambio calculada más exacta. Ha habido una gran cantidad de aproximaciones de gradiente generalizado (GGA) propuestas (Perdew 1985; Perdew y Yue; Lee, Yang y Parr 1988; Perdew y Wang 1991), las cuales utilizan una forma completamente empírica para incluir el gradiente del gas de electrones así como a su valor en los cálculos de correlación.

$$E_X^{GGA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} F(s) d\vec{r}, \quad (24)$$

$$s = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{(2k_F\rho(\vec{r}))}, \quad (25)$$

$$k_F = (3\pi^2\rho(\vec{r}))^{1/3}, \quad (26)$$

$$F(s) = (1 + 1.296s^2 + 14s^4 + 0.2s^6)^{1/15}. \quad (27)$$

IV.3. La aproximación "Muffin-Tin".

Slater propuso una nueva forma de resolver el problema para realizar cálculos de energía en átomos y/o moléculas, este consistía en una nueva expansión de la función ondas, es decir en una expansión de ondas planas aumentadas (APW), el método se tratará adelante con un poco mas de detalle. Sin embargo en la construcción de estas ondas planas es apropiado, primero aproximar el potencial que será utilizado en los cálculos. Cerca de cada núcleo, esperamos que el potencial sea casi esférico y en las posiciones entre los núcleos esperamos que sea relativamente constante. Esto sugiere la construcción de una esfera alrededor de cada núcleo, haciendo el radio de la esfera lo suficientemente pequeño para estas esferas no se traslapen, y se asume que el potencial dentro de ellas es

simétricamente esférico. Después asumimos que el potencial entre las esferas es constante. El procedimiento usual es construir el potencial verdadero que esperamos encontrar en el cristal y después se aproxima con este potencial “Muffin-Tin”, [16, 17].

Utilizar este modelo para el potencial nos previene hacer cálculos autoconsistentes exactos. Mas aún se convierte en un problema muy serio si intentamos generalizar nuestro tratamiento a cristales distorsionados o a cristales con defectos. Sin embargo, para los cálculos de energía de bandas parece ser una buena aproximación, y ha sido posible, con esfuerzo adicional, ir más allá de esta aproximación [16, 17].

IV.4. El método APW [18 – 21]

El método LAPW (Linear Augmented Plane Waves) es una modificación del método APW (Augmented Plane Waves) de Slater. Por lo tanto, antes de iniciar una discusión sobre el método LAPW, se presentaran los aspectos básicos del método APW y la motivación que llevo a LAPW

El método APW fue expuesto por primera vez por Slater en 1937. La esencia de este método radica en la definición de estados claros y concisos: las funciones de onda y el potencial atómico cerca del núcleo atómico presentan, fuertes variaciones por un comportamiento geométrico casi esférico. Contrariamente a lo que sucede entre los átomos, en estas regiones el potencial así como las funciones de onda son más suaves. Por consecuente podemos dividir al espacio en dos regiones, y se utilizan diferentes bases de expansión en cada una de estas: en la región interna al átomo se utilizara una solución radial de la ecuación de Schrödinger, los átomos se representan como esferas que no presentan traslapes entre sí. Y en la región interespacial restante se utilizaran ondas planas.

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(\vec{r}) & \vec{r} \in S \end{cases} \quad (28)$$

donde φ es una función de onda, Ω es el volumen de la celda, u_l es la solución regular de

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad (29)$$

C_G y A_G son coeficientes de expansión, E_l es un parámetro, V es la componente esférica del potencial en la esfera, se asumen unidades Rydberg.

Slater utilizó estas elecciones particulares de funciones al notar que las soluciones de la ecuación de Schrödinger en un potencial constante son ondas planas, mientras que las funciones radiales son las soluciones de un potencial esférico, siempre y cuando E_l sea igual al eigenvalor. Sin embargo, esta aproximación en los potenciales es razonable en algunos casos. La aproximación muffin-tin (MT) es muy buena para estructuras muy compactas (fcc por ejemplo). No es tan buena para estructuras bcc, y se convierte cada vez más inexacta mientras la simetría del sistema disminuye.

Sin embargo la representación de (28) no asegura una continuidad en la frontera de la esfera, la cual debe presentarse para que la energía cinética sea bien definida. Por lo tanto es necesario imponer condiciones para cumplir esta restricción. En el método APW, esto se logra al definir a A_{lm} en función de C_G a través de la expansión de armónicos esféricos de las ondas planas. El coeficiente de cada componente lm se iguala en la superficie de la esfera. Después de realizar algo de álgebra,

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l(R)} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} j_l(|\vec{k} + \vec{g}|R) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{g}) \quad (30)$$

donde el origen se toma en el centro de la esfera y R es el radio de la esfera. Por lo tanto los A_{lm} se determinan en su totalidad por los coeficientes de las ondas planas, C_G y los

parámetros de energía, E_l . Estos son los coeficientes variacionales en el método APW. Las funciones aumentadas, o APWs son las funciones individuales, las cuales etiquetamos por G y son aquellas que consisten de ondas planas en el espacio interespacial, las cuales se igualan a las funciones radiales en las esferas.

Si utilizáramos a E_l como un parámetro fijo, y no como un coeficiente variacional el uso del método APW sería simplemente como de una base. Lo que resultaría en una ecuación secular estándar; los APWs no serían ortogonales. De la solución de esta ecuación secular se obtiene una energía de bandas y las eigenfunciones, sin embargo este no es un método factible. Los APWs son soluciones de la ecuación de Schrödinger dentro de la esfera, pero sólo a la energía E_l ; no tienen la libertad de variación para permitir cambios en las funciones de onda a manera que la energía de bandas se desvíe de esta referencia. Por lo tanto, E_l debe ser igual a la energía de banda. Esto implica que la bandas de energía (a un punto k fijo) no pueden obtenerse de una diagonalización sencilla. Por lo tanto es mejor determinar el determinante secular como una función de la energía y determinar sus raíces.

Otro problema con este método es la dificultad de extender, más allá de la aproximación de "muffin-tin", su uso para potenciales generales en cristales. Esto se debe a que la elección óptima de la variación de E_l no se presentará al colocar a E_l en el valor de la banda de energía. En particular, bandas diferentes tendrán por lo general diferentes caracteres orbitales dentro de la esfera. Sin embargo, en un potencial no esférico estos orbitales experimentan potenciales efectivos diferentes, y estos difieren del promedio esférico que se utiliza para determinar la función radial.

Otro problema, tal vez no tan serio, se le conoce como problema asintótico. En la ecuación (30) para el coeficiente A_l , aparece en el denominador $u_l(R)$. Sin embargo, en algunos valores generales para el parámetro de energía E_l para los cuales u_l se vuelve cero en la frontera de la esfera. En estos valores las funciones radiales y las ondas planas se desacoplan. En la vecindad de esta relación asintótica la relación entre A_{lm} y de c_G y por consecuente del determinante secular se vuelve fuertemente variante. Esto no lleva a dificultades numéricas cuando las bandas se encuentran cerca de una asíntota.

Varias modificaciones al método fueron realizadas antes de 1975, con el propósito explícito de corregir estas dificultades. Sin embargo estas modificaciones no son de interés particular para este trabajo.

Andersen en 1975, realizó un extensión de este trabajo al proponer un método en cual las funciones base y sus derivadas se hacen continuas al aparearlas a una función radial en un E_l fijo más su derivada con respecto a E_l . Esta elección resolvió los problemas con el método APW, y también presentó un método preciso de estructura de bandas. A este método se le conoce como LAPW.

IV.5. El método LAPW [18]

En el método LAPW, las funciones bases dentro de las esferas son combinaciones lineales de una función radial $u_l(r)Y_{lm}(\mathbf{r})$ y sus derivadas de energías. Los u_l se definen exactamente como se hacía en el método APW[10], con un E_l . La derivada de la energía $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(\vec{r})$, satisface

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{u}_l(r) = ru_l(r) \quad (31)$$

en el caso no relativista. Estas funciones se aparean a los valores y a las derivadas de las ondas planas en la frontera de la esfera. Las ondas planas, aumentadas, de esta forma, son las funciones base de los LAPWs. En término de esta base las funciones de onda son

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} & r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm}u_l(r) + B_{lm}\dot{u}_l(r)]Y_{lm}(\vec{r}) & r \in S \end{cases} \quad (32)$$

donde los B_{lm} son coeficientes para la derivada de la energía, análogos a A_{lm} . Los LAPWs son solo ondas planas en la región interespacial, tal como en el método APW.

Dentro de las esferas los LAPWs tienen mayor libertad de variación que los APWs. Esto se debe a que E_l difiere un poco de ε , la energía de banda, sin embargo una combinación lineal, reproducirá la función radial APW que se construyó en la energía de bandas.

$$u_l(\varepsilon, r) = u_l(E_l, r) + (\varepsilon - E_l)\dot{u}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (33)$$

Donde $O((\varepsilon - E_l)^2)$ es el error cuadrático en la diferencia de energías. Para un conjunto de ondas planas (infinitas) que han convergido y para un potencial muffin-tin, el método APW obtiene la función de onda correcta. En este caso, al cambiar al método LAPW se introduce en la función de onda un error del orden $(\varepsilon - E_l)^2$; a esto se le añaden los errores variacionales de las bandas de energías que son del orden de $(\varepsilon - E_l)^4$. Debido al alto orden en los errores los LAPWs forman un buen conjunto base sobre una región de energía relativamente grande, de tal forma que todas las bandas de valencia puedan tratarse con un solo conjunto de E_l . En los pocos casos para los cuales esto no es posible, la región de energía para las soluciones puede dividirse en algunas regiones y se efectúan soluciones separadas para cada una de ellas.

Con el método LAPW es posible con una sola diagonalización obtener bandas de energía muy exactas (a un punto-k dado, mientras con APW se necesita una diagonalización para cada banda).

