

**ESTUDIO BAJO CONDICIONES
EXTREMAS DESDE
PRIMEROS PRINCIPIOS:
ÓXIDOS CONDUCTORES TRANSPARENTES,
COMPUESTOS AB_2X_4 ,
Y SEMICONDUCTORES TOPOLÓGICOS**

EDUARDO PÉREZ GONZÁLEZ

2016

DIRECTORES

DR. ALFONSO MUÑOZ GONZÁLEZ

DRA. PLÁCIDA RODRÍGUEZ HERNÁNDEZ

A los dos amores de mi vida A. A.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a los doctores Alfonso Muñoz González y Plácida Rodríguez Hernández su dirección en la realización de esta tesis doctoral. Gracias por todo el apoyo y comprensión que me han brindado durante todo este tiempo. Sin duda, sin su estimable ayuda no habría podido culminar este trabajo.

Me gustaría agradecer el apoyo en los congresos y reuniones científicas recibido por los doctores Juan Javier López Solano, Andrés Mujica y Silvana Radescu.

Agradezco la colaboración prestada por los doctores Francisco Javier Manjón, Óscar Gomis y Rosario Vilaplana, que han contribuido con su trabajo a la realización de esta Tesis.

A todos los compañeros de la becaría, de master, del Departamento de Física, del Instituto de Materiales y Nanotecnología que han compartido conmigo penas y alegrías en algún momento de este periodo, haciendo que el camino recorrido fuera más agradable.

A mi familia, la de aquí y la de allí, por todo el apoyo recibido durante estos años. Su apoyo ha sido fundamental para poder superar las barreras con las que me he encontrado por el camino.

Y especialmente a mi mujer, Amagoia, quién me ha apoyado incondicionalmente durante toda esta etapa de superación personal y que ha tenido que soportar más cargas de las que me hubiese gustado. No soy una persona de muchas palabras (ya lo sabes), así que solo te puedo decir: GRACIAS y TE QUIERO MUCHO.

Índice

| | |
|--|----|
| Introducción..... | 11 |
| I Fundamentos Teóricos..... | 13 |
| 1 Cálculo de la energía total. Método de pseudopotenciales..... | 14 |
| 1.1 Aproximación de Born-Oppenheimer | 15 |
| 1.2 Teoría del Funcional de la Densidad..... | 16 |
| 1.3 Sistemas periódicos | 21 |
| 1.4 Red de puntos especiales k | 22 |
| 1.5 La base de funciones | 22 |
| 1.6 Aproximación de Pseudopotenciales | 24 |
| 1.7 Resolución autoconsistente de las ecuaciones de Kohn-Sham | 25 |
| 1.8 Optimización de la geometría | 26 |
| 2 Fonones..... | 29 |
| 2.1 Método directo y Teoría de perturbaciones del funcional de la densidad.... | 32 |
| 3 Constantes elásticas. Criterios de estabilidad..... | 33 |
| 4 Bibliografía..... | 35 |
| II Óxidos Conductores Transparentes | 39 |
| 5 <i>Introducción</i> | 39 |
| 6 <i>Detalles de las simulaciones</i> | 40 |
| 7 <i>Estructura</i> | 41 |
| 7.1 CuAlO_2 | 42 |
| 7.2 CuGaO_2 | 43 |
| 7.3 CuInO_2 | 44 |
| 8 <i>Propiedades Ópticas</i> | 46 |
| 8.1 Propiedades ópticas a presión cero | 46 |
| 8.2 Propiedades ópticas a alta presión | 51 |

| | | |
|------|--|-----|
| 9 | <i>Propiedades Mecánicas</i> | 52 |
| 9.1 | Propiedades mecánicas a presión cero..... | 53 |
| 9.2 | Propiedades mecánicas a alta presión..... | 56 |
| 10 | <i>Propiedades Dinámicas</i> | 59 |
| 10.1 | Modos de vibración a presión cero..... | 59 |
| 10.2 | Modos de vibración a alta presión..... | 62 |
| 11 | <i>Conclusiones</i> | 62 |
| 12 | <i>Bibliografía</i> | 64 |
| III | Compuestos AB_2X_4 | 67 |
| 13 | Antecedentes | 67 |
| 14 | Detalles de las simulacioness..... | 68 |
| 15 | Propiedades estructurales..... | 69 |
| 15.1 | Distorsión tetragonal | 76 |
| 15.2 | Compresibilidad axial..... | 78 |
| 15.3 | Distancias interiónicas..... | 80 |
| 16 | Propiedades Ópticas..... | 82 |
| 17 | Propiedades Mecánicas | 89 |
| 18 | Propiedades Dinámicas..... | 100 |
| 19 | Conclusiones..... | 108 |
| 20 | Bibliografía | 110 |
| IV | Semiconductores Topológicos..... | 117 |
| 21 | Antecedentes | 117 |
| 22 | Descripción de las estructuras cristalinas | 119 |
| 22.1 | Estructura R-3m..... | 119 |
| 22.2 | Estructura C2/m..... | 120 |
| 22.3 | Estructura C2/c | 121 |
| 23 | Detalles de las simulaciones | 121 |

| | | |
|------|--|-----|
| 24 | Transiciones de fase y transiciones topológicas electrónicas | 122 |
| 24.1 | Transiciones de fase..... | 122 |
| 24.2 | Transiciones topológicas electrónicas | 125 |
| 25 | Propiedades estructurales..... | 126 |
| 25.1 | Propiedades estructurales de la fase de baja presión (R-3m) | 126 |
| 25.2 | Propiedades estructurales de las fases de alta presión..... | 129 |
| 26 | Propiedades Ópticas..... | 133 |
| 27 | Propiedades Dinámicas..... | 136 |
| 27.1 | Fase R-3m..... | 137 |
| 27.2 | Fase C2/m..... | 146 |
| 27.3 | Fase C2/c | 150 |
| 27.4 | Fase de muy alta presión | 156 |
| 28 | Conclusiones..... | 156 |
| 29 | Bibliografía | 158 |

Introducción

La investigación de las propiedades y características de los materiales, hoy en día, no necesita justificación. Vivimos en un mundo en el que todo lo que nos rodea está relacionado en mayor o menor medida con la tecnología. Cada día se obtienen dispositivos más potentes y de mayor capacidad en volúmenes cada vez más reducidos, si los comparamos con los de hace un par de décadas. Estos avances se han producido gracias al estudio, comprensión y aplicación de las propiedades de diversos materiales.

La Física del Estado Sólido es uno de los campos de mayor importancia en la física actual. El conocimiento de las propiedades físicas de los materiales ha hecho posible grandes avances en la electrónica cuántica, en la física de semiconductores y en la creación de materiales con propiedades únicas. Dentro de este campo se encuentra una rama que, en las últimas décadas, ha adquirido una notable importancia: la simulación computacional, promovida por la mejora de las nuevas generaciones de ordenadores y por el continuo aumento de su potencia de cálculo, así como la aparición de nuevos y más eficientes algoritmos que permiten simplificar los cálculos. Así, la simulación computacional de materiales se ha convertido en una tercera vía para realizar investigación, encontrándose entre la teoría “clásica” y el experimento. Pero no solo en este campo la simulación ha adquirido una importancia notoria, ya que a diario es utilizada para predecir, por ejemplo, fenómenos atmosféricos o para estudiar el comportamiento de los mercados de valores.

Dentro de estos métodos de cálculo se encuentran los denominados métodos *ab initio* o de primeros principios, lo cuales son capaces de describir el comportamiento y las propiedades de los materiales a partir del tipo de átomos que los forman y de las interacciones entre ellos, sin la necesidad de ningún parámetro experimental. Esta independencia le otorga la capacidad de poder predecir propiedades y/o comportamientos antes de la realización de cualquier experimento. Sin embargo, la colaboración entre las simulaciones *ab initio* y los experimentos ha permitido una mayor comprensión de los problemas abordados. Pero no debemos olvidar que a pesar de que los métodos *ab initio* están libres de parámetros experimentales, si están sujetos a aproximaciones.

Esta memoria consta de 4 capítulos. En el primero explicaremos brevemente las principales características de los fundamentos en las que se basan las simulaciones *ab initio* que hemos empleado en este trabajo. Explicaremos la Teoría del Funcional de la Densidad y la Aproximación de Pseudopotenciales, así como la determinación de las constantes elásticas y los modos de vibración de la red.

En las secciones siguientes estudiaremos el comportamiento con la presión de tres familias de semiconductores de gran interés tecnológico.

En el capítulo II nos centraremos en el estudio de óxidos conductores transparentes (TCO) del tipo $\text{CuB}^{\text{III}}\text{O}_2$, con $B = \text{Al, Ga e In}$. En los últimos años estos compuestos han adquirido importancia debido a su interés tecnológico puesto que son simultáneamente transparentes y conductores. Se han realizado algunos estudios bajo presión para estos compuestos, pero aún quedan por determinar el comportamiento de muchas de sus propiedades con la presión.

A continuación, en el capítulo III, estudiaremos algunos miembros de la familia de las diamantinas AB_2X_4 cuya estructura deriva de la estructura cúbica del diamante. En particular, analizaremos los compuestos con vacantes ordenadas (OVC) que presentan propiedades especiales con importantes aplicaciones en optoelectrónica, células solares y óptica no lineal que han despertado interés.

Por último, abarcaremos la familia de semiconductores $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$, con $A = \text{Bi, Sb}$ y $B = \text{Te, Se}$, en el capítulo IV. Estos compuestos son considerados aislantes topológicos debido a su carácter aislante en el sólido pero conductor en la superficie y en los últimos años han suscitado una gran expectación.

Este trabajo se ha realizado bajo una estrecha colaboración con el grupo experimental de la Universitat Politècnica de València dirigido por el Doctor F.J. Manjón. Gracias a esta relación se ha podido combinar las simulaciones teóricas con una gran cantidad de información experimental de primera mano, profundizando en la comprensión y la física de los materiales estudiados bajo condiciones extremas.

I Fundamentos Teóricos

La Mecánica Cuántica se ha aplicado con éxito a problemas del campo de la Física y de la Química y ha ayudado a entender una amplia variedad de fenómenos, como los niveles de energía atómicos, el enlace covalente o la diferencia entre metales y aislantes. El empleo de la Mecánica Cuántica para el cálculo de la energía total del sistema más simple formado por un solo átomo ha proporcionado algunas de las pruebas más precisas de la teoría, y su extensión a sistemas más complejos se basa en relaciones de los hamiltonianos atómicos. Muchas de las propiedades de estos sistemas complejos se pueden obtener a partir de su energía total o de las diferencias de la energía total de distintas configuraciones. Por ejemplo, se pueden determinar los parámetros de red de un cristal buscando la configuración que hace mínima la energía total del sistema y las fuerzas que soportan cada uno de los átomos. Además, podemos determinar otras propiedades relacionadas con la energía total como el módulo de compresión, las constantes elásticas, el espectro de fonones entre otros.

El estudio de las propiedades de los materiales a nivel atómico se presenta como un problema muy complicado, debido a las complejas interacciones entre los numerosos constituyentes básicos de la materia (núcleos y electrones). Sin embargo, hoy en día este problema se puede tratar mediante una simulación computacional en la que ordenadores resuelven numéricamente las ecuaciones que describen al sistema. Estos métodos computacionales son muy útiles en procesos en los que el acceso experimental es imposible o extremadamente complicado como puede ser el estudio de materiales a muy altas presiones (interior de la Tierra, fondo del océano, estudios de planetas). Además, la simulación de materiales nos permite estudiar las propiedades desde un punto de vista mecanocuántico, o realizar experimentos computacionales donde hay un mayor control de los parámetros físicos que en un experimento. La combinación de los experimentos con las simulaciones computacionales nos ayudará a revelar nuevas propiedades físicas y químicas de la materia en condiciones ambiente y bajo condiciones extremas.

Para llevar a cabo estas simulaciones básicamente son necesarios tres componentes: (i) un modelo que describa las interacciones existentes entre los componentes del sistema, expresado como un conjunto de ecuaciones que deben ser resueltas; (ii) un algoritmo que resuelva numéricamente estas ecuaciones; y (iii) un

conjunto de programas de servicio que nos permita analizar e interpretar los resultados numéricos de la simulación.

Actualmente es posible resolver la ecuación de Schrödinger que describe el sistema físico que queremos estudiar mediante métodos en los que solamente es necesario especificar el número atómico y la posición de cada uno de los átomos que forman el sistema, sin necesidad de utilizar ningún parámetro experimental como dato de entrada. Estos métodos son denominados métodos *ab initio* o de primeros principios. Uno de los métodos más populares para la realización de cálculos *ab initio* cuánticos de la energía total, y en el que se basan los cálculos realizados en este trabajo, es la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, de sus siglas en inglés Density Functional Theory); la cual define un conjunto de ecuaciones que se deben resolver de una manera autoconsistente: las ecuaciones de Kohn-Sham.

En este capítulo daremos una visión general de la DFT, así como de algunas aproximaciones que tendremos que llevar a cabo, como el método de los pseudopotenciales, para poder resolver la ecuación de Schrödinger de nuestro sistema. Este método está libre de parámetros experimentales, pero no de aproximaciones. También explicaremos brevemente los fundamentos teóricos para determinar el espectro de fonones y las propiedades elásticas de los sistemas que se estudian en este trabajo.

1 Cálculo de la energía total. Método de pseudopotenciales

Como hemos comentado anteriormente, a partir del cálculo mecanocuántico de la energía total podemos determinar la estructura geométrica de un material y muchas de sus propiedades. Para llevar a cabo esta tarea, es necesario en primer lugar resolver la ecuación de Schrödinger que describe el sistema para obtener su energía total.

Podemos describir el material como un conjunto de iones y electrones interactuando mediante fuerzas electrostáticas. De esta manera el hamiltoniano del sistema vendría dado de la forma:

$$\hat{H} = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{I,J(I \neq J)} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (I-1)$$

donde \vec{R}_I es el conjunto de coordenadas de los núcleos y \vec{r}_i es el conjunto de coordenadas electrónicas, M_I y Z_I son la masa y la carga del núcleo I , m_e es la masa del electrón y e la carga del electrón. Este hamiltoniano incluye los términos asociados a la energía cinética de los núcleos y los electrones (los dos primeros términos), además de la energía potencial de interacción ión-ión, electrón-electrón y electrón-ion.

En principio, todas las propiedades del sistema se pueden obtener resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}_I; \vec{r}_i) = E\Psi(\vec{R}_I; \vec{r}_i) \quad (I-2)$$

donde $\Psi(\vec{R}_I; \vec{r}_i)$ es la función de onda que describe el estado de nuestro sistema y E su energía asociada. Pero la resolución exacta de un problema como el anterior en una situación realista se convierte en imposible de realizar en la práctica. Desde un punto de vista fundamental, introducimos términos de interacción de muchos cuerpos (como por ejemplo, los términos de interacción electrón-electrón), que no tienen una solución analítica exacta; pero además, aun existiendo una solución exacta al planteamiento anterior, se debería aplicar a un número ingente de electrones, del orden del número de Avogadro (10^{23}). Por esta razón, es necesaria la introducción de una serie de aproximaciones que nos permitan abordar este problema de una manera eficiente, manteniendo unos resultados precisos.

1.1 Aproximación de Born-Oppenheimer

La primera aproximación que llevaremos a cabo es la aproximación de Born-Oppenheimer. Las fuerzas sobre los iones y los electrones debidas a sus cargas eléctricas son del mismo orden de magnitud, pero ya que los iones son mucho más masivos que los electrones, provoca que estos últimos tengan velocidades mucho más

elevadas. Por tanto, en la escala de tiempo típica del movimiento nuclear, podemos considerar que los electrones reaccionan instantáneamente a los cambios de posición de los núcleos. Debido a este hecho, es posible separar el problema electrónico del problema nuclear, verificando la función de onda electrónica $\psi_e(\vec{r})$ la ecuación:

$$[T_e + V_{ee} + V_{ec}(\vec{R}) + V_{cc}(\vec{R})]\psi_e(\vec{r}) = E_e(\vec{R})\psi_e(\vec{R}) \quad (I-3)$$

ya que es posible considerar una configuración iónica “congelada”. El problema de muchos cuerpos inicial se reduce al de resolver la dinámica de los electrones sometidos a un potencial efectivo generado por los iones estáticos (ec. (I-3)). Una vez resuelto el problema electrónico, podemos resolver la dinámica de los núcleos sometidos al potencial generado por los electrones.

1.2 Teoría del Funcional de la Densidad

A pesar de la importante simplificación que introduce la aproximación anterior, nuestro problema continua siendo demasiado engorroso para poderlo afrontar, ya que la función de onda electrónica depende de $3N$ variables (recordemos que N es el número de electrones y es del orden del número de Avogadro). La metodología más utilizada, para la búsqueda del estado fundamental de los electrones en los sólidos mediante simulaciones *ab initio*, es la Teoría del Funcional de la Densidad. Esta Teoría, formulada por primera vez por Hohenberg y Kohn [1], es usada para describir un sistema de muchos electrones con interacción mutua moviéndose en un potencial externo V_{ext} , con un hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I-4)$$

La DFT está basada en dos teoremas de Hohenberg y Kohn que se pueden resumir en:

1. Para sistemas de partículas interactuando en un potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, este potencial está determinado unívocamente por la densidad de partículas del estado fundamental $n_0(\vec{r})$ (a falta de una constante aditiva). Ya que el

Hamiltoniano del sistema está determinado por $V_{ext}(\vec{r})$, implica que todas las propiedades del sistema, incluyendo la energía total, están determinadas únicamente por la densidad $n_0(\vec{r})$.

2. Para cualquier $V_{ext}(\vec{r})$, la energía es un funcional exclusivo, $E[n]$, de la densidad $n(\vec{r})$. Minimizando este funcional con respecto a las variaciones de $n(\vec{r})$, podemos encontrar la energía y la densidad del estado fundamental. La energía del estado fundamental del sistema es el mínimo de este funcional y la densidad que la minimiza es la densidad del estado fundamental $n_0(\vec{r})$.

Estos teoremas nos indican que podemos expresar cualquier propiedad física del sistema en el estado fundamental como un funcional de la densidad electrónica. La ventaja de este método radica en el hecho de que hemos pasado de un problema de muchos cuerpos descrito por la ecuación de Schrödinger donde tenemos que determinar las funciones de onda, a un problema en el que solo tenemos que determinar la densidad de partículas $n(\vec{r})$. Aunque la demostración de los teoremas de Hohenberg-Kohn es sencilla de realizar, éstos no nos proporcionan un camino para construir el funcional. Más tarde, Kohn y Sham [2] usaron este formalismo para derivar un procedimiento que permite obtener un conjunto de ecuaciones que se pueden resolver con un método autoconsistente.

1.2.1 Ecuaciones de Kohn-Sham

Según los teoremas de Hohenberg-Kohn, podemos expresar la energía del estado fundamental del sistema como un funcional de la densidad electrónica de la forma:

$$E[n] = \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F[n] \quad (I-5)$$

con la condición $\int n(\vec{r})d\vec{r} = N$, donde N es el número de electrones en el sistema. Recordemos que únicamente el valor mínimo del funcional de la energía de Kohn-Sham tiene significado físico y éste se corresponde con la energía del estado fundamental. El funcional $F[n]$ llamada universal, debido a que es independiente del potencial externo, incluye los términos de energía cinética y todas las interacciones electrón-electrón, pero su forma es desconocida.

Kohn y Sham se dieron cuenta que en el caso de un sistema de N electrones no interactuantes en presencia de un potencial externo, el funcional $F[n]$ es simplemente el funcional de la energía cinética $T_s[n]$. Por lo tanto, las ecuaciones que hay que resolver son las ecuaciones de Schrödinger monoeléctricas:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad ; \quad i = 1, \dots, N \quad (I-6)$$

y la densidad viene definida como $n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2$.

Siguiendo este enfoque, en el caso de electrones interactuantes propusieron que el funcional $F[n]$ se podía expresar como una suma de (i) la energía cinética de un sistema de electrones sin interacción con densidad n (mucho más simple que la correspondiente al sistema real con interacción), (ii) la energía de Hartree, E_H , correspondiente a la parte clásica de la interacción entre electrones que aparece en la conocida aproximación de Hartree y que no tiene cuenta de los efectos cuánticos de canje y correlación

$$E_H = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (I-7)$$

y de (iii) la energía de canje y correlación, que reúne la diferencia entre el funcional definido de esta forma con el funcional real asociado al sistema cuántico con interacción. Por consiguiente, la energía de un sistema de electrones interactuantes se puede escribir de la forma:

$$E[n] = \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + T_s[n] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n] \quad (I-8)$$

donde $E_{xc}[n]$ es la energía de canje-correlación.

La densidad del estado fundamental del sistema de N electrones interactuantes se obtiene resolviendo de una manera autoconsistente el siguiente conjunto de ecuaciones monoeléctricas, conocidas como ecuaciones de Kohn-Sham (K-S):

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad ; \quad i = 1, \dots, N \quad (I-9)$$

donde la densidad viene definida de la forma $n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2$ con la suma extendida solo a los N primeros autoestados de menor energía del conjunto de ecuaciones monoeléctricas. El potencial efectivo para el sistema de electrones en movimiento dentro de un potencial externo generado por los iones viene dado por:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \mu_{xc}(n(\vec{r})) \quad (I-10)$$

donde el potencial de canje-correlación, μ_{xc} , viene definido formalmente por la derivada funcional:

$$\mu_{xc}(n(\vec{r})) = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (I-11)$$

Si el funcional de la energía de canje-correlación E_{xc} se conociera, entonces podríamos obtener a partir de las ecuaciones de Kohn-Sham (KS) la densidad electrónica y la energía del estado fundamental para un sistema de partículas interactuantes. Pero desgraciadamente, el funcional exacto de canje-correlación es desconocido. En este término se reúnen todos los elementos que son desconocidos o presentan una forma compleja de abarcar. Afortunadamente es plausible buscar una expresión analítica sencilla que aproxime la contribución de la energía de canje y correlación a la energía total del sistema. Éste es un aspecto importante del esquema propuesto por Kohn y Sham y vamos a tratarlo con un cierto detalle en la siguiente sección.

1.2.2 Aproximaciones de la energía de canje y correlación

El teorema de Hohenberg y Kohn proporciona una buena motivación para la búsqueda de métodos aproximados que describan la energía de canje y correlación como una función de la densidad electrónica. El método más simple consiste en aproximar este término como un funcional local o semilocal. En este sentido, la aproximación local de la densidad (LDA, de sus siglas en inglés Local Density Approximation [2]) es una de las más utilizadas. En la LDA, la energía de canje y correlación de un sistema electrónico se aproxima asumiendo que la energía de canje-correlación por electrón en un punto \vec{r} , $\varepsilon_{xc}(r)$, coincide con la energía de canje-

correlación por electrón de un gas de electrones homogéneo con la misma densidad $n(\vec{r})$ que el sistema real en el punto \vec{r} .

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \approx \int \varepsilon_{xc}^{hom}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \quad (I-12)$$

La LDA asume que el funcional de la energía de canje-correlación es puramente local, obteniendo una expresión analítica (que no es exacta) a partir de los resultados de un gas de electrones homogéneo en el límite de densidades altas, para el cuál si existen resultados exactos y simulaciones de Monte Carlo a distintas densidades. A lo largo de los años se han elaborado distintas parametrizaciones para conectar estos estados exactos a alta densidad con los cálculos de la energía de canje-correlación de gases de electrones de baja y media densidad [3, 4, 5], y todos ellos conducen a resultados de la energía total similares. A pesar del carácter inexacto de la LDA, es de destacar que los resultados obtenidos en el estudio de diversos materiales han sido bastante satisfactorios [6].

Debido al éxito de los resultados obtenidos con la LDA, se fueron desarrollando otros funcionales con la intención de introducir mejoras en esta aproximación. Así surgió la aproximación de gradiente generalizado (GGA, de sus siglas en inglés Generalized Gradient Approximation [7]) para dar cuenta de que el medio no es homogéneo, introduciendo la dependencia del gradiente de la densidad, además de ésta, en el término de energía de canje-correlación.

$$E_{xc}[n(\vec{r})] \approx \int f(n, \vec{\nabla}n)d\vec{r} \quad (I-13)$$

Existen varias expresiones de la energía de canje-correlación utilizando la GGA (por ejemplo la PW-91 [8], la PBE [9] o la PBESol [10]) sin que exista un dominio claro de alguna de ellas. De hecho, la elección de una aproximación u otra depende del sistema y de las propiedades que estemos estudiando, resultando en algunos casos que la LDA describe mejor al sistema que la GGA, y en otros sistemas produciéndose exactamente lo contrario.

1.3 Sistemas periódicos

En los sólidos cristalinos, los átomos se encuentran en posiciones que se repiten a lo largo de toda la red. Esto nos permite a partir de una celda unidad, con una determinada simetría y disposición de los átomos, y mediante su reproducción a lo largo de las tres direcciones espaciales obtener el cristal. Las condiciones de contorno de esta periodicidad introducen una gran simplificación en la resolución de las ecuaciones de K-S, ya que los electrones están sometidos a un potencial periódico. En este caso, al tener un sistema periódico, podemos expresar las funciones de onda monoeléctricas utilizando el Teorema de Bloch.

El Teorema de Bloch manifiesta que en un sistema periódico, cada función de onda electrónica se puede escribir como el producto de una parte asociada a la celda periódica y una parte ondulatoria (ver Ashcroft y Mermin, 1976 [11]).

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (I-14)$$

donde los números cuánticos que caracterizan los autoestados del sistema son el índice de la banda n y el momento cristalino \vec{k} .

La parte de la celda periódica de la función de ondas puede expandirse en una base formada por un conjunto discreto de ondas planas cuyos vectores de onda son vectores de la red recíproca del cristal.

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (I-15)$$

estando los vectores de la red recíproca \vec{G} definidos por $\vec{G} \cdot \vec{l} = 2\pi m$ para todo \vec{l} , siendo \vec{l} es un vector de la red del cristal y m es un número entero. Por tanto, cada función electrónica se puede expresar como una suma de ondas planas:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (I-16)$$

1.4 Red de puntos especiales \vec{k}

La aplicación del Teorema de Bloch permite cambiar el problema de calcular un número infinito de funciones de onda electrónica por otro de calcular un número finito de funciones de onda en un número infinito de puntos \vec{k} dentro de la zona de Brillouin (BZ). Los estados ocupados en cada uno de los puntos \vec{k} contribuyen al potencial electrónico en el sólido, por lo que en principio es necesario un número infinito de cálculos para determinar este potencial. Sin embargo, las funciones de onda de puntos \vec{k} muy próximos presentan valores muy similares. Por tanto, es posible representar las funciones de onda de una región de puntos \vec{k} por las funciones de onda en un determinado punto \vec{k} . Así que a partir de los estados electrónicos de un número finito de puntos \vec{k} podemos calcular el potencial electrónico del sólido, y consecuentemente, la energía total.

Se han desarrollado diversos métodos para determinar este conjunto de puntos \vec{k} especiales de la primera zona de Brillouin (BZ) sobre los que hay que realizar el cálculo de los estados electrónicos, de manera que determinen de forma precisa tanto el potencial electrónico como su contribución a la energía total de las bandas electrónicas (el más utilizado es el esquema de Monkhorst y Pack [12]). El uso de estos métodos en materiales aislantes y semiconductores requiere un número muy pequeño de puntos especiales \vec{k} para determinar de manera precisa el potencial electrónico y la energía total. Sin embargo, en materiales conductores el cálculo se vuelve más complejo, ya que es necesario un denso conjunto de puntos \vec{k} para obtener de manera precisa el potencial y la energía total.

La magnitud de cualquier error en la energía total debida a una inapropiada elección de puntos \vec{k} se ve disminuida simplemente aumentando el número de puntos \vec{k} especiales incluidos en nuestros cálculos.

1.5 La base de funciones

Una vez definidas las ecuaciones de nuestro sistema de ecuaciones con un potencial efectivo, tenemos que encontrar las correspondientes autofunciones y

autovalores del hamiltoniano de la ecuación (I-9). Para llevar a cabo esta tarea, se expresan las autofunciones como una combinación lineal de ciertas funciones conocidas, que se denominan funciones de base. Existen varios planteamientos para construir esta base de funciones y cada una de ellas presenta diversas ventajas e inconvenientes, lo que las restringe a un rango de problemas determinado. Entre estas familiar de funciones destacamos las siguientes:

1. Funciones localizadas, como los orbitales atómicos (LCAOs), que solo tienen peso en una determinada región del espacio en torno a los átomos.
2. Funciones tipo esfera atómica, donde el espacio se divide en una zona atómica próxima a los núcleos, donde todas las magnitudes presentan rasgos atómicos, y una región intersticial donde todas las magnitudes cambian de manera más suave.
3. Funciones deslocalizadas, como las ondas planas, que se expanden a todos los puntos del espacio. Son muy simples y fáciles de usar en métodos ab initio. El problema desde un punto de vista matemático se reduce a realizar transformadas de Fourier entre el espacio real y el espacio recíproco. Son bases asintóticamente completas y su convergencia está controlada por un único parámetro, la energía cinética máxima de la onda plana. Su punto débil es que se requiere un gran número de ondas planas para obtener resultados razonables.

El estudio realizado en el presente trabajo ha utilizado las ondas planas como funciones base para expresar las funciones de onda electrónica, debido a la periodicidad de los sólidos cristalinos y a los conceptos introducidos por el Teorema de Bloch. En principio, es necesaria una base de ondas planas infinitas para representar las funciones de onda electrónicas. Sin embargo, los coeficientes $c_{n, \vec{k} + \vec{G}}$ de la expansión de las funciones de onda electrónicas son más importantes para las ondas planas con energía cinética, $(\hbar^2/2m)|\vec{k} + \vec{G}|^2$, más pequeña que para las ondas con una energía cinética mayor. Por lo tanto, la base de ondas planas puede ser truncada incluyendo aquellas ondas planas cuya energía cinética sea menor que una determinada energía de corte E_{cutoff} . Esta reducción de la base de ondas planas introduce un error en el cálculo de la energía total del sistema. Pero la magnitud de este error siempre se puede reducir incrementando la energía de corte, hasta obtener una energía total convergida.

1.6 Aproximación de Pseudopotenciales

A pesar de que el Teorema de Bloch establece que las funciones de onda electrónica se pueden expresar mediante una base discreta de ondas planas, una base de este tipo generalmente es poco adecuada para representar las funciones de onda electrónicas. Es necesario un número muy grande de ondas planas para representar los orbitales electrónicos nucleares fuertemente ligados a los núcleos (electrones de “core”) y seguir las rápidas oscilaciones de las funciones de onda de los electrones de valencia en la región del núcleo, ya que deben ser ortogonales a las funciones de onda de los electrones de “core”. La Aproximación del Pseudopotencial [13, 14, 15] nos permite expandir las funciones de onda electrónica solventando este problema y usando una base de ondas planas mucho más pequeña.

La mayoría de las propiedades físicas y químicas de los sólidos dependen de los electrones de valencia. Los electrones de “core” sienten un fuerte potencial atractivo producido por el núcleo más próximo, confinándolos a autoestados profundos de energía y con funciones de onda muy localizadas en torno al núcleo. Por estas condiciones, los electrones de “core” no suelen participar en la formación de enlaces en los sólidos y es de esperar que su configuración en el sólido no varíe mucho en comparación con el átomo aislado. De esta manera una primera aproximación consiste en congelar los autoestados y la densidad de carga de estos electrones de “core” e igualarlos a los del átomo aislado. Por otro lado, el resto de electrones, los electrones de valencia, sienten un potencial más suave, debido al apantallamiento producido por los electrones de “core”. La condición de ortonormalidad de las autofunciones de los electrones de valencia con las de los electrones de “core”, hacen que los requerimientos computacionales sean muy elevados.

La Aproximación del Pseudopotencial reemplaza el fuerte potencial coulombiano de los núcleos apantallado por los electrones de “core” por un potencial efectivo, mucho más suave denominado pseudopotencial de forma que las pseudofunciones de onda (las funciones de onda generadas por este pseudopotencial) de los electrones de valencia sean más suaves y no presenten nodos en la región del “core”. Fuera de esta región, determinada por un radio de corte r_c , el pseudopotencial y el potencial real son indistinguibles, al igual que la función de onda real y la pseudofunción (Figura I-1). Estas pseudofunciones presentan las mismas propiedades

de “scattering” que las funciones reales y además se pueden expandir con un número mucho más pequeño de ondas planas, reduciendo el tiempo y los requerimientos computacionales para obtener una buena aproximación de la energía del sistema.

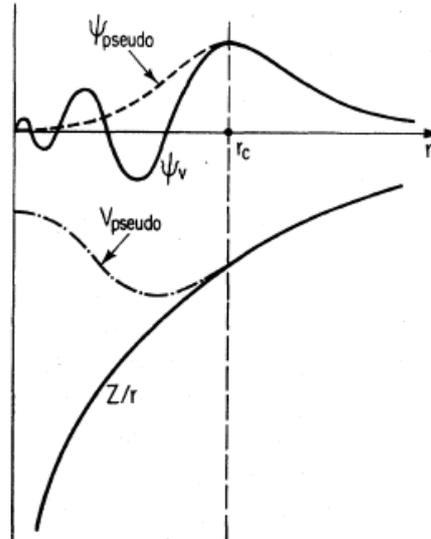


Figura I-1. Esquema del potencial real (línea continua) y del pseudopotencial V_{pseudo} (línea discontinua) y sus correspondientes funciones de onda. El radio a partir del cual el potencial y el pseudopotencial coinciden se denomina radio de corte r_c .

Actualmente existen varias formas de construir los pseudopotenciales ab initio: por un lado se encuentran los pseudopotenciales conservadores de la norma introducidos por Haman, Schlüter y Chiang [16] y más recientemente, los pseudopotenciales ultrasuaves [17] y los PAW [18] (Projector Augmented-Wave) debidos a Vanderbilt y Blöchl, respectivamente, que mejoran la precisión de la simulación y reducen el tiempo de cálculo.

1.7 Resolución autoconsistente de las ecuaciones de Kohn-Sham

Finalmente, para obtener las magnitudes en las que estamos interesados, debemos resolver las ecuaciones de K-S de forma autoconsistente. Es decir, obtener un potencial efectivo consistente con la densidad electrónica en el estado fundamental. Un esquema del procedimiento de autoconsistencia se muestra en la Figura I-2. Una vez fijado el sistema que vamos a estudiar, el tipo de átomos junto con sus posiciones

determinan el potencial iónico, V_{ion} . En primer lugar, obtenemos una estimación inicial de la densidad de carga electrónica, $n(\vec{r})$ inicial, a partir de la cual se puede calcular un potencial efectivo. Esto permite resolver las ecuaciones de K-S, obteniendo los estados propios del sistema con los que podremos calcular una nueva densidad de carga electrónica, $n(\vec{r})$. En este momento, analizamos si la solución obtenida es consistente, es decir, si existe un acuerdo entre la densidad electrónica de entrada con la de salida, al igual que entre los potenciales de entrada y salida. En caso de haber llegado a la autoconsistencia, podremos pasar al siguiente nivel y obtener las magnitudes de interés como la densidad electrónica $n(\vec{r})$, la energía total, las fuerzas sobre los átomos, etc. Si la solución no es autoconsistente, entonces la densidad $n(\vec{r})$ obtenida se utilizará como densidad de entrada para obtener un nuevo potencial efectivo y un nuevo hamiltoniano y se repite el ciclo indicado en la Figura I-2. La resolución de las ecuaciones de K-S con este nuevo hamiltoniano nos proporcionará unos nuevos estados propios, y por lo tanto, una nueva densidad electrónica $n(\vec{r})$ y se volverá a comprobar si existe autoconsistencia. Este proceso continúa hasta que se obtenga dicha autoconsistencia. Hay que tener cuidado, para asegurar la convergencia de la energía total, de que el número de puntos especiales \vec{k} así como la energía de corte E_{cutoff} sean los apropiados para el conjunto de ondas planas que estamos empleando como base.