En general, si $u_l(R)$ es cero (es decir asintótica), su derivada radial y $\dot{u}_l(R)$ será diferente de cero. Por lo tanto el problema asintótico, que se presentaba en APW, no existe; las restricciones adicionales (derivadas continuas) nos aseguran que las ondas planas y los sectores locales no se desacoplarán. Mas aún, la base LAPW tiene mayor flexibilidad que el método APW dentro de las esferas, es decir, tiene dos funciones radiales y no solo una. Esto quiere decir que no existe dificultad en tratar a los potenciales no esféricos dentro de las esferas; aún cuando el valor óptimo de E_l no se conoce a priori, la flexibilidad que surge de utilizar \dot{u}_l es lo que nos permite una solución precisa. Sin embargo existe un precio que pagar por la flexibilidad adicional de la base LAPW. Este emerge del requerimiento que las funciones bases tengan derivadas continuas. Para lograr un nivel dado de convergencia se requieren cortes mayores de las

ondas planas. Este requerimiento puede entenderse sencillamente al considerar un estado que es altamente localizado dentro de la esfera. La función de onda esta compuesta de una combinación lineal de u_l y \dot{u}_l dentro de la esfera y de las funciones de onda afuera de la misma. La calidad de solución para un estado de este tipo se determina por las funciones de onda dentro de la esfera. Esto quiere decir que la calidad se determina por la habilidad de la combinación lineal de las ondas planas fuera de la esfera para igual razón de la derivada radial de la función de onda a su valor. En el método LAPW, las derivadas incluyen un valor de un factor G , y errores en las derivadas de las ondas planas en la esfera producen errores en el valor de la función de onda dentro de la esfera.

IV.6. El Programa WIEN97

El método LAPW ha mostrado ser uno de los métodos computacionales más exactos para cálculos de estructura electrónica de sólidos cristalinos.

El primer programa que presenta un código para el cálculo de estructura electrónica para sólidos cristalinos es el programa WIEN, el cual ha sido desarrollado en un periodo de 15 años.

Es precisamente este programa el que se utilizó para realizar los cálculos que se presentaran en la siguiente sección. La versión utilizada fue WIEN97.

La primera versión con derechos de autores que fue llamada WIEN y fue publicada por P. Blaha, K. Schearz, P. Sorantin, y S. B. Trickey, en *Comput. Phys. Común.* 59, 399 (1990)

Versiones posteriores a esta fueron las llamadas versiones WIEN93 y WIEN95.

WIEN97 fue escrito en FORTRAN 77 y requiere un sistema operativo UNIX, ya que los programas se encuentran enlazados con "scrips" C-shell.

En la siguiente sección presentaremos el diagrama de flujo de WIEN97, donde veremos cada uno de dichas subrutinas.

IV.6.1. Diagrama de flujo [22]

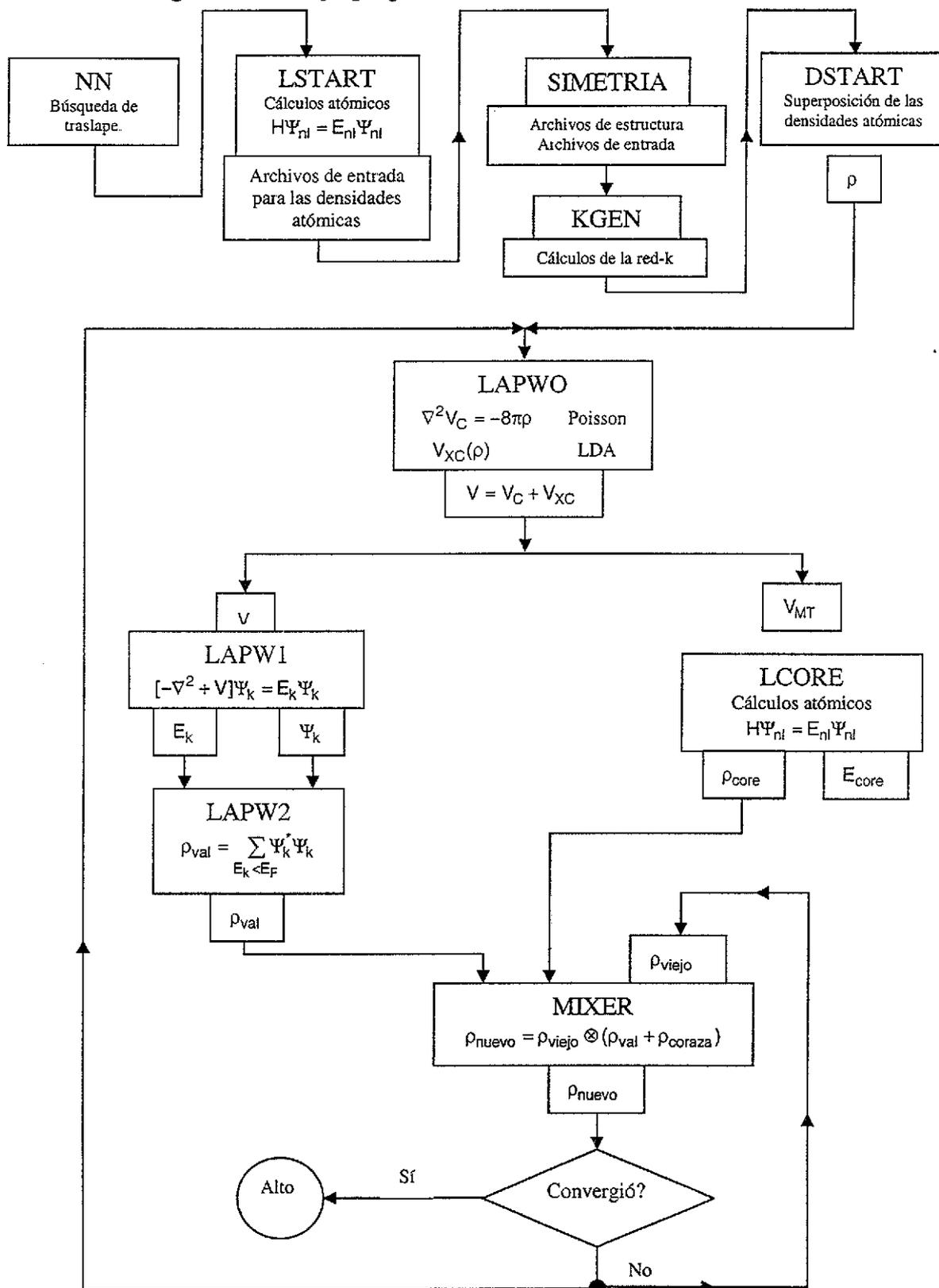


Figura 3: Diagrama de Flujo del Programa WIEN [22].

El programa utiliza varios programas independientes.

El flujo del programa se describe en la figura 3.

La inicialización consiste en una serie de programas auxiliares, los cuales generan los datos de entrada para los programas principales:

- NN es un programa que lista los vecinos próximos hasta una distancia especificada.
- LSTART genera las densidades atómicas libres y determina cómo los diferentes orbitales se tratan en los cálculos de estructura de bandas.
- SYMETRY genera un archivo case.struct las operaciones de simetría del grupo espacial, determina el grupo puntual del sitio atómico independiente, genera la expansión LM para los armónicos de red y determina las matrices de rotación individuales.
- KGEN genera la red recíproca (red k).
- DSTART genera una densidad inicial para el ciclo scf por superposición de densidades atómicas que se generaron de LSTART

Después el ciclo de autoconsistencia es iniciado y repetido hasta que se logra el criterio de convergencia, que es de 10^{-4} Hartrees.

- LAPW0 genera un potencial de la densidad.
- LAPW1 calcula las bandas de valencia (eigenvalores y eigenvectores).
- LAPW2 computa las densidades de valencia de los eigenvalores.
- LCORE computa los estados y las densidades de la coraza.
- MIXER mezcla las densidades de entrada y de salida.

V. RESULTADOS

V.1. Propiedades Estructurales

Se hicieron cálculos de primeros principios usando el método FP-LAPW. El término de correlación e intercambio se calculó usando la aproximación de gradiente generalizado [16, 17, 18]. Se minimizó la energía total en función del volumen de la celda unitaria. Dichos cálculos se realizaron para 5 estructuras: NaCl, CsCl, NiAs, wurzita y zincblenda. Las razones para elegir a estas cinco estructuras se presentan a continuación. Experimentalmente se ha encontrado que la estructura estable de CdO aparece en la fase NaCl [4, 5]. En la tabla 4 presentamos las fases estables de algunos de los materiales en este grupo.

Como se observa un gran número de compuestos de este grupo presentan a la fase wurzita o zincblenda como su estructura estable, por lo tanto es de interés verificar el comportamiento de CdO en ambas estructuras y comparar su energía total con la de NaCl.

Diversos trabajos han mostrado que materiales con estructura NaCl sufren una transición de fase a altas presiones a CsCl [4, 5, 6, 7]. Por lo tanto la posibilidad de predecir una transición de fase de NaCl a CsCl es de interés.

NiAs estructuralmente es similar a NaCl, por lo tanto es necesario verificar si esta estructura es realmente menos estable que la de NaCl.

Enseguida se presenta una descripción de cada una de las fases y las curvas de energía obtenidas en cada una de las estructuras.

V.1.1. CdO en la estructura Cloruro de Sodio (NaCl)

Es una red cúbica centrada en las caras (fcc); que consiste de un átomo de Na y otro de Cl. Se encuentran separados por una mitad de la diagonal del cuerpo de una celda cúbica unitaria. Existen cuatro unidades de NaCl en cada cubo unitario, con átomos en las posiciones

O (Cl):	000;	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$;	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$;	$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$;
Cd (Na):	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$;	$00 \frac{1}{2}$;	$0 \frac{1}{2} 0$;	$\frac{1}{2} 00$;

Tabla 5: Posiciones de los átomos de CdO en una celda de NaCl [12, 13].

Cada átomo tiene como vecinos cercanos a seis átomos del tipo opuesto, tal como se puede verificar en la figura 4.

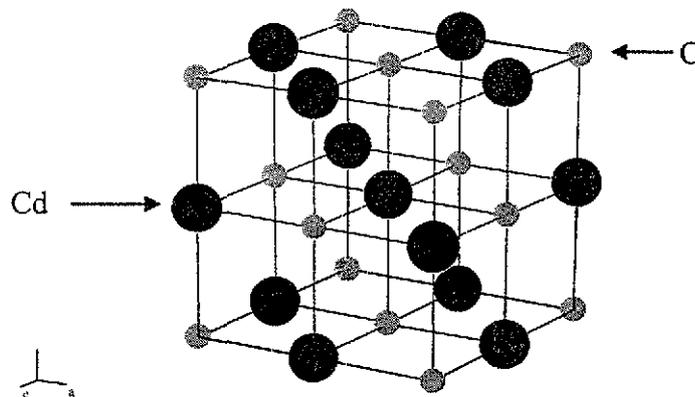


Figura 4: CdO en la estructura de Cloruro de Sodio. Donde cada esfera de tono claro representa a un átomo de Cadmio.