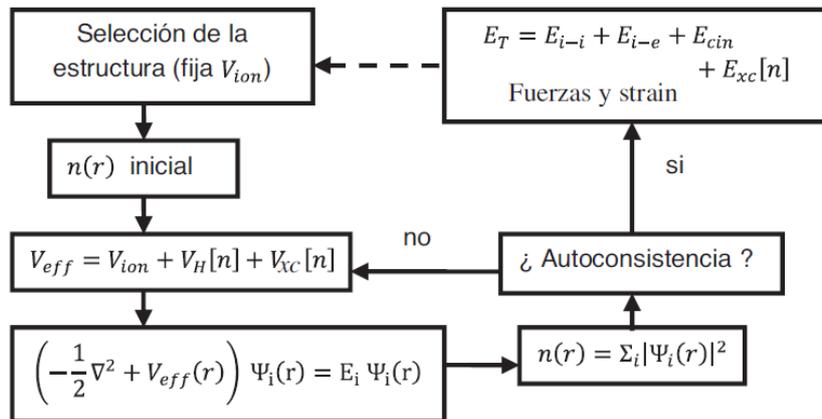


Figura I-2. Esquema típico de autoconsistencia de un cálculo ab initio.

1.8 Optimización de la geometría

Las simulaciones basadas en métodos *ab initio*, como ya hemos comentado con anterioridad, solo requiere unos pocos parámetros de entrada para poder efectuarse: (i)

el número, tipo y posición de los átomos que forman el cristal y (ii) la celda de nuestro cristal que determina la simetría del sistema, y determina el volumen y los parámetros de red de la celda. A partir de estos parámetros deberíamos de ser capaces de determinar la estructura de equilibrio y todas las propiedades físicas del sistema, simplemente buscando las posiciones atómicas y los parámetros de red que minimicen la energía total del sistema.

Si trabajamos dentro de la aproximación adiabática, podemos despreocupar la vibración térmica del sistema y considerar a los átomos como puntos fijos en la red. Esto es equivalente a asumir que nuestras simulaciones se realizan a una temperatura cero ($T=0$). En este caso, el término TS (donde S es la entropía del sistema) en la ecuación de estado del sistema también se anulará.

Una magnitud que resulta sencilla de manipular en una simulación *ab initio* es el volumen, ya que queda determinada por la simetría del cristal y los valores de los parámetros de red.

Como el número de partículas (N), el volumen (V) y la entropía (S) son fácilmente manipulables, el potencial termodinámico más apropiado para realizar un análisis teórico es la energía total del sistema $E(N, V, S)$ a $S = 0$. Así las variables fundamentales en un cálculo desde primeros principios son la energía E .

$$E = E_{total}(N, V, S) \quad (I-17)$$

la presión P ,

$$P = - \frac{dE}{dV} \quad (I-18)$$

el módulo de compresibilidad de volumen,

$$B = V \frac{d^2 E}{dV^2} \quad (I-19)$$

y derivadas superiores de la energía respecto al volumen. En la definición de todas estas magnitudes se supone que el número de partículas N se mantiene constante y que la temperatura sigue siendo nula.

Es importante tener presente que solo se obtendrá la configuración de equilibrio del sistema si las simulaciones están bien convergidas respecto al número de ondas planas, determinado por la energía de cutoff, y el número de puntos especiales \vec{k} empleados en la integración de la primera BZ. Una vez estos parámetros de corte estén optimizados, procedemos a la relajación de la configuración de nuestra estructura. En la geometría relajada, las fuerzas sobre los átomos obtenidas a partir del Teorema de Hellmann-Feynman son aproximadamente cero (en la práctica basta con fuerzas menores a 6 meV/Å). Si el tensor tensión σ_{ij} es diagonal (presión hidrostática), entonces la presión externa viene dada por:

$$p = -\frac{dE}{dV} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (I-20)$$

y es prácticamente cero (menos de 0.1 GPa) para el estado de equilibrio.

Para cada simulación, realizada a un volumen fijo, obtendremos un valor para la energía total del sistema relajado y la presión correspondiente. El volumen es una magnitud fácilmente controlable, ya que solo es necesario variar el valor de los parámetros de red para obtener un volumen diferente. A partir del sucesivo cálculo de la energía para diferentes volúmenes, obtendremos una curva energía-volumen. El mínimo de esta curva corresponde a la configuración de equilibrio del sistema, la configuración de menor energía. En este punto, la presión es cero y el volumen V_0 es el volumen del sistema, que podremos comparar con el valor experimental.

Estos puntos energía-volumen pueden ser ajustados con una ecuación de estado, por ejemplo con una ecuación de estado Murnaghan [19], y este ajuste se puede usar para obtener la energía en el equilibrio, el volumen de equilibrio V_0 , el módulo de compresibilidad de volumen B_0 y su derivada con la presión B'_0 . Cuando el volumen de equilibrio o el módulo de compresibilidad son conocidos experimentalmente, los podemos usar comprobar la precisión de nuestras simulaciones. En caso contrario, nuestros resultados pueden considerarse como predicciones.

2 Fonones

Las propiedades vibracionales determinan una gran cantidad de magnitudes físicas de los sólidos: el calor específico, la expansión térmica, la conducción térmica, la resistividad de los metales, la superconductividad, la velocidad del sonido... En algunos casos, se pueden asociar transiciones de fases con la aparición de modos de vibración con frecuencia imaginaria, que están relacionadas con inestabilidades dinámicas estructurales.

Consideremos un cristal periódico e infinito con N celdas unidad (N es del orden del número de Avogadro) y con n átomos por celda unidad. El átomo j en la celda dado por el vector de red \vec{L} vibra en torno a su posición de equilibrio \vec{r}_0 . Podemos definir su desplazamiento respecto a su posición de equilibrio como:

$$\vec{u}_{jL} = \vec{r}_{jL} - \vec{r}_{0,jL} \quad (I-21)$$

La energía estática del cristal E se puede expandir en una serie de Taylor usando los desplazamientos atómicos en torno a la geometría de equilibrio. En esta expansión, el término lineal es nulo, debido a que la energía estática es un mínimo en el equilibrio, con lo cual:

$$E = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{jj'LL'} \vec{u}_{jL}^T \mathbf{D}_{jLj'L'} \vec{u}_{j'L'} + \dots \quad (I-22)$$

siendo E_0 es la energía estática en el equilibrio, \vec{u}_{jL}^T es la traspuesta de \vec{u}_{jL} y la suma recorre todos los pares de átomos del sistema. La matriz $\mathbf{D}_{jLj'L'}$ es una matriz cuadrada 3×3 que contiene las segundas derivadas de la energía con respecto a los desplazamientos atómicos de los átomos jL y $j'L'$:

$$(\mathbf{D}_{jLj'L'})_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E}{\partial (\vec{u}_{jL})_{\alpha} \partial (\vec{u}_{j'L'})_{\beta}} \quad (I-23)$$

donde α y β representan las coordenadas cartesianas (x, y, z).

En la aproximación armónica [20], la expansión de Taylor de la energía estática del sistema se trunca en el término de segundo orden. Esta aproximación asume que los átomos en el cristal vibran en un pozo armónico alrededor de sus posiciones de

equilibrio, y que la longitud de sus vibraciones es menor que las distancias interatómicas. La ecuación de movimiento de los átomos vendrá dada por:

$$m_j \ddot{\vec{u}}_{jL} = \vec{F}_{jL} = - \sum_{j'L'} \mathbf{D}_{jLj'L'} \vec{u}_{j'L'} \quad (I-24)$$

donde m_j es la masa del átomo j , y \vec{F}_{jL} es la fuerza aplicada sobre el átomo en la posición jL . Hay $3nN$ ecuaciones de movimiento, una para cada componente cartesiana de cada átomo. Las soluciones de la ecuación de movimiento (I-24) tienen forma de onda plana:

$$\vec{u}_{jL} = \vec{\epsilon}_{kvj} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{L} - \omega_{kv} t)} \quad (I-25)$$

El índice del vector \vec{k} surge de la imposición de las condiciones de contorno periódicas en el cristal [20]. Para un sistema periódico con N celdas primitivas, existen N vectores \vec{k} (definidos en la primera BZ) posibles que se pueden utilizar como soluciones de la ecuación (I-24). ν es un índice que da cuenta del número de soluciones para un determinado vector \vec{k} , y va desde 1 hasta $3n$. El vector $\vec{\epsilon}_{kvj}$ se denomina vector desplazamiento y proporciona la dirección de propagación de la onda colectiva de los movimientos atómicos. ω_{kv} es la frecuencia de la onda. Las ondas de los desplazamientos atómicos definidas por la ecuación (I-25) (o por una combinación lineal de éstos) se denominan fonones y son los responsables de la propagación de la energía vibracional a través del cristal. Los fonones poseen momento y verifican las reglas de conservación del momento en sus interacciones con otras ondas (como fotones u otros fonones).

Sustituyendo las soluciones (I-25) en la ecuación de movimiento de los desplazamientos atómicos (I-24) obtenemos:

$$m_j \omega_{kv}^2 \vec{\epsilon}_{kvj} = \sum_{j'} \left(\sum_{L'} \mathbf{D}_{j0j'L'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{L}'} \right) \vec{\epsilon}_{kvj'} \quad (I-26)$$

donde $\vec{L} = \vec{0}$ se refiere a la celda unidad de referencia. El término entre paréntesis es la transformada de Fourier de la matriz construida a partir de las segundas derivadas de la energía. Con el fin de simplificar esta ecuación eliminando la dependencia con las

masas atómicas, definimos el vector $\vec{\eta}_{kvj}$ que simplemente es el vector desplazamiento pero ponderado por la raíz cuadrada de la masa del átomo j :

$$\vec{\epsilon}_{kvj} = \frac{1}{\sqrt{m_j}} \vec{\eta}_{kvj} \quad (I-27)$$

Esto nos permite definir la matriz del lado derecho de la ecuación (I-26) de la forma:

$$\mathbf{D}_{jj'}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{m_j m_{j'}}} \sum_{L'} \mathbf{D}_{j_0 j' L'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{L}'} \quad (I-28)$$

Por lo que nuestra ecuación se reduce a:

$$\omega_{kv}^2 \vec{\eta}_{kvj} = \sum_{j'} \mathbf{D}_{jj'}(\vec{k}) \vec{\eta}_{kvj'} \quad (I-29)$$

Todas las matrices 3×3 de los n átomos en la celda unidad se pueden se pueden recopilar en una matriz cuadrada $3n \times 3n$ $\mathbf{D}(\vec{k})$, denominada matriz dinámica. La transformada de Fourier de la matriz dinámica al espacio real da una matriz similar a la matriz de segundas derivadas $\mathbf{D}_{j_0 j' L'}$ definida de la forma (I-23), pero ponderada con la masa atómica. La transformación al espacio real de la matriz dinámica se denomina matriz de constante de fuerza:

$$\mathbf{C}(\vec{L})_{j\alpha j'\beta} = \frac{1}{\sqrt{m_j m_{j'}}} \frac{\partial^2 E}{\partial (u_{j_0})_\alpha \partial (u_{j' L'})_\beta} \quad (I-30)$$

La unión de todas las coordenadas atómicas en el vector desplazamiento $\vec{\eta}_{kv}$ transforma la ecuación (I-29) en un problema de autovalores:

$$\omega_{kv}^2 \vec{\eta}_{kv} = \mathbf{D}(\vec{k}) \vec{\eta}_{kv} \quad (I-31)$$

La diagonalización de la matriz dinámica nos permite obtener las frecuencias de los fonones (ω_{kv}) y los autovectores ($\vec{\eta}_{kv}$) también conocidos como modos normales o vectores de polarización. Debido a que la matriz dinámica es hermítica, los cuadrados de las frecuencias son reales y los autovectores se pueden elegir de modo que formen un conjunto ortonormal.

2.1 Método directo y Teoría de perturbaciones del funcional de la densidad

Existen varios métodos para determinar las frecuencias de los modos de vibración del sistema. Dos de estos métodos que determinan los modos vibracionales a partir de simulaciones *ab initio* son: el método de “fonones congelados” o método directo; y el método perturbativo de la DFT (Density Functional Perturbation Theory, DFPT [21]). En ambos métodos el estudio de las propiedades dinámicas del sistema requiere obtener primero la configuración de equilibrio del sistema.

El método directo nos permite determinar las frecuencias de los modos de vibración a partir de la diferencia de energía o de la fuerza que se ejercen sobre los átomos producida por el desplazamiento periódico y finito de un determinado número de átomos dentro de un cristal en equilibrio. Los átomos son desplazados una pequeña cantidad, y en esa configuración de “vibración congelada” se determina la energía total y las fuerzas atómicas. La evaluación de la energía total y de las fuerzas sobre los átomos (a través del Teorema de Hellmann-Feynman [22]) de cada uno de los desplazamientos, nos permite obtener las constantes de fuerza interatómicas y la matriz dinámica del sistema. El número de desplazamientos que hay que realizar viene determinado por la simetría del cristal.

Es importante recordar que estamos trabajando en la aproximación armónica. Así, los desplazamientos deben ser suficientemente pequeños para estar dentro del régimen armónico, pero lo suficientemente grandes para que la diferencia de energía entre las distintas configuraciones sea mayor que el error computacional. El método directo nos permite obtener los fonones en el centro de zona (punto Γ) y mediante el análisis de los modos normales con la Teoría de Grupos, podemos determinar su simetría identificando los modos silenciosos, los activos Raman (R) y los activos en infrarrojos (IR). Para obtener la dispersión de fonones a lo largo de una línea de alta simetría en la BZ es necesario usar superceldas con el objetivo de encontrar soluciones exactas para puntos \vec{k} conmensurables dentro del tamaño de la supercelda. El resto de fonones se determina mediante interpolaciones.

El método directo no nos permite estudiar el desdoblamiento LO-TO en Γ . Este desdoblamiento o splitting está relacionado con el término no analítico de la energía asociado con el campo eléctrico en cristales polares. Sin embargo, existen

aproximaciones para incluir este efecto usando las cargas efectivas de Born y la constante dieléctrica.

El otro método utilizado para determinar los fonones está basado en la función respuesta. Se utiliza DFPT para calcular la respuesta del sistema mediante Teoría de Perturbaciones, la cual describe las propiedades del sistema como una expansión en potencias de la perturbación. Con este método es posible calcular las frecuencias y autovectores de los fonones, sin hacer uso de superceldas (lo que reduce el tiempo de cálculo). Además, podemos determinar de manera exacta, sin interpolación, las frecuencias de los fonones en toda la BZ y obtener varias propiedades del sistema como la capacidad calorífica, los coeficientes de expansión térmica, etc.

3 Constantes elásticas. Criterios de estabilidad

Las propiedades elásticas de un material se pueden describir a través de las relaciones de tensión-deformación (stress-strain) [23]. Una descripción detallada de los conceptos de tensión y deformación se puede encontrar por ejemplo en el libro de Nye “Physical Properties of Crystal. Their Representation by Tensor and Matrices” [24]. Si a un sólido le aplicamos unas tensiones lo suficientemente pequeñas, la deformación producida en el sólido será directamente proporcional a la tensión aplicada, de tal forma que:

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl} \quad (I-32)$$

donde ε_{ij} denota las componentes del tensor deformación, σ_{kl} son las componentes del tensor de tensión, y S_{ijkl} recibe el nombre de constante de deformación elástica. De forma alternativa, podemos expresar el tensor de tensiones en función del tensor deformación:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (I-33)$$

Este tensor de cuarto orden se puede expresar como una matriz 6x6 de elementos C_{ij} denominados constantes elásticas [24], si hacemos uso de la simetría

existente entre los índices $\{i, j\}$ y $\{k, l\}$ (dado que $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ y $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$) y empleamos la notación tensorial de Voigt [25]. La matriz de elementos C_{ij} es simétrica y el número de elementos independientes no nulos depende de la simetría del cristal [24].

Para obtener las constantes elásticas de un cristal debemos partir de una configuración de equilibrio del cristal. Aplicando diferentes deformaciones al sistema relajado, y utilizando el teorema de la tensión formulado por Nielsen y Martin [26] y el teorema de las fuerzas de Hellmann-Feynman [27, 28] se puede determinar los módulos de elasticidad a partir de sus definiciones.

A partir de distintas combinaciones de las constantes elásticas se pueden obtener una serie de magnitudes y propiedades del cristal como el módulo de compresibilidad, el coeficiente de Poisson, la velocidad del sonido, etc.

Además, la estabilidad mecánica del cristal se puede estudiar a través de las condiciones de estabilidad de Born [23], que establecen que la matriz de constantes elásticas C_{ij} debe estar definida positiva. Para que esta condición se cumpla, los autovalores de la matriz C_{ij} debe ser positivos o, equivalentemente, que todos los determinantes de los menores principales sean positivos. Estas condiciones presentarán distintas expresiones, dependiendo de la simetría del cristal.

Cuando aplicamos una tensión exterior uniforme y distinta de cero a un cristal, el criterio de estabilidad de Born para describir los límites de estabilidad del cristal sometido a deformaciones finitas, no es adecuado y hay que introducir ciertas modificaciones. En este caso, es necesario definir unos coeficientes de rigidez elásticos, B_{ijkl} , definidos a partir de las constantes elásticas C_{ijkl} de la forma [29]:

$$B_{ijkl} = C_{ijkl} + \frac{1}{2} [\delta_{ik}\sigma_{jl} + \delta_{jk}\sigma_{il} + \delta_{il}\sigma_{jk} + \delta_{jl}\sigma_{ik} - 2\delta_{kl}\sigma_{ij}] \quad (I-34)$$

donde σ_{ij} se corresponde con la tensión externa, que en nuestro caso al considerar una presión hidrostática adopta la forma $\sigma_{ij} = -P\delta_{ij}$ siendo δ_{ij} la delta de Kronecker [30, 29, 31]. Las constantes B_{ijkl} definidas de esta forma presentan la misma simetría de índices que las C_{ijkl} , por lo que podemos simplificar la notación utilizando el criterio de Voigt. Las nuevas condiciones de estabilidad, denominadas “criterios de estabilidad generalizados”, se obtienen de la misma forma que los criterios de estabilidad de Born.

Las expresiones resultantes son equivalentes a las condiciones de estabilidad de Born pero expresadas en función de los coeficientes de rigidez elásticos B_{ij} . Estas condiciones generalizadas de estabilidad se obtienen reemplazando las C_{ij} por los coeficientes de rigidez elástica B_{ij} [29]. De esta manera resultan unas ecuaciones similares al caso sin presión externa. Este criterio de estabilidad de Born generalizado lo podemos expresar en función de las constantes elásticas C_{ij} simplemente haciendo uso de la relación (I-34).

4 Bibliografía

- [1] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.*, vol. 136, p. B864, 1964.
- [2] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [3] L. Hedin, B. Lundqvist, *J. Phys. C*, vol. 4, p. 2064, 1971.
- [4] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, vol. 58, p. 1200, 1980.
- [5] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, vol. 23, p. 5048, 1981.
- [6] A. Mujica, A. Rubio, A. Muñoz, R.J. Needs, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 75, p. 863, 2003.
- [7] R.M. Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods*, Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [8] Y. Wang, J.P. Perdew, *Phys. Rev. B*, vol. 44, p. 13298, 1991.
- [9] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [10] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Suseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 136406, 2008.
- [11] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Philadelphia: Saunders College,

1976.

- [12] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B*, vol. 13, p. 5188, 1976.
- [13] J.C. Phillips, *Phys. Rev.*, vol. 112, p. 685, 1958.
- [14] M.L. Cohen, V. Heine, *Solid State Physics*, vol. 24, p. 37, 1970.
- [15] M.T. Yin, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, vol. 25, p. 7403, 1982.
- [16] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, p. 1494, 1979.
- [17] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, vol. 32, p. 8412, 1985.
- [18] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 17953, 1994.
- [19] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, vol. 30, p. 244, 1944.
- [20] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Thomson Learning Inc., 1976.
- [21] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 73, p. 515, 2001.
- [22] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 64, p. 1045, 1992.
- [23] M. Born, K. Huang, *Dynamical theory of cristal lattices*, Oxford: Oxford Univ. Press, 1954.
- [24] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystal. Their Representation by Tensor and Matrices*, Oxford: Oxford Univerity Press, 1957.
- [25] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Leipzig: B.G. Teubner, 1928.
- [26] O.H. Nielsen, R.M. Martin, *Phys. Rev. B*, vol. 32, p. 3780, 1985.
- [27] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie*, Franz Deuticke, 1937.
- [28] R.P. Feynman, *Phys. Rev.*, vol. 56, p. 340, 1939.

[29] J. Wang, S. Yip, S.R. Phillpot, D. Wolf, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, p. 4182, 1993.

[30] D.C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, New York: Wiley, 1972.

[31] J. Wang, J. Li, S. Yip, S. Phillpot, D. Wolf, *Phys. Rev. B*, vol. 52, p. 12627, 1995.

II Óxidos Conductores Transparentes

5 *Introducción*

Los óxidos conductores transparentes (TCO, del inglés Transparent Conduction Oxides) actualmente juegan un papel importante en una amplia gama de dispositivos optoelectrónicos incluyendo células solares, pantallas planas, controles de paneles táctiles entre otros, debido a que combinan las propiedades de la transparencia óptica en la región del visible con una razonable conductividad. Mientras que la mayoría de los TCO de alto rendimiento utilizados en aplicaciones son de tipo n (como por ejemplo SnO_2 , In_2O_3 , ZnO), el desarrollo de los TCO de tipo p ha resultado sustancialmente más difícil. En 1997, Kawazoe y colaboradores [1] publicaron un estudio donde ocurría simultáneamente conductividad de tipo p y transparencia óptica en láminas de CuAlO_2 , cristalizado en la estructura delafosita. Esto conduce a potenciales aplicaciones en la “electrónica de óxidos transparentes”, ya que combinando delafositas de tipo p con TCO de tipo n podemos obtener uniones p-n transparentes. Desde entonces se han estudiado otros integrantes de esta familia, como el CuGaO_2 , el CuCrO_2 , el CuScO_2 y el CuInO_2 (particularmente interesante ya que es bipolar, según el dopante empleado podremos conseguir conductividad de tipo n o p). En los últimos años se han realizado estudios bajo presión de algunos miembros de esta familia, pero a pesar de esto, la evolución y comportamiento de algunas propiedades físicas de estos compuestos a alta presión sigue siendo desconocida.

En este trabajo se han estudiado diferentes TCO con estructura delafosita del tipo CuMO_2 , donde M corresponde a cationes del grupo IIIA. En particular, hemos estudiado los compuestos: CuAlO_2 , CuGaO_2 y CuInO_2 . El estudio que se ha realizado consiste en una caracterización estructural de los compuestos a presión cero y un análisis del comportamiento de los parámetros estructurales cuando el sistema está sometido a una presión externa, llegando a producirse, en algunos casos, una transición de fase. Estudiamos también su estructura de bandas, así como las transiciones ópticas permitidas junto con su evolución con la presión, debido al gran interés óptico de estos compuestos. Por último, realizamos un estudio de la evolución bajo presión de las propiedades dinámicas y mecánicas del sistema para determinar su comportamiento y la

posible presencia de inestabilidades que pudieran desembocar en alguna transición estructural.

6 Detalles de las simulaciones

Los resultados que se presentan en las siguientes páginas se enmarcan en el esquema *ab initio* descrito en la introducción teórica de esta memoria, empleando la teoría del funcional de la densidad, pseudopotenciales y bases de ondas planas. En los pseudopotenciales de los elementos cobre, galio e indio se ha tratado explícitamente los electrones de las capas (3d, 4p), (3d, 4s, 4p) y (4d, 5s, 5p) con un total de 11, 13 y 13 electrones, respectivamente. Ha sido necesario emplear elevadas energías de corte en nuestras simulaciones ya que incluimos electrones de semicore $3d^{10}$ del Cu y del Ga, y los $4d^{10}$ del In para describir correctamente los compuestos estudiados. Para el O y el Al se han tenido en cuenta los electrones ($2s^2$, $2p^4$) y ($3s^2$, $3p^1$), respectivamente. La energía de canje y correlación se ha tratado mediante la aproximación LDA [2].

El estudio se ha llevado a cabo casi en su totalidad empleando pseudopotenciales PAW [3] y el código VASP [4]. Mientras que en los cálculos realizados para determinar los modos de vibración de la red, se ha empleado el código ABINIT [5] y pseudopotenciales conservadores de la norma del tipo Trouiller-Martins [6] generados por Fritz-Haber-Institute (FHI), con el fin de obtener el desdoblamiento de los modos ópticos longitudinal y transversal (LO-TO). En las simulaciones realizadas con el código VASP, alcanzar una convergencia de 1 meV por fórmula unidad (pfu) en la energía total requirió una energía de cutoff para la base de ondas planas de 550 eV. Los potenciales conservadores de la norma empleados con el ABINIT requirieron un cutoff de la base de ondas planas de 1088.5 eV, para garantizar la convergencia de 1 meV en la energía.

En todos los cálculos se empleó un mallado de puntos especiales del espacio recíproco de $8 \times 8 \times 8$ utilizando el esquema de Monkhorst y Pack [7] para garantizar la convergencia de la energía total.

7 Estructura

A presión ambiente, los óxidos CuMO_2 (donde M es un ion metálico trivalente) cristalizan en la estructura delafosita. Esta estructura está formada por el sucesivo apilamiento de capas de octaedros de MO_6 en la dirección del eje c , las cuales están unidas entre sí mediante átomos de Cu , formando unidades O-Cu-O . Por lo que el entorno de los diferentes cationes es diferente: el catión M presenta una coordinación octaédrica; mientras que el catión Cu tiene coordinación doble. Los enlaces de las unidades O-Cu-O tienen un considerable carácter covalente, mientras que los enlaces en los octaedros MO_6 son fuertemente iónicos. El apilamiento de las capas de MO_6 conduce a diferentes prototipos de la estructura delafosita: uno hexagonal 2H con el grupo espacial n° 194 ($\text{P6}_3/\text{mmc}$) y otro romboédrico 3R con el grupo espacial n° 166 (R-3m). La estructura 3R tiene tres fórmulas unidad en la celda convencional, mientras que en la estructura 2H contiene solo dos fórmulas unidad en la celda convencional. En ambos casos los vectores de la red quedan determinados por dos parámetros a y c . Las posiciones atómicas en ambas estructuras están totalmente fijadas por simetría excepto por un parámetro u en los átomos de oxígeno. Para el caso de la estructura 3R, usando ejes hexagonales, los átomos de Cu y M ocupan las posiciones de Wickoff 3a (0, 0, 0) y 3b (0, 0, $\frac{1}{2}$), respectivamente; mientras que los átomos de oxígeno están situados en posiciones 6c (0, 0, u). Por otro lado, para la estructura 2H, los átomos de Cu y M se encuentran en posiciones 2c ($\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{4}$) y 2a (0, 0, 0); mientras que el oxígeno está en las posiciones 4f ($\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, u)

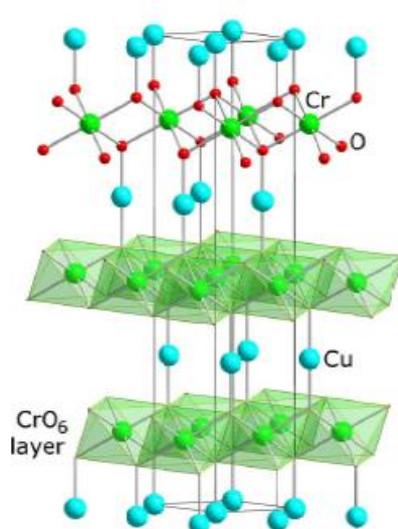


Figura II-1. Estructura delafosita del CrCuO_6 mostrando las capas de octaedros CrO_6 unidas a través de los enlaces O-Cu-O [8].

7.1 CuAlO₂

En la Tabla II-1 se muestran los parámetros estructurales obtenidos para el CuAlO₂ a presión cero y se comparan con otros resultados teóricos y experimentales. Los resultados que se presentan han sido obtenidos mediante los códigos VASP y ABINIT, utilizando la misma aproximación para el término de la energía de canje-correlación. En ambos casos, los parámetros de red presentan valores similares y están en buen acuerdo con los resultados de trabajos teóricos previos. Respecto a la comparación con medidas experimentales, nuestros parámetros son muy semejantes (menos del 2%) y ligeramente inferiores debido a la sobrestimación ya conocida con la que describe la LDA a las interacciones de Van der Waals. Los datos de la energía frente al volumen los hemos ajustado a una ecuación de estado del tipo Birch-Murnaghan de 4º orden [9, 10] (BM-EOS) para determinar el volumen de equilibrio y el módulo de compresibilidad de volumen, B_0 . Los volúmenes de equilibrio obtenidos

Tabla II-1: Parámetros estructurales de CuAlO₂, CuGaO₂ y CuInO₂. Los resultados obtenidos en nuestro estudio aparecen sombreados.

| | $V_0 (\text{Å}^3)$ | $a (\text{Å})$ | $c (\text{Å})$ | c/a | u | $B_0 (\text{GPa})$ | B'_0 |
|--------------------------|--------------------|----------------|----------------|-------|-------------|--------------------|--------|
| CuAlO₂ | | | | | | | |
| LDA(vasp) | 38.5670 | 2.821 | 16.764 | 5.944 | 0.1094 | 186.37 | 4.03 |
| LDA(abinit) | 38.1054 | 2.801 | 16.829 | 6.009 | 0.1104 | 183.97 | 4.00 |
| Teórico | | 2.816 [11] | 16.978 [11] | | 0.1091 [11] | | |
| Experimental | | 2.858 [11] | 16.958 [11] | | 0.1099 [11] | | |
| CuGaO₂ | | | | | | | |
| LDA(vasp) | 42.4086 | 2.940 | 16.974 | 5.774 | 0.1075 | 171.59 | 4.21 |
| LDA(abinit) | 43.4994 | 2.968 | 17.117 | 5.768 | 0.1076 | 166.24 | 4.24 |
| Teórico | | 2.963 [11] | 17.172 [11] | | 0.1073 [11] | | |
| Experimental | | 2.980 [11] | 17.100 [11] | | | | |
| CuInO₂ | | | | | | | |
| LDA(vasp) | 53.1042 | 3.273 | 17.141 | 5.237 | 0.1052 | 137.80 | 4.23 |
| LDA(abinit) | 53.9001 | 3.293 | 17.223 | 5.231 | 0.1057 | 136.62 | 4.22 |
| Teórico | | 3.285 [11] | 17.270 [11] | | 0.1056 [11] | | |
| Experimental | | 3.292 [11] | 17.388 [11] | | | | |

fueron de 38.5670 \AA^3 y de 38.1054 \AA^3 para el cálculo con VASP y ABINIT, respectivamente. Mientras que el B_0 fue de 186.4 GPa y 184.0 GPa. En cuanto a la primera derivada del módulo de compresibilidad de volumen se obtuvo un valor de B'_0 en torno a 4 en ambos casos.

La evolución de los parámetros de red a y c y del parámetro interno u con la presión del CuAlO_2 se muestra en las Figura II-2 y Figura II-3. Mientras los parámetros a y c disminuyen a medida que aumenta la presión, se puede apreciar como el cociente c/a aumenta con ésta. La compresibilidad axial, definida como $\kappa_x = -\frac{1}{x} \frac{\partial x}{\partial P}$, muestra valores diferentes para cada dirección. Para el eje a , la compresibilidad tiene un valor $\chi_a = 21.3 \cdot 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$, que es considerablemente mayor que la del eje c , $\chi_c = 7.82 \cdot 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$. Esto muestra que el CuAlO_2 sufre una compresión anisotrópica al aplicarle una presión hidrostática. Un resultado similar se encontró en la delafosita CuFeO_2 , donde $\chi_a = 25.8 \cdot 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ y $\chi_c = 6.5 \cdot 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ [12].

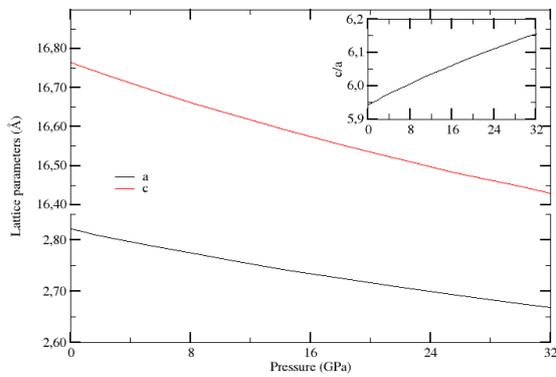


Figura II-2. Evolución con la presión de los parámetros de red a y c del CuAlO_2 . En el recuadro se incluye la evolución del cociente c/a con la presión.

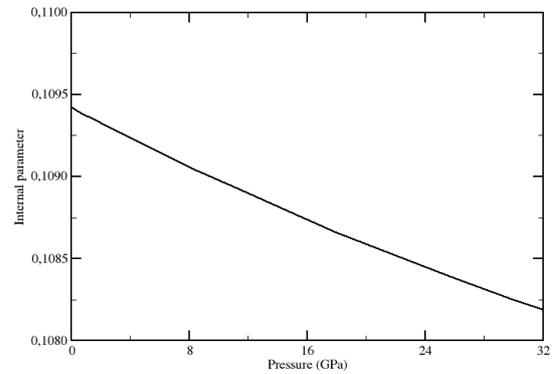


Figura II-3. Variación del parámetro interno u con la presión del CuAlO_2 .

7.2 CuGaO_2

Los parámetros estructurales del CuGaO_2 a presión cero se muestran en la Tabla II-1. Los resultados obtenidos mediante las simulaciones con VASP y ABINIT nos

proporcionan resultados muy similares. Presentan un buen acuerdo con los datos de otros estudios teóricos y experimentales. El CuGaO_2 presenta un volumen de equilibrio mayor que el CuAlO_2 debido al aumento del radio iónico del catión M de la familia de las delafositas CuMO_2 . Otro aspecto a destacar es la disminución que se produce en el cociente c/a . El módulo de compresibilidad de volumen obtenido, mediante el ajuste con una BM-EOS fue de 171.6 GPa y 166.2 GPa para VASP y ABINIT, respectivamente, y su primera derivada con la presión de $B'_0 = 4.2$ en ambos casos. Respecto al módulo de compresibilidad de volumen, observamos una disminución de la dureza del material al sustituir el Al por el Ga.

El comportamiento de los parámetros estructurales del CuGaO_2 con la presión se muestra en las Figura II-4 y Figura II-5. Los parámetros de red a y c disminuyen con la presión con un coeficiente de compresibilidad axial de $\chi_a = 25.1 \cdot 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ y $\chi_c = 6.89 \cdot 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$, mientras que la relación c/a experimenta un aumento, como ya ocurría en el CuAlO_2 .