En la figura 5 se presentan la curva de del CdO en la estructura NaCl, la cual es la grafica de la energía de cohesión en función del volumen.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

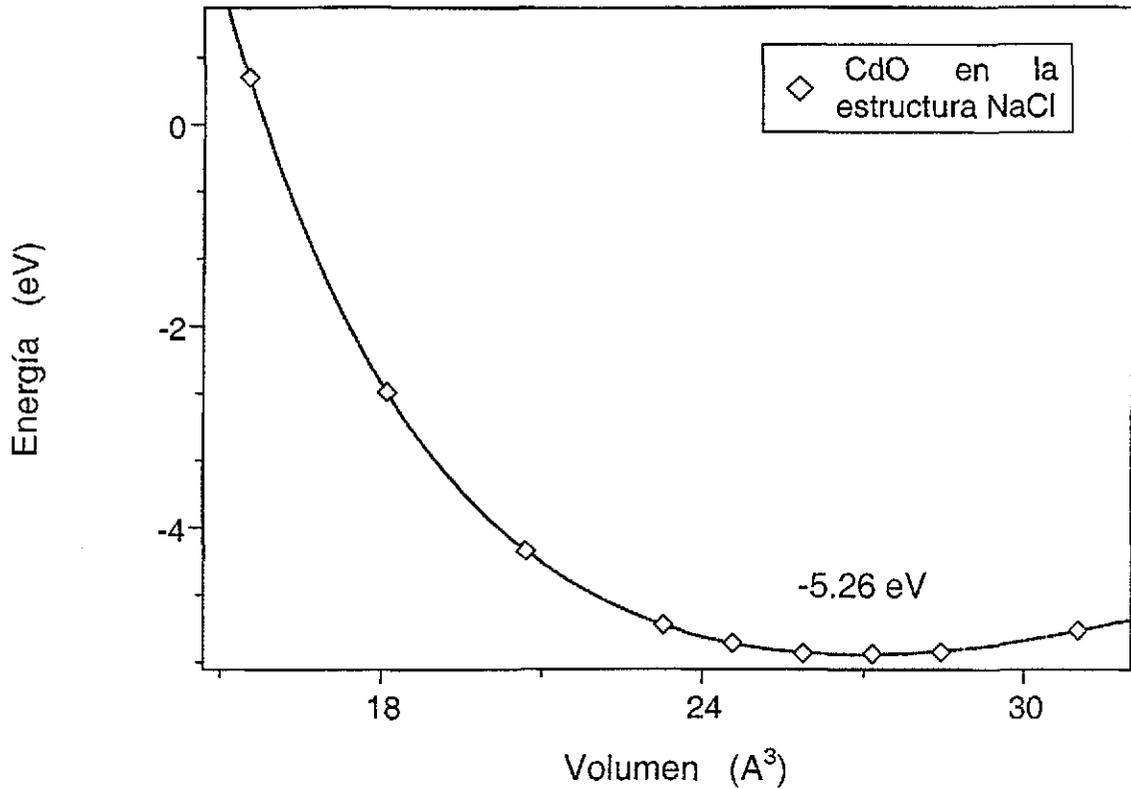


Figura 5: Curva de fase obtenida para el CdO en la estructura NaCl.

La figura 5 es la curva de fase obtenida para la estructura NaCl, donde los puntos marcados con \diamond son los puntos obtenidos al realizar los cálculos sobre la estructura y la línea continua es un ajuste hecho con la ecuación de estado de Murnaghan [24], la cual es

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

Donde los coeficientes E_0 , B_0 , B_0' , V_0 se determinan por mínimos cuadrados. E_0 es la energía atómica total, pues lo que se grafica es la energía de cohesión, que es la energía total menos la energía atómica. B_0 y B_0' son el módulo del volumen y la derivada de esta, respectivamente. Este módulo determina el cambio en el volumen debido a presión, el cual es inversamente proporcional a la compresibilidad del sólido y son valores ya establecidos.

Podemos observar que el ajuste utilizado en la figura 5 es muy bueno, y nuestros resultados predicen con una buena aproximación el parámetro de red encontrado experimentalmente que tiene un valor de 4.68 Å [25].

Los resultados obtenidos para esta curva son

$a(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$	$B_0(\text{Gpa})$	$B'_0(\text{Gpa})$	$E_0(\text{eV})$
4.76	26.93	150	3.68	-5.26

V.1.2. CdO en la estructura Cloruro de Cesio (CsCl)

Es una estructura cúbica simple en la cual existe un átomo por celda primitiva. La celda contiene átomos en cada una de sus esquinas y en la posición $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, tal como se puede ver en la figura. Cada átomo puede ser visto como el centro de un cubo de átomos del tipo opuesto, de tal manera que el número de vecinos próximos es 8, [12, 13].

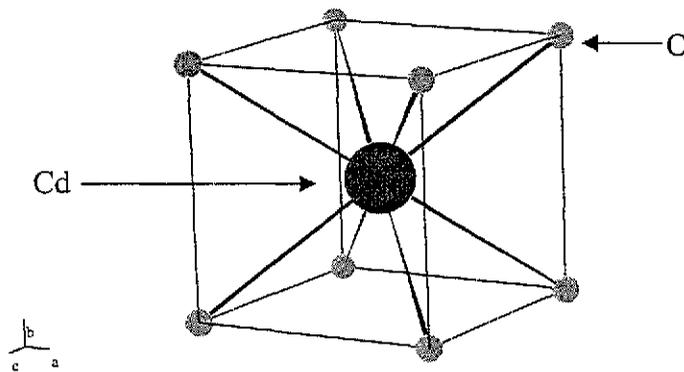


Figura 6: CdO en la estructura del Cloruro de Cesio.

En la figura 6 se presentan la curva de fase del CdO en la estructura CsCl, la cual es la gráfica de la energía de cohesión en función del volumen.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

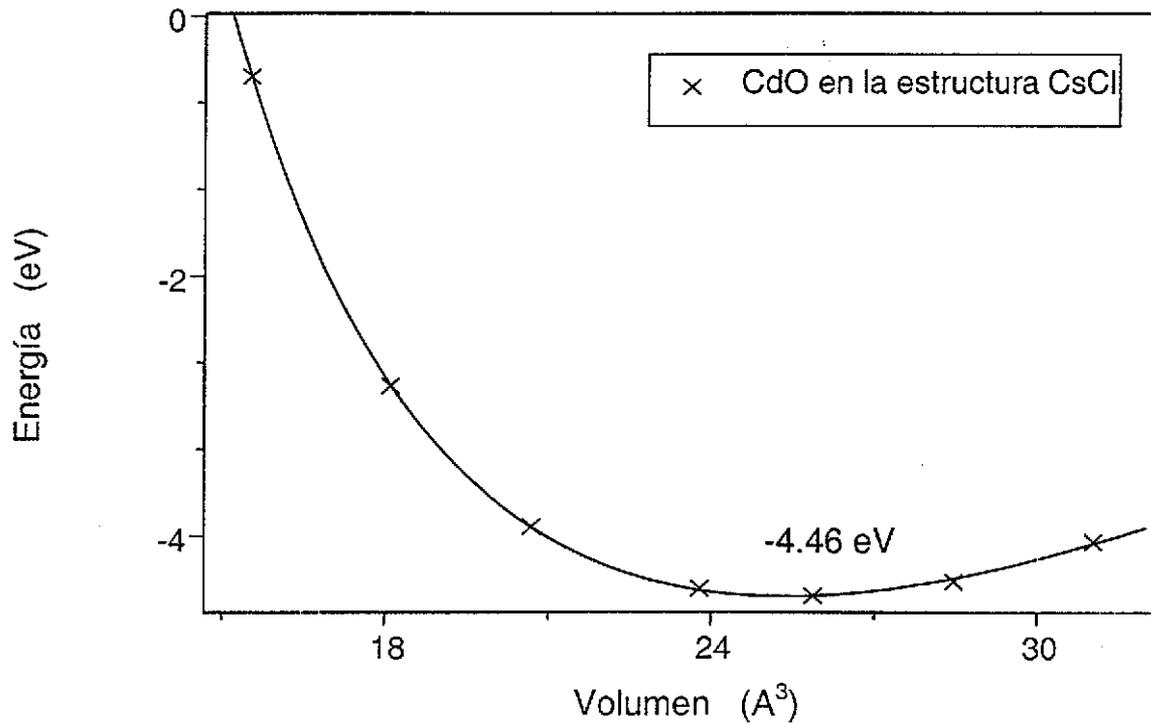


Figura 7: Curva de Fase para el CdO en la estructura CsCl.

La explicación del ajuste a la ecuación de estados de Murnaghan es similar a la de NaCl de aquí en adelante solo nos limitaremos a presentar los resultados para cada estructura. Sin embargo es importante recalcar el hecho que el ajuste realizado a los puntos teóricos es bastante bueno, así como nuestros resultados, sin embargo no podemos comparar nuestros resultados estructurales con algún experimento ya que la estructura de CsCl no es estable.

$a(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$	$B_0(\text{Gpa})$	$B'_0(\text{Gpa})$	$E_0(\text{eV})$
3.70	25.35	140	3.95	-4.46

V.1.2. CdO en la estructura Arsenuro de Níquel (NiAs)

Esta es una estructura Hexagonal. Las posiciones de los átomos están dadas por

O (Ni):	000;	$00\frac{1}{2}$
Cd (As):	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}u;$	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, u + \frac{1}{2}$

Tabla 6: Posiciones de los átomos de Cdo en una celda de NiAs [12, 13].

Donde u es un parámetro que varía de material a material. Con $u = \frac{1}{4}$, cada átomo de As está rodeado por 6 átomos equidistantes de Cd (Ni), los cuales están situados en las esquinas de un prisma trigonal. Por otro lado los átomos de Ni tienen ocho vecinos próximos, seis de los cuales son átomos de As y los dos restante son de Ni, que se localizan exactamente arriba y abajo de él.

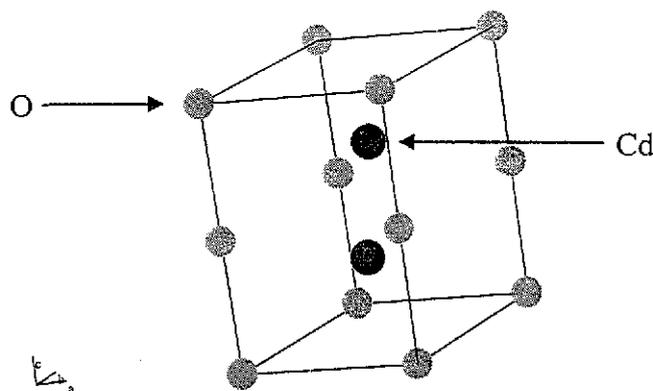


Figura 8: CdO en la estructura de Arsenuro de Níquel. Donde cada esfera de tono claro representa un átomo de Cd.

En la figura 9 se presentan la curva de fase del CdO en la estructura de NiAs, la cual es la gráfica de la energía de cohesión en función del volumen.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

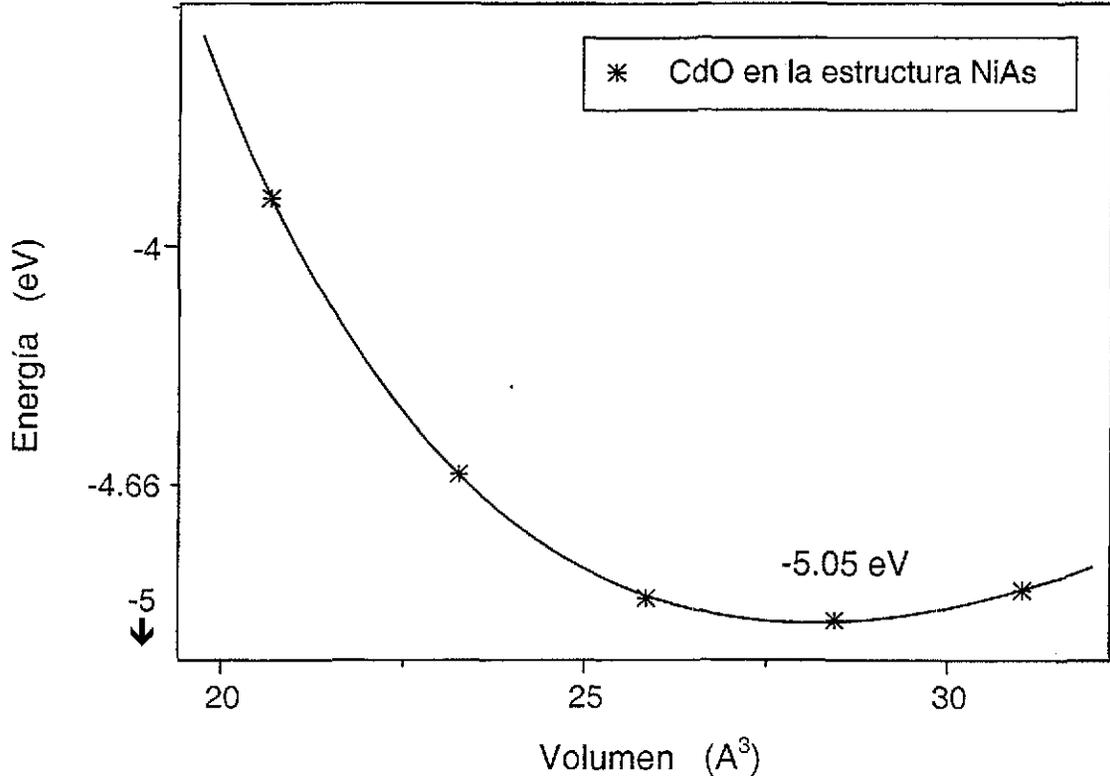


Figura 9: Curva de Fase de CdO en la estructura ArNi.

Podemos ver que la curva se adapta muy bien a los puntos, es decir la curva es un buen ajuste, sin embargo no podemos comparar nuestros resultados con datos experimentales, ya que para este compuesto solo se encuentran datos experimentales sobre su parámetro de red para la fase NaCl.

$a(\text{\AA})$	c/a	$V(\text{\AA}^3)$	$B_o(\text{Gpa})$	$B'_o(\text{Gpa})$	$E_o(\text{eV})$
3.37	1.7	28.14	115	3.84	-5.05

V.1.4. CdO en la estructura Zinblendita

Esta estructura puede ser vista como dos estructuras fcc desplazadas una de la otra por una distancia de un cuarto de la longitud diagonal del cubo. La estructura de sulfuro de zinc (zinblendita) es el resultado de colocar átomos de Zn en una red fcc y a los átomos S en la otra celda fcc. La celda convencional es un cubo.

Cd (Zn)	000	0 ½ ½	½ 0 ½	½ ½ 0
O (S)	¼¼¼	¾ ¾ ¾	¾ ¼ ¾	¾ ¾ ¼

Tabla 7: Posición de los átomos de CdO en una celda Zinblendita [12, 13].

Es una red fcc. Existen 4 moléculas de ZnS por celda convencional. Por cada átomo existen otros cuatro equidistantes del tipo opuesto que forman un tetraedro.

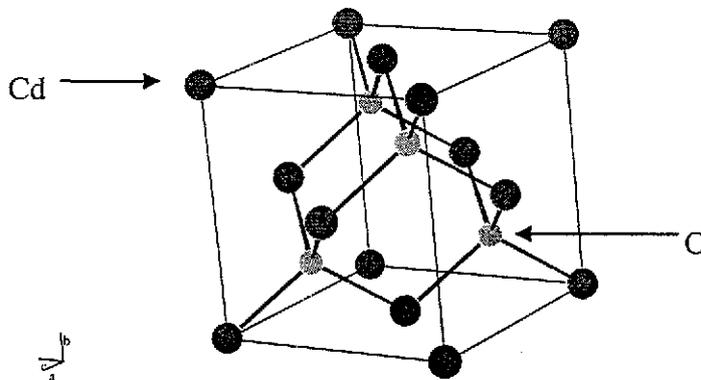


Figura 10: Estructura de Zinblendita. Las esferas de tono claro representan átomos de Cadmio.

En la figura 11 se presentan la curva de fase del CdO en la estructura zinblendita la cual es la gráfica de la energía de cohesión en función del volumen.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

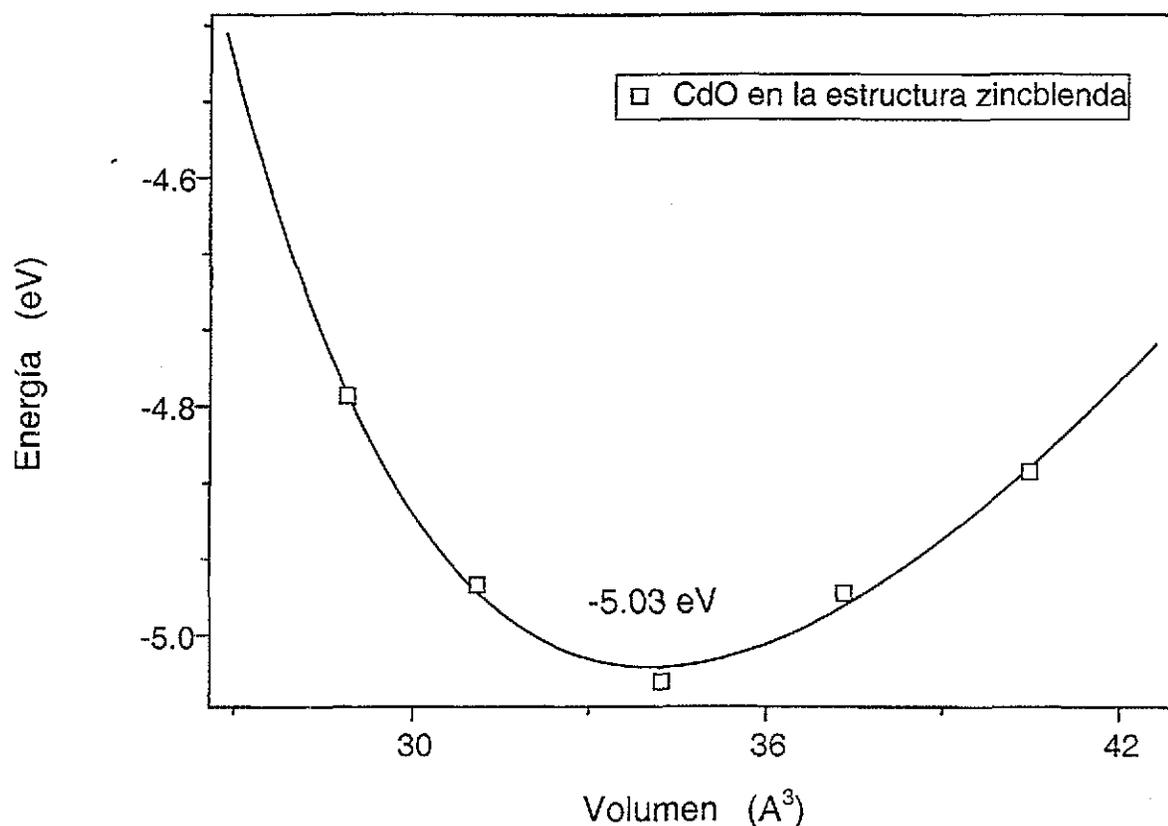


Figura 11: Curva de fase de CdO en su estructura zincblenda.

La curva aún cuando no es un ajuste tan ideal como el presentado en otras estructuras es satisfactorio, y debemos observar que la escala no es igual a las figuras anteriores. Pero al igual que en los compuestos anteriores no existen datos estructurales experimentales para comparar nuestros resultados teóricos.