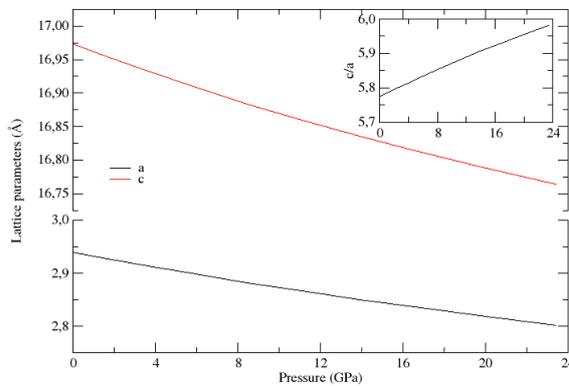


Figura II-4. Evolución con la presión de los parámetros de red a y c , así como el cociente c/a del CuGaO_2 .

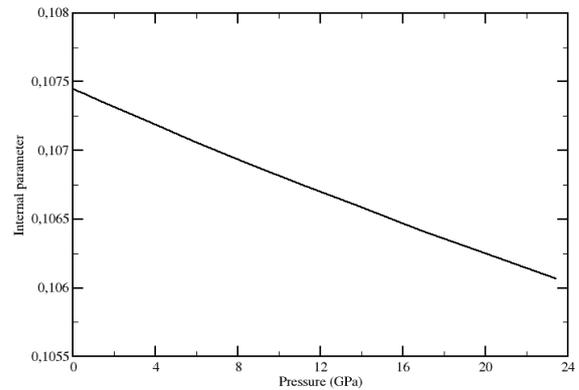


Figura II-5. Comportamiento con la presión del parámetro interno del CuGaO_2 .

7.3 CuInO_2

A presión cero, los parámetros obtenidos para el CuInO_2 presentan en general un buen acuerdo con otros trabajos teóricos y medidas experimentales (ver Tabla II-1), tanto para las simulaciones realizadas con VASP como con ABINIT. Obtuvimos un módulo

de compresibilidad de volumen de 137.8 GPa (VASP) y 136.6 GPa (ABINIT) ajustando nuestros datos energía-volumen con una BM-EOS de 4º orden. Estos resultados siguen la tendencia encontrada anteriormente: (i) el volumen de equilibrio de la celda primitiva del TCO se incrementa a medida que aumenta el radio iónico del catión M ; (ii) la dureza de los TCO con estructura delafosita disminuye a medida que el catión trivalente M desciende por el grupo IIIA.

La evolución con la presión de los parámetros estructurales del CuInO_2 se muestra en las Figura II-4 y Figura II-5. Al igual que los dos compuestos anteriores, en el CuInO_2 el eje a sufre una mayor compresión, $\chi_a = 33.8 \cdot 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$, que el eje c , $\chi_c = 4.21 \cdot 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$, mientras que la relación c/a aumenta a medida que lo hace la presión.

Además de las tendencias con el volumen de equilibrio y el módulo de compresibilidad de volumen de esta familia de compuestos que ya hemos comentados, se observamos otros comportamientos en la serie CuMO_2 . Se produce una disminución de la relación c/a con el aumento del radio iónico del catión M , lo que conduce a un achatamiento de la estructura en la dirección del eje c . Por otro lado, la compresibilidad del eje a , χ_a , aumenta desde los $21.3 \cdot 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ para el CuAlO_2 hasta los $33.8 \cdot 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ para el CuInO_2 ; sin embargo, el coeficiente de compresibilidad del eje c presenta un comportamiento totalmente contrario, pasando de un valor de $7.82 \cdot 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ para el CuAlO_2 a $4.21 \cdot 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ en el caso del CuInO_2 .

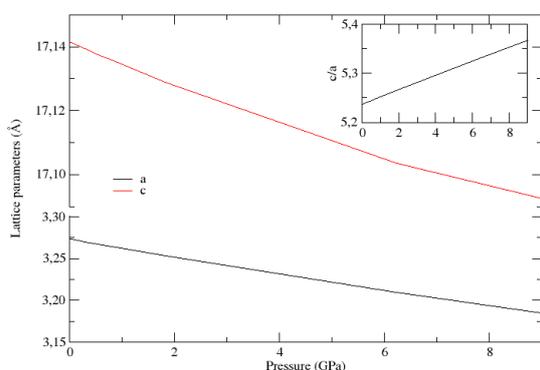


Figura II-6. Evolución de los parámetros de red a y c , así como el cociente c/a (recuadro) del CuInO_2 .

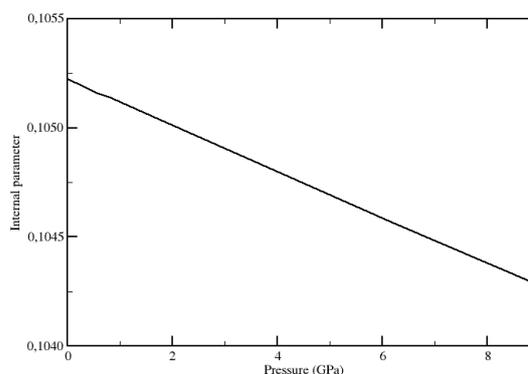


Figura II-7. Comportamiento con la presión del parámetro interno u del CuInO_2 .

8 Propiedades Ópticas

Con el objetivo de estudiar las transiciones ópticas permitidas de esta familia de delafositas, hemos analizado la estructura de bandas para cada uno de los compuestos de estudio a lo largo de la dirección de alta simetría L-T- Γ -X en la primera BZ a presión cero, así como su comportamiento con la presión.

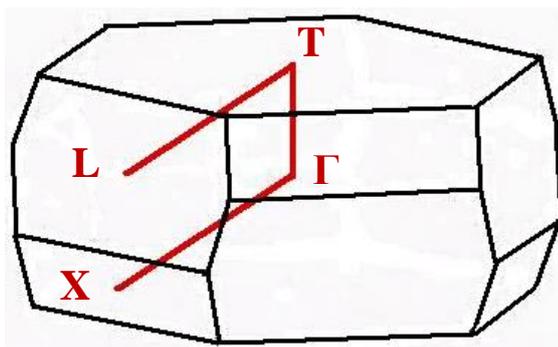


Figura II-8. Dirección de alta simetría L-T- Γ -X de la primera BZ de la estructura R-3m.

8.1 Propiedades ópticas a presión cero

En la Figura II-9 se muestra la estructura de bandas a presión cero del CuAlO_2 , CuGaO_2 y CuInO_2 con estructura romboédrica a lo largo de la dirección de alta simetría L-T- Γ -X de la primera BZ. Es conocido que estos compuestos son semiconductores de gap indirecto. En nuestras simulaciones, hemos encontrado que el máximo de la banda de valencia (BV) se encuentra en el punto especial X y el mínimo de la banda de conducción (BC) está situado en el centro de la BZ, es decir, en el punto Γ . Esto ocurre en los tres miembros de la familia de delafositas en estudio. Esta transición está de acuerdo con los estudios experimentales más recientes [13, 14], sin embargo ha habido bastante polémica acerca de la localización del mínimo de la BC pues algunos estudios la situaban en un punto intermedio entre Γ y X [11]. Diversas transiciones ópticas para estos compuestos se indican en la Tabla II-2. Para el CuAlO_2 , el “gap” (banda prohibida de energía) indirecto de menor energía que hemos obtenido es de 2.19 eV, para el CuGaO_2 y el CuInO_2 , el gap indirecto es de 1.19 y 0.58 eV, respectivamente. Se observa un decrecimiento del gap indirecto a medida que aumenta el número atómico del catión M . Esta tendencia es consistente con la mayoría de las series de semiconductores (diamante, Si, Ge y Sn). Estos valores son ligeramente

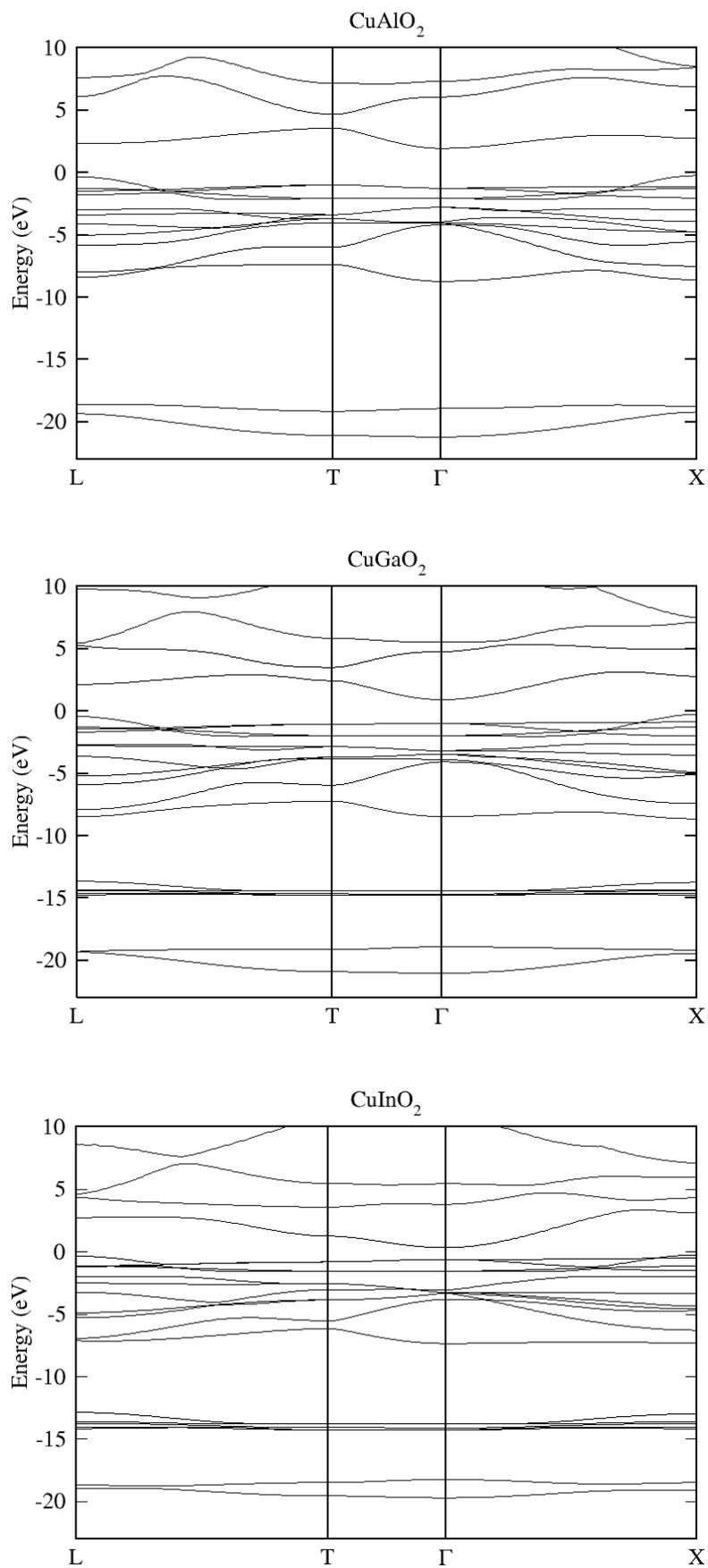


Figura II-9. Estructuras de bandas a presión ambiente del CuAlO_2 , CuGaO_2 y CuInO_2 , respectivamente.

inferiores a los obtenidos experimentalmente debido a la ya conocida subestimación de los cálculos realizados con LDA. En la comparativa con otros estudios teóricos, existe un buen acuerdo con las simulaciones realizadas con LDA en la referencia [15].

Con las medidas del gap directo, siendo éste el gap directo de menor energía, se formó una gran controversia debido a que experimentalmente se observó un aumento de este gap al sustituir el Al por elementos más pesados de la serie. Este hecho contradecía la tendencia obtenida teóricamente y la tendencia de otros óxidos según la cual el gap disminuye con la presión. Esta cuestión vio la luz después de los cálculos *ab initio* realizados por Nie et al. [11] en los que se comprobó que la transición directa en Γ está prohibida. Por lo tanto, estos compuestos tienen un gap indirecto que disminuye con la presión. Sin embargo, el gap directo de menor energía está situado en el punto L y este gap si aumenta con el número atómico del catión M . Nuestros resultados corroboran este hecho.

Con el fin de entender la contribución de cada átomo y cada orbital a la estructura de bandas, hemos estudiado la densidad de estados (DOS, del inglés Density of State) de estos tres compuestos. En las Figura II-10, Figura II-11 y Figura II-12 se muestra la DOS total y parcial para el CuAlO_2 , CuGaO_2 y CuInO_2 , respectivamente. Para el CuAlO_2 , las bandas de valencia (BV) están agrupadas en dos franjas como ya se comprobó en la estructura de bandas de la Figura II-9. La franja superior de las bandas ocupadas presenta una estructura compleja con numerosos picos, con una anchura de 8.69 eV. Esta franja está formada principalmente por una mezcla de orbitales d del Cu y p del O; dominando los estados d la parte superior y los p la inferior.

La franja de estados electrónicos más profunda en energía se encuentra por debajo de los -18 eV, respecto a la energía del máximo de valencia. Presenta una anchura de 2.94 eV y está formada principalmente por orbitales s del O. La DOS de las bandas de valencia del CuGaO_2 y el CuInO_2 mantiene las características descritas para el compuesto con Al, pero aparece una franja intermedia en torno a los -14 eV por debajo del máximo de la BV. El origen de esta nueva franja, ausente en el CuAlO_2 , se debe a los orbitales d de los átomos de Ga e In.

En cuanto a la banda de conducción, en el CuAlO_2 se observa un pico en torno a los 3 eV cerca del mínimo de la banda de conducción (BC), formado principalmente por

orbitales del Cu. Este pico va disminuyendo a medida que aumenta el número atómico del catión M mientras que el gap se va cerrando.

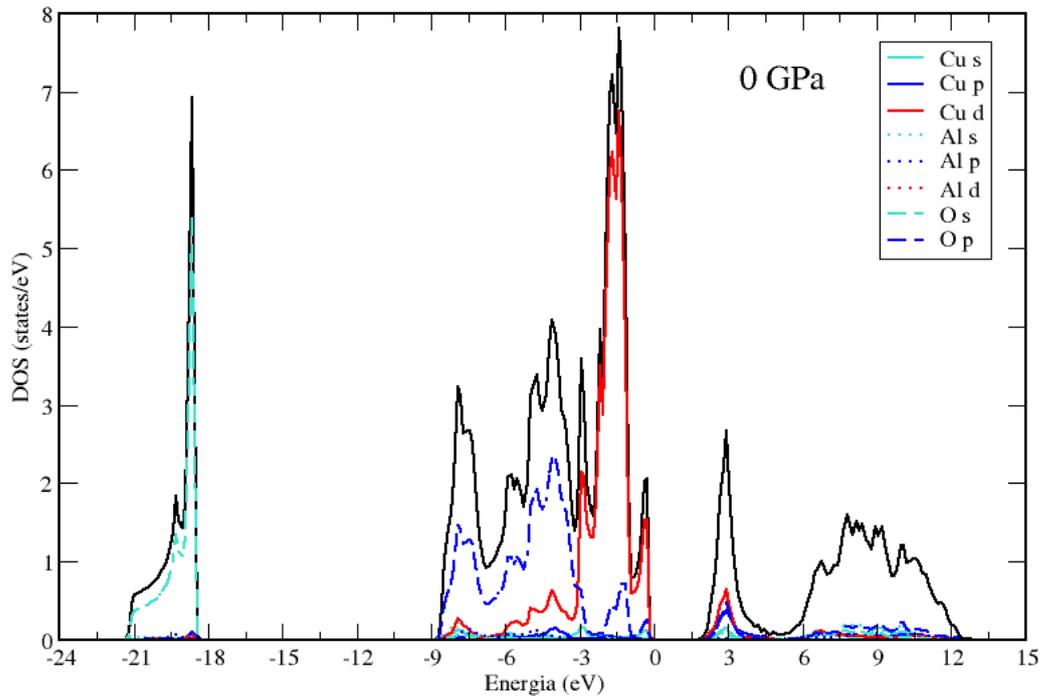


Figura II-10. Densidad de estados del CuAlO_2 a presión cero.

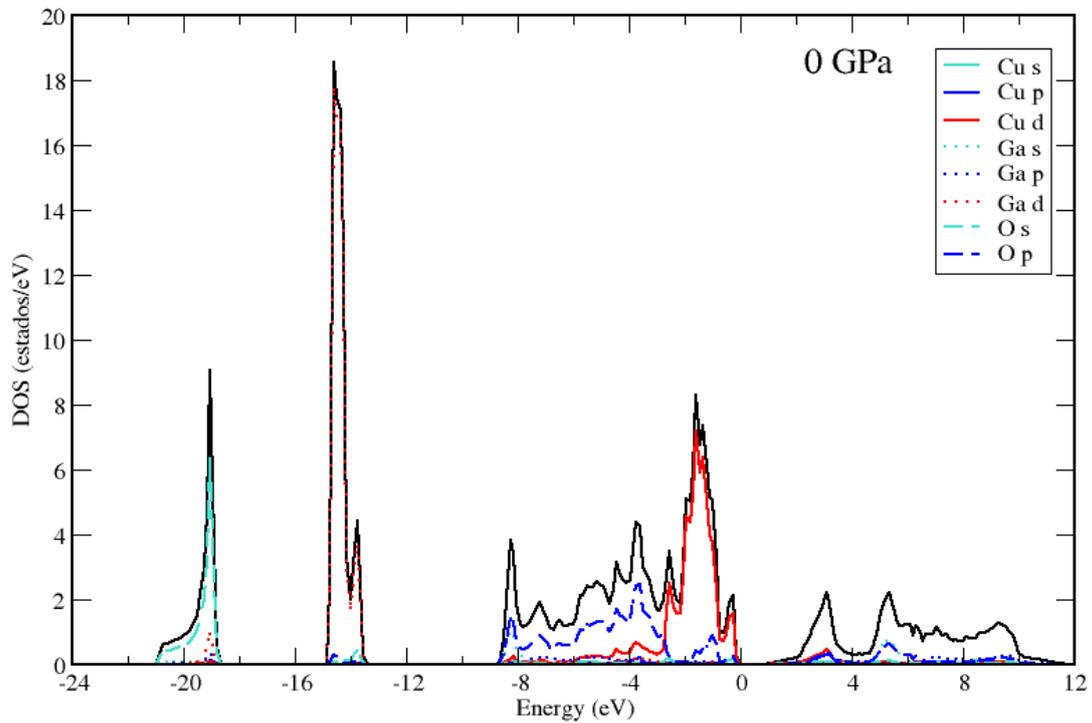


Figura II-11. Densidad de estados del CuGaO_2 a presión cero.

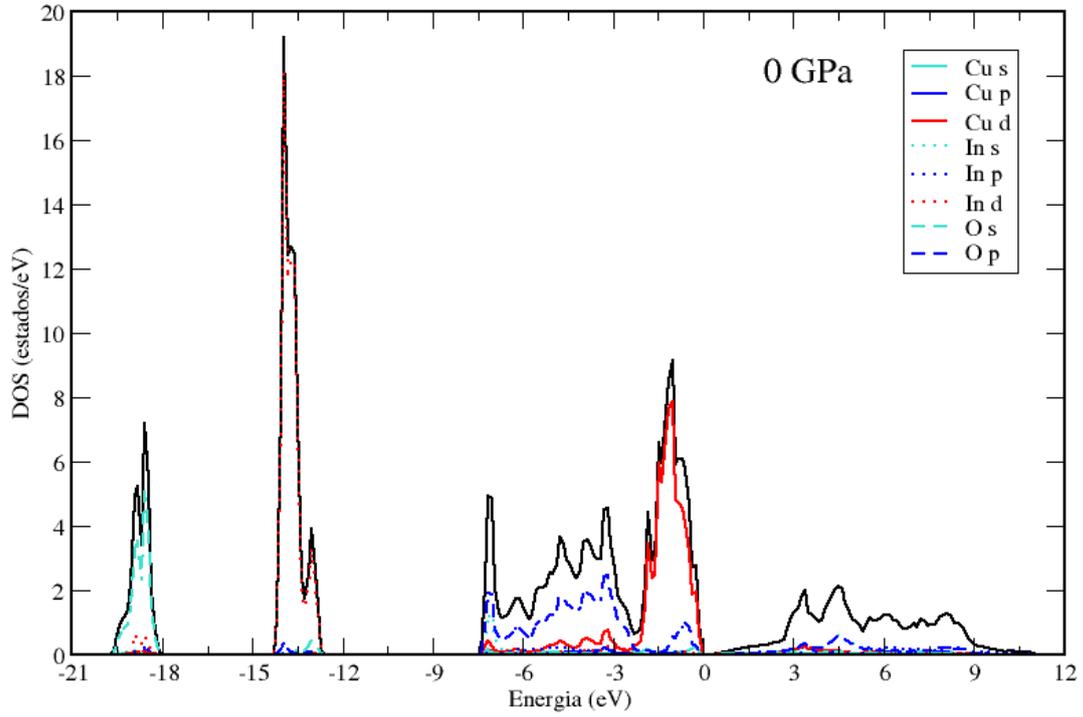


Figura II-12. Densidad de estados del CuInO_2 a presión cero.

Tabla II-2: Transiciones ópticas de menor energía y sus correspondientes coeficientes de presión de las delafositas estudiadas en esta memoria. Las energías, (E), vienen dadas en eV y los coeficientes de presión, $\partial E/\partial P$, en meV/GPa. Entre paréntesis se incluyen medidas experimentales.

| | | CuAlO_2 | CuGaO_2 | CuInO_2 |
|-------------|-------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| X- Γ | E | 2.19 (3.00 [13]) | 1.19 | 0.58 (1.44 [14]) |
| | $\partial E/\partial P$ | 18.26 (15 [13]) | 25.43 | 21.23 |
| L- Γ | E | 2.27 | 1.36 | 0.68 |
| | $\partial E/\partial P$ | 18.88 | 28.30 | 24.85 |
| Γ | E | 3.19 | 1.91 | 0.94 |
| | $\partial E/\partial P$ | 25.67 | 30.58 | 25.47 |
| X-L | E | 2.60 | 2.41 | 2.99 |
| | $\partial E/\partial P$ | -7.75 | -8.82 | |
| L | E | 2.68 (3.5 [13]) | 2.59 (3.6 [16]) | 3.09 (3.9 [14]) |
| | $\partial E/\partial P$ | -7.13 | -5.95 | |

8.2 Propiedades ópticas a alta presión

Hemos simulado la estructura de bandas a diferentes presiones con el objetivo de estudiar el comportamiento del gap con la presión. En la Tabla II-2 se incluyen los coeficientes de presión de algunas transiciones ópticas. Para el CuAlO_2 obtuvimos un coeficiente de presión para el gap indirecto X- Γ de 18.26 meV/GPa, que concuerda con los 15 meV/GPa medidos por Pellicer-Porres [13]. Para el CuGaO_2 y el CuInO_2 , los coeficientes de presión obtenidos son 25.43 y 21.23 meV/GPa, respectivamente.

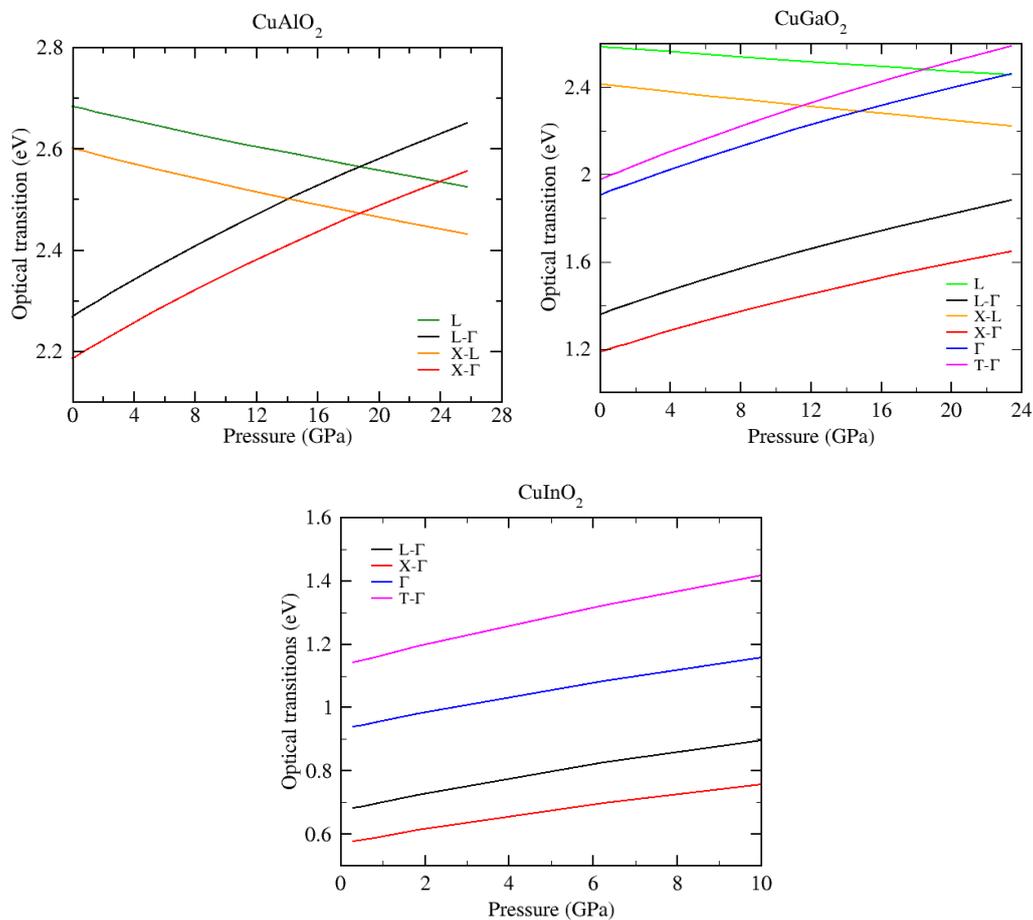


Figura II-13. Evolución con la presión de las principales transiciones ópticas del CuAlO_2 , CuGaO_2 y CuInO_2 .

La evolución de las transiciones ópticas de las delafositas en estudio se muestra en la Figura II-13. Para el CuGaO_2 y el CuInO_2 se observa que el gap de energía es indirecto de X- Γ en la región de presiones en la que la estructura es estable. En cambio, observamos un cruce entre las transiciones ópticas X- Γ y X-L en el CuAlO_2 sobre los

19 GPa, antes de la presión de transición de fase que comentaremos en los apartados siguientes. Este cruce es debido al coeficiente de presión negativo de la transición X-L frente al coeficiente de presión positivo de la transición de X- Γ . Este cruce produce un cambio en la tendencia del gap, que comienza a disminuir con el aumento de la presión a partir de los 19 GPa. En la estructura de bandas del CuAlO₂ a 21.7 GPa se ve como el mínimo de la BC pasa a ser del punto especial Γ al punto L.

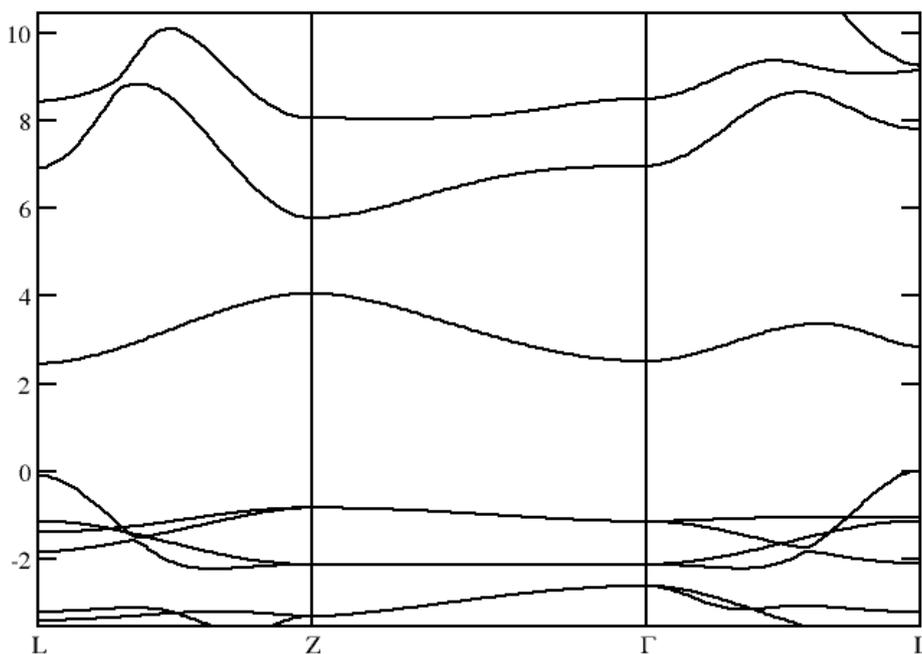


Figura II-14. Estructura de bandas del CuAlO₂ a la presión de 21.7 GPa.

9 Propiedades Mecánicas

Para estudiar las propiedades mecánicas de un material es necesario conocer las constantes elásticas del mismo, puesto que muchas cantidades que definen las propiedades elásticas de un material (por ejemplo el módulo de compresión, módulo de cizalladura, coeficiente de Poisson...) se pueden obtener como combinaciones de las constantes elásticas. Las constantes elásticas nos describen las propiedades mecánicas de los materiales en la región de las pequeñas deformaciones, donde la relación tensión-deformación es aún lineal. Las constantes elásticas se pueden obtener calculando la tensión macroscópica para pequeñas deformaciones haciendo uso del teorema de la

tensión [17, 18]. Alternativamente, la tensión macroscópica se puede calcular usando la DFPT [19].

En este trabajo hemos realizado los cálculos utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT): la estructura en el estado fundamental totalmente relajada es deformada en diferentes direcciones de acuerdo a su simetría. Las variaciones de la energía total son evaluadas de acuerdo a una expansión de Taylor de la energía con respecto a la deformación aplicada. Debido a este hecho, es importante comprobar que la deformación empleada en los cálculos garantiza el comportamiento armónico. Este procedimiento nos permite obtener las constantes elásticas C_{ij} , en la notación de Voigt, donde el número de constantes elásticas independientes se reduce por la simetría cristalina.

9.1 Propiedades mecánicas a presión cero

Como hemos comentado anteriormente, los compuestos CuMO_2 cristalizan en una estructura romboédrica del tipo R-3m. En este grupo existen 6 constantes elásticas de segundo orden independientes C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{14} y C_{44} . En la Tabla II-3 se muestran

Tabla II-3: Constantes elásticas, C_{ij} , de las delafositas CuMO_2 ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) a presión 0, junto con sus coeficientes de presión. Entre paréntesis se incluyen los datos teóricos obtenidos en la referencia [20]. Las constantes elásticas vienen dadas en GPa.

| | CuAlO₂ | CuGaO₂ | CuInO₂ |
|------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| C_{11} | 322.60 (277.73) | 262.31 | 190.51 |
| $\partial C_{11}/\partial P$ | 4.56 | 4.06 | 2.46 |
| C_{12} | 84.73 (68.90) | 93.30 | 84.17 |
| $\partial C_{12}/\partial P$ | 1.66 | 1.82 | 2.54 |
| C_{13} | 104.71 (82.65) | 119.47 | 121.07 |
| $\partial C_{13}/\partial P$ | 1.81 | 2.49 | 3.35 |
| C_{33} | 636.10 (533.73) | 549.17 | 371.97 |
| $\partial C_{33}/\partial P$ | 9.00 | 8.66 | 7.74 |
| C_{14} | 1.25 (0) | 0.75 | 0.34 |
| $\partial C_{14}/\partial P$ | 0.03 | 0.41 | -0.17 |
| C_{44} | 39.12 (41.04) | 46.62 | 17.90 |
| $\partial C_{44}/\partial P$ | -0.72 | -0.23 | -1.06 |

los valores de estas 6 constantes independientes para cada uno de los compuestos a presión cero. Solo existen resultados previos del cálculo de las constantes elásticas para el CuAlO₂ llevadas a cabo por Q.-J. Liu et al. [20] , a presión cero, utilizando GGA. Nuestras constantes elásticas obtenidas utilizando la aproximación LDA muestran en general valores más altos que los obtenidos por Liu.

Los módulos de compresibilidad de volumen (B) y de cizalla (G) se pueden obtener en dos aproximaciones diferentes conocidas como aproximaciones de Voigt [21] y Reus [22]. En la aproximación de Voigt los módulos de elasticidad se obtienen utilizando las constantes elásticas C_{ij} , en la aproximación de Reuss se utilizan combinaciones de los elementos de S_{ij} de la inversa de la matriz de constante elástica C_{ij} . Por otra parte, Hill [23] mostró que estas aproximaciones son límites y sugirió que los módulos elásticos pueden aproximarse por la media aritmética de ambos valores. Las expresiones utilizadas para el cálculo de los módulos elásticos se dan a continuación etiquetados con los subíndices R, V y H, según corresponda:

$$B_V = \frac{2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}}{9} \quad (II-1)$$

$$B_R = \frac{1}{2S_{11} + S_{33} + 2S_{12} + 4S_{13}} \quad (II-2)$$

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (II-3)$$

$$G_V = \frac{2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66}}{15} \quad (II-4)$$

$$G_R = \frac{15}{8S_{11} + 4S_{33} - 4S_{12} - 8S_{13} + 6S_{44} + 3S_{66}} \quad (II-5)$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (II-6)$$

Los valores de los módulos de compresibilidad B y cizalla G se muestran en la Tabla II-4 para cada uno de los compuestos utilizando las tres aproximaciones nombradas anteriormente (Voigt, Reuss y Hill) a presión cero.

Tabla II-4. Módulos de compresibilidad de volumen B, de cizalla G y de Young E expresados en GPa, y el coeficiente de Poisson y el cociente B/G obtenidos a presión cero para cada compuesto.

| | CuAlO₂ | CuGaO₂ | CuInO₂ |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| $B_V / B_R / B_H$ | 207.73/188.13/197.93 | 193.14/170.83/181.98 | 156.18/136.35/146.26 |
| $G_V / G_R / G_H$ | 105.25/68.29/86.77 | 84.99/68.00/76.49 | 46.24/30.82/38.53 |
| $E_V / E_R / E_H$ | 270.12/182.76/227.12 | 222.35/180.11/201.28 | 126.26/85.98/106.26 |
| $\nu_V / \nu_R / \nu_H$ | 0.283/0.338/0.309 | 0.308/0.324/0.316 | 0.365/0.395/0.379 |
| $(B/G)_{V/R/H}$ | 1.97/2.75/2.28 | 2.27/2.51/2.38 | 3.38/4.42/3.80 |

En los apartados anteriores, obtuvimos el módulo de compresibilidad de volumen a partir del ajuste de la energía total frente al volumen mediante una BM-EOS de cuarto orden. Los valores que obtuvimos para el módulo de compresibilidad B fueron de 186.37 GPa, 171.59 GPa y 137.80 GPa para el CuAlO₂, CuGaO₂ y CuInO₂, respectivamente. Estos valores son muy similares a los obtenidos utilizando la aproximación de Reuss, mientras que presentan una desviación en torno al 5% respecto al módulo B en la aproximación de Hill. El buen acuerdo que existe entre los valores de B obtenido por los dos métodos diferentes es un indicador de la gran calidad de los resultados obtenidos en nuestras simulaciones.

Otros módulos elásticos macroscópicos se pueden obtener a partir de las constantes elásticas, como el módulo de Young (E) o el coeficiente de Poisson (ν), definidos a partir de las ecuaciones (II-7) y (II-8), donde el subíndice X hace referencia a la aproximación adoptada en el cálculo de estas magnitudes. En la Tabla II-4 se muestran los valores del módulo de Young y el coeficiente de Poisson, además de los módulos de compresibilidad B y de cizalla que ya hemos comentado. Hemos incluido también el cociente entre los módulos B y G debido a que nos aportan información interesante. El módulo de cizalla G está asociado a la resistencia de una deformación plástica, mientras que el módulo de compresibilidad está relacionado con la resistencia a una fractura. Pugh [24] propuso que existía un valor crítico para este cociente B/G (en torno a 1.75) a partir del cual el material podría considerarse dúctil. En nuestro caso, hemos obtenido valores algo superiores a 1.75 para los tres compuestos, lo que indica que estos materiales se comportan en cierta manera de una forma dúctil.

$$E_X = \frac{9B_X G_X}{3B_X + G_X} \quad (II-7)$$

$$v_X = \frac{1}{2} \left(\frac{3B_X - 2G_X}{3B_X + G_X} \right) \quad (II-8)$$

Las condiciones de estabilidad mecánicas de nuestro sistema en ausencia de una presión externa vienen determinadas por los criterios de estabilidad de Born [53], que se comentaron en la introducción teórica de esta memoria. Por lo tanto, las condiciones de estabilidad que tienen que satisfacer las constantes elásticas para estos compuestos romboédricos son las siguientes:

$$C_{11} > 0 \quad (II-9)$$

$$C_{11} - C_{12} > 0 \quad (II-10)$$

$$(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0 \quad (II-11)$$

$$(C_{11} - C_{12})C_{44} - 2C_{14}^2 > 0 \quad (II-12)$$

$$C_{14} > 0 \quad (II-13)$$

Estas ecuaciones se verifican a presión cero para los tres compuestos por lo que, como ya conocíamos de antemano, el CuAlO_2 , CuGaO_2 y CuInO_2 son estables mecánicamente a presión cero en la estructura R-3m.

9.2 Propiedades mecánicas a alta presión

Para estudiar las propiedades elásticas y la estabilidad mecánica de esta familia de delafositas a alta presión hemos llevado a cabo un estudio del comportamiento de sus constantes elásticas con la presión. En la Tabla II-3 se muestran los coeficientes de presión para cada una de las constantes elásticas independientes no nulas. Todas las

constantes elásticas presentan un aumento con la presión, excepto la constante C_{44} que disminuye en los tres compuestos. Se observa también un coeficiente negativo para la constante C_{14} en el CuInO_2 , mientras que en los otros compuestos es positivo; aunque en los tres casos los coeficientes de presión C_{14} y C_{44} son muy pequeños.

Al aplicarle una presión hidrostática externa a nuestro sistema, la estabilidad mecánica de la estructura ya no viene determinada por los criterios de estabilidad de Born, ya que estos únicamente son válidos para sistemas en ausencia de presión externa. Por lo tanto, se hace necesario modificar estos criterios e introducir el efecto de esta presión, y obtener un criterio de estabilidad generalizado (se puede ver con más detalle el método empleado para su determinación en el primer capítulo de esta memoria). Para el caso que nos ocupa (la estructura R-3m), los criterios de estabilidad generalizados se escriben de la siguiente forma:

$$B_1 = C_{11} - P > 0 \quad (II-14)$$

$$B_2 = C_{11} - C_{12} - 2P > 0 \quad (II-15)$$

$$B_3 = (C_{11} + C_{12})(C_{33} - P) - 2(C_{13} + P)^2 > 0 \quad (II-16)$$

$$B_4 = (C_{11} - C_{12} - 2P)(C_{44} - P) - 2(C_{14} + P)^2 > 0 \quad (II-17)$$

$$B_5 = C_{14} - P > 0 \quad (II-18)$$

A cada combinación de C_{ij} y P que forman los criterios de estabilidad generalizados le hemos asociado un nombre B_i , para facilitar el manejo de estas condiciones. La evolución de estas magnitudes B_i para diferentes presiones se muestra en la Figura II-15 para CuAlO_2 , CuGaO_2 y CuInO_2 . En el primero de los compuestos, el CuAlO_2 , se observa que el sistema deja de ser estable en torno a los 21 GPa debido a que la condición $B_4 > 0$ deja de cumplirse. En el CuGaO_2 se produce algo similar, ya es de nuevo la condición $B_4 > 0$ la que se espera que se deje de cumplir. Nuestras simulaciones hasta los 23 GPa no muestran el punto en el cual se produce la inestabilidad, pero se intuye que estará próxima a los 25 GPa. El CuInO_2 presenta una

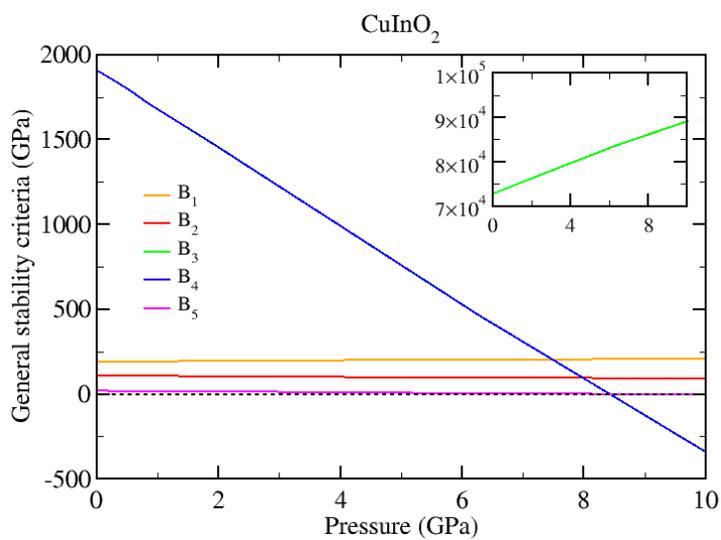
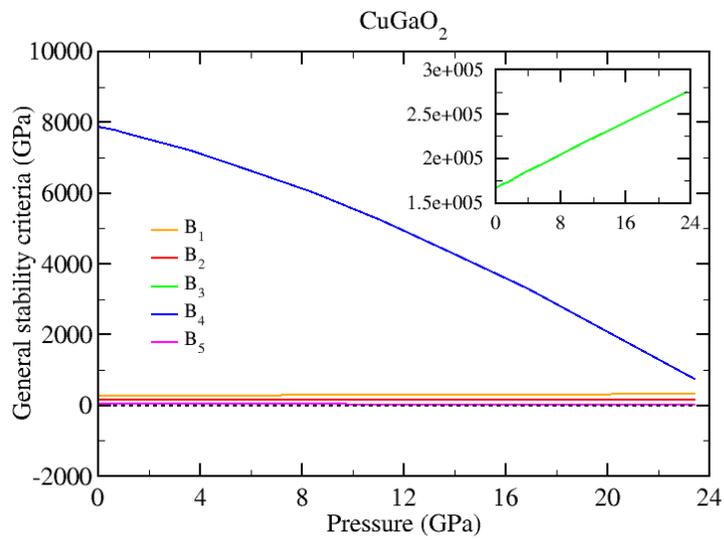
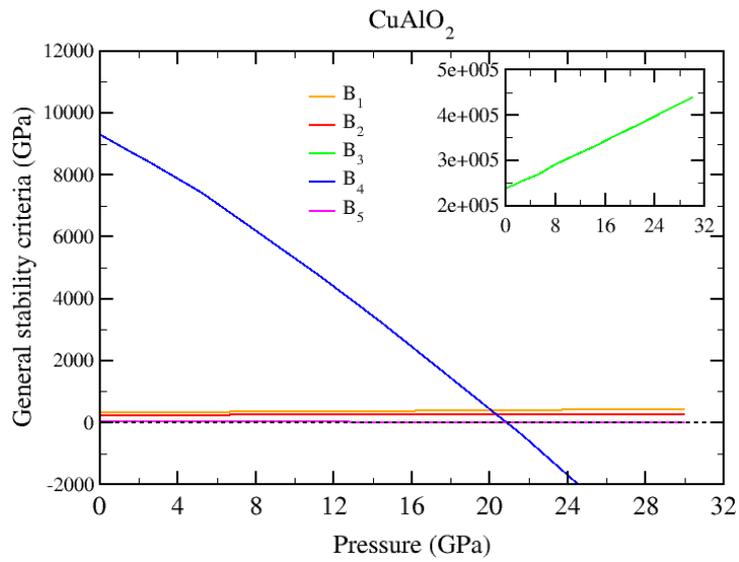


Figura II-15. Evolución con la presión de los criterios de estabilidad de generalizados para el CuAlO₂, CuGaO₂ y CuInO₂.

inestabilidad mecánica a una presión mucho más pequeña que la de los casos anteriores, en torno a los 8.5 GPa. Nuevamente, la causa de la inestabilidad mecánica del sistema es debida al incumplimiento de la condición de estabilidad $B_4 > 0$. Hay que tener en cuenta que estas presiones en las que el sistema deja de ser estable mecánicamente son un límite que indica que puede producirse una transición de fase. No implican que se produzca esta transición de fase, ya que se pueden dar otro tipo de mecanismos a presiones inferiores que induzcan una transición estructural.

10 Propiedades Dinámicas

En este apartado estudiaremos los modos de vibración de los compuestos CuGaO_2 y CuInO_2 mediante la DFPT haciendo uso del software ABINIT. Calcularemos los fonones a presión cero en el punto Γ . En este punto es de esperar un desdoblamiento de algunos modos ópticos en una parte longitudinal y otra transversal debido al carácter polar de estos materiales. Llevaremos a cabo simulaciones a diferentes presiones para estudiar su comportamiento con la presión y detectar posibles inestabilidades dinámicas que puedan inducir una transición estructural de los compuestos a estudio.

10.1 Modos de vibración a presión cero

Las delafositas de tipo CuMO_2 contienen cuatro átomos en la celda unidad, dando lugar a 12 modos normales de vibración. La representación irreducible del cristal, en el centro de la BZ, de los modos de vibración viene dado por:

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + 3A_{2u} + 3E_u \quad (II-19)$$

La existencia de un centro de inversión clasifica los modos en término de su paridad. Así, los modos impares A_{2u} y E_u son activos infrarrojos e incluyen a los tres modos acústicos $A_{2u} + E_u$; mientras que los modos pares A_{1g} y E_g son activos Raman.

Las frecuencias de los modos de vibración en el punto Γ y a presión cero, obtenidas a partir de nuestras simulaciones, se muestran en la Tabla II-5. Por completitud y poder comparar los valores para toda la familia de delafositas que estamos estudiando,

incluimos los datos correspondientes al CuAlO_2 de la referencia [26]. Para el CuGaO_2 , las frecuencias de los modos activos Raman, E_g y A_{1g} , son muy similares a los obtenidos experimentalmente por Pellicer-Porres et al. [27], pero desconocemos la existencia de trabajos experimentales para los modos activos infrarrojos. En cuanto a la comparativa con otros trabajos teóricos, nuestras frecuencias presentan un buen acuerdo con los trabajos realizados en las referencias [27, 28]. Actualmente no hay publicado ningún trabajo, ni a presión ambiente ni a alta presión, describiendo las propiedades vibracionales del CuInO_2 . Así que éstas tienen carácter predictivo. En cuanto a las frecuencias de los fonones de estos dos compuestos muestran valores similares, manteniendo el mismo ordenamiento de los modos. Se observa un aumento de la frecuencia de los modos al pasar del CuInO_2 al CuGaO_2 . Esta tendencia se observa en toda la serie CuInO_2 - CuGaO_2 - CuAlO_2 , donde se obtienen frecuencias mayores en el CuAlO_2 como se puede apreciar en las referencias [26, 29]. Este aumento de la frecuencia de los modos de vibración puede ser debida a la disminución de la masa del catión M y al aumento de la rigidez de los enlaces M -O como ya se comentó en [29]. El efecto depende del vector propio asociado a cada modo

Tabla II-5. Frecuencias de los fonones (cm^{-1}) en el punto Γ a presión cero y coeficientes de presión ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$) para los modos normales del CuGaO_2 y del CuInO_2 . Los valores de las frecuencias del CuAlO_2 corresponden al estudio teórico de la ref. [26]. Entre paréntesis se incluyen las medidas experimentales de la ref. [27].

| | CuAlO₂ | | CuGaO₂ | | CuInO₂ | |
|--------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| | ω | $\partial\omega/\partial P$ | ω | $\partial\omega/\partial P$ | ω | $\partial\omega/\partial P$ |
| $E_u(TO)$ | 144 | -0.8 | 125.4 | -0.7 | 124.0 | -0.5 |
| $E_u(LO)$ | 149 | -0.4 | 125.4 | -0.7 | 124.0 | -0.5 |
| $A_{2u}(TO)$ | 474 | 3.2 | 346.8 | 2.0 | 269.0 | 2.5 |
| $A_{2u}(LO)$ | 474 | 3.3 | 356.1 | 2.1 | 287.7 | 2.6 |
| E_g | 433 | 2.7 | 365.6 (368) | 1.9 (2.78) | 345.7 | 2.7 |
| $E_u(TO)$ | 532 | 5.1 | 385.1 | 2.9 | 378.3 | 3.7 |
| $E_u(LO)$ | 645 | 4.7 | 509.8 | 2.5 | 465.7 | 3.7 |
| $A_{2u}(TO)$ | 737 | 5.0 | 644.6 | 4.7 | 645.4 | 6.1 |
| A_{1g} | 770 | 4.8 | 719.4 (729) | 4.2 (4.64) | 673.9 | 5.6 |
| $A_{2u}(LO)$ | 874 | 5.2 | 755.9 | 4.6 | 723.3 | 6.5 |

de vibración. Se puede establecer una regla general en la que los modos pares, en los que el catión M se encuentra en reposo, la frecuencia no experimenta un excesivo aumento comparado con los modos impares, donde el catión M no presenta limitaciones a su movimiento. Este razonamiento explica la inversión de los modos A_{2u} y E_g en el CuGaO_2 y el CuInO_2 con respecto al CuAlO_2 , en el que el modo A_{2u} presenta una energía mayor que el modo E_g .

En la Figura II-16 se muestra la curva de dispersión de fonones para el CuInO_2 (la del CuGaO_2 es similar) a lo largo del camino de alta simetría $L - T - \Gamma - X$ de la BZ. Ambas curvas presentan un aspecto similar, al igual que la obtenida para el CuAlO_2 , con algunas diferencias en el cruce de algunas ramas debido a la diferencia de masas de los átomos de In y Ga, como ya se ha comentado. En el punto Γ se observa claramente el desdoblamiento LO-TO de los cuatro modos infrarrojos ($2A_{2u} + 2E_u$). Una separación mayor de los modos longitudinal y transversal se observa para los dos modos de mayor energía ($A_{2u} + E_u$) con una diferencia en torno a los 115 cm^{-1} para el CuGaO_2 y de 80 cm^{-1} para el CuInO_2 ; mientras que para los modos de menor frecuencia, este desdoblamiento es de unos 9 y 18 cm^{-1} para el CuGaO_2 y el CuInO_2 , respectivamente. Esto indica que la celda está más polarizada en estos modos de alta frecuencia.

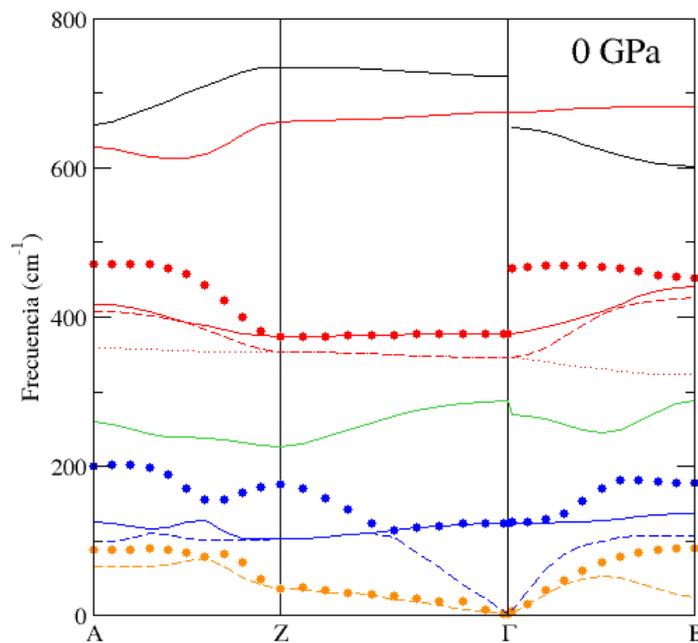


Figura II-16. Curva de dispersión de fonones del CuInO_2 a lo largo del camino de alta simetría $L - T - \Gamma - X$. En el punto Γ se puede apreciar el desdoblamiento de los modos ópticos LO y TO.

10.2 Modos de vibración a alta presión

Para estudiar el comportamiento de los modos de vibración con la presión, hemos realizado simulaciones del cálculo de fonones para distintos volúmenes. En la Tabla II-5 se muestran los coeficientes de presión para los fonones en el punto Γ del CuGaO_2 y el CuInO_2 . En general, nuestros resultados para el CuGaO_2 concuerdan con los aportados por Pellicer et al. [27] y Kumar et al. [28], aunque nuestros coeficientes son ligeramente más pequeños. Todos los modos ópticos en el punto Γ presentan un coeficiente de presión positivo, menos el modo E_u de más baja frecuencia que posee un coeficiente negativo, aunque pequeño. Un coeficiente de presión negativo asociado a un modo vibracional implica que el valor de su frecuencia va disminuyendo a medida que aumenta la presión aplicada al cristal. Este descenso de la frecuencia del fonón, que se suele denominar ablandamiento, puede llegar hasta el punto en el que el sistema deje de ser estable, por lo que se le suele asociar con transiciones de fase.

Con el objetivo de buscar la presencia de frecuencias imaginarias relacionadas con inestabilidades de nuestra fase romboédrica, hemos estudiado a diferentes presiones la curva de dispersión de fonones a lo largo del camino de alta simetría $L - T - \Gamma - X$. Para el CuGaO_2 hemos observado una inestabilidad dinámica asociada al ablandamiento de uno de los fonones acústicos entre los puntos especiales $\Gamma - X$. La presión a la que ocurre esta inestabilidad dinámica se encuentra en el intervalo (23.8-28.0) GPa y concuerda con la presión de 24 GPa obtenida mediante XRD [30] o los 26 GPa de medidas de espectroscopía Raman [27] y con los valores obtenidos en el estudio de la inestabilidad mecánica. En el CuInO_2 observamos que el ablandamiento de uno de los fonones acústicos se produce en el punto especial X en torno a los 3.5 GPa. Desconocemos la existencia de cualquier estudio para este compuesto a alta presión en la que se pueda determinar la presencia de una transición de fase, por lo que habrá que esperar a la realización de futuros experimentos para poder verificar la presencia de esta transición en torno a la presión de transición mencionada.

11 Conclusiones

Hemos estudiado algunos integrantes de la familia de compuestos tipo delafosita ABX_2 con estructura romboédrica R-3m a partir de simulaciones *ab initio* dentro del

marco de la DFT. Estos métodos son capaces de reproducir correctamente los comportamientos observados experimentalmente y, además, aportar información adicional que no siempre es accesible en el laboratorio.

Los valores de los parámetros estructurales a presión ambiente obtenidos en esta memoria guardan una buena concordancia con las medidas experimentales realizadas en el CuAlO_2 , CuInO_2 y CuGaO_2 . Además hemos estudiado el comportamiento de estos parámetros al someter al cristal a una presión externa hidrostática, como el módulo de compresibilidad de volumen, coeficientes de compresibilidad axial, etc. que están en acuerdo con estudios experimentales y teóricos previos.

En el estudio de la estructura electrónica de estos tres compuestos, todos ellos presentan un gap indirecto de energía con el máximo de la BV en el punto X y el mínimo de la BC en el punto Γ . A diferencia del CuGaO_2 y el CuInO_2 , en el CuAlO_2 esta transición electrónica no es la de menor energía en todo el rango de presiones en la que la estructura R-3m es estable. Alrededor de los 19 GPa, el gap del CuAlO_2 pasa de ser indirecto de X- Γ a ser indirecto de X-L, experimentando un cambio en el comportamiento con la presión de un coeficiente positivo a uno negativo.

En cuanto a las propiedades mecánicas de nuestros sistemas, hemos obtenido las constantes elásticas, así como diferentes módulos elásticos: módulo de compresibilidad de volumen, módulo de cizalla, módulo de Young, coeficiente de Poisson. Actualmente solo existe otro estudio teórico que estudia las propiedades mecánicas del CuAlO_2 [20], no habiéndose realizado hasta el momento ninguna medida experimental de estos compuestos. La comparación de nuestros datos con los de estos autores para el CuAlO_2 es buena, obteniendo en nuestro caso unos valores ligeramente superiores debido a que nuestras simulaciones se han realizado con LDA, a diferencia de los obtenidos por Q.-J. Liu utilizando GGA para describir el término de energía de canje-correlación.

El análisis de la estabilidad mecánica de la estructura de las delafositas con la presión de estos tres compuestos se realizó de acuerdo a los criterios de estabilidad generalizados. Para el CuAlO_2 obtuvimos una posible inestabilidad mecánica a los 21 GPa, inferior a la predicha en otros estudios, aunque cabe destacar que el rango de presiones de transición reportada varía en un intervalo considerable de 34 GPa a 45 GPa [29, 31]. Para el CuGaO_2 obtuvimos una inestabilidad en torno a los 25 GPa. Esta

presión está de acuerdo con las presiones de transición de fase obtenidas mediante espectroscopía Raman (26 GPa [27]) y por XRD (24 GPa).

Se estudió los modos vibracionales del CuGaO_2 y del CuInO_2 a presión ambiente y su comportamiento a alta presión a lo largo de la línea de alta simetría L-T- Γ -X. Además se simuló el desdoblamiento de los modos ópticos longitudinal y transversal en el centro de la BZ. Los resultados obtenidos para el CuGaO_2 concuerdan con los obtenidos en otros estudios, mientras que se desconoce la existencia de trabajos para el CuInO_2 por lo que el presente trabajo podrá servir de guía para futuros experimentos.

Por último, se realizó un estudio de la estabilidad dinámica de nuestros compuestos basado en la búsqueda de fonones de frecuencia imaginaria, ya que se les asocia con transiciones de fase estructurales. Para el CuGaO_2 obtuvimos que la inestabilidad estructural de la fase R-3m se produce a una presión del intervalo (23.8-28.0) GPa, que concuerda con los valores experimentales obtenidos previamente. En el CuInO_2 se produce un ablandamiento de uno de los modos acústicos localizado en el punto B a una presión de 3.5 GPa, lo que nos indicaría una posible transición de fase de este compuesto con estructura R-3m. Sin embargo, no se han realizado estudios con presión del CuInO_2 que puedan corroborar esta transición estructural.

12 Bibliografía

- [1] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature*, vol. 389, p. 939, 1997.
- [2] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [3] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 17953, 1994.
- [4] G. Kresse, J. Furthmüller, J. Haffner, «código VASP,» [En línea]. Available: <http://www.vasp.at/>.
- [5] X. Gonze, J.M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph.

- Ghosez, J.Y. Raty, D.C. Allan, *Comput. Mater. Sci.*, vol. 25, p. 478, 2002.
- [6] N. Troulliers, J.L. Martins, *Phys. Rev. B*, vol. 43, p. 1993, 1991.
- [7] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B*, vol. 13, p. 5188, 1976.
- [8] M. Poienar, F. Damay, C. Martin, V. Hardy, A. Maignan, G. André, *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 014412, 2009.
- [9] F. Birch, *J. Geophys. Res.*, vol. 83, p. 1257, 1978.
- [10] F. Birch, *Phys. Rev.*, vol. 71, p. 809, 1947.
- [11] X.L. Nie, S.H. Wei, S.B. Zhang, *Physical Review Letter*, vol. 88, n° 6, p. 066405, 2002.
- [12] T. Zhao, M. Hasegawa, H. Takei, T. Kondo, T. Yagi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 35, p. 3535, 1996.
- [13] J. Pellicer-Porres, A. Segura, A. S. Gilliland, A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernández, D. Kim, M.S. Lee, T.Y. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, p. 181904, 2006.
- [14] H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, p. 1538, 2001.
- [15] A. Thatribud, T. Pengpan, *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 115150, 2014.
- [16] K. Ueda, T. Hase, H. Yanagi, H. Kawazoe, H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, *J. Appl. Phys.*, vol. 89, p. 1790, 2001.
- [17] O.H. Nielsen, R.M. Martin, *Phys. Rev. B*, vol. 32, p. 3780, 1985.
- [18] O.H. Nielsen, R.M. Martin, *Phys. Rev. B*, vol. 32, p. 3792, 1985.
- [19] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 73, p. 515, 2001.
- [20] Q.-J. Liu, Z.-T. Liu, L.-P. Feng, *Physica B*, vol. 405, p. 2028, 2010.

- [21] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Leipzig: B.G. Teubner, 1928.
- [22] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.*, vol. 9, p. 49, 1929.
- [23] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London, Sect. A*, vol. 65, p. 349, 1952.
- [24] S. F. Pugh, *Philos. Mag.*, vol. 45, p. 823, 1954.
- [25] M. Born, K. Huang, *Dynamical theory of cristal lattices*, Oxford: Oxford Univ. Press, 1954.
- [26] P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, J. Pellicer-Porres, D. Martínez-García, A. Segura, N. Garro, J.C. Chervin, D. Kim, *Phys. Stat. Sol. (b)*, vol. 244, p. 346, 2007.
- [27] J. Pellicer-Porres, A. Segura, E. Martínez, A.M. Saitta, A. Polian, J.C. Chervin, B. Canny, *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 064301, 2005.
- [28] S. Kumar, H.C. Gupta, *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 977, p. 78, 2011.
- [29] J. Pellicer-Porres, D. Martínez-García, A. Segura, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, J.C. Chervin, N. Garro, D. Kim, *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 184301, 2006.
- [30] J. Pellicer-Porres, A. Segura, Ch. Ferrer-Roca, D. Martínez-García, J.A. Sans, E. Martínez, J.P. Ité, A. Polian, F. Baudelet, A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernández, P. Munsch, *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 024109, 2004.
- [31] J. Pellicer-Porres, A Segura, Ch. Ferrer-Roca, A. Polian, P. Munsch, D. Kim, *J. Phys. Cond. Matter*, vol. 25, p. 115406, 2013.

III Compuestos AB_2X_4

13 Antecedentes

Los compuestos AB_2X_4 de la familia de las adamantinas constituyen una clase de compuestos que derivan de la estructura del diamante o de la zincblenda (ZB) (grupo espacial (S.G.) F-43m, n° 216 con $Z=2$) que tienen un número dispar de aniones y cationes (un anión más). Así una posición catiónica es “ocupada” por una vacante de forma ordenada y estequiométrica. En estos compuestos de vacantes ordenadas (OVC, del inglés ordered-vacancy compounds) los cationes están coordinados tetraédricamente, mientras que los aniones están rodeados por tres cationes y una vacante. La familia de adamantinas OVC incluye compuestos binarios B_2X_3 y compuestos ternarios AB_2X_4 .

Estas adamantinas OVC constituyen una clase de semiconductores que exhiben propiedades extraordinarias e inusuales. Además de poseer un número de diferente de aniones y cationes, a diferencia de la estructura ZB, se une el hecho de que los cationes A y B no son cationes equivalentes y están localizados en diferentes posiciones de Wyckoff. La duplicación de la celda unidad ZB cúbica a lo largo del eje c en estos compuestos los lleva a cristalizar en un grupo espacial tetragonal que les proporciona propiedades especiales no presentes en compuestos tipo ZB. En particular, las adamantinas OVC tienen importantes aplicaciones en optoelectrónica, células solares y una óptica no lineal que ha llamado considerablemente la atención en los últimos 30 años [1, 2, 3].

Desde el punto de vista teórico, los OVC también son importantes en Física de Estado Sólido porque nos permiten entender el papel que juegan las vacantes en las propiedades físicas y químicas de los sólidos, ya que constituyen un puente entre los materiales con defectos (con vacantes como defectos puntuales) y los materiales perfectos. Además, los OVC ternarios de la familia AB_2X_4 son interesantes para el estudio de las transiciones de fase orden-desorden que se producen en los semiconductores tetraédricos, como en las calcopiritas defectuosas AB_2X_4 [4, 5, 6, 7]. A presión ambiente, la familia de OVC ternarios, donde el anión suele ser S, Se o Te, cristaliza en diferentes tipos de estructura y su secuencia estructural con la presión no está del todo clara. En este sentido, la ordenación de las vacantes juega un papel

fundamental en la determinación y comprensión de las fases que experimentan estos tipos de compuestos.

En este capítulo nos centraremos en el estudio de algunos de los miembros de esta familia de OVC ternarios. En particular, realizaremos simulaciones de los compuestos HgGa_2S_4 , HgGa_2Se_4 y CdGa_2Se_4 que cristalizan a presión ambiente en una estructura del tipo calcopirita defectuosa en la que la vacante se encuentra totalmente ordenada ocupando una posición bien definida. Nos centraremos en el comportamiento de las propiedades ópticas, mecánicas y dinámicas de estos compuestos al someterlos a una presión externa hidrostática, ya que la existencia de trabajos previos es escasa y en algunos casos inexistentes. La presencia de vacantes resulta en una física compleja y explica por qué los OVC han sido escasamente estudiados.

14 Detalles de las simulaciones

Las simulaciones realizadas para estos compuestos se han llevado a cabo utilizando el esquema *ab initio* que ha sido expuesto en el primer capítulo, empleando el código VASP [8]. En estos compuestos se produce un desdoblamiento LO-TO de los modos de vibración en el centro de la BZ debido a carácter iónico del material. Para la obtención de estos modos hemos utilizado el código Quantum Espresso (QE) [9], que nos permite la realización de las simulaciones con una importante reducción del tiempo y del coste computacional, manteniendo una buena precisión en los resultados.

La energía de canje y correlación fue tratada utilizando la aproximación GGA de acuerdo a las descripciones de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [10] y PBESol [11]. Con el objetivo de obtener los resultados más precisos posibles, manteniendo unos requerimientos computacionales bajos, se han empleado pseudopotenciales PAW para las simulaciones realizadas con el VASP, utilizando explícitamente los electrones del “semicore” 3d, 4d y 5d de los átomos Ga, Cd y Hg, respectivamente. Para las simulaciones con QE se emplearon pseudopotenciales ultrasuaves. Para alcanzar una convergencia de 2 meV por fórmula unidad en la energía y de 0.1 GPa en la presión fue necesario emplear una energía de cutoff de 400 eV (60 Ry) para VASP (QE). Los puntos especiales para la integración en el espacio recíproco se escogieron utilizando un

retículo de $6 \times 6 \times 6$ (generando 36 puntos especiales) de acuerdo con el esquema de Monkhorst-Pack [12] para obtener una convergencia en la energía de 2 meV.

15 Propiedades estructurales

A presión ambiente, los compuestos ternarios de la familia de OVC de tipo AB_2X_4 no presentan todos la misma estructura cristalina, ésta dependerá del tipo de átomos que formen el material. Generalmente estos compuestos, con $X = S, Se$ o Te , suelen cristalizar en una estructura tetragonal del tipo:

- i. Estructura calcopirita defectuosa ordenada (DC): S.G. I-4, n° 82, $Z = 2$.
- ii. Estructura estanita defectuosa desordenada (DS), (también conocida como famatina defectuosa): S.G. I-42m, n° 121, $Z = 2$.
- iii. Estructura pseudocúbica ordenada (PS): S.G. P-42m, n° 111, $Z = 1$.

Los compuestos AB_2X_4 en los que el catión A es un átomo de Cd o Hg , y el catión B es Al o Ga cristalizan en la fase DC [13, 14, 15], con la excepción del $HgAl_2S_4$ que cristaliza en una variante desordenada de la estructura DS en la que las vacantes y los átomos de Ga se mezclan en el mismo plano catiónico perpendicular al eje c . Por otro lado, los compuestos $ZnGa_2X_4$ se sugiere que pueden cristalizar en distintas variantes desordenadas de la fase DS, en la que los átomos de Zn y Ga se mezclan en un mismo plano catiónico perpendicular al eje c [16] o a lo largo de toda la estructura [17]. Sin embargo, se han encontrado compuestos de esta familia que cristalizan a una estructura zincblenda desordenada, como en el caso del $CoGa_2S_4$ [18]. Muchas de estas estructuras presentan una mezcla entre cationes y vacantes en las posiciones atómicas del cristal.

En este capítulo nos centraremos en el estudio de los compuestos $HgGa_2S_4$, $HgGa_2Se_4$ y $CdGa_2Se_4$, que cristalizan en la estructura tetragonal del tipo calcopirita defectuosa (DC). Esta estructura tetragonal con grupo espacial I-4 deriva de la estructura del diamante o de la ZB como resultado del doblamiento de la celda a lo largo del eje c . La pérdida de la simetría cúbica de la ZB es debida a la presencia de distintos cationes con coordinación tetraédrica no equivalente y a la presencia de una vacante

localizada en una de las posiciones catiónicas. La estructura queda determinada por dos parámetros de red a y c , que debido a la distorsión tetraédrica presentan un valor de c/a menor al valor ideal 2, que se tendría de un doblado perfecto de la celda unidad de la ZB. Los cationes A ocupan posiciones de Wyckoff 2a, los cationes B presentan dos ocupaciones distintas 2b y 2c, los aniones X están localizados en posiciones de Wyckoff 8g y las vacantes en sitios 2d. (Figura III-1).

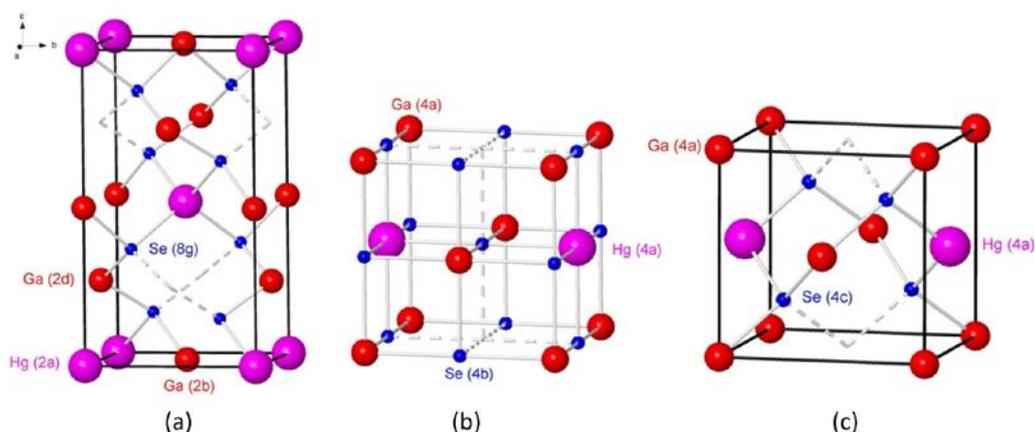


Figura III-1. Estructuras del HgGa_2Se_4 : (a) calcopirita defectuosa (DC), (b) Rocksalt defectuosa y (c) zinc blenda defectuosa.