$a(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$	$B_o(\text{Gpa})$	$B'_o(\text{Gpa})$	$E_o(\text{eV})$
5.15	34.07	67	5.53	-5.03

V.1.5. CdO en la estructura Wurzita

Esta es una estructura hexagonal. Presenta 4 átomos por celda unitaria hexagonal. Sus posiciones en unidades de a, b, c son

Cd	000	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$
O	00u	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, u + \frac{1}{2}$

Tabla 8: Posiciones de los átomos de CdO en una celda de Wurzita [12, 13]

u denota el parámetro adimensional de estructura interna para la celda. Para una estructura ideal $u = 3/8$, y $c/a = (8/3)^{1/3}$.

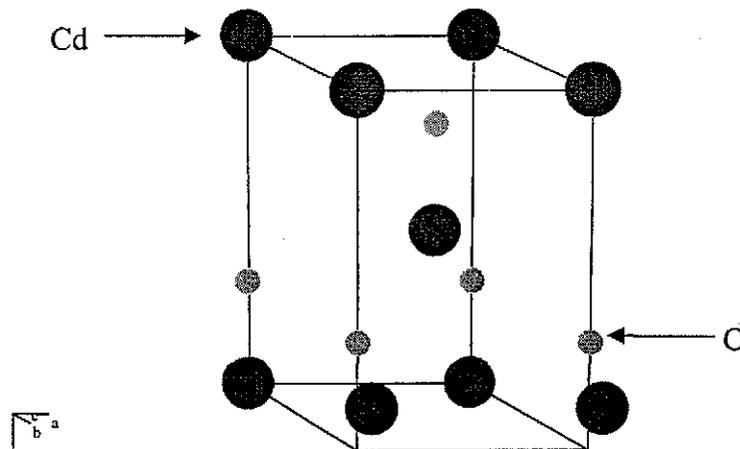


Figura 12: Estructura Wurzita. Colores diferentes indican átomos diferentes

En la figura 13 se presentan la curva de fase del CdO en la estructura wurzita la cual es la gráfica de la energía de cohesión en función del volumen.

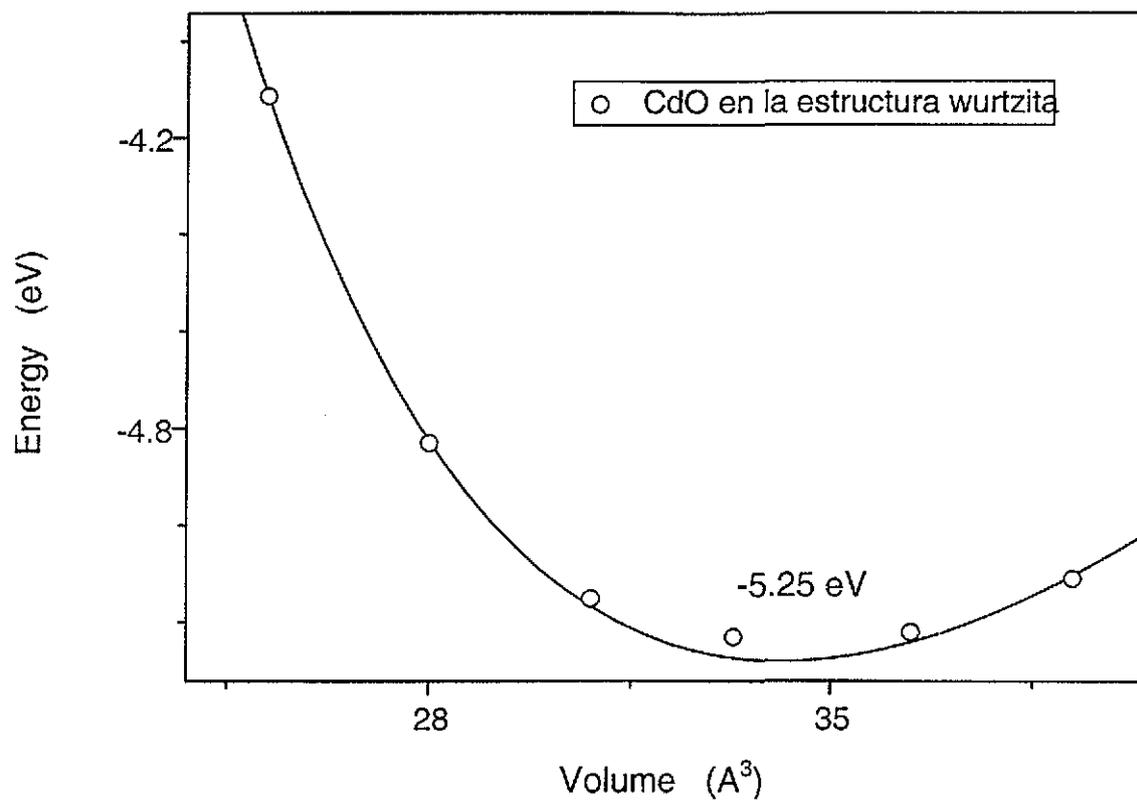


Figura 13: Curva de fase de CdO en la estructura wurtzita

La curva aún cuando no es un ajuste tan ideal como el presentado en otras estructuras es satisfactorio, y debemos observar que la escala no es igual a las figuras anteriores. Pero al igual que en los compuestos anteriores no existen datos estructurales experimentales para comparar nuestros resultados teóricos.

$a(\text{Å})$	c/a	u	$V(\text{Å}^3)$	$B_0(\text{Gpa})$	$B'_0(\text{Gpa})$	$E_0(\text{eV})$
3.66	1.6	0.35	34.1	76	5.35	-5.25

V.1.6. Resumen y comparación.

A continuación presentamos una figura donde incluimos todas las curvas de fase antes presentadas.

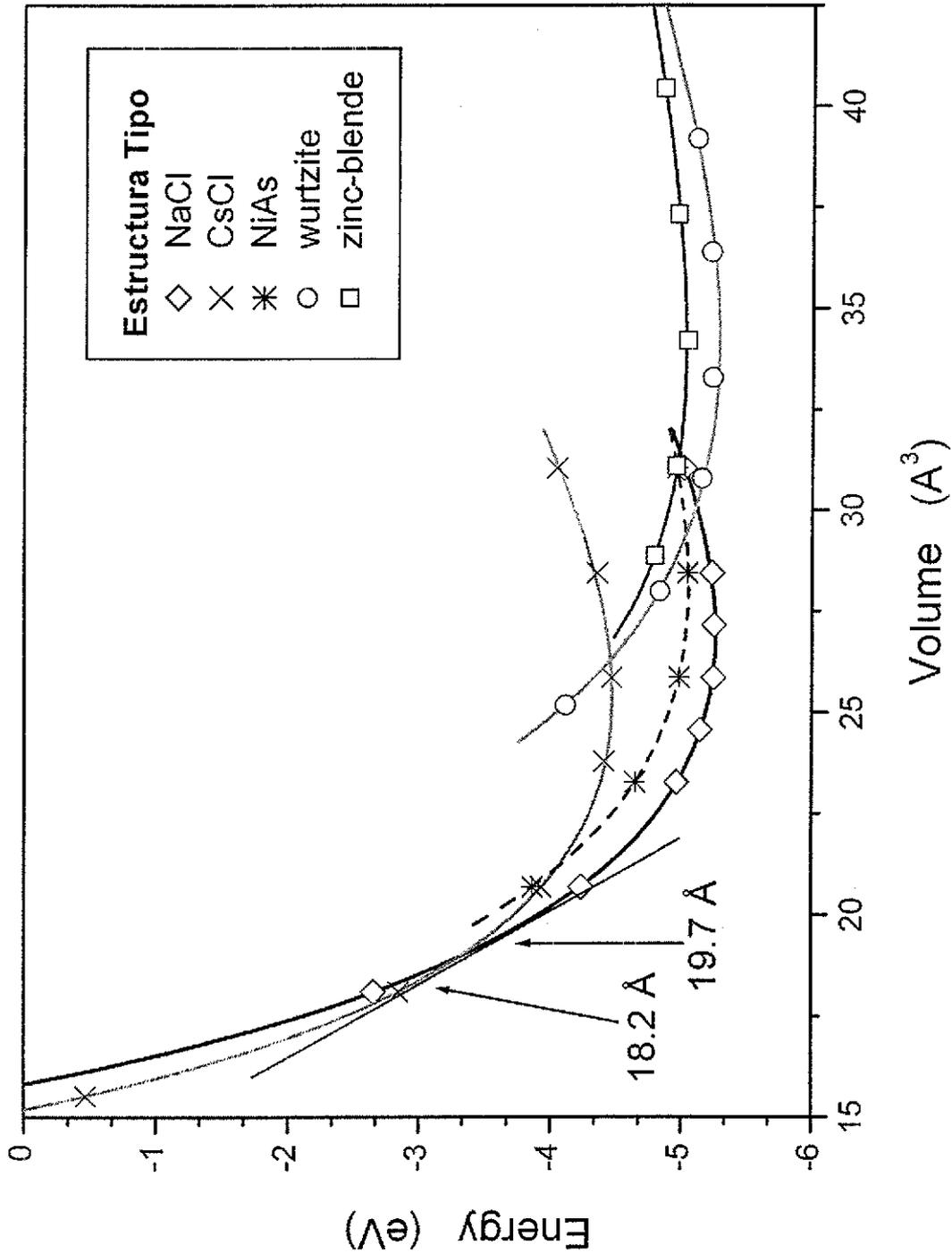


Figura 14: Figura de Resultados de los cálculos realizados sobre el CdO para cada estructura.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los resultados se resumen en la figura 14 y en la tabla 9. En la figura 14 en la esquina superior derecha encontramos la nomenclatura de cada estructura. La línea sólida es un ajuste hecho con mínimos cuadrados a la ecuación de estado de Murnaghan.

Para cada estructura se calcularon de cinco a ocho puntos diferentes, en los cuales se variaba el volumen en un porcentaje del valor celda unitaria estándar.

Se observa que el mínimo de la estructura NaCl se encuentra por debajo de cualquier otro punto, por lo tanto se concluye que nuestro resultado concuerda con el dato experimental de que la estructura estable del CdO es el NaCl. Observamos que el mínimo de la estructura wurzita es muy cercano al valor del mínimo del curva NaCl, de hecho es $13\text{meV}/(\text{celda unitaria})$ mayor, esta cantidad es muy pequeña sin embargo como ya se había mencionado, nuestro resultado coincide con el resultado experimental, por lo tanto podemos concluir que la estructura estable a presión atmosférica es la de roca de sal, NaCl, aun cuando la diferencia es tan pequeña. La estructura wurzita parece ser una estructura metaestable, es decir bajo condiciones fuera de equilibrio, el compuesto podría presentar dicha estructura; esto abre la puerta a la posibilidad de crear compuestos ternarios como el CdSO. Estos compuestos serían posibles debido a que la mayoría de los materiales en este grupo presentan una estructura estable en la fase wurzita.