En la Tabla III-1 se muestran los parámetros estructurales a presión cero que hemos obtenido mediante cálculos *ab initio* de los compuestos HgGa_2S_4 , HgGa_2Se_4 y CdGa_2Se_4 con estructura DC; junto a ellos, están las medidas realizadas mediante experimentos de difracción de rayos X (XRD) reportada por diversos autores. En líneas generales, nuestros parámetros estructurales presentan un buen acuerdo con los valores obtenidos experimentalmente por estos autores. Cabe destacar que los valores obtenidos con GGA-PBE tienden a sobrestimar los parámetros de red, mientras que los realizados con GGA-PBESol aportan resultados más cercanos a los obtenidos experimentalmente, como puede observarse para los compuestos basados en Hg.

que destacar que los valores obtenidos para el módulo de compresibilidad B_0 en el HgGa_2S_4 , HgGa_2Se_4 y CdGa_2Se_4 son muy similares, pero algo más pequeño que los obtenidos para otros integrantes de esta familia de OCV, como el MnGa_2Se_4 ($B_0 = 44$ GPa) [26], CdAl_2Se_4 ($B_0 = 52.1$ GPa) [27] que cristalizan en la estructura DC o el ZnGa_2Se_4 ($B_0 = 47$ GPa) [24] que cristaliza en una estructura DS.

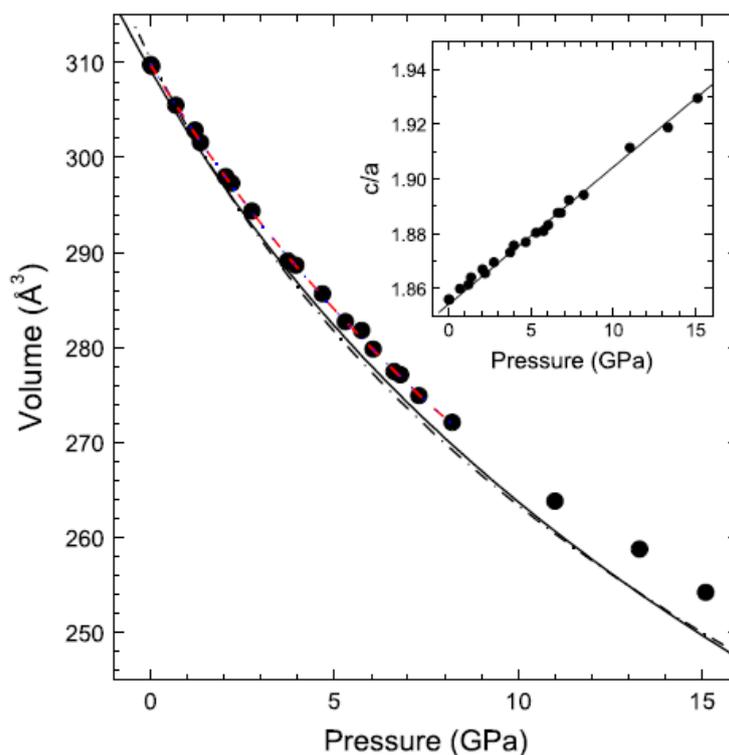


Figura III-2. Volumen de la fase DC del HgGa_2S_4 en función de la presión. Las líneas continuas (discontinuas punteadas) corresponden a los datos teóricos ajustados mediante una EOS de BM2 (BM3). Los puntos y la línea discontinua roja corresponde a los datos experimentales y su ajuste a una EOS de BM2. En el recuadro se incluye la evolución del cociente c/a con la presión en la fase DC: datos teóricos (línea continua), datos experimentales (puntos)

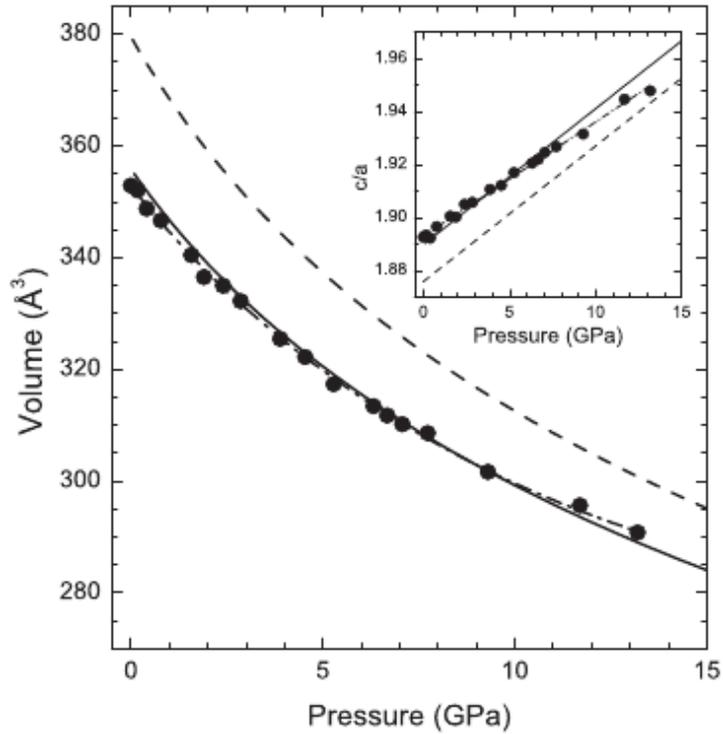


Figura III-3. Variación del volumen de la fase DC del HgGa_2Se_4 frente a la presión. La línea continua (discontinua) corresponde a los cálculos realizados con PBESol (PBE), mientras que los puntos corresponden a los volúmenes medidos por XRD de la ref. [20]. En el recuadro se muestra la dependencia con la presión del ratio c/a .

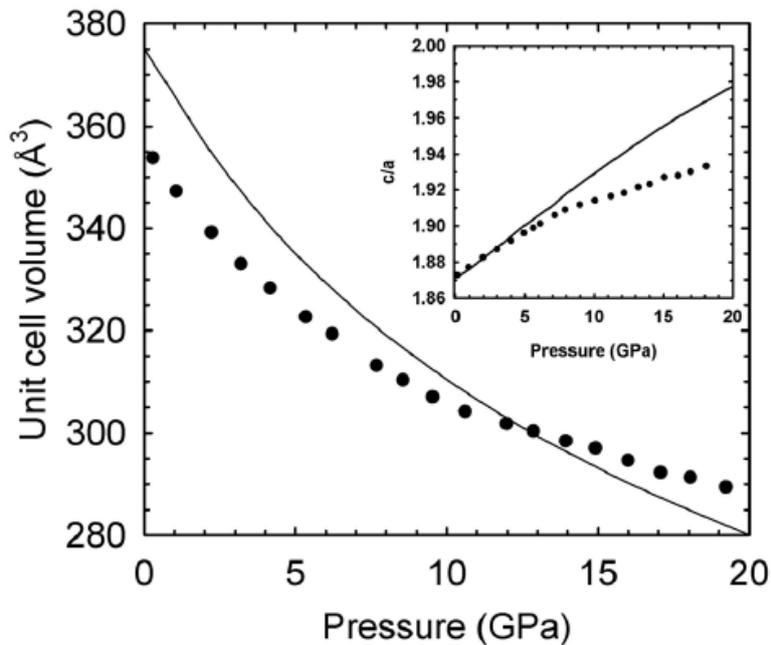


Figura III-4. Dependencia con la presión teórica (línea) y experimental (símbolos) [23] del volumen de la celda unidad y del ratio c/a en el DC- CdGa_2Se_4 hasta 20 GPa. Se incluye en el recuadro la evolución con la presión del cociente c/a .

En las Figura III-5, Figura III-6 y Figura III-7 se muestran la dependencia con la presión de los parámetros de red del HgGa_2S_4 , HgGa_2Se_4 y CdGa_2Se_4 en la estructura DC, respectivamente. En las simulaciones realizadas para determinar la evolución de los parámetros estructurales, hemos utilizado dos descripciones distintas (PBE y PBESol) de la aproximación GGA para el término de la energía de canje y correlación, para estudiar cual describe mejor las propiedades de nuestros sistemas. Como se aprecia en las Figura III-3 y Figura III-6 para el HgGa_2Se_4 , el comportamiento de los parámetros con la presión empleando PBESol mantiene un mejor acuerdo con el descrito por las medidas experimentales de Gomis et al. [20].

La compresibilidad axial para los ejes a y c a presión cero, viene definida por $\kappa_x = -\frac{1}{x} \frac{\partial x}{\partial P}$. Para el HgGa_2Se_4 hemos obtenido mediante nuestras simulaciones con la descripción PBESol (PBE) unos valores de la compresibilidad de $\kappa_a = 10.2 \cdot 10^{-3}$ ($11.1 \cdot 10^{-3}$) GPa^{-1} y $\kappa_c = 6.7 \cdot 10^{-3}$ ($9.6 \cdot 10^{-3}$) GPa^{-1} . Para el HgGa_2S_4 usando PBESol, obtuvimos unos valores de $\kappa_a = 8.9 \cdot 10^{-3}$ GPa^{-1} y $\kappa_c = 7.0 \cdot 10^{-3}$ GPa^{-1} . En ambos casos, observamos una anisotropía en la compresibilidad axial, debido a que estos cristales son más compresibles en la dirección del eje a que en la dirección del eje c. Esta anisotropía no se ve tan clara para el CdGa_2Se_4 , ya que la compresibilidad que hemos obtenido para ambos ejes es de $6.6 \cdot 10^{-3}$ GPa^{-1} . Estos valores concuerdan con los resultados previos para otros compuestos de esta familia de compuestos OVCs [23, 26, 24, 28, 20, 22, 19].

Tabla III-2. Coeficientes de compresibilidad κ para los ejes a y c para el HgGa_2S_4 , HgGa_2Se_4 y CdGa_2Se_4 en la estructura DC. Los κ_a y κ_c vienen expresadas en unidades de 10^{-3}GPa^{-1} .

| | HgGa_2S_4 | HgGa_2Se_4 | HgGa_2Se_4 | HgGa_2Se_4 |
|--|---|--|--|--|
| | PBESol | PBESol | PBE | PBESol |
| κ_a (10^{-3}GPa^{-1}) | 8.9 | 10.2 | 11.1 | 6.6 |
| κ_c (10^{-3}GPa^{-1}) | 7.0 | 6.7 | 9.6 | 6.6 |

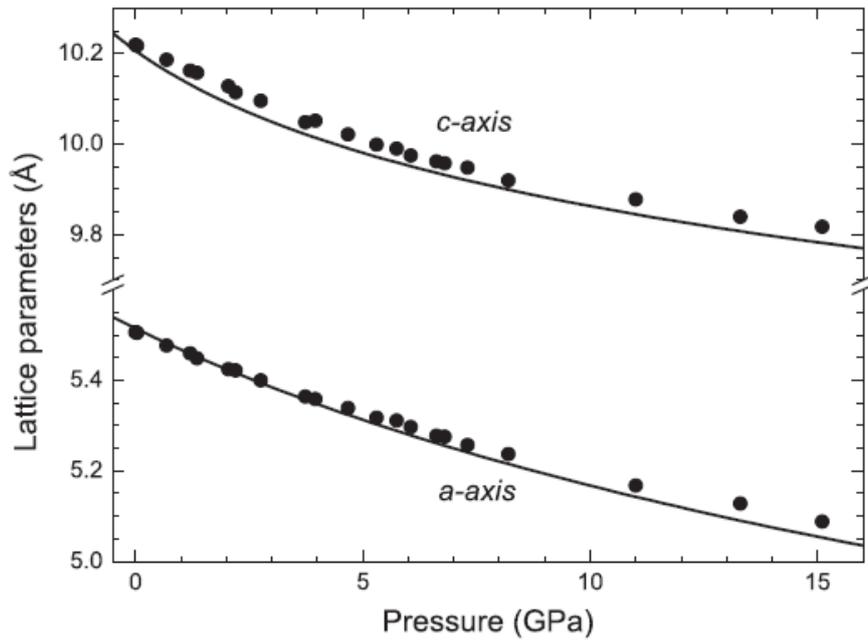


Figura III-5. Parámetros de red de la fase DC del HgGa_2S_4 en función de la presión. Las líneas continuas representan nuestros cálculos, mientras que los puntos corresponden a los datos experimentales de la ref. [22].

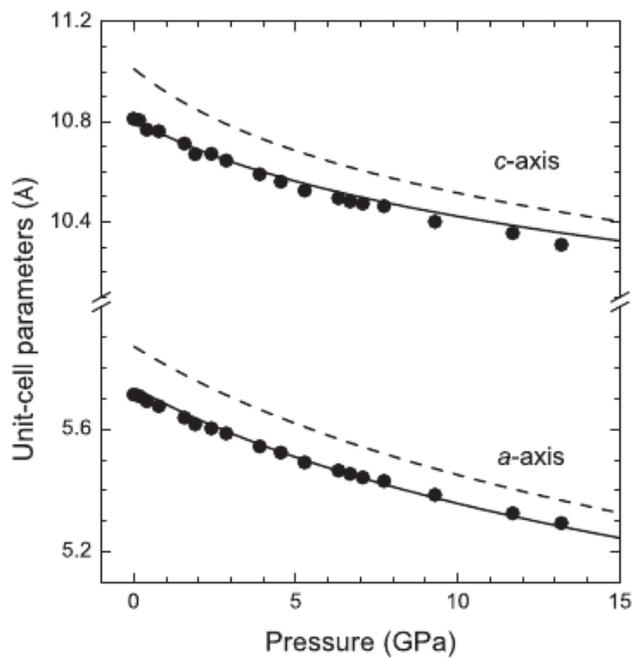


Figura III-6. Evolución con la presión de los parámetros de red del HgGa_2Se_4 en la fase DC. Las líneas continuas (discontinuas) representan los valores obtenidos mediante cálculos *ab initio* utilizando potenciales PBE (PBESol). Los círculos corresponden a las medidas de XRD de la referencia [20].

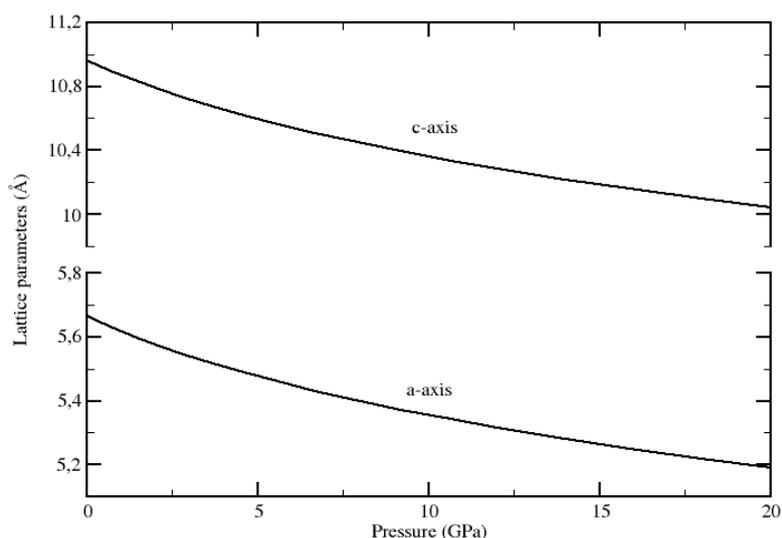


Figura III-7. Comportamiento con la presión de los parámetros de red a y c del CdGa_2Se_4 en la estructura DC.

15.1 Distorsión tetragonal

Analicemos ahora la evolución con la presión del cociente c/a en estos compuestos desde el punto de vista de la distorsión tetragonal, $\delta = 2 - c/a$, ya que nos puede dar información importante a cerca del comportamiento de estos materiales cuando se comprimen. En las Figura III-2, Figura III-3 y Figura III-4 se muestran la dependencia con la presión de la relación c/a . Se observa que esta relación aumenta con la presión en cada uno de los compuestos estudiados. Por lo tanto, nuestros resultados muestran que al igual que sucede en otros OVCs como el MnGa_2Se_4 [26], CdGa_2S_4 [24] y HgAl_2Se_4 [28], los compuestos que estamos estudiando tienden a una estructura más simétrica con la presión.

Los compuestos OVC AGa_2X_4 ($A=\text{Mn, Zn, Cd, Hg}$; $X=\text{S, Se}$) que cristalizan a presión ambiente a una estructura tetragonal DC presentan valores de c/a cercanos a 1.90 [23, 26, 7] como reproducen nuestras simulaciones, mientras que los que tienen una estructura tetragonal DS como el ZnGa_2Se_4 o el ZnGa_2S_4 , que presentan un cierto desorden catiónico, tienen relaciones c/a cercanas a 1.98 a presión ambiente [24, 17]. En la estructura DS (SG I-42m, $Z=2$), un Ga ocupa la posición de Wyckoff 2a, la vacante

ocupa el sitio 2b, y el otro Ga y el Hg ocupan el mismo sitio 4d con un factor de ocupación de 0.5 cada uno. De esta manera, la estructura DS presenta un desorden de cationes en los planos ocupados por los átomos Hg y Ga. Este desorden se ha utilizado como argumento para proponer que una relación c/a cercana a 2 (es decir, una pequeña distorsión tetragonal δ) es una indicación de un gran desorden catión-vacante en la estructura [7, 18]. Sin embargo, esta hipótesis no es apoyada por nuestros estudios. Éstos muestran que el HgGa_2S_4 y el HgGa_2Se_4 , al igual que ocurre en otros compuestos DC [23, 26, 29], tienden a una estructura más simétrica (δ más próxima a 2) al someterles una presión externa. Sin embargo, dado que el desorden no está incluido en nuestros cálculos y al buen acuerdo existente entre nuestros datos y los obtenidos mediante experimentos de XRD en el comportamiento de c/a a baja presión, estos datos sugieren que la distorsión tetragonal δ no puede ser tomada como una medida de desorden catión-vacante en la estructura DC tetragonal a cualquier presión como se había pensado con anterioridad [30].

En el CdGa_2Se_4 observamos un incremento mucho menor de la relación c/a obtenido de las medidas de XRD que el obtenido en nuestros cálculos a partir de los 6 GPa. Puesto que nuestras simulaciones no incluyen el desorden, este cambio de comportamiento en c/a sugiere una transformación parcial desde la estructura DC a la DS hacia esta presión. Asumiendo un descenso similar del parámetro “a” bajo presión en las fases DC y DS, el incremento de la relación c/a bajo presión debería resultar en una elongación de los enlaces atómicos a lo largo del eje c de la estructura tetragonal, resultando en un pequeño incremento del volumen de la celda unidad de la fase DS con respecto a la fase DC. Asumiendo una mezcla de fases DC y DS a alta presión, este hecho podría explicar el menor descenso del volumen experimental con la presión con respecto a los valores teóricos que no asumen un desorden catiónico. Por lo que el comportamiento dispar entre los cálculos teóricos y los experimentos de XRD indicarían una transición de fase orden-desorden de la estructura DC a la DS en torno a los 6GPa en el CdGa_2Se_4 .

Este comportamiento de la evolución de la relación c/a así como del volumen no lo hemos encontrado en el HgGa_2S_4 y el HgGa_2Se_4 por debajo de los 15 GPa, como se observa en las Figura III-2 y Figura III-3.

15.2 Compresibilidad axial

J. Marquina et al. [26] propusieron que se podía obtener información sobre el desorden catión-vacante a partir del estudio de la dependencia con la presión de las compresibilidades κ_a y κ_c , y la diferencia entre ellas, que está relacionada con la anisotropía. Estas tendencias se muestran en las Figura III-8 y Figura III-9 para el caso del HgGa_2S_4 y el HgGa_2S_4 , junto con las medidas de XRD realizadas por O. Gomis et al. [22, 20]. Como puede observarse, en todos los casos las compresibilidades κ_a y κ_c disminuyen con la presión como se ha comprobado en otros OVC. La diferencia $\kappa_a - \kappa_c$ es positiva en el rango de presiones estudiada, pero tiene una dependencia no lineal con un coeficiente positivo a bajas presiones y un coeficiente negativo a altas presiones.

El valor máximo de la diferencia se encuentra en torno a los 4 GPa para el HgGa_2S_4 y en el intervalo (1.5-2.5) GPa para el HgGa_2Se_4 , considerando los datos experimentales y los realizados con PBESol. Una evolución similar se encontró para el MnGa_2Se_4 , donde J. Marquina et al. propusieron que el cambio de tendencia de ($\kappa_a - \kappa_c$) con la presión era una señal del inicio de la transición de fase orden-desorden desde la fase DC a la fase DS. Esto implicaría que el desorden catión-vacante aumentaría por encima de estas presiones. Sin embargo, nuestros cálculos muestran un máximo en ($\kappa_a - \kappa_c$) a una presión similar a la obtenida experimentalmente, a pesar de que el desorden catión-vacante no está considerado en nuestras simulaciones. Por lo tanto, llegamos de nuevo a la conclusión de que el cambio del coeficiente de presión ($\kappa_a - \kappa_c$) no puede ser tomado como una medida del desorden catión-vacante en los compuestos DC.

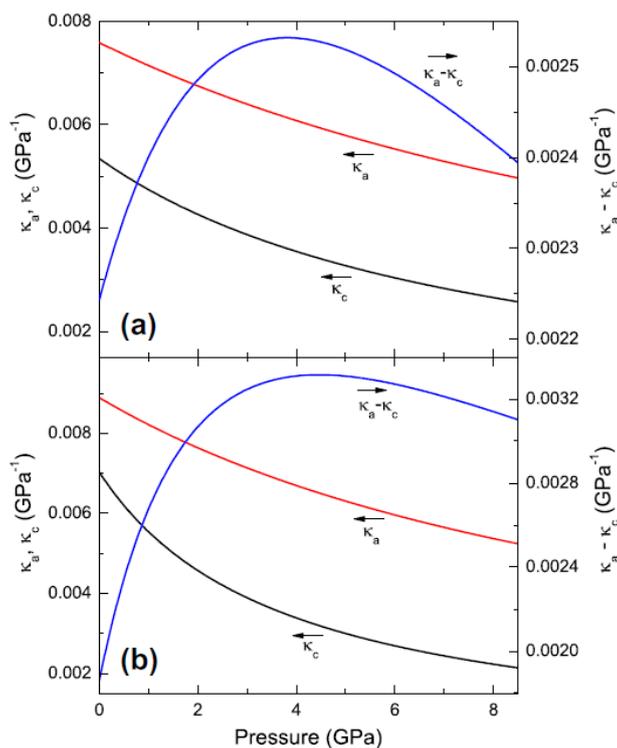


Figura III-8. Evolución de la compresibilidad axial κ_a y κ_c (eje vertical izquierdo) y la diferencia ($\kappa_a - \kappa_c$) (eje vertical derecho) del HgGa_2S_4 : (a) medidas de XRD de [22] y (b) nuestros cálculos ab initio.

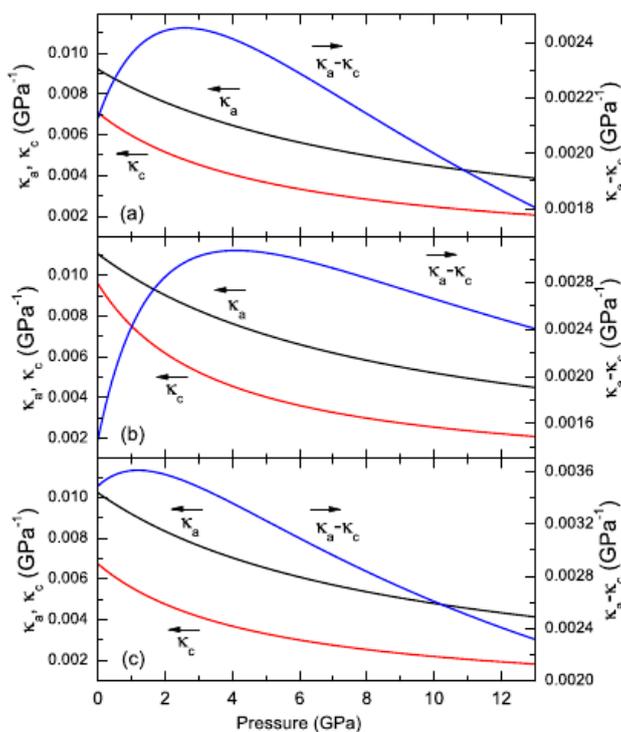


Figura III-9. Variación con la presión de la compresibilidad axial κ_a y κ_c (eje vertical izquierdo) y la diferencia $\kappa_a - \kappa_c$ (eje vertical derecho) del HgG_2Se_4 . Datos obtenidos de (a) experimentos de XRD de la referencia [20] y cálculos ab initio con (b) PBE y (c) PBESol.

15.3 Distancias interiónicas

Con el fin de comprender mejor la compresión de la estructura del HgGa_2S_4 y el HgGa_2Se_4 , se muestra en la Figura III-10(a) y Figura III-11(a) la evolución con la presión de las distancias catión-anión y vacante-anión del HgGa_2S_4 y HgGa_2Se_4 , respectivamente, obtenidos a partir de las simulaciones. Observamos que la distancia entre el Hg y anión X (con $X = \text{S}, \text{Se}$) es la mayor de todas, seguida de las distancias $\text{Ga}(1)\text{-}X$ y $\text{Ga}(2)\text{-}X$, siendo la distancia la vacante- X la más corta. Las distancias entre $\text{Ga}(1)\text{-}X$, $\text{Ga}(2)\text{-}X$ y $\text{Hg}\text{-}X$ son mucho menos compresibles que la vacante- X , a pesar de ser ésta la más pequeña. La alta capacidad de compresión de la distancia vacante- X es debida a la débil repulsión entre las distribuciones electrónicas de los átomos de X que rodean la vacante. Con lo cual, los átomos de X se mueven hacia la posición de la vacante a un ritmo mayor que hacia los lugares ocupados por los cationes. Estos resultados para el HgGa_2S_4 y el HgGa_2Se_4 concuerdan muy bien con los obtenidos para el CdGa_2Se_4 a partir de medidas de XRD reportados en la ref. [23].

Una perspectiva diferente de la dependencia con la presión de las distancias internas catión-anión y vacante-anión, para estos compuestos puede obtenerse mediante la representación de la compresibilidad de estas distancias frente a la presión [ver Figura III-10(b) y Figura III-11(b)]. La compresibilidad de las distancias disminuye siguiendo la secuencia: vacante- $X > \text{Hg}\text{-}X > \text{Ga}(1)\text{-}X > \text{Ga}(2)\text{-}X$. A alta presión, la compresibilidad de las distancias catión-anión tiende a un valor similar, mientras que la compresibilidad de la distancia vacante- X sigue siendo el más compresible. Las compresibilidades de las distancias $\text{Hg}\text{-}X$, el promedio de $\text{Ga}(1)\text{-}X$ y $\text{Ga}(2)\text{-}X$, y de la vacante- X se indican en la Tabla III-3.

Tabla III-3. Compresibilidad de las distancias catión-anión y vacante-anión κ (en 10^{-3} GPa^{-1}) obtenido de nuestras simulaciones para el HgGa_2S_4 y HgGa_2Se_4 .

| | HgGa_2S_4 | HgGa_2Se_4 | HgGa_2Se_4 |
|------------------------------|---|--|--|
| | PBESol | PBESol | PBE |
| $\kappa(\text{Hg} - X)$ | 5.1 | 5.7 | 7.1 |
| $\kappa(\text{Ga} - X)$ | 2.7 | 3.1 | 3.9 |
| $\kappa(\text{Vacante} - X)$ | 21.4 | 24.2 | 26.4 |

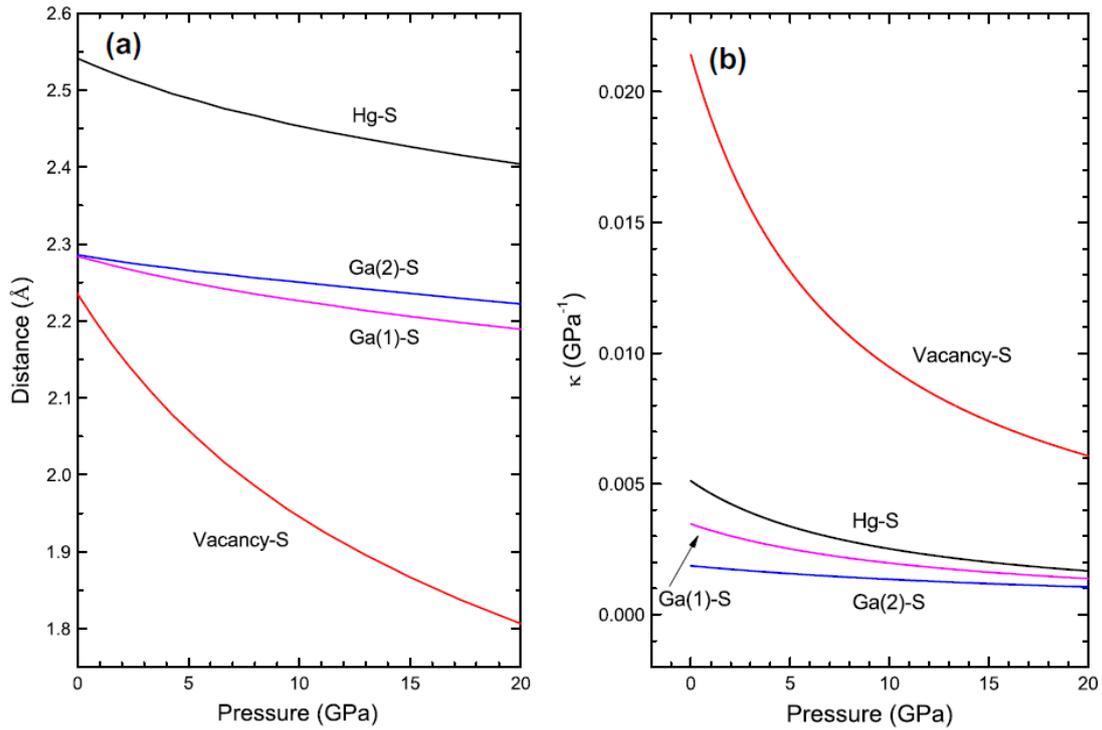


Figura III-10. Evolución de las (a) distancias catión-anión y vacante-anión y de sus (b) compresibilidades con la presión obtenidas de las simulaciones.

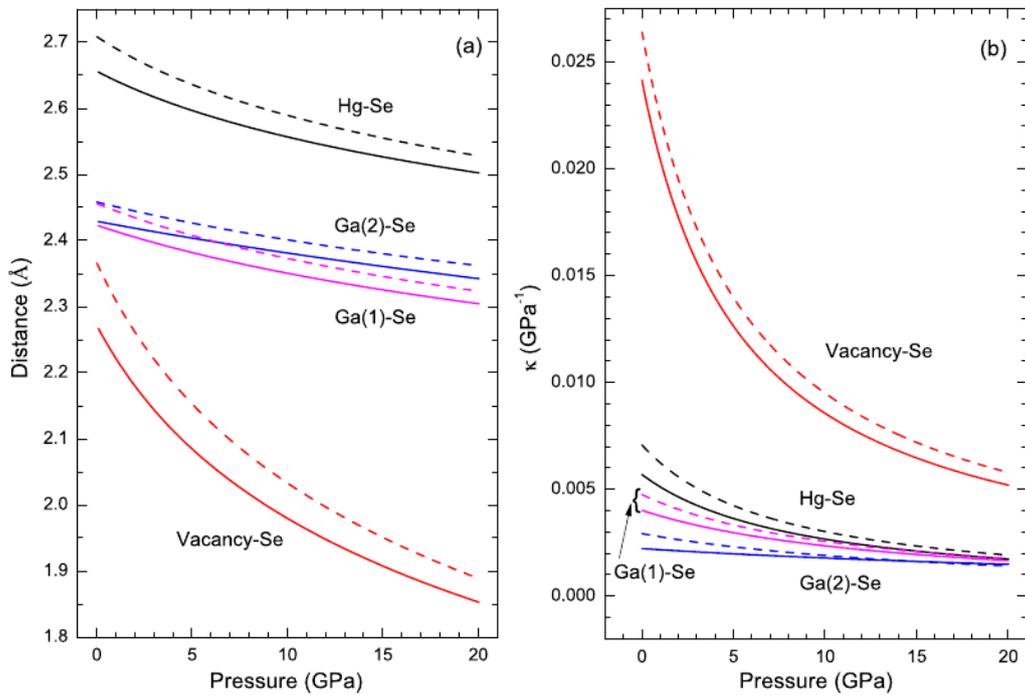


Figura III-11. Distancias (a) catión-anión y vacante-anión calculadas con PBESol (línea continua) y con PBE (línea discontinua) para el DC- HgGa_2Se_4 . (b) Compresibilidad de estas distancias en función de la presión.

16 Propiedades Ópticas

Los materiales $A^{II}B_2^{III}X_4^{VI}$ son interesantes para aplicaciones de conversión de frecuencias no lineal y dispositivos ópticos no lineales. La reducción de la simetría cúbica a la simetría tetragonal es el origen del comportamiento birrefringente de algunas calcopiritas, y esta propiedad es la razón por la cual estos compuestos son interesantes para este tipo de aplicaciones [2].

En esta sección llevaremos a cabo el estudio de la estructura de bandas de dos compuestos de la familia de las diamantinas AB_2X_4 basadas en el selenio: $HgGa_2Se_4$ y $CdGa_2Se_4$. A presión ambiente, estos dos semiconductores presentan un gap de energía directo en el punto especial Γ . Para el $CdGa_2Se_4$, obtuvimos un gap de energía de 1.34 eV, que concuerdan con los cálculos realizados por Jiang et al. [3] y Fuentes-Cabrera [31], mientras que son algo inferiores a los obtenidos por Manjón et al. [32], mediante absorción óptica (2.40 eV). Para el $HgGa_2Se_4$, el gap óptico obtenido fue de 0.92 eV, frente al obtenido experimentalmente por Manjón et al. de 1.93 eV. Como ya se comentó en el Capítulo II, con DFT los gaps siempre son subestimados pero la evolución del gap con la presión si es descrita correctamente.

En las Figura III-12(a) y Figura III-12(b) se muestran la dependencia con la presión del gap directo del $CdGa_2Se_4$ y $HgGa_2Se_4$ con la estructura DC, respectivamente. A presión ambiente, el gap directo exhibe un coeficiente de presión de 36 ± 4 meV/GPa (31 ± 3 meV/GPa) para el $CdGa_2Se_4$ ($HgGa_2Se_4$) en muy buen acuerdo con nuestros cálculos. Estos valores son bastante pequeños y similares a los del $MnGa_2Se_4$ con estructura DC (25 meV/GPa) [33], la monoclinica β - Ga_2Se_3 (45 meV/GPa) [34] y la ZB CdSe (37 meV/GPa) [35]. Los coeficientes de presión similares en estos cuatro OVC sugieren que todas las OVS diamantinas AB_2X_4 y B_2X_3 con cationes B y aniones X iguales comparten características comunes en sus estructuras de bandas electrónicas.

Por lo tanto, hemos calculado la dependencia con la presión del gap directo en el β - Ga_2Se_3 monoclinico con el fin de comparar la estructura electrónica de los OVCs binarios y ternarios. La Figura III-12(c) muestra la dependencia experimental [34] y calculada del gap directo con la presión en el β - Ga_2Se_3 . Un buen acuerdo cualitativo se observa entre los datos experimentales y teóricos del gap directo en este compuesto.