Una vez establecido el hecho que la estructura NaCl es la fase estable, se observa en la figura 14, que la curva de la estructura CsCl se cruza a un volumen pequeño con la curva de NaCl, esto nos da un indicio de un cambio de fase de la estructura tipo NaCl a la estructura tipo CsCl, sin embargo no es única condición necesaria, también es necesario conocer la presión a la que ocurrirá dicha transición, y esta será la derivada de cada una de las curvas de fase presentadas en la figura 14, por lo tanto la presión será la pendiente de las curvas, y como condición necesaria para que ocurra un cambio de fase, debe suceder que ambas curvas tengan la misma pendiente en dos puntos cercanos a la cruce de estas.

En la siguiente figura presentaremos una ampliación de la región donde ocurre el cruce y se dibuja la línea tangente a los dos puntos.

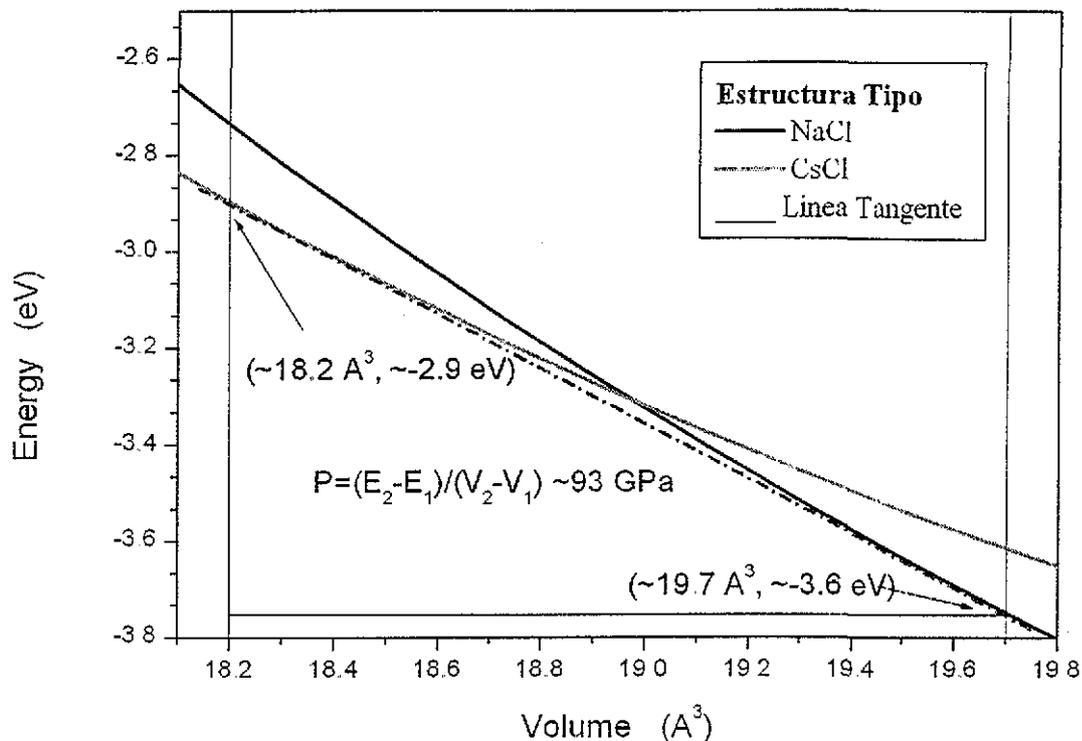


Figura 15: Amplificación de la zona donde se cortan las curvas de las estructuras tipo NaCl y CsCl del CdO en la figura 14.

La presión a la que ocurre esta transición de fase es posible conocerla ya que esta será la pendiente de la curva, (línea punteada en la figura 15) por lo tanto basta en encontrar el momento en que la pendiente de la curva de NaCl y de CsCl son iguales, y el valor de dicha pendiente será la presión buscada.

La cantidad que decide la estabilidad es la energía libre de Gibbs $G = E + PV + TS$, sin embargo la temperatura no juega un papel importante en dichas transformaciones, por lo tanto puede ser despreciada y por lo tanto lo que tenemos es la entalpía $H = E + PV$. El valor de la presión que se encontró fue de alrededor de 93 Gigapascuales; en estos puntos donde las pendientes son iguales, es decir tienen la misma presión, los valores de los volúmenes respectivos a estos puntos tendrán un valor diferente entre sí, estos fueron de alrededor 18.2 \AA^3 y 19.7 \AA^3 , donde estos son los volúmenes para las estructuras de CsCl y NaCl respectivamente, es decir, al suceder el

cambio de fase la celda sufre una contracción, debido a que la estructura de la celda NaCl, que es una fcc, ocupa un mayor volumen que la celda de CsCl que es una bcc.

En la figura 14 se puede observar que las curvas de fase de las estructuras zinblenda y NiAs son inestables, ya que a los volúmenes a los que ocurren estas estructuras sus energías son mayores que NaCl, CsCl y wurzita y por lo tanto es sumamente improbable que el compuesto presente estas estructuras. El mismo razonamiento se puede aplicar a CsCl antes del volumen donde ocurre el cambio de fase.

Estructura	NaCl	CsCl	NiAs	Zinblenda	Wurzita
$a(\text{Å})$	4.76	3.70	3.37	5.15	3.66
c/a			1.7		1.6
u					0.35
$V(\text{Å}^3)$	26.93	25.35	28.14	34.07	34.1
$B_o(\text{Gpa})$	150	140	115	67	76
$B'_o(\text{Gpa})$	3.68	3.95	3.84	5.53	5.35
$E_o(\text{eV})$	-5.26	-4.46	-5.05	-5.03	-5.25

Tabla 9: Resultados estructurales para el CdO en cada una de las estructuras.

En la Tabla 9 presentamos resultados estructurales de cada uno de las fases, donde $a(\text{Å})$ es el parámetro de red calculado teóricamente en Å , c/a es una relación de parámetros para celdas hexagonales tales como NiAs y wurzita, u es otro parámetro para las celdas hexagonales, $V(\text{Å}^3)$ es el volumen de cada celda, B_o y B'_o son la derivada del módulo de volumen y la segunda, derivada respectivamente que me dan información sobre la curvatura de la grafica, el último valor es la energía en el mínimo de cada curva.

Tal vez el resultado más interesante del trabajo fue el encontrar que la estructura wurzita es una fase meta estable bajo ciertas condiciones de presión, tal; como se puede observar en la figura 14, donde podemos observar que el mínimo de esta fase se encuentra muy cercana a su estructura base (NaCl), este resultado también se puede observar en la tabla 9.

V.2. Propiedades Electrónicas

También realizamos cálculos sobre estructura de bandas del CdO, en el mínimo de la fase NaCl, y en el punto inmediato después del cambio de fase en la curva CsCl. Antes de continuar es importante recordar la primera zona de Brillouin, para las estructuras fcc, ya que es la que poseen el NaCl, y la celda cúbica simple, que es la del CsCl, ya que entre estas dos sucede el cambio de fase.

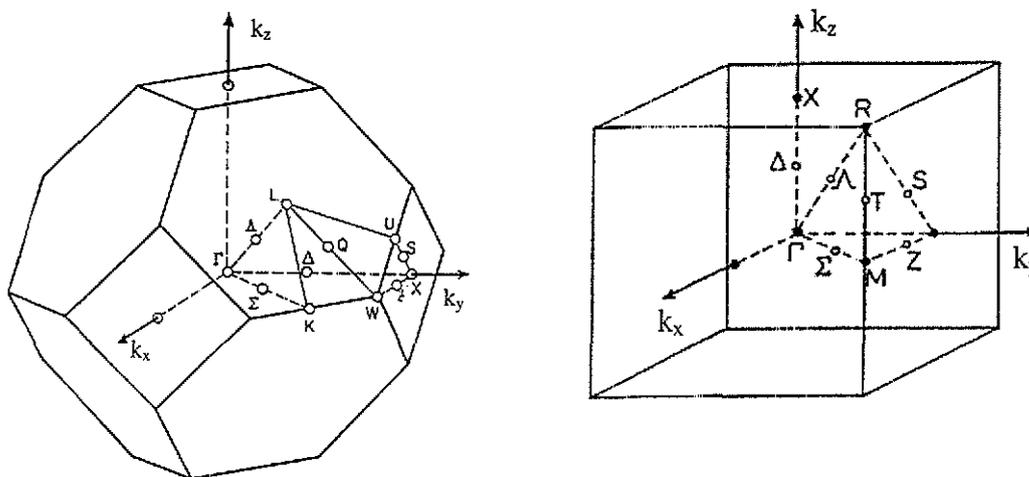


Figura 16: Primera zona de Brillouin para las celdas: cúbica centrada en las caras (fcc), izquierda; cúbica simple, derecha. La zona irreducible y los puntos de alta simetría se encuentran señalados, [12, 13, 14, 15]

Ahora es importante relacionar estas figuras con las figuras 16 y 17, que son cálculos de estructura de bandas para el CdO en dos fases diferentes, NaCl, y CsCl.

Como se había mencionado los cálculos de estructura de bandas se realizan utilizando una dirección preferencial en la celda irreducible dentro de la primera zona de Brillouin.

Los direcciones en donde se realizaron los cálculos están indicadas en la parte inferior de las figuras 17 y 18. Para la estructura de bandas de la fase NaCl, tenemos que el camino es $W, L, \Lambda, \Gamma, \Delta, X, Z, W, K$, donde los puntos en negrilla se encuentran marcados en la figura 16, los puntos Λ y Δ , son solo puntos intermedios entre los principales. Para la figura 18 tenemos que estos puntos son $R, \Lambda, \Gamma, \Delta, X, Z, M, \Sigma, \Gamma$ donde la explicación es la misma que el caso de la figura 17.