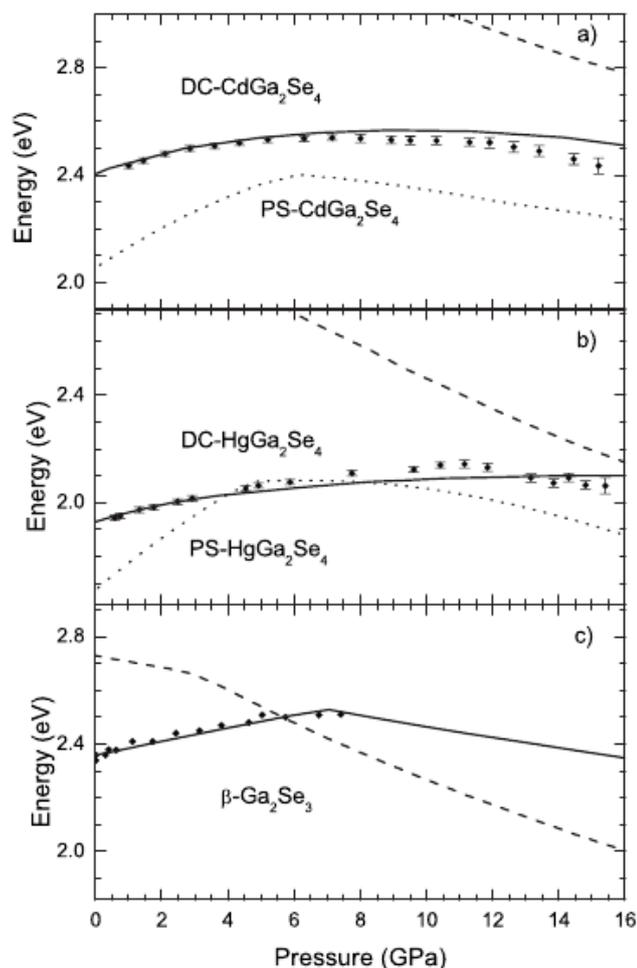


Figura III-12: Dependencia con la presión del gap de energía en el (a) CdGa_2Se_4 , (b) HgGa_2Se_4 y (c) Ga_2Se_3 . El gap directo (indirecto Γ -Z) teórico de la fase DC esta representado con líneas continuas (discontinuas). La línea de puntos representa el gap directo calculado para la fase PS. Los símbolos se corresponden con las medidas realizadas por Manjón et al. [32].

Con el fin de entender por qué los coeficientes de presión son tan pequeños en las adamantinas OVC, representamos en la Figura III-13 la dependencia teórica con la presión de la banda de valencia (BV) más alta y las tres bandas de conducción (BC) más bajas en Γ en el CdGa_2Se_4 , HgGa_2Se_4 y $\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$. Se observa para los tres compuestos un coeficiente de presión, dE/dP , teórico grande de la última BV y las tres primeras BC a presión ambiente. Con los valores de dE/dP representados en la Figura III-13, podemos obtener los potenciales de deformación de banda absolutos, $dE/d\ln V = B_0 \cdot dE/dP$, donde V es el volumen y B_0 es el módulo de compresibilidad. Para el CdGa_2Se_4 ($B_0 = 41,5$ GPa [23]), obtenemos $-10,2$ eV y $-11,6$ eV para el potencial de deformación absoluto para la última BV y la primera BC a presión ambiente, respectivamente. Para el HgGa_2Se_4 , obtenemos los valores de

-10.6 eV y -11,8 eV para la BV y la BC, respectivamente, asumiendo un módulo de compresibilidad similar al del CdGa_2Se_4 . Por último, para el $\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ ($B_0 = 51$ GPa [36]), obtenemos potenciales de deformación absolutos de -12,6 eV y -13,9 eV para la BV y BC. Cabe destacar que estos valores son más de un factor 3 mayor que los potenciales de deformación absolutos más altos encontrados en compuestos binarios coordinados tetraédricamente [37]. Estos potenciales de deformación grandes evidencian un fuerte carácter d de los cationes (más del 20%) de la última BV que resulta en una fuerte repulsión p-d entre varias BVs. Sin embargo, este hecho no explica por qué el potencial de deformación absoluto de la BV en los OVCs es mucho mayor que en el CdSe [37]. La razón para el alto potencial de deformación de la BV en los OVCs es debido a un aumento adicional del coeficiente de presión de la BV procedente de la fuerte compresibilidad de la distancia vacante-anión. Se puede observar en la Figura III-1 que en los OVCs, los aniones tienen un par de electrones libres debido a la vacante vecina. En consecuencia, la última BV está compuesta de orbitales de aniones no enlazantes de alta energía que corresponden a los pares de electrones libres asociados a las vacantes en los OVCs. La presencia de un par de electrones libre en cada anión resulta en una fuerte compresibilidad de la distancia vacante-anión que conduce a una fuerte repulsión de orbitales de aniones no enlazantes y por consiguiente a un fuerte aumento de la energía de la última BV con el aumento de la presión. Esta es la principal razón para el fuerte aumento de la energía de la última BV de los OVCs en la compresión.

Una característica llamativa de estos compuestos se debe a la fuerte no linealidad del gap directo con la presión. A pesar de la diferente composición y de las distintas estructuras cristalinas de los cuatro compuestos anteriores, el coeficiente de presión es positivo a presión ambiente, se satura a presiones intermedias, e incluso llega a volverse negativo en algunos casos a presiones superiores.

Hemos simulado las hipotéticas estructuras PS para el CdGa_2Se_4 y el HgGa_2Se_4 [ver líneas discontinuas en las Figura III-12(a) y Figura III-12(b)] y también muestran una fuerte dependencia no lineal con la presión del gap directo. Sugiriendo un comportamiento general no lineal del gap directo para todos las adamantinas OVC. No se han realizado cálculos de la estructura de bandas para estos compuestos con la estructura DS ya que son muy complicados de simular. La causa se debe al desorden de los cationes en posiciones 2c y 2d, que no se puede simular en una única celda unidad.

Sin embargo, se espera un comportamiento similar de la estructura de banda electrónica tanto en la fase DS como en la fase DC. Por lo tanto, tenemos razones para afirmar que la dependencia no lineal con la presión de la energía del gap directo es una característica general de las adamantinas OVC con estequiometría $B_2^{III}X_3^{VI}$ y $A^{II}B_2^{III}X_4^{VI}$, con independencia de su composición y estructura.

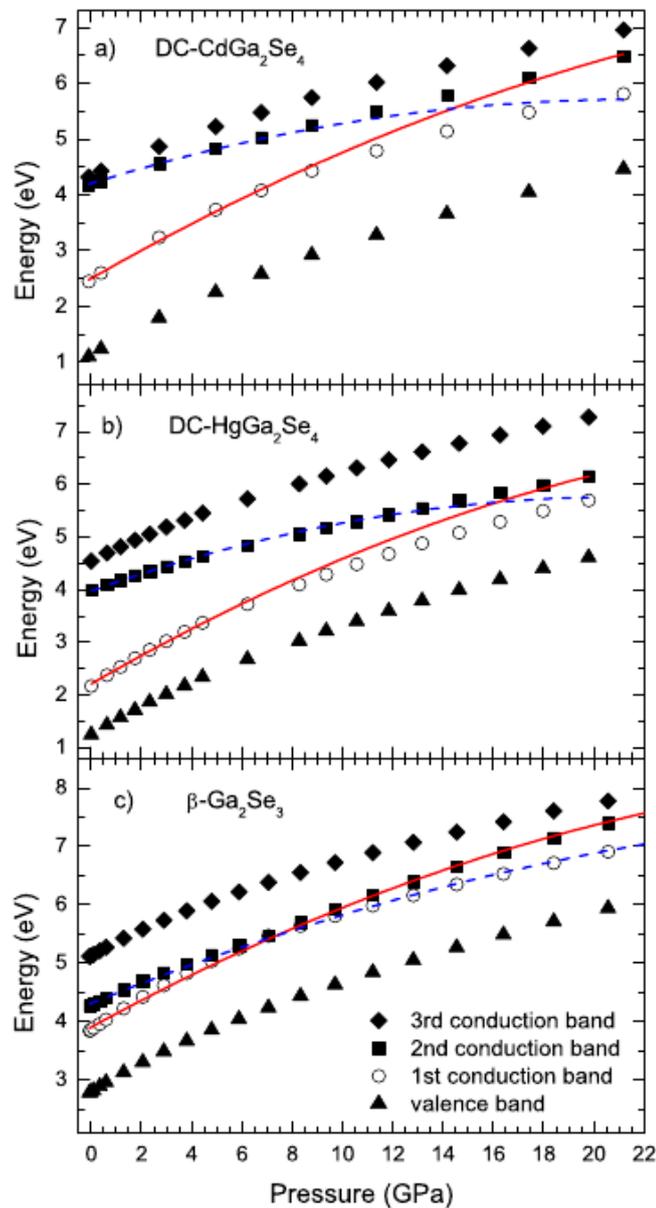


Figura III-13: (a) Símbolos: dependencia con la presión de la energía de la bandas de valencia superior y de la banda inferior de conducción en el punto Γ en el caso del DC- CdGa_2Se_4 . Línea continua (punteada): el comportamiento esperado de la primera (segunda) banda de conducción en ausencia del “band anticrossing”. (b) lo mismo para DC- HgGa_2Se_4 . (c) lo mismo $\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$.

Nuestros resultados para el CdGa_2Se_4 , el HgGa_2Se_4 y el $\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ muestran que la fuerte dependencia no lineal con la presión del gap directo se debe a dos razones: por un lado, un coeficiente de presión positivo muy fuerte de la última banda de valencia (BV); y por otro, a una disminución en el coeficiente de presión positiva de la primera banda de conducción (BC) con el aumento de la presión, causado por un cambio en el carácter catiónico de la primera BC. Este último aspecto se debe al cambio del carácter catiónico de la primera BC con el incremento de la presión causado por el “anticrossing o no-crossing band” (BAC) (las bandas no se llegan a cruzar) de las dos primeras BC en Γ a altas presiones. El BAC es evidente en la Figura III-13(a) para el CdGa_2Se_4 si comparamos la dependencia con la presión de la primera y segunda BC con el comportamiento esperado de ambas bandas en ausencia de BAC. En las Figura III-13(b) y Figura III-13(c) se observan procesos similares en las primeras bandas de conducción para el DC- HgGa_2Se_4 y el $\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$, respectivamente.

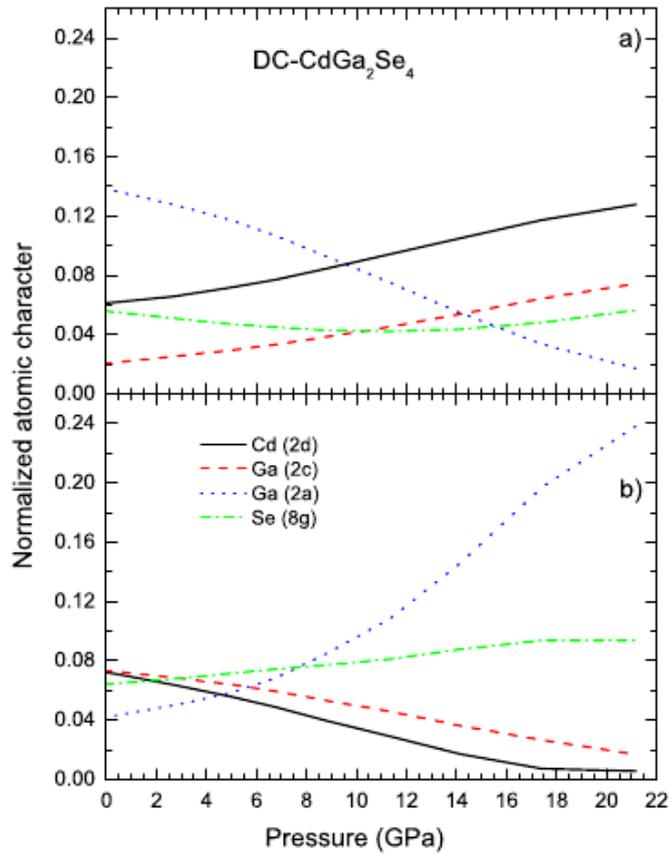


Figura III-14. Composición atómica de la primera (b) y segunda (a) banda de conducción en el punto Γ , en función de la presión, para DC- CdGa_2Se_4 . Las posiciones Wyckoff de los átomos están indicadas entre paréntesis.

El cambio del carácter catiónico de la primera BC a altas presiones causado por el BAC se puede ver en la Figura III-14 para el CdGa_2Se_4 . En esta figura, se muestra la dependencia con la presión del carácter atómico normalizado de las dos primeras BCs en Γ . A bajas presiones, la primera BC principalmente tiene caracteres de los cationes Ga (2c) y Cd (2d), carácter p del Se y un carácter s mucho más pequeño del Ga (2a). Por el contrario, la segunda BC tiene principalmente caracteres de Ga (2a) con contribuciones menores de Se, Ga (2c) y Cd (2d). El BAC entre las dos BCs más bajas se evidencia en el cambio opuesto del carácter catiónico en ambas BCs con el aumento de la presión. Un cambio similar del carácter atómico de la primera BC en Γ con el aumento de la presión se predice teóricamente en el HgGa_2Se_4 y el $\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ como la que se muestra en la Figura III-14 para el CdGa_2Se_4 . En lo que sigue vamos a demostrar que la causa del BAC de los OVCs es la presencia de vacantes ordenadas en la celda unidad.

El BAC en el CdGa_2Se_4 y en las otras adamantinas OVC es debido principalmente a: (i) la misma simetría de las dos primeras BCs, que están cerca en energía y no pueden cruzarse entre sí con el aumento de la presión, y (ii) la primera BC tiene un coeficiente de presión más grande que la segunda BC. El cambio de carácter catiónico de la primera BC que se produce en la BAC es lo que provoca la disminución del coeficiente de presión de la primera BC en los OVCs y en última instancia, la fuerte disminución del coeficiente de presión del gap directo. Esta diferencia en el coeficiente de presión de las dos BC de menor energía en el punto Γ está relacionada con la existencia de dos distancias de enlace Ga-Se no equivalentes ya que el Ga está en dos posiciones no equivalentes, a diferencia de otros compuestos binarios y ternarios coordinados tetraédricamente [38]. La existencia de dos distancias de enlace Ga-Se no equivalentes es debida a la presencia de vacantes ordenadas. La Figura III-1 muestra que los átomos de Ga (2a) y las vacantes en posiciones de Wyckoff (2b) [también Ga (2c) y Cd (2d)] comparten el mismo plano cristalográfico perpendicular al eje c. Basándose en los resultados mostrados en la Figura III-14, el gran coeficiente de presión de la primera BC a presión ambiente está causado por su gran carácter de Ga (2c) y Cd (2d) y por la gran capacidad de compresión de las distancias de enlace Cd (2d)-Se y Ga (2c)-Se [23]. Por otra parte, el pequeño coeficiente de presión de la segunda BC a presión ambiente está causado por su gran carácter Ga (2a) y la pequeña compresibilidad de las distancias de

enlace Ga(2a)-Se [23]. La compresión pequeña de la distancia de enlace Ga(2a)-Se está relacionada con la alta compresibilidad de las vacantes y el consiguiente alargamiento de la distancia de enlace catión-anión en aquellos cationes que comparten plano con las vacantes, es decir, el Ga(2a) en el DC-CdGa₂Se₄ [23, 2]. Por lo tanto, el cambio opuesto del carácter catiónico entre la primera y segunda BC en el CdGa₂Se₄ al aumentar la presión conduce a una inversión de sus coeficientes de presión a alta presión con respecto a la presión ambiente [véase la Figura III-13(a)]. Esta explicación de los diferentes coeficientes de presión de la primera y segunda BC en el CdGa₂Se₄ está apoyada por el aumento de las contribuciones de Ga(2c) y de Cd(2d) a la segunda BC y su disminución en la primera BC al aumentar la presión. Este comportamiento es razonable debido a la fuerte compresión de las distancias Ga(2c)-Se y Cd(2d)-Se en comparación con las de Ga(2a)-Se lo que conduce a un aumento de la diferencia de energía enlazante - no enlazante que empuja hacia arriba en energía los orbitales s del Ga(2c) y Cd(2d), siendo los del Ga(2a) menos modificados por la presión.

El fuerte comportamiento no lineal del gap directo en el DC-HgGa₂Se₄ y el β -Ga₂Se₃ se puede explicar de una manera similar que el del CdGa₂Se₄ por el BAC de las dos primeras BCs [ver las Figura III-13(b) y Figura III-13(c)] debido a la existencia de varias distancias de enlace Ga-Se no equivalentes. La explicación dada en el párrafo anterior nos permite predecir una fuerte dependencia no lineal con la presión del gap directo en otros OVCs, como los que tienen la estructura DS (por ejemplo, ZnGa₂Se₄). Debido a que el desorden de cationes en posiciones 2c y 2d no se espera que altere las contribuciones de cationes a las diferentes BCs ya que los cationes en estas dos posiciones de Wyckoff comparten el mismo plano cristalográfico y se espera que contribuyan más o menos en la misma proporción a la primera y segunda BCs (véase la Figura III-14).

Manjón et al. observaron experimentalmente un comportamiento no lineal del gap óptico con la presión para el CdGa₂Se₄. A presiones bajas obtuvieron un coeficiente de presión de 36 meV/GPa, mientras que a presiones por encima de los 11 GPa, el gap disminuye con la presión con un coeficiente de presión de -26 meV/GPa. Por debajo de los 6-8 GPa, nuestros cálculos *ab initio* reproducen el comportamiento observado por Manjón et al. Por encima de esta presión, el acuerdo con el experimento es cualitativo, sin embargo, nuestros cálculos de estructura electrónica muestran un descenso menos pronunciado. Pensamos que esta discrepancia entre la teoría y el experimento se puede

deber a un proceso de desorden, que se inicia en torno a los 6-8 GPa y que conduce a una disminución del gap experimental ya que en nuestras simulaciones no hemos tenido en cuenta ningún tipo de desorden catiónico en la estructura DC. Además, se espera un descenso del gap de energía en la transición de fase DC-DS. La comparación de la evolución del gap entre nuestros cálculos *ab initio* y las medidas experimentales realizadas por Manjón et al. nos permite estimar la presión a la cual el proceso de desorden comienza en los OVC.

17 Propiedades Mecánicas

En esta sección llevaremos a cabo el estudio de las propiedades mecánicas de los OVC HgGa_2S_4 y HgGa_2Se_4 a través de sus constantes elásticas. Hasta el momento no se ha realizado ningún estudio de las propiedades mecánicas de esta familia de diamantinas con la presión, y a presión ambiente solo se han reportado las constantes elásticas del CdGa_2S_4 y CdGa_2Se_4 [39]. Por lo que el presente trabajo nos permitirá entrever las propiedades de esta familia de OVC. Llevaremos a cabo un estudio de sus propiedades mecánicas a presión ambiente y su comportamiento al someter al cristal a una presión externa hidrostática y utilizaremos los criterios de estabilidad para determinar la presencia de posibles transiciones de fase.

Los compuestos que cristalizan en la fase DC pertenecen al grupo de Laue tetragonal TII. En este grupo de Laue se encuentran todos los cristales con grupos puntuales 4, $\bar{4}$ y $4/m$; y presentan siete constantes elásticas de segundo orden independiente, denominadas: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66} y C_{16} [40]. Las expresiones para el cálculo de los módulos de elasticidad a partir de las constantes elásticas en el grupo de Laue TII no han sido derivadas analíticamente. Esto se debe a la presencia de la constante elástica de cizalla C_{16} , fuera de la diagonal de la matriz de constante elástica, que es distinta de cero en este grupo. Sin embargo, existe un método alternativo para obtener estos módulos de elasticidad transformando las siete componentes C_{ij} del tensor elástico de un cristal TII en las seis componentes C'_{ij} del tensor elástico de un cristal de grupo de Laue tetragonal TI, para el cual si están determinadas analíticamente estas relaciones. El grupo de Laue tetragonal TI contiene todos los cristales con los grupos puntuales 422 , $4mm$, $\bar{4}2m$ y $4/mmm$; y las seis constantes elásticas de segundo orden independientes las denotamos como C'_{11} , C'_{12} , C'_{13} , C'_{33} , C'_{44} y C'_{66} [40]. Esta

transformación consiste en una rotación alrededor del eje z, con el objetivo de hacer cero la componente C_{16} , de ángulo $\phi_{\kappa,\gamma}$ definido como:

$$\phi_{\kappa,\gamma} = \frac{1}{4} \arctan\left(\frac{4C_{16}}{C_{11} - C_{12} - 2C_{66}}\right) \quad (III-1)$$

La ecuación (II-19) proporciona dos valores para ϕ en el intervalos $0 < \phi < |\pi/2|$ que corresponden a ϕ_{κ} y ϕ_{γ} , donde $\phi_{\gamma} = \phi_{\kappa} + \pi/4$ [41, 42]. Para el HgGa_2Se_4 a presión cero, hemos obtenido los ángulos $\phi_{\kappa} = 0.76^\circ$ y $\phi_{\gamma} = 45.76^\circ$; y en el caso del HgGa_2S_4 , 3.72° y 48.72° para el ϕ_{κ} y ϕ_{γ} , respectivamente. Las ecuaciones utilizadas para obtener las seis constantes elásticas C'_{ij} independientes de un cristal TI a partir de las siete constantes elásticas C_{ij} de un cristal TII y del ángulo ϕ son las que se indican a continuación [42]:

$$C'_{11} = C_{11} + \frac{1}{4}(C_{11} - C_{12} - 2C_{66})(\cos 4\phi - 1) + C_{16} \sin 4\phi \quad (III-2)$$

$$C'_{12} = C_{12} + \frac{1}{4}(C_{11} - C_{12} - 2C_{66})(1 - \cos 4\phi) - C_{16} \sin 4\phi \quad (III-3)$$

$$C'_{13} = C_{13} \quad (III-4)$$

$$C'_{33} = C_{33} \quad (III-5)$$

$$C'_{44} = C_{44} \quad (III-6)$$

$$C'_{66} = C_{66} + \frac{1}{4}(C_{11} - C_{12} - 2C_{66})(1 - \cos 4\phi) - C_{16} \sin 4\phi \quad (III-7)$$

Tabla III-4: Constantes elásticas del HgGa_2X_4 (con $X=\text{S, Se}$) calculadas en las dos representaciones C_{ij} y C'_{ij} a presión cero. Los módulos elásticos B, G y E (en GPa) y el coeficiente de Poisson (ν) en las aproximaciones de Voigt, Reuss y Hill, etiquetados con los subíndices V, R y H, respectivamente. También se han incluido el ratio B/G y el factor de anisotropía de cizalla A, al igual que la compresibilidad axial κ_a y κ_c obtenidas a partir de las constantes elásticas calculadas. Se han incluidos datos referentes a los compuestos CdGa_2S_4 y CdGa_2Se_4 para su comparación.

| | HgGa₂S₄ | HgGa₂Se₄ | CdGa₂S₄ | CdGa₂Se₄ |
|---|---------------------------------------|---------------------------------------|--|--|
| C_{11} | 65.6 ^a | 54.2 ^a | 61.8 ^b | 52.5 ^b |
| C_{12} | 32.5 ^a | 24.3 ^a | 24.7 ^b | 20.4 ^b |
| C_{13} | 38.0 ^a | 31.2 ^a | 35.7 ^b | 38.8 ^b |
| C_{33} | 63.4 ^a | 55.5 ^a | 50.0 ^b | 60.0 ^b |
| C_{44} | 35.6 ^a | 29.9 ^a | 33.9 ^b | 31.6 ^b |
| C_{66} | 31.6 ^a | 26.2 ^a | 27.0 ^b | 16.0 ^b |
| C_{16} | -2.0 ^a | -0.3 ^a | -2.7 ^b | -1.9 ^b |
| C'_{11} | 65.3 ^c , 80.9 ^d | 54.2 ^e , 65.5 ^f | 61.0 ^{gh} , 71.0 ^{gi} | 50.6 ^{gi} , 54.3 ^{gk} |
| C'_{12} | 32.8 ^c , 17.2 ^d | 24.3 ^e , 13.0 ^f | 25.5 ^{gh} , 15.4 ^{gi} | 22.3 ^{gi} , 18.6 ^{gk} |
| C'_{13} | 38.0 ^c , 38.0 ^d | 31.2 ^e , 31.2 ^f | 35.7 ^{gh} , 35.7 ^{gi} | 38.8 ^{gi} , 38.8 ^{gk} |
| C'_{33} | 63.4 ^c , 63.4 ^d | 55.5 ^e , 55.5 ^f | 50.0 ^{gh} , 50.0 ^{gi} | 60.0 ^{gi} , 60.0 ^{gk} |
| C'_{44} | 35.6 ^c , 35.6 ^d | 29.9 ^e , 29.9 ^f | 33.9 ^{gh} , 33.9 ^{gi} | 31.6 ^{gi} , 31.6 ^{gk} |
| C'_{66} | 31.9 ^c , 16.3 ^d | 26.2 ^e , 14.9 ^f | 27.8 ^{gh} , 17.7 ^{gi} | 17.9 ^{gi} , 14.1 ^{gk} |
| B_V, B_R, B_H | 45.7, 45.7, 45.7 | 37.5, 37.2, 37.4 | 58.4 ^b , 40.6 ^g , 40.6 ^g , 40.6 ^g | 36.1 ^b , 40.1 ^g , 36.1 ^g , 38.1 ^g |
| G_V, G_R, G_H | 26.3, 21.6, 24.0 | 22.3, 18.8, 20.6 | 24.1 ^g , 17.3 ^g , 20.7 ^g | 20.3 ^g , 13.6 ^g , 16.9 ^g |
| E_V, E_R, E_H | 66.2, 56.0, 61.2 | 55.9, 48.4, 52.2 | 60.4 ^g , 45.5 ^g , 53.1 ^g | 52.1 ^g , 36.3 ^g , 44.3 ^g |
| ν_V, ν_R, ν_H | 0.26, 0.30, 0.28 | 0.25, 0.28, 0.27 | 0.25 ^g , 0.31 ^g , 0.28 ^g | 0.28 ^g , 0.33 ^g , 0.31 ^g |
| $B_V/G_V, B_R/G_R,$ B_H/G_H | 1.74, 2.11, 1.91 | 1.68, 1.98, 1.81 | 1.68 ^g , 2.35 ^g , 1.96 ^g | 1.98 ^g , 2.66 ^g , 2.25 ^g |
| A | 1.96 ^c , 0.51 ^d | 1.75 ^e , 0.57 ^f | 1.57 ^{gh} , 0.64 ^{gi} | 1.27 ^{gi} , 0.79 ^{gk} |
| κ_a, κ_b (10^{-3} GPa^{-1}) | 7.6, 6.6 | 10.1, 6.7 | 8.1 ^g , 8.5 ^g | 15.6 ^g , -3.5 ^g |

^a Nuestros cálculos.

^b Datos tomados de la ref. [39].

^{c, d} Ángulo de rotación de $\phi_\kappa = 3.72^\circ$ y $\phi_\gamma = 48.72^\circ$, respectivamente.

^{e, f} Ángulo de rotación de $\phi_\kappa = 0.76^\circ$ y $\phi_\gamma = 45.76^\circ$, respectivamente.

^g Obtenidos a partir de las constantes elásticas de la ref. [39].

^{h, i} Ángulo de rotación de $\phi_\kappa = 8.20^\circ$ y $\phi_\gamma = 53.20^\circ$, respectivamente.

^{j, k} Ángulo de rotación de $\phi_\kappa = 22.27^\circ$ y $\phi_\gamma = 67.27^\circ$, respectivamente.

En la Tabla III-4 se muestran el conjunto de las siete constantes elásticas C_{ij} a presión cero obtenidos a partir de nuestros cálculos con la descripción PBESol, junto con los dos conjuntos de seis constantes C'_{ij} obtenidos para los ángulos ϕ_κ y ϕ_γ , tanto para el HgGa_2S_4 como para el HgGa_2Se_4 . Hemos utilizado esta descripción (PBESol) porque como hemos visto en una sección anterior es la que describe mejor la estructura del cristal a presión ambiente. También hemos incluido, por completitud, los resultados teóricos de las siete constantes elásticas C_{ij} del CdGa_2S_4 y del CdGa_2Se_4 en la estructura DC obtenidas por S.-H. Ma et al. [39], para analizar el comportamiento de esta familia materiales. En general, los valores de C_{ij} son similares para los cuatro compuestos, siendo ligeramente mayores para los sulfuros (HgGa_2S_4 y CdGa_2S_4) que para los seleniuros (HgGa_2Se_4 y CdGa_2Se_4).

Con el conjunto de las seis constantes elásticas del grupo de Laue tetragonal TI, usando las fórmulas estándar, podemos obtener los módulos de compresibilidad (B) y de cizalladura (G) como se indicó en el Capítulo II de esta memoria (ec. II-1 a II-6).

En la Tabla III-4 se recopilan todos los valores obtenidos para el módulo de compresión de volumen (B), módulo de cizalladura (G) y el módulo de Young (E) a presión cero. Para el HgGa_2S_4 hemos obtenido un módulo de compresión de volumen en la aproximación de Hill de $B_H = 45.7 \text{ GPa}$ que concuerda bien con $B_0 = 44.0 \text{ GPa}$ (40.8 GPa), obtenido a partir del ajuste con una ecuación de estado de BM de segundo (tercer) orden de los datos estructurales con PBESol, y con el valor experimental $B_0 = 48.4 \text{ GPa}$ obtenido mediante medidas de XRD de la ref. [22]. Una comparación similar obtenemos para el caso del HgGa_2Se_4 , cuyo valor del módulo de compresibilidad de volumen en la aproximación de Hill es de $B_H = 37.4 \text{ GPa}$ frente al $B_0 = 36.0 \text{ GPa}$ del cálculo estructural y al $B_0 = 39.0 \text{ GPa}$ experimental reportado por O. Gomis et al. [20]. Este buen acuerdo es una indicación de la calidad de las simulaciones que hemos realizado.

A partir de las constantes elásticas C_{ij} reportadas por S.-H. Ma et al. [39] a presión ambiente para los compuestos basados en Cd, hemos obtenido las seis constantes C'_{ij} para estudiar los correspondientes módulos de elasticidad y compararlos con los compuestos basados en Hg. Para el CdGa_2S_4 hemos obtenido un módulo de compresibilidad de 40.6 GPa con los datos de Ma, frente al valor de 58.4 GPa publicado. Esta discrepancia en el módulo de compresibilidad creemos que es debida a

algún tipo de error en los valores de las constantes elásticas publicadas, ya que esperamos que el módulo de compresibilidad de volumen tenga un valor de unos 60 GPa para este compuesto.

La Tabla III-4 también incluye los valores del cociente entre el módulo de compresibilidad y el de cizalladura, B/G , y el factor de anisotropía de cizalladura A . Como indicamos en el Capítulo II, el cociente B/G es una relación simple introducida por Pugh [43], que relaciona empíricamente las propiedades plásticas de los materiales con sus módulos de elasticidad. De acuerdo con el criterio de Pugh, un cociente B/G alto está asociado a materiales dúctiles; mientras que valores bajos de este cociente se correspondería a materiales frágiles. El valor crítico para este cociente está en torno a 1.75, que separaría estos dos tipos de materiales. En nuestro caso, hemos obtenido unos valores de B/G de 1.91 y 1.81 en la aproximación de Hill para el HgGa_2S_4 y HgGa_2Se_4 , respectivamente. En ambos casos, nuestros materiales deberían presentar una tendencia dúctil, pero cerca del límite de la ductilidad a presión cero. Por lo tanto, son necesarias medidas experimentales para determinar el comportamiento plástico de estos compuestos en la práctica. La anisotropía elástica de los materiales es importante tanto en ingeniería como en la física cristalina, ya que está fuertemente correlacionada con la posibilidad de inducir microfisuras en los materiales [44]. Esta anisotropía está cuantificada por el factor de anisotropía de cizalladura A , que para nuestra celda tetragonal viene definida como [45]:

$$A = \frac{2C_{66}}{C_{11} - C_{12}} \quad (III-8)$$

Si A es igual a uno, entonces no existe ninguna anisotropía. En caso contrario, cuanto más difiera este parámetro de uno, más anisotrópica desde el punto de vista elástico será la estructura cristalina. Hemos obtenido para el HgGa_2S_4 unos valores de A de 1.96 y 0.51 para los ángulos ϕ_κ y ϕ_γ , respectivamente. Estos valores son bastante diferentes a uno y evidencian la anisotropía de nuestra celda tetragonal a presión cero. Obtenemos resultados similares para el HgGa_2Se_4 , con un parámetro A igual a 1.75 y 0.57 para los ángulos ϕ_κ y ϕ_γ , que indica de nuevo la anisotropía de estos materiales.

Un aspecto curioso es la relación que existe entre los dos factores de anisotropía A obtenidos para los dos ángulos de rotación, siendo uno el inverso del otro. Esta relación es consecuencia directa de la rotación de $\pi/4$ alrededor del eje z ($\phi_\kappa = \phi_\gamma + \pi/4$).

También hemos obtenido las compresibilidades axiales κ_a y κ_c a partir de las constantes elásticas, haciendo uso de las relaciones [42]:

$$\kappa_a = S_{11} + S_{12} + S_{13} \quad (III-9)$$

$$\kappa_c = 2S_{13} + S_{33} \quad (III-10)$$

donde S_{ij} son las inversas de las componentes C_{ij} de la matriz elástica. La Tabla III-4 incluye los valores obtenidos a presión cero para los dos compuestos, los cuales concuerdan bien con los datos experimentales publicados en las referencias [22, 20] para el HgGa_2S_4 y HgGa_2Se_4 , respectivamente. De nuevo, esta concordancia entre los resultados obtenidos mediante cálculos *ab initio* a través de las constantes elásticas y los valores resultantes de medidas experimentales, nos indican la bondad de los cálculos de las constantes elásticas realizados y de la precisión de las simulaciones.

A continuación, estudiaremos la estabilidad mecánica del HgGa_2S_4 y HgGa_2Se_4 con estructura DC a alta presión como ya se indicó en el Capítulo II. Un cristal es mecánicamente estable sólo si el cambio de la energía elástica asociada a una deformación arbitraria es positivo para cualquier deformación pequeña [46]. Esto implica restricciones en las constantes elásticas, que vienen expresadas matemáticamente por el hecho de que los menores principales del determinante del tensor de constantes elásticas tienen que ser positivos [47]. Estas restricciones son a menudo llamadas criterios de estabilidad de Born, y para el caso de un cristal tetragonal del tipo TI, la estabilidad mecánica a presión cero requiere:

$$C'_{11} > 0 \quad (III-11)$$

$$C'_{11} - C'_{12} > 0 \quad (III-12)$$

$$(C'_{11} + C'_{12})C'_{33} - 2C'^2_{13} > 0 \quad (III-13)$$

$$C'_{44} > 0 \quad (III-14)$$

$$C'_{66} > 0 \quad (III-15)$$

donde estamos utilizando el conjunto de las seis constantes elásticas C'_{ij} obtenidas al transformar las C_{ij} .

En nuestro caso, todos los criterios anteriores se satisfacen tanto para el HgGa_2S_4 como para el HgGa_2Se_4 a presión cero, por lo que la estructura DC es mecánicamente estable como se esperaba.

Con el objetivo de estudiar la estabilidad mecánica de la fase tetragonal de estos compuestos a alta presión, llevaremos a cabo un análisis de la dependencia con la presión de las constantes elásticas. Las Figura III-15 y Figura III-16 muestran la evolución de las siete constantes elásticas C_{ij} para nuestros dos compuestos, y que deberían ser útiles para una futura comparación con medidas experimentales bajo presión. Observamos un comportamiento similar en el comportamiento de las contantes elásticas en ambos compuestos, donde las constantes C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} y C_{66} presentan un crecimiento monótono con la presión en el rango estudiado. Sin embargo, la constante elástica C_{44} aumenta hasta los 9 GPa para caso del HgGa_2S_4 (8 GPa para el HgGa_2S_4), a partir de la cual empieza a decrecer con la presión. Finalmente, la componente C_{16} permanece prácticamente constante y con un valor pequeño para todo el rango de presiones estudiado.

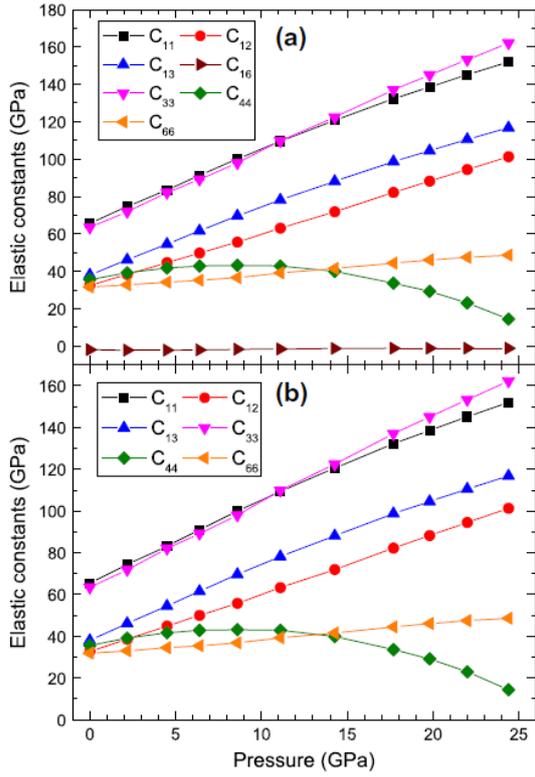


Figura III-15. Dependencia con la presión de las constantes elásticas teóricas del HgGa_2S_4 . (a) Las siete constantes elásticas C_{ij} y (b) las seis constantes elásticas C'_{ij} . Las líneas conectan los puntos calculados para servir de guía.

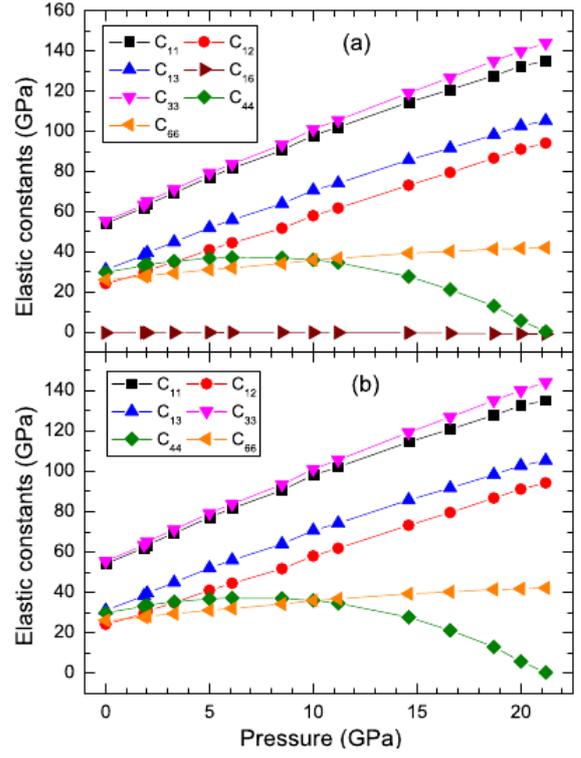


Figura III-16. Dependencia con la presión de las constantes elásticas teóricas del HgGa_2Se_4 . (a) las siete constantes elásticas C_{ij} y (b) las seis constantes elásticas C'_{ij} . Las líneas conectan los puntos calculados para servir de guía.

El estudio de la estabilidad mecánica de un cristal bajo presión requiere una generalización del criterio de estabilidad de Born, ecuaciones (III-11)-(III-15), para el caso en el que el sistema está sometido a una presión externa. En el primer Capítulo de esta memoria se detallan los pasos que hay que seguir. Para el caso que nos ocupa, este criterio de estabilidad general válido para un cristal tetragonal TI sometido a una presión hidrostática externa adopta la siguiente forma [46, 48]:

$$C'_{11} - P > 0 \quad (\text{III-16})$$

$$C'_{11} - C'_{12} - 2P > 0 \quad (\text{III-17})$$

$$(C'_{11} + C'_{12})(C'_{33} - P) - 2(C'_{13} + P)^2 > 0 \quad (\text{III-18})$$

$$C'_{44} - P > 0 \quad (III-19)$$

$$C'_{66} - P > 0 \quad (III-20)$$

Para verificar la estabilidad mecánica de nuestros compuestos con la presión, tenemos que utilizar, por tanto, las constantes elásticas C'_{ij} calculadas a partir de las constantes C_{ij} mediante la rotación anteriormente detallada. Debido a que esta transformación se puede llevar a cabo mediante una rotación de ángulo ϕ_{κ} , o bien ϕ_{γ} , tendremos que estudiar el cumplimiento de estos criterios para cada uno de los ángulos para asegurar la estabilidad de nuestro cristal. Para el HgGa_2S_4 la condición (III-18) se viola a los 13.8 GPa, la (III-19) se viola a los 22.1 GPa; y la (III-17), sobre los 25.3 GPa. En el caso del HgGa_2Se_4 , obtenemos que se dejan de cumplir las mismas condiciones que en el caso del sulfuro, siendo las presiones a las cuales se incumplen las condiciones 13.3, 17.5 y 20.5 GPa, respectivamente. Hay que destacar el hecho de que las presiones a las que encontramos que las tres relaciones dejan de cumplirse son las mismas para las dos transformaciones ϕ_{κ} y ϕ_{γ} . Por lo tanto, nuestro estudio de la estabilidad mecánica a alta presión sugiere que la fase tetragonal I-4 se convierte en mecánicamente inestable por encima de los 13.8 y 13.3 GPa para el HgGa_2S_4 y HgGa_2Se_4 , respectivamente. Esta presión es consistente con la presión a la cual aparecen los defectos lineales oscuros (dark linear defects) en experimentos de absorción [32]. Estos defectos son los precursores de la transición de fase a una estructura desordenada en torno a los 18 GPa y posteriormente a una fase inactiva Raman sobre los 23 GPa.

Para concluir esta sección, analizaremos la dependencia con la presión de los módulos elásticos (B, G y E), así como el coeficiente de Poisson ν , el cociente B/G y el factor A. En las Figura III-17 y Figura III-18 se muestran el comportamiento de estas magnitudes con la presión. El comportamiento es similar en los dos compuestos. El módulo de Bulk, B, crece linealmente con la presión alcanzando un valor de $B_H = 93.9$ GPa a los 14 GPa para el caso del sulfuro; mientras que $B_H = 83.6$ GPa a los 13 GPa para el seleniuro. El módulo de cizalla, G, presenta un crecimiento con la presión hasta los 14.6 GPa (10.5 GPa) tomando un valor máximo de $G_H = 29.3$ GPa (25.9 GPa) para el HgGa_2S_4 (HgGa_2Se_4), después del cual disminuye al aumentar la presión. El

módulo de Young, E , presenta un comportamiento similar: aumenta hasta los 15.7 GPa (10.8 GPa) con un valor máximo de $E_H = 80$ GPa (69.8 GPa) y luego disminuye con la presión. El coeficiente de Poisson y el cociente B/G aumentan con la presión, tomando valores para el HgGa_2S_4 de $\nu = 0.36$ y $B/G = 3.19$ a los 14 GPa; y para el HgGa_2Se_4 de $\nu = 0.37$ y $B/G = 3.50$ a los 13 GPa. El hecho de que B sea mayor que G indica que estos compuestos presentan una mayor resistencia a una compresión de volumen que a una de cizalla. Finalmente, para el factor de anisotropía de cizalla A , (shear anisotropy factor) se encontró que para el ángulo ϕ_κ , disminuye ligeramente alcanzando un valor mínimo de 1.71 a los 3.0 GPa, para el HgGa_2Se_4 , y por encima de ésta aumenta alcanzando un valor de 1.86 a los 13 GPa. Para el HgGa_2S_4 , este mínimo se encuentra sobre los 10.7 GPa adoptando un valor de 1.68; luego aumenta llegando a 1.83 a los 20 GPa.

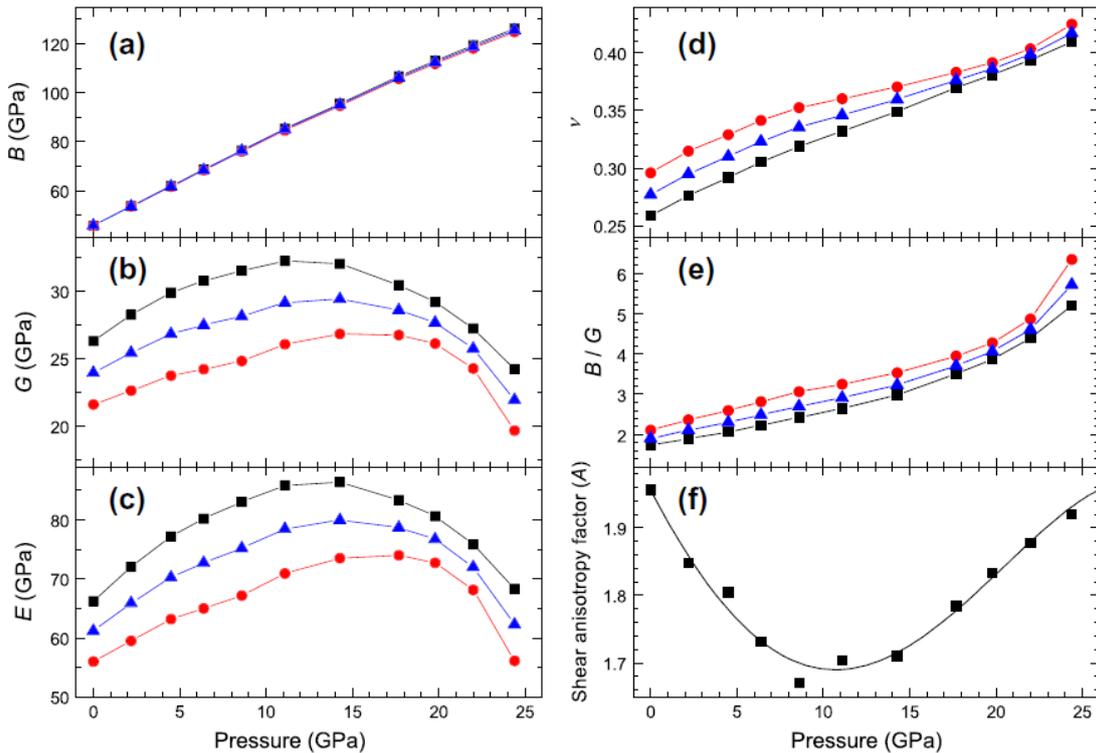


Figura III-17. Dependencia con la presión de los parámetros (a) B , (b) G , (c) E , (d) ν , (e) B/G y (f) A para el DC- HgGa_2S_4 . Los cuadrados, círculos y triángulos se corresponden a las aproximaciones de Voigt, Reuss y Hill. Los datos del factor A se muestran para el ángulo $\phi_\kappa = 3.72^\circ$. Las líneas que conectan los puntos calculados sirven de guía en los paneles (a)-(e). La línea en el panel (f) representa el comportamiento de A con la presión.

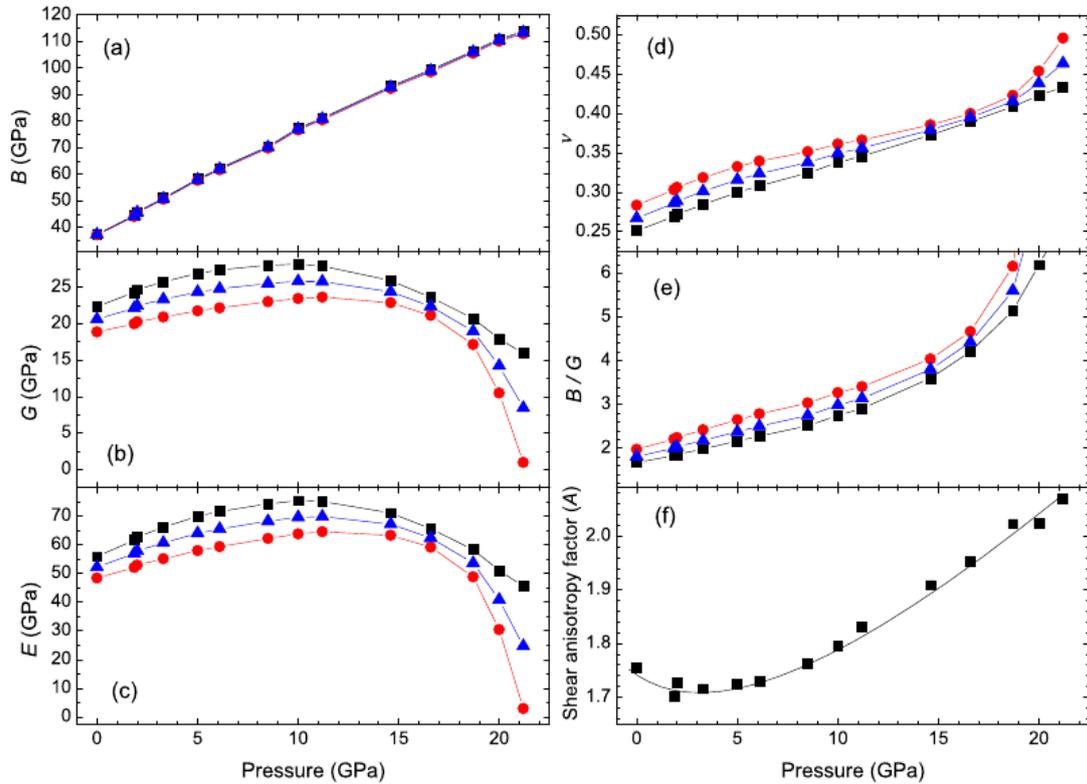


Figura III-18. Dependencia con la presión de los parámetros (a) B, (b) G, (c) E, (d) ν , (e) B/G y (f) A para el DC-HgGa₂Se₄. Los cuadrados, círculos y triángulos se corresponden a las aproximaciones de Voigt, Reuss y Hill. Los datos del factor A se muestran para el ángulo $\phi_{\kappa} = 0.76^{\circ}$. Las líneas que conectan los puntos calculados sirven de guía en los paneles (a)-(e). La línea en el panel (f) representa el comportamiento de A con la presión.

El cambio de los coeficientes de presión asociados a los módulos elásticos G y E calculados teóricamente a altas presiones parece estar relacionado con la inestabilidad mecánica de la estructura DC por encima de los 13 GPa. Este comportamiento podría estar relacionado con el inicio del proceso de desorden catión-vacante que se produce en esta familia de compuestos por encima de esta presión que se evidencia en la aparición de defectos lineales oscuros en medidas de absorción óptica, como ya se comentó. En este sentido, se requieren más trabajos experimentales y teóricos para confirmar si la coincidencia entre la presión de la aparición de los defectos lineales y el de la inestabilidad mecánica que ocurre en otros compuestos DC pueden ser considerados como fenómenos relacionados.

18 Propiedades Dinámicas

Estudios a alta presión de la dinámica de red de los OVCs han sido realizadas utilizando la espectroscopia Raman. La espectroscopia Raman es una técnica muy sensible para poder detectar la aparición de una transición de fase estructural a presiones aún más pequeñas que las medidas de XRD porque la espectroscopía Raman es más sensible a cambios estructurales locales que el XRD, que normalmente detecta cambios estructurales a gran escala. Además, el estudio cuidadoso de la intensidad de algunos modos Raman específicos bajo presión puede proporcionar información valiosa sobre los efectos de orden-desorden inducidos por presión que puede ser comparada con la información estructural y el comportamiento mecánico descrito en las secciones anteriores.

Hemos obtenido los fonones de los compuestos HgGa_2S_4 , HgGa_2Se_4 y CdGa_2Se_4 en la estructura DC en el punto Γ . Como se ha comentado en apartados anteriores, la celda primitiva de la estructura DC contiene una fórmula unidad, es decir, 7 átomos. Esto da lugar a 21 modos normales de vibración en el sólido tridimensional. Teniendo en cuenta la Teoría de Grupos [49], la representación irreducible de estos modos vibracionales en el centro de la BZ (el punto Γ) viene dado por:

$$\Gamma = 3A(R) + 6B(R, IR) + 6E(R, IR) \quad (III-1)$$

donde los modos B y E son modos polares y los modos A son no polares. Todos los modos son activos Raman (R), mientras que solo los B y E son activos Infrarrojo (IR). Los modos E, además, están doblemente degenerados. Esto resulta en un total de 13 modos ópticos activos Raman ($3A + 5B + 5E$) y 10 modos ópticos activos IR ($5B + 5E$), y 3 son modos acústicos ($B + E$). Los modos E se corresponden a vibraciones de átomos en el plano generado por los ejes a y b, es decir, son vibraciones en la dirección perpendicular al eje c; en cambio, los modos B corresponden a vibraciones de átomos a lo largo del eje c. Además, los modos polares B y E existe un desdoblamiento óptico de los modos longitudinal y transversal (splitting LO-TO); y debido a la anisotropía cristalina, algunos modos podrían presentar algún tipo de mezcla de simetría B y E.

La simulación mediante técnicas *ab initio* nos permite determinar la simetría de los modos vibracionales que, a veces, resulta complicado determinar mediante técnicas experimentales. Una vez más se ve que la colaboración entre la teoría y el experimento se complementan y ayudan a entender mejor los procesos físicos que se producen en los materiales, ya no solo los sometidos a altas presiones, sino de manera general.

En cuanto a la asignación de la simetría de los modos activos Raman, hay que tener en cuenta estos compuestos son cristales ópticamente uniaxiales. Esto implica que, a menos que la incidencia sea a lo largo del eje óptico o perpendicular a él, se espera que exista cierto acoplamiento entre los modos Raman [50, 51]. Así, se podrían observar cuasimodos E, B, LO y TO, resultantes del acoplamiento entre los modos ETO+ELO, BTO+BTO, ETO+BTO O ELO+BLO. Estos acoplamientos dependen de la magnitud relativa de la polaridad LO-TO frente a la anisotropía B-E para cada par de modos B-E. Por lo tanto, la comparación de nuestros datos teóricos (que nos proporcionan modos puros tanto E y B, como LO y TO) deberían realizarse con precaución.

En las Tabla III-5, Tabla III-6 y

Tabla III-7 presentamos los modos vibracionales a presión cero obtenidos teóricamente para los compuestos HgGa_2S_4 , HgGa_2Se_4 y CdGa_2Se_4 , respectivamente. Para los compuestos basados en mercurio hemos tenido en cuenta el desdoblamiento LO-TO. Además, se incluyen las medidas de espectroscopía Raman llevadas a cabo por el grupo de F.J. Manjón [52, 53, 29], junto con los resultados de otros trabajos experimentales. Nuestras frecuencias concuerdan bastante bien con las obtenidas por Manjón et al., y la colaboración entre los dos grupos de investigación ha permitido identificar la simetría de los modos vibracionales y compararlos con las propuestas en otros trabajos experimentales. En general, existe un buen acuerdo con los diferentes valores experimentales a presión cero de la simetría, la frecuencia y también de los coeficientes de presión correspondientes a cada uno de los modos de vibración medidos. En el HgGa_2Se_4 , el modo B1 de nuestra asignación Razzetti et al [54] lo atribuyó al modo

E_{LO}^1 . Sin embargo, el coeficiente de presión de este modo medido por R. Vilaplana et al. concuerda con el obtenido mediante nuestros cálculos *ab initio* y con el modo B1.

Tabla III-5. Frecuencia de los fonones (cm^{-1}), ω_0 , a presión cero y los coeficientes de presión a ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$) y b ($10^{-2} \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}^2$) obtenidos mediante un ajuste a un polinomio de segundo grado ($\omega = \omega_0 + aP + bP^2$) para DC-HgGa₂S₄. Se incluyen las medidas realizadas por el grupo de F.J. Manjón y la de otras referencias.

| Modo | ω_0 | a | b | ω_0 [52] | a [52] | b [52] | ω_0 |
|------------------|------------|-------|-----|-----------------|--------|--------|---------------------------------------|
| $E^1(\text{TO})$ | 64 | -0.14 | | 62 | 0.16 | | 61 ^c , 63 ^{a,b} |
| $E^1(\text{LO})$ | 68 | -0.3 | | 65 | 0.10 | | 68 ^{b,c} |
| $B^1(\text{TO})$ | 61 | 1.4 | | 61 | 1.3 | | 59 ^b |
| $B^1(\text{LO})$ | 62 | 1.3 | | | | | 63 ^b |
| $E^2(\text{TO})$ | 128 | -0.14 | | 133 | 0.04 | | 132 ^b , 134 ^{a,c} |
| $E^2(\text{LO})$ | 129 | -0.16 | | | | | 133 ^b |
| $B^2(\text{TO})$ | 155 | -0.3 | | 163 | -0.2 | | 160 ^c , 166 ^b |
| $B^2(\text{LO})$ | 162 | -0.5 | | | | | 167 ^c , 170 ^b |
| A^1 | 216 | 6.6 | -8 | 220 | 7.0 | -10 | 223 ^c , 224 ^c |
| $E^3(\text{TO})$ | 229 | 6.0 | -10 | 230 | 6.3 | -12 | 234 ^b , 235 ^c |
| $E^3(\text{LO})$ | 236 | 5.9 | -8 | | | | 237 ^b |
| $B^3(\text{TO})$ | 237 | 6.1 | -9 | | | | 252 ^b , 254 ^a |
| $B^3(\text{LO})$ | 253 | 5.2 | -7 | | | | 257 ^b |
| A^2 | 299 | 5.0 | -7 | 300 | 5.1 | -7 | 318 ^c |
| $B^4(\text{TO})$ | 305 | 1.8 | 1.9 | 316 | 3.0 | -2 | 323 ^b |
| $B^4(\text{LO})$ | 326 | 3.1 | -3 | | | | 342 ^b |
| $E^4(\text{TO})$ | 307 | 4.6 | -6 | 315 | 4.9 | -7 | 324 ^b |
| $E^4(\text{LO})$ | 336 | 3.8 | -6 | 341 | 3.9 | -6 | 345 ^b , 349 ^c |
| A^3 | 342 | 3.3 | -3 | 358 | 3.7 | -6 | 365 ^c |
| $E^5(\text{TO})$ | 349 | 3.8 | -4 | 360 | 4.3 | -6 | 363 ^a , 372 ^c |
| $E^5(\text{LO})$ | 362 | 4.0 | -5 | 364 | 3.2 | -10 | 383 ^b , 386 ^c |
| $B^5(\text{TO})$ | 364 | 6.7 | -8 | 387 | 6.1 | -9 | 369 ^b , 372 ^c |
| $B^5(\text{LO})$ | 378 | 6.0 | -7 | | | | 385 ^b , 388 ^a |

- ^a Referencia [49]
^b Referencia [55]
^c Referencia [56]

Tabla III-6. Frecuencia de los fonones (cm^{-1}), ω_0 , a presión cero y los coeficientes de presión a ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$) y b ($10^{-2} \text{cm}^{-1}/\text{GPa}^2$) obtenidos mediante un ajuste a un polinomio de segundo grado ($\omega = \omega_0 + aP + bP^2$) para DC-HgGa₂Se₄. Se incluyen las medidas realizadas por el grupo de F.J. Manjón y la de otras referencias.

| Modo | ω_0 | a | b | ω_0 [53] | a [53] | b [53] | ω_0 [54] |
|------------------|------------|-------|-------|-----------------|--------|--------|-----------------|
| $E^1(\text{TO})$ | 49.1 | 0.26 | -2.9 | 51.1 | 0.30 | -2.3 | 51 |
| $E^1(\text{LO})$ | 53.0 | -0.02 | -2.2 | | | | 55 |
| $B^1(\text{TO})$ | 49.9 | 1.73 | -2.7 | 54.7 | 1.50 | -2.1 | |
| $B^1(\text{LO})$ | 50.9 | 1.60 | -2.3 | | | | |
| $E^2(\text{TO})$ | 94.9 | -0.13 | | 100.1 | 0.03 | -0.8 | 100 |
| $E^2(\text{LO})$ | 95.0 | -0.13 | | | | | |
| $B^2(\text{TO})$ | 116.0 | -0.10 | | 119.5 | 0.07 | 5.9 | 121 |
| $B^2(\text{LO})$ | 119.3 | -0.26 | | | | | |
| A^1 | 126.8 | 4.53 | -5.1 | 139.2 | 4.72 | -7.3 | 141 |
| $E^3(\text{TO})$ | 143.8 | 4.65 | -7.2 | 157.8 | 4.66 | -8.5 | 162 |
| $E^3(\text{LO})$ | 150.9 | 4.54 | -6.7 | | | | |
| $B^3(\text{TO})$ | 161.2 | 4.55 | -6.6 | 176.4 | 4.72 | -10.6 | 186 |
| $B^3(\text{LO})$ | 169.1 | 4.86 | -7.4 | | | | |
| A^2 | 165.4 | 4.00 | -6.5 | 182.6 | 4.45 | -18.0 | 181 |
| A^3 | 185.0 | 2.97 | -2.6 | 205.4 | 2.86 | -3.6 | 208 |
| $B^4(\text{TO})$ | 198.6 | 2.04 | 0.5 | 216.3 | 2.01 | 0.4 | 218 |
| $B^4(\text{LO})$ | 213.9 | 1.91 | -0.2 | | | | |
| $E^4(\text{TO})$ | 215.9 | 4.71 | -7.5 | 235.8 | 4.17 | -7.6 | 237 |
| $E^4(\text{LO})$ | 224.8 | 4.43 | -6.4 | | | | |
| $E^5(\text{TO})$ | 232.3 | 3.61 | -3.7 | 242.8 | 4.47 | -9.7 | 245 |
| $E^5(\text{LO})$ | 249.9 | 3.48 | -4.7 | 271.5 | 2.54 | -2.85 | 271 |
| $B^5(\text{TO})$ | 240.4 | 6.60 | -10.3 | 272.3 | 4.90 | -5.94 | 245 |

| | | | | | | | |
|------------------|-------|------|------|-------|------|-------|-----|
| $B^5(\text{LO})$ | 252.7 | 6.07 | -9.0 | 288.4 | 3.08 | -0.92 | 274 |
|------------------|-------|------|------|-------|------|-------|-----|

Tabla III-7. Frecuencia de los fonones (cm^{-1}), ω_0 , a presión cero y los coeficientes de presión a ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$) y b ($10^{-2} \text{cm}^{-1}/\text{GPa}^2$) obtenidos mediante un ajuste a un polinomio de segundo grado ($\omega = \omega_0 + aP + bP^2$) para DC-CdGa₂Se₄. Se incluyen las medidas realizadas por el grupo de F.J. Manjón y la de otras referencias.

| Modo | ω_0 | a | b | ω_0 [29] | a [29] | b [29] | ω_0 [30] | a [30] | b [30] |
|----------------------|------------|------|------|-----------------|--------|--------|------------------|-------------------|--------------------|
| E^1 | 63.5 | 0.14 | 3.64 | 66 | 0.11 | 2.67 | 66 | 0.30 | 3.66 |
| B^1 | 72.2 | 1.34 | 1.97 | 73 | 1.30 | 2.52 | 73 | 1.28 | 2.21 |
| E^2 | 96.7 | 0.03 | | 102 | 0.20 | 1.22 | 102 | 0.24 | 1.32 |
| B^2 | 117.2 | 0.08 | | 120 | 0.22 | 0.65 | 121 | 0.28 | 0.95 |
| A^1 | 134.7 | 4.51 | 5.39 | 137 | 5.05 | 9.15 | 138 | 4.85 | 7.23 |
| $E^3(\text{TO})$ | 173.9 | 4.81 | 7.68 | 173 | 5.31 | 11.35 | 176 | 5.73 | 14.56 |
| $E^3(\text{LO})$ | | | | 177 | 4.52 | 7.89 | | | |
| A^2 | 178.7 | 3.38 | 5.08 | 184 | 3.63 | 7.13 | 185 | 3.56 | 6.45 |
| B^3 | 192.5 | 3.91 | 6.55 | 194 | 5.10 | 10.16 | 194 | 4.81 | |
| A^3 | 196 | 2.64 | 1.48 | 206 | 2.92 | 4.33 | 207 | 2.74 | 2.71 |
| $B^4(\text{TO})$ | 206.4 | 2.87 | | 220 | 1.98 | 0.08 | 221 | 2.43 | 2.76 |
| $B^4(\text{LO})$ | | | | | | | 226 | 3.12 | 6.17 |
| $E^4(\text{TO})$ | 231.3 | 4.00 | 5.65 | 237 | 4.49 | 9.18 | 238 | 4.41 | 8.50 |
| $E^4(\text{LO})$ | | | | | | | 245 | 4.45 | 8.78 |
| $E^5(\text{TO})$ | 245.4 | 2.99 | 1.87 | 244 | 4.49 | 9.51 | 258 ^d | 5.44 ^d | 13.77 ^d |
| $B^5(\text{TO})$ | 256.5 | 5.84 | 8.38 | 257 | 4.80 | 11.72 | | | |
| $(E+B)^5(\text{LO})$ | | | | 274 | 4.90 | 7.47 | 275 | 4.90 | 6.23 |

^d Los autores en la ref. [30] asignaron este pico Raman a una simetría E_{TO}^5, B_{TO}^5 .

En cuanto a las frecuencias del CdGa₂Se₄, las frecuencias calculadas junto a sus correspondientes coeficientes de presión, y el ordenamiento de éstos, presentan un buen acuerdo con los cálculos *ab initio* previos realizados por Fuentes-Cabrera [31]. Nuestras frecuencias son ligeramente más pequeñas que las obtenidas por Fuentes-Cabrera, ya

que nosotros hemos utilizado GGA en lugar de LDA para describir el término de energía de canje-correlación. La mayor diferencia entre estos dos cálculos ocurre en los modos E2 y B2, el coeficiente de presión experimental de estos modos a presión ambiente es pequeño, pero positivo; mientras que los calculados con GGA son prácticamente nulos, y ligeramente negativos para los realizados con LDA. Aunque teniendo en cuenta la incertidumbre de los cálculos, los valores obtenidos pueden considerarse iguales.

A medida que aumentamos la presión, los modos de mayor frecuencia experimentan un aumento, lo que se traduce en un coeficiente de presión positivo. Sin embargo, los modos de bajas frecuencias presentan un coeficiente de presión muy pequeño y, en algunos casos, puede llegar a ser negativo. Un comportamiento similar con la presión se ha encontrado en otros compuestos de la familia de OVC [26, 27, 57, 30, 58].

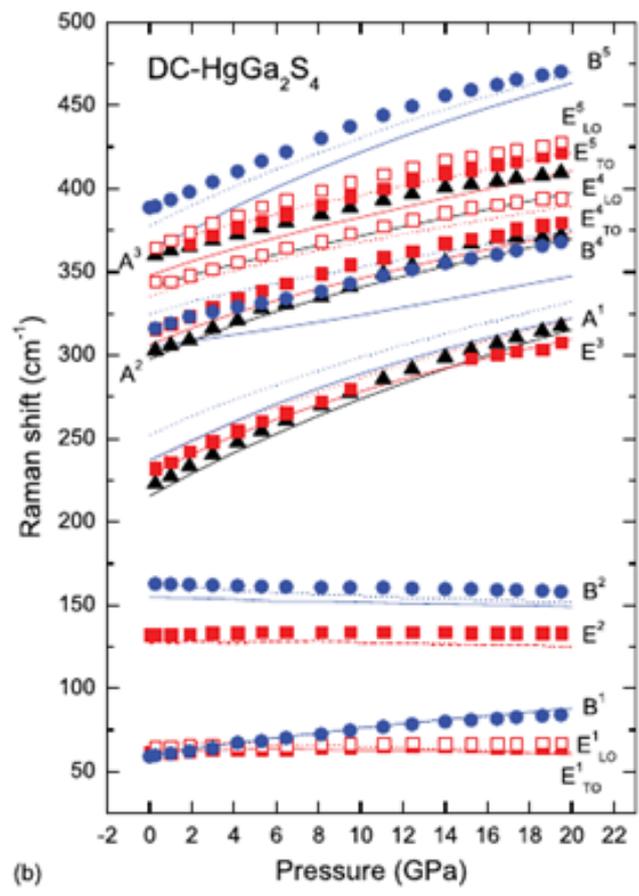


Figura III-19. Evolución con la presión de modos vibracionales del HgGa₂S₄.

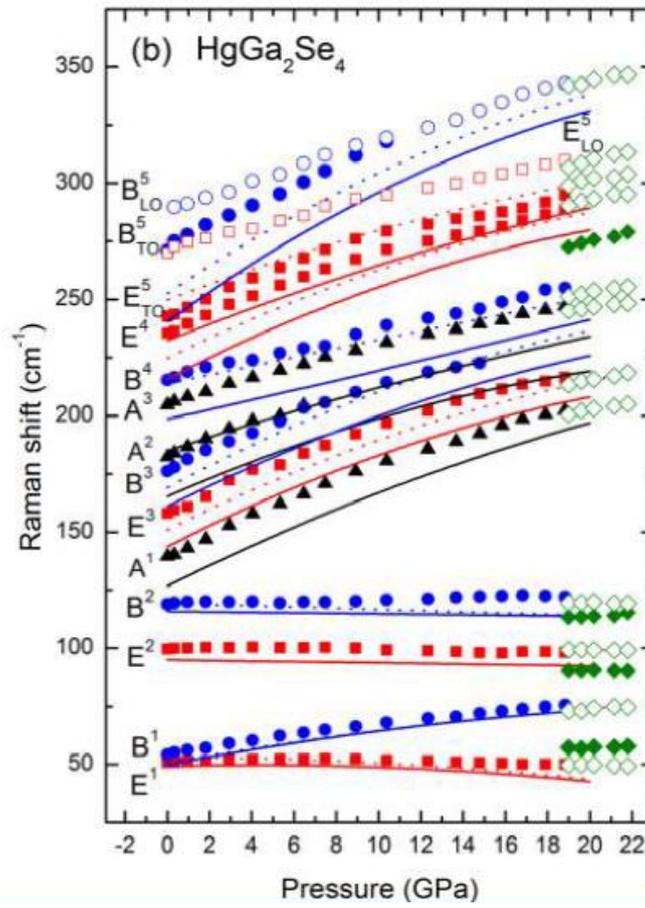


Figura III-20. Dependencia con la presión de los modos vibracionales teóricos (líneas) y experimentales [53] (símbolos) en el DC- HgGa_2Se_4 hasta los 22.4 GPa. Modos A (negro), modos B (azul) modos E (rojo). Modos TO (LO) símbolos rellenos (vacíos) y líneas continuas (discontinuas).