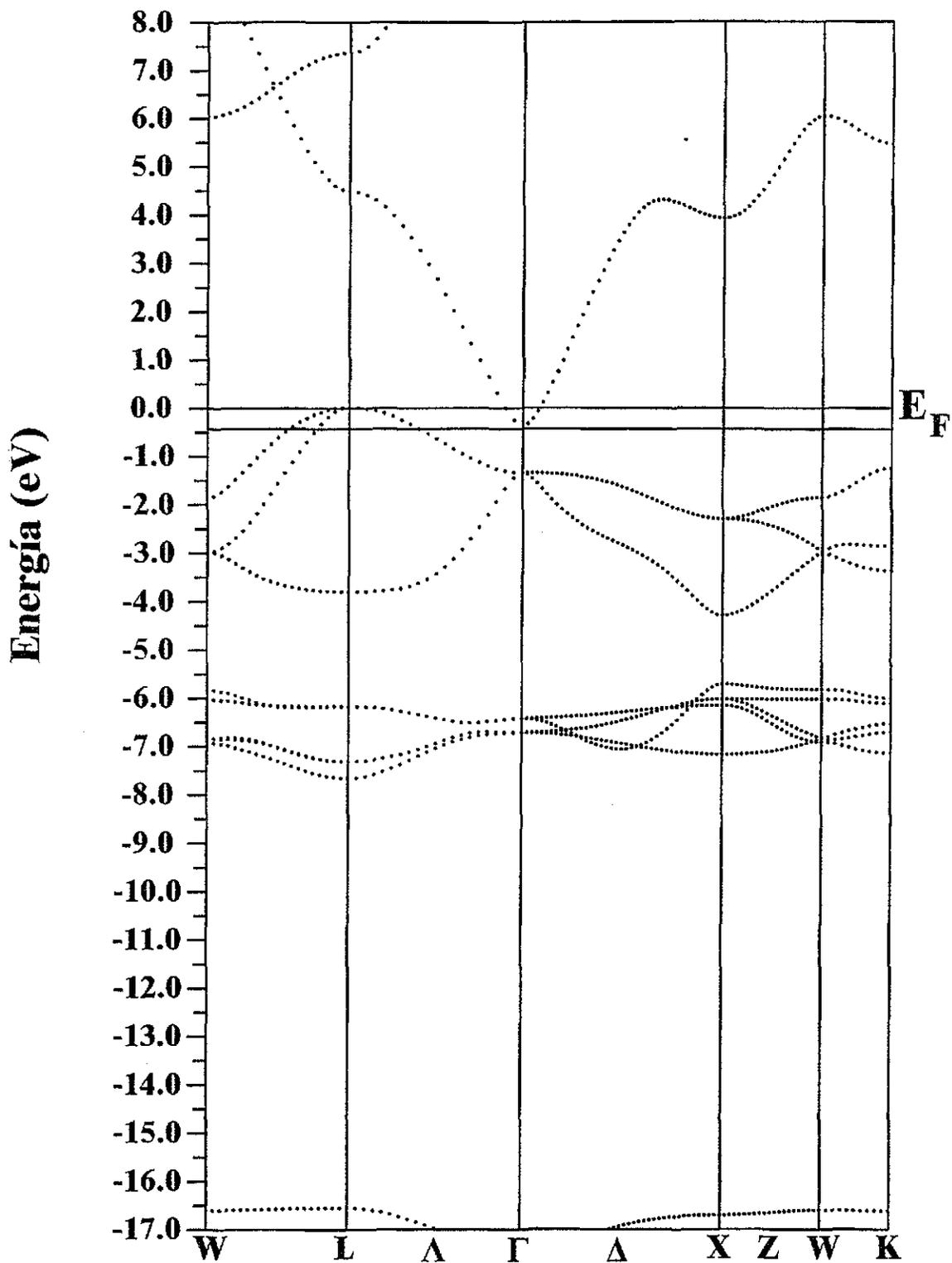


Figura 17: Estructura de bandas del CdO, en su fase NaCl, en el punto mínimo de su curva de fase (figura 7).

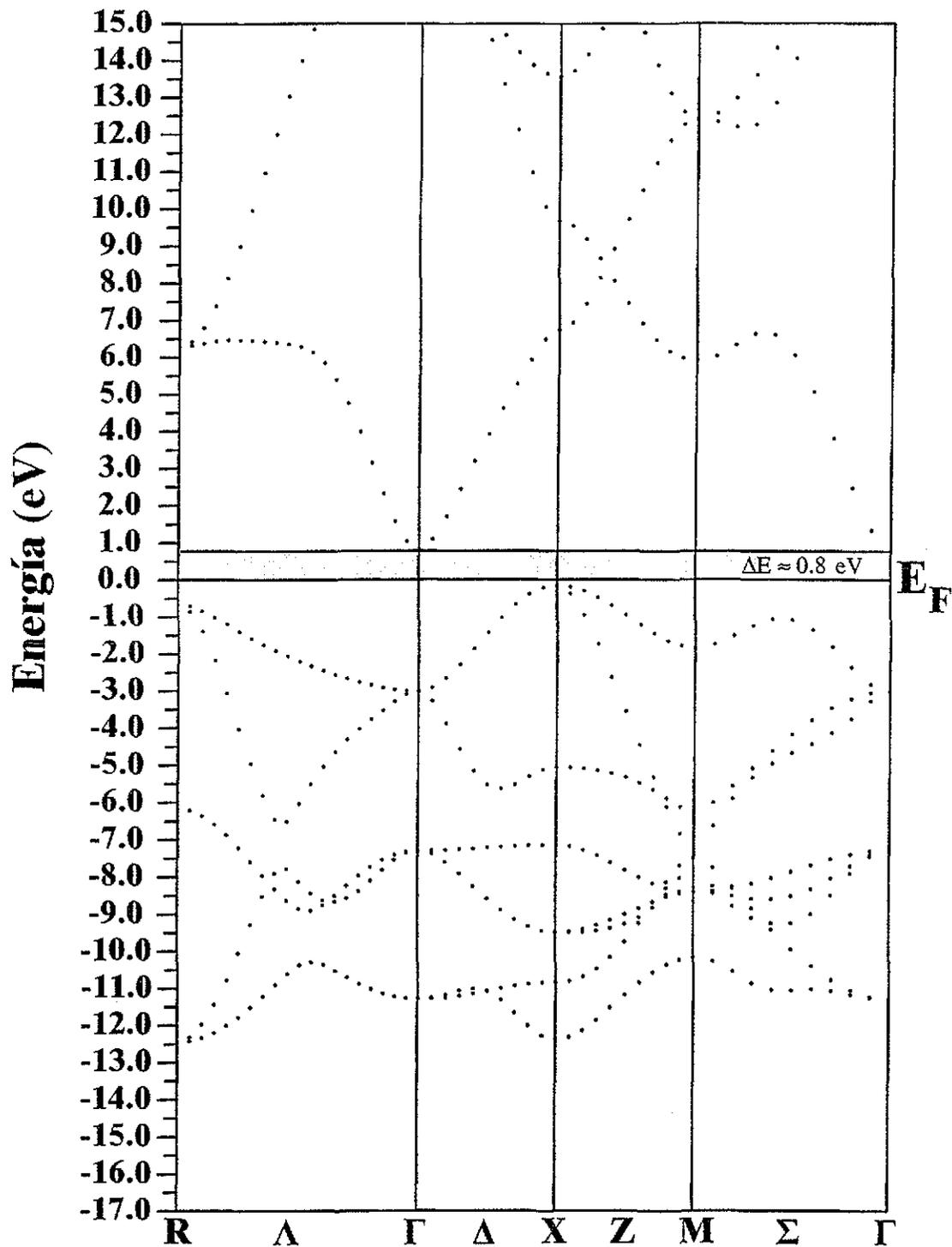


Figura 18: Estructura de bandas del CdO, en una estructura similar a la del CsCl, en el punto inmediato de su curva de fase después de que ocurre el cambio de fase (figura 7).

En las figuras 17 y 18 se presentan los cálculos sobre estructura de bandas. La figura 17 presenta los cálculos realizados sobre el mínimo de la curva del CdO con una estructura similar al NaCl, como se observa en la energía de Fermi se observa un traslape en las bandas de conducción y de valencia, que pareciera ser un comportamiento metálico, ya que no existe una brecha prohibida sin embargo en la literatura se encontró que dicho materiales de estos grupos presentan un comportamiento de semiconductor o semimetalico, por lo tanto podemos asignar este traslape al método. LDF (funcional de densidad local) es un método que subestima los estados excitados del sistema, lo que quiere decir que el ancho de banda prohibida calculado por este método es menor al encontrado experimentalmente, aun así los resultados obtenidos para el CdO son mejores que los resultados presentados anteriormente [5], donde se presenta cálculos de primeros principios del CdO pero sólo en su estructura base (NaCl) y utilizando el método de Hartee-Fock, el cual se conoce que presenta una ancho de anda mucho mayor al encontrado experimentalmente, como en este caso donde se presentan resultados de la estructura de bandas, pero con un ancho de banda prohibida (directa) de 6.56 eV, sin embargo el dato experimental de este valor es de 2.38 eV [5], ambos en Γ .

El método LDF también tiene problemas al realizar cálculos sobre estructura de bandas ya que subestima a los estados excitados, lo cual resulta en un ancho de banda prohibida menor al esperado, pero este error es menor al encontrado utilizando otros métodos de primeros principios, en nuestro caso presentamos un traslape de alrededor de 0.4 eV en Γ que seria una banda indirecta si no se presentara el traslape, por lo cual el CdO presenta un comportamiento semimetálico.

También se puede observar una segunda brecha prohibida alrededor de los -5 eV que separa a las bandas de valencia de los estados "d" del Cadmio y presentan un ancho de alrededor 1.2 eV y es una banda directa, sin embargo esta brecha no es la fundamental. Se observa que alrededor de -16.5 eV una cuarta banda, esta son los electrones de la coraza electrónica, es decir aquellos electrones que están fuertemente ligados al núcleo.

En la estructura de bandas para la fase CsCl, la cual se calcula después de que ocurra la transición de fase. Observamos que existe una brecha prohibida indirecta de

aproximadamente 0.8 eV entre los puntos Γ y X . Sin embargo este valor no es correcto por la misma situación que se presentó para NaCl: los funcionales de densidad local subestiman a los estados excitados, por lo tanto el valor real de esta brecha debe ser mayor. Sin embargo, como no existe un valor experimental para comparar, se propone la existencia de este cambio de fase a presiones altas, con una brecha prohibida un poco mayor que la calculada en este trabajo. La banda de valencia se presenta en la figura de alrededor de -12.5 eV hasta la energía de Fermi.

Sin embargo al comparar nuestros resultados con los obtenidos con otros presentados en la literatura [5], nos damos cuenta que dichos trabajos calculados con Hartee-Fock presentan como resultado un ancho de banda prohibida demasiado grande para ser congruentes con los resultados obtenidos.

Debemos recordar que no se encontraron trabajos en la literatura que hablaran sobre el CdO con excepción de [5], el cual sólo trabaja con CdO en su estructura base y realiza los cálculos con Hartree-Fock.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

VI. CONCLUSIONES

Se realizaron cálculos de primeros principios utilizando el método LAPW sobre, un compuesto poco estudiado de la familia II-VI, el CdO. El objetivo del trabajo fue: a) comprobar que su estructura estable es la fase NaCl, b) descubrir y predecir si existe un cambio de fase a altas presiones entre su estructura base y CsCl c) verificar si alguna de las otras tres estructuras estudiadas (wurzita, zincblenda y NiAr) presentan una fase fuera de equilibrio, d) realizar cálculo de estructura de bandas en la fase estable así como en la estructura a la que sucede el cambio de fase.

Encontramos que la estructura a presión atmosférica o base del CdO, es la estructura de la roca de sal, NaCl, con un mínimo en la energía de -5.26 eV.

Se encontró mínimo adicional en la estructura wurcita con una energía total de 13 meV/(celda unitaria) mayor a la encontrada para el CdO en la estructura NaCl. Esta es una diferencia muy pequeña que abre las puertas a la posibilidad de obtener una estructura metaestable de CdO a altas temperaturas. Un caso similar ocurre en MnTe: su estado base tiene una estructura NiAs, pero una estructura metaestable de Zincblenda se puede obtener durante el crecimiento. También es importante en la fabricación de aleaciones S-Cd-O, ya que CdS tiene en fase estable una estructura wurzita.

Es importante aclarar que esta diferencia de energías entre las estructuras NaCl y wurcita es sumamente pequeña, solo 13 meV/(celda unitaria), pero nuestros resultados concuerdan con aquellos encontrados experimentalmente.

CdO sufre un cambio de fase de su estructura base (NaCl) a la del CsCl a una presión de alrededor 93 Gpa y la celda sufre una contracción de alrededor de 8% de 19.7Å a 18.2Å. Transiciones similares, de NaCl a CsCl han sido observadas experimentalmente y predichas teóricamente en otros compuestos.

Se calculó la estructura de bandas para CdO en dos estructuras y volúmenes diferentes: a) la fase NaCl a presión cero y b) la fase CsCl después de la transformación de fase. En la estructura NaCl, se sabe que CdO es un semiconductor, con una banda prohibida indirecta con una separación de 0.8 eV. Una banda directa de 2.3 eV también a sido medida experimentalmente. Nuestros resultados muestran un traslape en las bandas de valencia y conducción. Sin embargo recordemos que los funcionales de densidad local

subestiman a los estados excitados, resultando en brechas prohibidas de menor valor. Una vez que CdO pasa de la estructura NaCl a la CsCl , existe un aumento en el ancho de la brecha prohibida y es de alrededor de 0.8 eV

REFERENCIAS

1. Smith, R.A., "*Semiconductors*"; Cambridge University Press; 1979; pp. 1-21; 372-384; 418 – 449.
2. Berger, Lev I.; "*Semiconductor Materials*"; CRC Press, New York, pp 183 – 213
3. Estrada, Julio; Pérez, Esteban; del Valle, Juan Luis; Wolf, Martin; Martinuzzi, Santo; Marfing Yves; Berman Elliot; Escuela de Verano "*Fotopilas Solares para uso terrestre*"; Centro de Investigación del IPN, México, Agosto de 1975.
4. Yeh, Chin-Yu, Lu, Z.W., Froyen, S., Zunger, Alex; "*Zinc-blende – wurzite polytypism in semiconductors*"; *Physical Review B*; Vol. 46, Num. 16; 15 de octubre de 1992; pp 10086-10097.
5. Jaffe, John E.; Pandey, Ravindra; Kunz, A. B.; "*Electronic structure of the rocksalt-structure semiconductors ZnO and CdO*"; *Physical review B*; Vol. 43, Num. 17; 15 de Junio 1991, pp 14030 – 14034.
6. Jaffe, John E.; Snyder, James A.; Li, Sijing; Hess, Anthony C.; "*LDA and GGA calculations for high phase transitions in ZnO and MgO*"; *Physical Review B*; Vol. 62, Num. 3; 15 de julio 2000; pp 1660 – 1665.
7. Luo, Huan; Greene, Raymond G.; Ghandehari Kouros; Li, Ting; Ruoff Arthur L.; "*Structural phase transformations and the equations of state of calcium chalcogenides at high pressure*"; *Physical Review B*; Vol. 50, Num. 22; 1 de diciembre 1994; pp 16232 –16237.
8. Van Camp, P. E.; Van Doren, V. E.; Devreese, J. T.; "*High pressure structural phase transformation in gallium nitride*"; *Solid State Communications*; Vol. 81, Num. 1; 1992; pp 23 – 26.
9. Van Camp, P. E.; Van Doren; V. E.; Dvreese, J. T.; "*High-pressure properties of wurzite and rocksalt-type aluminum nitride*"; *Physical Review B*; Vol. 44, Num. 16; 15 de octubre de 1991; pp 9056 – 9059.

10. Xia, Hui; Xia, Qing; Ruoff, Arthur L.; “*High-pressure structure of gallium nitride: Wurtzite-to-rocksalt phase transition*”; *Physical Review B*; Vol. 47, Num. 19; 15 de Mayo 1993; pp 12925 – 12928.
11. Muñoz, A.; Kunc, K.; “*High-pressure phase of gallium nitride*”; *Physical Review B Rapid communications*; Vol 44, Num. 18; 1 de noviembre de 1991; pp 10372-10374.
12. Ashcroft, Neil W.; Mermin N. David; “*Solid State Physics*”; Harcourt Brace College Publishers; 1976; pp 63 – 95, 111 – 131.
13. Kittel, Charles; “*Introduction to solid-state physics*”; John Wiley & Sons, Inc; New York; 1994; pp 1 – 51, 157 – 181.
14. Kittel C.; “*Quantum Theory of Solids*”; John Wiley & Sons, Inc.; New York; 1963; pp 249-307.
15. Jones, H.; “*The Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals*”; North-Holland Publishing Company; Amsterdam; 1975; pp 109.
16. Meyer; Madeleine; Pontikis; Vassilis; “*Computer Simulation in Materials Science*”; Kluwer Academic Publishers; pp 221-263.
17. Ohno, K., Esfarjani, K., Kawazoe, Y.; *Computational Material Science*; Springer; 1999; pp18-52, 105-109.
18. Singh, David J.; *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method*; Kluwer academic publishers; Norwell, Massachusetts; 1994; pp 35 –45.
19. Callaway, Joseph; *Quantum Theory of the Solid State Part A*; New York; Academic Press; pp 243-350.
20. Callaway, Joseph; *Energy Band Theory*, Academic Press; New York; 1964; pp 2 – 215.
21. Harrison, Walter A.; *Solid State Theory*; Dover Publications, Inc.; New York; 1980; pp 81-96.
22. Blaha, Peter; Schwarz, Karlheinz; Luitz, Joachim; “*WIEN97: A full Potential Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties*”; Viennese University of Technology, 1999, Austria.
23. LaFemina John P.; “*Total-energy calculations of semiconductor surface reconstructions*”; North-Holland.

24. D'Arco; "*Developments and applications of the Hartree-Fock Method in Materials Science*", Network School, "*Hartree-Fock theory of the electronics structure of solids*", "*Phase transition and equation of state*"; 17-27 de septiembre 1995; Torino, Italia; pp. 1 – 9.
25. Wyckoff, R.; "*Structure of crystals*"; A Bell & Howell Company; Michigan; 1993; pp 220-250.
26. Kumar, Munish; "*Author's on the remark of Prieto and Renero on Kumar equation of State*"; *Physica B*; Vol. 292; 2000; pp 173 – 175.
27. Muñoz A., Kunc, K.; "*High-pressure phase of Gallium nitride*"; *Physical Review B*; Vol. 44, Num. 18; 1 de noviembre 1991; pp 10372-10373.
28. Perdew, John P., Yue, Wnag; "*Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation*"; *Physical Review B*; Col. 33, Num. 12; 15 de junio de 1986; pp 8800-8002.
29. Perdew, John P.; "*Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas*"; *Physical Review B*; Col. 33, Num. 12; 15 de junio de 1986; pp 8822-8024.
30. Reeber, R. R., Powell, G. W.; "*Thermal Expansion of ZnS from 2° to 317°K*"; *Journal of Applied Physics*, Vol. 38, Num. 4; 15 de marzo de 1967; pp 1531-1534.
31. Singh, David; "*Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states*"; *Physical Review B*; Vol. 43, Num. 8, 15 de marzo de 1991; pp 6388-6390.
32. Sutton, Adrian P; *Electronic Structure of Materials*; Oxford Science Publications; Oxford; 1974; 1993; pp 101-112.
33. Becke, A.D.; "*Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*"; *Physical Review A*; Vol. 38, Num. 6; septiembre 15, 1998; pp 3098-3100.
34. Perdew, John P., Yue, Wang; "*Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation*"; *Physical Review B*; Vol. 33 Num. 12; 15 de junio, 1986; pp 8800-8802.
35. Hall, H. E., Hook, J. R.; "*Solid state physics*"; John Wiley & Sons; New York; 1991; pp 60 – 65.

36. Wortmann, Daniel; *“Interpretation of scanning tunneling microscopy and spectroscopy of magnetic metal Surfaces by electron theory”*; Testis doctoral; febrero 2000; Universidad de Dortmund, Alemania.