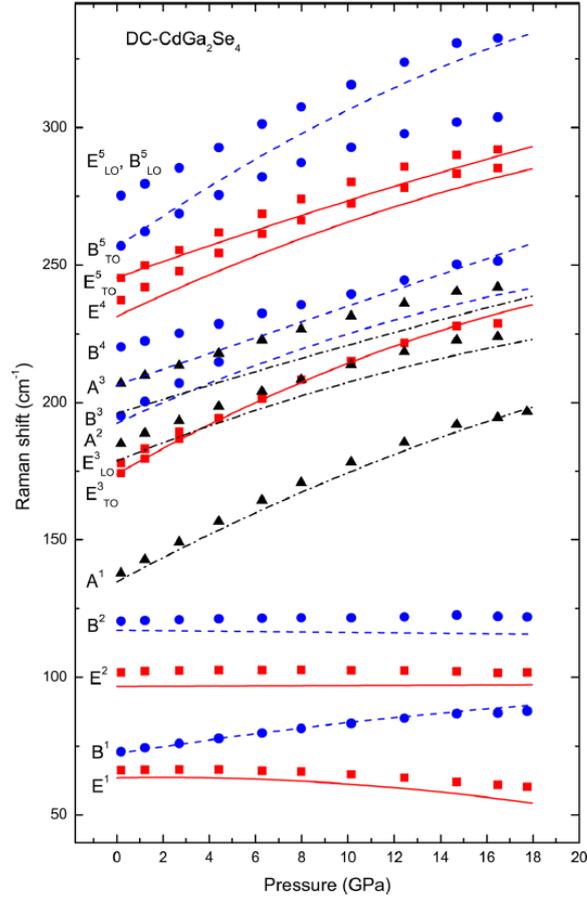


Figura III-21. Dependencia con la presión de los modos vibracionales calculado (líneas) y los medidos (símbolos) por la ref. [29] para el CdGa₂Se₄.

Con el fin de entender el comportamiento de los modos Raman a alta presión, recordemos que la estructura DC deriva de la estructura ZB con una celda doblada en la dirección del eje *c*. Como resultado se obtiene que los puntos X y W de la BZ de la estructura ZB se superpongan en el punto Γ de la estructura tetragonal. Por tanto, varios modos Raman en la estructura DC se comportarían de manera similar a los modos vibracionales que se producen en los puntos X y W de la estructura cúbica ZB. Teniendo en cuenta este aspecto, los coeficientes de presión pequeños o incluso negativos de los modos E y B de baja frecuencia se podrían entender asumiendo que estos modos derivan de los modos acústicos transversal y longitudinal, respectivamente, en los puntos X y W de la BZ de la estructura ZB [58, 57, 59, 60]. Un efecto similar se ha observado en otras calcopiritas como la del CuGaS₂ [61]. Basándonos en esta comparación entre los modos de la estructura DC y los de la estructura ZB, es posible entender por qué los modos Raman de la estructura DC localizados en la región de media frecuencia presentan unos coeficientes de presión en general más grandes que los

correspondientes a los modos de la región de alta frecuencia. El motivo podría deberse a que los modos de media y alta frecuencia se pueden considerar como los análogos de los modos TO y LO en la estructura ZB, respectivamente. Ya que los modos TO normalmente exhiben coeficientes de presión mayores que los modos LO, como señal de una disminución de la ionicidad de los semiconductores bajo presión [62, 63, 64]

Para argumentar la transición de la primera etapa de desorden desde la fase DC a la DS, Ursaki et al. [30] usó la disminución del modos E1, para el CdGa₂Se₄, sobre los 8 GPa. En este sentido, Fuentes-Cabrera et al. [31, 65] cuestionó la presencia de cualquier tipo de desorden, porque la disminución de la frecuencia de este modo con el aumento de la presión fue descrita por sus cálculos, sin tener en cuenta el desorden catiónico. Nuestros cálculos también conducen a un coeficiente de presión negativo para el modo E1 sobre los 4 GPa, de acuerdo con las medidas experimentales Raman y los cálculos de Fuentes-Cabrera et al.

19 Conclusiones

Los compuestos tipo AB₂X₄ presentan una gran cantidad de variantes en función de la valencia de los cationes y aniones que lo forman. En este trabajo nos hemos centrado en la familia del tipo A^{II}B₂^{III}X₄^{VI}. Los miembros de esta familia cristalizan en diversas estructuras cristalinas a presión ambiente. En este trabajo nos hemos centrado en tres compuestos: HgGa₂S₄, HgGa₂Se₄ y CdGa₂Se₄, que cristalizan en una estructura DC. El estudio de estos compuestos se ha llevado a cabo dentro del marco de la DFT y se han empleado para la descripción de la energía de canje-correlación la aproximación GGA con la descripción PBE y PBEsol. Los resultados estructurales obtenidos a presión ambiente y a alta presión, nos indican que se describe con mayor exactitud las propiedades de estos compuestos haciendo uso de la descripción PBEsol. Hay que tener en cuenta, que la elección del tipo de aproximación, así como de la descripción utilizada, depende del compuesto en particular que estemos estudiando y de las propiedades en las que estamos interesados.

Mediante XRD y espectroscopía Raman de estos compuestos se ha observado transiciones estructurales desde una fase ordenada DC a una totalmente desordenada tipo rocksalt (DR) en la que los cationes y las vacantes están totalmente mezcladas.

Entre estas dos fases se ha encontrado una fase intermedia del tipo DS desordenada en la que las vacantes y ciertos cationes se encuentran mezclados. Ya que las simulaciones con estructuras que presentan cierto desorden son complicadas de realizar, nos hemos centrado en el estudio de diversos parámetros para identificar la presión a la que se produce esta transición desde la fase ordenada DC a la desordenada DS.

La distorsión tetragonal $\delta = 2 - c/a$ fue propuesta como un indicador del desorden de la estructura con la presión, ya que los compuestos con estructura DS con un cierto desorden presentan un valor próximo a cero, ($\frac{c}{a} \approx 1.98$), mientras que las estructuras ordenadas DC presenta un δ mayor ($\frac{c}{a} \approx 1.90$). El buen acuerdo obtenido a bajas presiones del cociente c/a entre los datos de nuestras simulaciones y las medidas experimentales realizadas por el grupo de la Universitat Politècnica de València nos muestra que la distorsión tetragonal no puede ser tomada como una medida del desorden con la presión, ya que nuestras simulaciones no incluyen ningún tipo de desorden. La transición de fase orden-desorden es posible determinarla solamente a partir del cociente c/a cuando nuestros cálculos teóricos y las medidas experimentales empiezan a mostrar comportamientos diferentes. Para el CdGa_2Se_4 obtuvimos una presión de transición sobre los 6 GPa.

Otras magnitudes que se propusieron como indicadores de la transición orden-desorden fueron los coeficientes de compresibilidad axial y la diferencia entre ambos. En este caso, se asoció el cambio de pendiente en $\kappa_a - \kappa_c$ a esta transición de fase. De nuevo, la buena concordancia entre nuestras simulaciones *ab initio* sin desorden catiónico y las medidas realizadas descartan estas magnitudes como indicadores de esta transición estructural.

A partir del estudio de la estructura de bandas del HgGa_2Se_4 y CdGa_2Se_4 obtuvimos que ambos presentan un gap directo en Γ de 0.92 y 1.34 eV, respectivamente. Estos valores están en acuerdo con los obtenidos en otros estudios teóricos y son inferiores a las medidas experimentales existentes, ya que como es conocido la DFT subestima el valor del gap. Se encontró que el gap en estos compuestos presenta un fuerte comportamiento no lineal con la presión debido a: (i) un coeficiente de presión muy fuerte de la última BV y (ii) una disminución del coeficiente de presión positivo de la primera BC con la presión, debido a un cambio del carácter catiónico de esta banda.

Se estudiaron las propiedades mecánicas a presión ambiente y a alta presión para el HgGa_2S_4 y HgGa_2Se_4 a través de sus constantes elásticas y de otros módulos de elasticidad. El acuerdo entre los módulos de compresibilidad obtenidos a partir de las constantes elásticas calculadas y del ajuste de los puntos energía-volumen a una BM-EOS nos indican la calidad de las simulaciones que se han llevado a cabo. Según el criterio de Pugh para el cociente B/G , estos dos materiales deberían presentar un carácter dúctil. Además, el valor del factor de anisotropía de cizalladura A evidencia la anisotropía de estos compuestos de estructura tetragonal. El análisis de la estabilidad mecánica a partir de los criterios de estabilidad generalizados nos revela que el HgGa_2S_4 deja de ser estable mecánicamente por encima de los 13.8 GPa. En el caso del HgGa_2Se_4 , esta presión es 13.3 GPa. Estas presiones son consistentes con la aparición de defectos lineales en medidas de absorción. En este sentido, a partir del estudio del comportamiento con la presión de diferentes módulos elásticos, se percibe que un cambio de los coeficientes de presión asociados a los módulos de cizalladura (G) y de Young (E) podría estar relacionado con la inestabilidad mecánica de la estructura DC por encima de los 13 GPa.

Se calcularon los modos de vibración del HgGa_2S_4 , HgGa_2Se_4 y CdGa_2Se_4 en el centro de la BZ. Las frecuencias calculadas y sus coeficientes de presión concuerdan con las medidas de espectroscopía Raman del grupo experimental de Manjón et al., así como con otros estudios teóricos y experimentales. Además, nuestras simulaciones han ayudado a la determinación de la simetría de estos modos, ya que su determinación experimental no es sencilla.

20 Bibliografía

- [1] A.N. Georgobiani, S.I. Radautsan, I.M. Tiginyanu, *Sov. Phys. Sem.*, vol. 19, p. 121, 1985.
- [2] J.E. Bernard, A. Zuger, *Phys. Rev. B*, vol. 37, p. 6835, 1988.
- [3] X. Jiang, W.R.L. Lambrecht, *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 035201, 2004.

- [4] J.J.M. Binsma, L.J. Galiang, J. Bloem, *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. 63, p. 595, 1981.
- [5] A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 50, p. 164, 1987.
- [6] C. Rincón, *Phys. Rev. B*, vol. 45, p. 12716, 1992.
- [7] L. Garbato, F. Ledda, A. Rucci, *Prog. Cryst. Growth Charact.*, vol. 15, p. 1, 1987.
- [8] G. Kresse, J. Furthmüller, J. Haffner, «código VASP,» [En línea]. Available: <http://www.vasp.at/>.
- [9] P. Giannozzi, S. Baroni, P. Bonini et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 21, p. 395502, 2009.
- [10] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, p. 1396, 1997.
- [11] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 136406, 2008.
- [12] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B*, vol. 13, p. 5188, 1976.
- [13] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A.D. Stoerger, G. Stoerger, *Z. Allg. Chem.*, vol. 55, p. 241, 1955.
- [14] G.G. Guseinov, T.G. Kerimova, R.K. Nani, *Izvestiya Akademii Nauk Azerbaidzhanskoi SSR seriya Fisiko-Tekhnicheskikh i Matematicheskikh Nauk*, vol. 4, p. 59, 1980.
- [15] H. Schwer, V. Kraemer, *Z. Kristall.*, vol. 190, p. 103, 1990.
- [16] G.B. Carpenter, P. Wu, Y.-M. Gao, A. Wold, *Mater. Res. Bull.*, vol. 24, p. 1077, 1989.
- [17] C.K. Lowe-Ma, T.A. Vanderah, *Acta Cryst. C*, vol. 47, p. 919, 1991.
- [18] L. Gastaldi, M.G. Simeone, S. Viticoli, *Solid State Commun.*, vol. 55, p. 605, 1985.
- [19] O. Gomis, R. Vilaplana, F.J. Manjón, D. Santamaría-Pérez, D. Errandonea, E. Pérez-González, J. López-Solano, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, I.M.

- Tiginyanu, V.V. Ursaki, *Materials Research Bulletin*, vol. 48, p. 2128, 2013.
- [20] O. Gomis, R. Vilaplana, F.J. Manjón, D. Santamaría-Pérez, D. Errandonea, E. Pérez-González, J. López-Solano, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, *J. Appl. Phys.*, vol. 113, p. 073510, 2013.
- [21] V.V. Atuchin, V.G. Kesler, V.V. Ursaki, V.E. Tezlevan, *Solid State Communications*, vol. 138, p. 250, 2006.
- [22] O. Gomis, D. Santamaría-Pérez, R. Vilaplana, R. Luna, J.A. Sans, F.J. Manjón, D. Errandonea, E. Pérez-González, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 583, p. 70, 2014.
- [23] A. Grzechnik, V.V. Ursaki, K. Syassen, I. Loa, I.M. Tiginyanu, M. Handfland, *J. Solid State Chem.*, vol. 160, p. 205, 2001.
- [24] D. Errandonea, R.S. Kumar, F.J. Manjón, V.V. Ursaki, I.M. Tiginyanu, *J. Appl. Phys.*, vol. 104, p. 063524, 2008.
- [25] F. Birch, *J. Geophys. Res.*, vol. 83, p. 1257, 1978.
- [26] J. Marquina, Ch. Power, P. Grima, M. Morocoima, M. Quintero, B. Couzinet, J.C. Chervin, P. Munsch, J. González, *J. Appl. Phys.*, vol. 100, p. 093513, 2006.
- [27] S. Meenakshi, V. Vijyakumar, B.K. Godwal, A. Eifler, I. Orgzall, S. Tkachev, H.D. Hochheimer, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 67, p. 1660, 2006.
- [28] S. Meenakshi, V. Vijyakumar, A. Eifler, H.D. Hochheimer, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 71, p. 832, 2010.
- [29] O. Gomis, R. Vilaplana, F.J. Manjón, E. Pérez-González, J. López-Solano, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, D. Errandonea, J. Ruiz-Fuertes, A. Segura, D. Santamaría-Pérez, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, *J. Appl. Phys.*, vol. 111, p. 013518, 2012.
- [30] V.V. Ursaki, I.I. Burlakov, I.M. Tiginyanu, Y.S. Raptis, E. Anastassakis, A. Anedda, *Phys. Rev. B*, vol. 59, p. 257, 1999.

- [31] M. Fuentes-Cabrera, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 13, p. 10117, 2001.
- [32] F. J. Manjón, O. Gomis, P. Rodríguez-Hernández, E. Pérez-González, A. Muñoz, D. Errandonea, J. Ruiz-Fuertes, A. Segura, M. Fuentes-Cabrera, I. Tiginyanu, V.V. Ursaki, *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 195201, 2010.
- [33] J. González, R. Rico, E. Calderón, M. Quintero, M. Morocoima, *Phys. Status Solidi B*, vol. 211, p. 45, 1999.
- [34] M. Takumi, T. Ueda, Y. Koshio, H. Nishimura, K. Nagata, *Phys. Status Solidi B*, vol. 223, p. 271, 2001.
- [35] A.L. Edwards, H.G. Drickamer, *Phys. Rev.*, vol. 122, p. 1149, 1961.
- [36] M. Takumi, Y. Koshio, K. Nagata, *Phys. Status Solidi B*, vol. 211, p. 123, 1999.
- [37] S.H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, vol. 60, p. 5404, 1999.
- [38] W. Walukiewicz, W. Shan, K.M. Yu, J.W. Ager, E.E. Haller, I. Miotkowski, M.J. Seong, H. Alawadhi, A.K. Ramdas, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, p. 1552, 2000.
- [39] S.-H. Ma, Z.-Y. Jiao, X.-Z. Zhang, *J. Mater. Sci.*, vol. 47, p. 3849, 2012.
- [40] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystal. Their Representation by Tensor and Matrices*, Oxford: Oxford University Press, 1957.
- [41] J.M. Farley, G.A. Saunders, D.Y. Chung, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 6, p. 2010, 1973.
- [42] J.M. Farley, G.A. Saunders, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 5, p. 3021, 1972.
- [43] S. F. Pugh, *Philos. Mag.*, vol. 45, p. 823, 1954.
- [44] V. Tvergaard, J.W. Hutchinson, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 71, n° 3, p. 157, 1988.
- [45] K. Lau, A.K. McCurdy, *Phys. Rev. B*, vol. 58, p. 8980, 1998.

- [46] G. Grimvall, B. Magyari-Köpe, V. Ozolins, K.A. Persson, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 84, p. 945, 2012.
- [47] M. Born, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 36, p. 160, 1940.
- [48] F. Cleri, J. Wang, S. Yip, *J. Appl. Phys.*, vol. 77, p. 1449, 1995.
- [49] E. Kroumova, M.I. Aroyo, J.M. Pérez-Mato, A. Kirov, C. Capillas, S. Ivantchev, H. Wondratschek, *Phase Transitions*, vol. 76, p. 155, 2003.
- [50] R. Loudon, *Adv. Phys.*, vol. 13, p. 423, 1964.
- [51] P. Alonso-Gutiérrez, M.L. Sanjuán, *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 045212, 2008.
- [52] R. Vilaplana, M. Robledillo, O. Gomis, J.A. Sans, F.J. Manjón, E. Pérez-González, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, *Journal Applied Physics*, vol. 113, p. 093512, 2013.
- [53] R. Vilaplana, O. Gomis, F.J. Manjón, H.M. Ortiz, E. Pérez-González, J. López-Solano, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, D. Errandonea, V.V. Ursaki, I.M. Tiginyanu, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, p. 15773, 2013.
- [54] C. Razzetti, P.P. Lottici, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, p. 431, 1993.
- [55] R. Haeuseler, *J. Solid State Chem.*, vol. 26, p. 367, 1978.
- [56] R. Haeuseler, G. Waschenbach, H.D. Lutz, *Phys. Status Solidi B*, vol. 129, p. 549, 1985.
- [57] T. Mitani, S. Onari, K. Allakhverdiev, F. Gashimzade, T. Kerimova, *Phys. Status Solidi B*, vol. 223, p. 287, 2001.
- [58] I.I. Burlakov, Y. Raptis, V.V. Ursaki, E. Anastassakis, *Solid State Communications*, vol. 101, p. 377, 1997.
- [59] D.N. Talwar, M. Vandevyver, K. Kunc, M. Zigone, *M. Phys. Rev. B*, vol. 24, p. 741, 1981.

- [60] S. Klotz, J.M. Besson, M. Braden, K. Karch, P. Pavone, D. Strauch, W.G. Marshall, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, p. 1313, 1997.
- [61] J. González, B.J. Fernández, J.M. Besson, A. Polian, *Physical Review B*, vol. 46, p. 15092, 1992.
- [62] J.A. Sanjurjo, E. López-Cruz, P. Vogl, M. Cardona, *Physical Review B*, vol. 28, p. 4579, 1983.
- [63] E. Anastakis, M. Cardona, *High Pressure in Semiconductor Physics*, vol. 2, New York: Academic Press, 1998, p. 152.
- [64] M. Cardona, *Journal de Physique Colloques*, vol. 45, n° C8, p. 29, 1984.
- [65] M. Fuentes-Cabrera, O.F. Sankey, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 13, p. 1669, 2001.

IV Semiconductores Topológicos

21 Antecedentes

Los compuestos de la familia $A_2^{\text{III}}B_3^{\text{VI}}$ (donde $A = \text{Bi, Sb}$ y $B = \text{Te, Se}$) son semiconductores de gap estrecho con estructura cristalina tetradimita (R-3m) que han despertado gran interés en los últimos años, junto con sus aleaciones, debido a sus prometedoras funciones como materiales termoeléctricos en el rango de temperatura de los 300 a los 500 K. Estos materiales pueden ser exfoliados como el grafeno y una capa simple exhibe una alta conductividad eléctrica y una baja conductividad térmica. Los estudios de estos semiconductores laminados han aumentado considerablemente en los últimos años ya que se había augurado y recientemente se ha demostrado su comportamiento como aislantes topológicos 3D.

Los primeros estudios a alta presión en estos materiales se realizaron hace más de 40 años. La mayoría fueron medidas eléctricas realizadas con el objetivo de investigar los efectos de la presión en la conductividad eléctrica y estudiar la dependencia de la presión del gap, el diagrama de fase presión-temperatura, o la aparición de la superconductividad [1, 2, 3]. Sin embargo, otros estudios a alta presión en estos materiales se realizaron con el fin de estudiar y mejorar sus propiedades termoeléctricas [4, 5, 6]. En este contexto, un especial énfasis en la búsqueda de mejores materiales termoeléctricos se ha realizado en los últimos 15 años usando esta familia de semiconductores [7, 8, 9, 10]. Sin embargo, un gran número de estudios de alta presión se han realizado en los últimos años después de la predicción y descubrimiento de que estos semiconductores se comportan como aislantes topológicos 3D [11, 12, 13].

Los aislantes topológicos 3D constituyen una nueva clase de materiales que se comportan como aislantes en el sólido pero conducen la corriente eléctrica en la superficie [11, 14, 15]. Son aislantes caracterizados por la presencia de un fuerte acoplamiento spin-orbita (SO) que resulta en una inversión de la banda de conducción y de valencia en el punto gamma. El acoplamiento SO conduce a la apertura del gap estrecho y causa ciertos invariantes topológicos en el sólido que difieren de sus valores en el vacío. El cambio repentino de invariantes en la interface sólido-superficie resulta

en estados superficiales metálicos invariantes frente a la inversión temporal cuyas propiedades son útiles para aplicaciones en espintrónica y computación cuántica [14, 15].

Comportamientos anómalos en las propiedades termoeléctricas de estos compuestos a presiones relativamente bajas (sobre los 4 GPa) sugirieron la aparición de una transición de fase isoestructural [4, 7, 9, 16]. Esta transición fue interpretada como una transición topológica electrónica (ETT) o transición de Lifshitz inducida por la presión; es decir, un cambio en la topología de la superficie de Fermi, que puede ser inducida por el cambio de cualquier parámetro que sea capaz de sintonizar la estructura electrónica, tales como la compresión o la aleación [17]. La ETT origina anomalías en las propiedades mecánicas, eléctricas y termodinámicas de los materiales que la experimentan, pero también se prevé que afecte a las propiedades vibracionales [18, 19]. Es importante destacar que la observación de la ETT en los compuestos Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 a alta presión no está necesariamente relacionada con el hecho de que sean aislantes topológicos 3D.

Los estudios estructurales de Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 y Sb_2Te_3 bajo presión son escasos y la determinación de la estructura cristalina de estos compuestos a alta presión ha sido un proceso largo y laborioso. Recientemente se ha establecido la estructura cristalina de las diferentes fases del Bi_2Te_3 bajo presión mediante el uso de difracción de rayos X (XRD) en un sincrotrón y analizando los resultados mediante algoritmos de predicción de estructuras [20]. En cuanto a las transiciones experimentadas por el Sb_2Te_3 aunque la primera fase de alta presión parecía ser la misma que en el caso del Bi_2Te_3 existían algunas controversias sobre las siguientes fases de alta presión. En este trabajo mostraremos como la secuencia de transiciones es la misma en los dos compuestos. Las propiedades vibracionales de Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 han sido estudiadas teórica y experimentalmente únicamente a presión ambiente. Sin embargo, se espera que existan anomalías en los espectros de fonones de materiales con una ETT. Por ello, aparte del interés intrínseco que tiene el estudio de las propiedades vibracionales de estos compuestos, en este capítulo se presenta un exhaustivo estudio de las propiedades estructurales, ópticas y vibracionales de Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 sometidos a altas presiones. Es más, determinaremos la secuencia de transición para el Bi_2Se_3 que aún no ha sido estudiada y analizaremos sus propiedades estructurales, ópticas y vibracionales a presión ambiente y a alta presión. Los resultados de las simulaciones serán comparados

con los datos experimentales en los casos en los que sea posible. Finalmente, buscaremos indicios que puedan ser utilizados para detectar la transición topológica electrónica (ETT) que se produce en esta familia de compuestos.

22 Descripción de las estructuras cristalinas

Como se dijo anteriormente, se supone que estos compuestos cristalizan a presión ambiente a las fases R-3m. De los estudios sobre Bi_2Te_3 se deduce que la estructura R-3m a presión ambiente, transita a una fase monoclinica C2/m. Si seguimos aumentando la presión, se producirá otra transición de fase también monoclinica, pero con una simetría C2/c. Hay predicha otra transición a presiones superiores, esta vez a una fase desordenada bcc del tipo Im-3m. Estudios preliminares sobre Sb_2Te_3 indican que probablemente este compuesto experimenta la misma secuencia de transiciones sometido a alta presión. En cuanto al Bi_2Se_3 , vamos a comprobar en este trabajo si también sigue la misma secuencia que los dos anteriores:



Por ello antes de pasar a describir los resultados obtenidos con nuestras simulaciones *ab initio* vamos a describir las estructuras que acabamos de mencionar.

22.1 Estructura R-3m

A presión ambiente, esta familia de compuestos binarios $A_2^{\text{III}}B_3^{\text{VI}}$ cristaliza en una estructura tipo tetradimita con estructura R-3m, grupo espacial (SG) nº 166 y con tres fórmulas unidad en la celda convencional ($Z=3$). La celda queda determinada por dos constantes de red a y c . En la celda primitiva un átomo $B(1)$ está en la posición Wyckoff 3a y los átomos restantes A y $B(2)$ ocupan posiciones Wyckoff 6c. Esta estructura está formada por subcapas monoatómicas de los iones A^{III} y B^{VI} en disposición hexagonal. Estas subcapas están apiladas a lo largo del eje c , formando capas quíntuples ($B^{\text{VI}}(2) - A^{\text{III}} - B^{\text{VI}}(1) - A^{\text{III}} - B^{\text{VI}}(2)$) a modo de sándwich, donde los índices 1 y 2 hacen referencia a las dos posiciones no equivalentes de los aniones. Finalmente, las capas quíntuples se apilan a lo largo del eje c para formar la

estructura completa, como se puede apreciar en la Figura IV-1(a). Dentro de las capas quintuples, los enlaces son de tipo iónico-covalente, mientras que los enlaces $B^{VI} - B^{VI}$ entre capas quintuples adyacentes son principalmente de tipo Van der Waals con alguna contribución de las fuerzas de Coulomb de largo alcance [1].

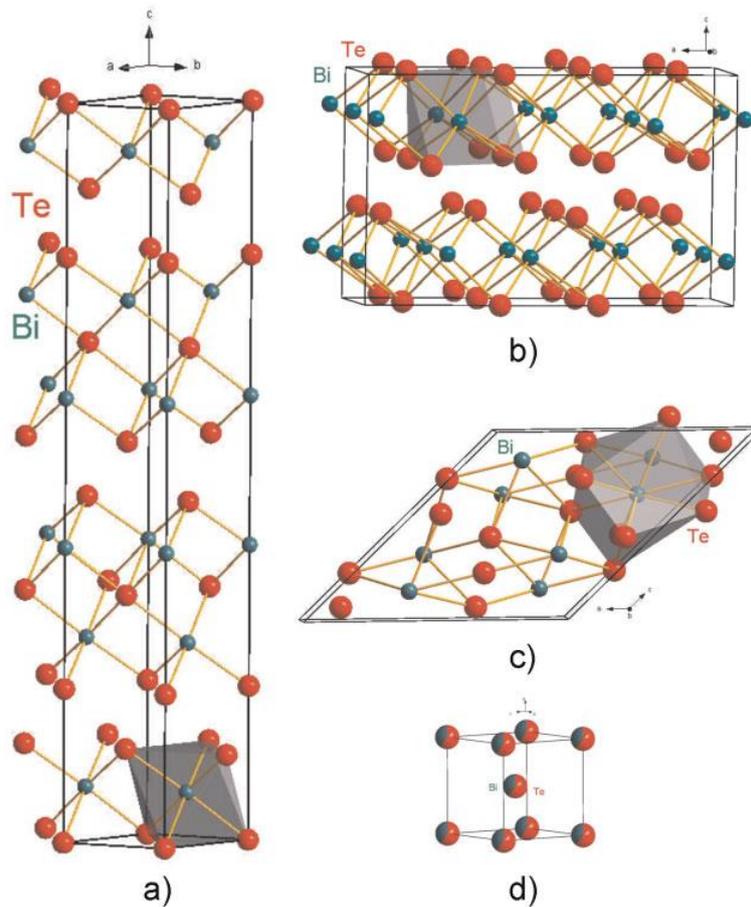


Figura IV-1: Diferentes estructuras de los compuestos $A_2^{III}B_3^{VI}$ (las imágenes muestran al Bi_2Te_3) a temperatura ambiente: (a) R-3m (fase α) a presión ambiente y bajas presiones; (b) C2/m (fase β); (c) C2/c (fase γ); (d) Im-3m bcc (fase δ).

22.2 Estructura C2/m

Se trata de una estructura monoclinica con grupo espacial C2/m, SG n° 12, y con 4 fórmulas unidad en la celda convencional ($Z = 4$). Esta estructura presenta una estructura laminar similar a la fase R-3m, pero donde los átomos A ($A = \text{Bi}, \text{Sb}$) tienen un orden de coordinación mayor que en la fase a presión ambiente, pasando de coordinación 6 a 7. La celda queda determinada por tres constantes de red (a, b, c) y un

ángulo β , y los cinco átomos de la fórmula unidad están localizados en sitios Wyckoff $4i$, cada uno de ellos caracterizados por dos parámetros internos (x, z) diferentes.

22.3 Estructura C2/c

También es una fase monoclinica, pero con un grupo espacial de simetría diferente, el C2/c (SG nº 15) con cuatro fórmulas unidad en la celda primitiva, y donde la coordinación de los aniones pasa de 7 a 8. Los átomos A ($A = \text{Bi, Sb}$) están localizados en sitios de Wyckoff 8f, mientras que los átomos B ($B = \text{Te, Se}$) se sitúan en dos posiciones diferentes, 8f y 4e, y la celda queda determinada por tres constantes de red (a, b, c) y un ángulo β .

23 Detalles de las simulaciones

Las simulaciones *ab initio* de estos compuestos fueron realizadas usando el esquema PAW (projector-augmented wave scheme), utilizando una energía de corte para las ondas planas de 320 eV, y la descripción PBESol (GGA) para el término de canje-correlación. El número de puntos especiales k empleado garantiza que las energías y las fuerzas están bien convergidas y calculadas con una elevada precisión: en las configuraciones optimizadas las fuerzas en los átomos son menores de 0.002 eV y la desviación del tensor de tensiones respecto a la forma diagonal, que adopta en el caso de presión hidrostática es menor de 1 Kbar. Así para la estructura R-3m, tratada como semiconductor se empleó un reticulado 6x6x6 que generó 32 puntos especiales para las simulaciones sin el acoplamiento espín-órbita y 216 puntos especiales para las simulaciones con acoplamiento espín-órbita. Para la estructura C2/m se utilizó un reticulado de 7x12x6, generando 154 puntos especiales, y para la C2/c un mallado de 7x8x7 que generó 125 puntos especiales.

Dado el tipo de compuesto con los que estamos tratando, hemos analizado el efecto del acoplamiento espín-órbita (SO) en la estabilidad estructural y en las frecuencias de los fonones en las diferentes fases. Hemos comprobado que el efecto del acoplamiento SO es muy pequeño y que no afecta a los resultados que obtenemos. En el

caso de los fonones encontramos que las diferencias eran muy pequeñas del orden de $1-3 \text{ cm}^{-1}$ en el punto Γ . Sin embargo, su inclusión supone un incremento importante del tiempo de computación, sobre todo en el caso de las complejas fases monoclinicas de alta presión. En cambio, el acoplamiento SO si fue incluido en el estudio de las propiedades electrónicas pues juega un papel fundamental en este caso.

24 Transiciones de fase y transiciones topológicas electrónicas

24.1 Transiciones de fase

La presencia de una presión externa sobre los sólidos puede inducir, en determinadas condiciones, a una inestabilidad estructural provocando la aparición de una transición de fase.

Con el fin de estudiar la estabilidad estructural de las diferentes fases del Bi_2Te_3 y comprobar la serie de transiciones a alta presión propuestas por Zhu et al. [20], hemos realizado cálculos de energía total para estas estructuras [20, 21]. Hemos simulado también diferentes fases de alta presión para el Sb_2Te_3 y hemos comprobado que sigue la misma serie de transiciones que el Bi_2Te_3 . Por otra parte, hemos determinado las transiciones del Bi_2Se_3 a alta presión, para ello además de las fases propuestas para los otros dos compuestos hemos realizados simulaciones con alguna estructura del tipo Pnma y alguna del SG nº 14, pero ninguna de ellas resultó competitiva con las estructuras descritas anteriormente.

La transición de fase termodinámica entre dos estructuras se produce cuando la energía libre de Gibbs (G) coincide para ambas fases. Las simulaciones que se han realizado en esta memoria no tienen en cuenta la temperatura, es decir, se han realizado a temperatura cero y permiten obtener la entalpia (H) en función de la presión. Por lo que se ha obtenido la G para las diferentes fases usando el modelo de Debye cuasiarmónico [22]. De esta forma, obtenemos la G a temperatura ambiente (300 K) a partir de cálculos a temperatura cero, y así podemos discutir la estabilidad relativa de las diferentes estructuras propuestas.

La Figura IV-2 muestra la energía frente al volumen y la diferencia de energía libre de Gibbs a 300 K frente a la presión, en los tres compuestos estudiados, para las fases simuladas que resultaron competitivas. En la Figura IV-2(a), las diferentes fases observadas bajo presión se cruzan entre sí en volúmenes reducidos y, por lo tanto, son candidatas a ser observadas a diferentes presiones. Con el fin de mostrar claramente la secuencia de transición de las diferentes fases y la presión de transición entre ellas, hemos representado en la Figura IV-2(b) la dependencia con la presión de la diferencia de la energía libre de Gibbs a 300 K, para las diferentes fases monoclinicas con respecto a la fase romboédrica R-3m, que tomamos como referencia.

En la Tabla IV-1 se muestran las presiones teóricas de las transiciones de fase, junto con las medidas experimentalmente realizadas por el grupo de F. J. Manjón [23, 24, 25]. En líneas generales, las presiones de transición concuerdan bien, exceptuando en algunos casos. Por ejemplo, la diferencia en los valores de la transición para el Bi_2Se_3 de la estructura C2/m a la C2/c puede ser debida a la presencia de una ligera presión uniaxial, debido al medio transmisor utilizado en los experimentos Raman bajo presión, que conduce a una disminución de la presión de transición con respecto al valor en condiciones verdaderamente hidrostáticas. Se comprueba por lo tanto que el Bi_2Se_3 sigue la misma secuencia de transición que los otros dos compuestos estudiados.

Tabla IV-1: Presiones de transición de fase teóricas y experimentales [23, 24, 25] obtenidas para el Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 y Bi_2Se_3 . Las presiones vienen dadas en GPa.

| | $R - 3m \rightarrow C2/m$ | | $C2/m \rightarrow C2/c$ | |
|--|---------------------------|--------------|-------------------------|--------------|
| | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental |
| Bi_2Te_3 | 4,5 | 7,5 | 9 | 15 |
| Sb_2Te_3 | 6,9 | 7,7 | 12,3 | 14,5 |
| Bi_2Se_3 | 9 | 9,7 | 24,5 | 19,9 |

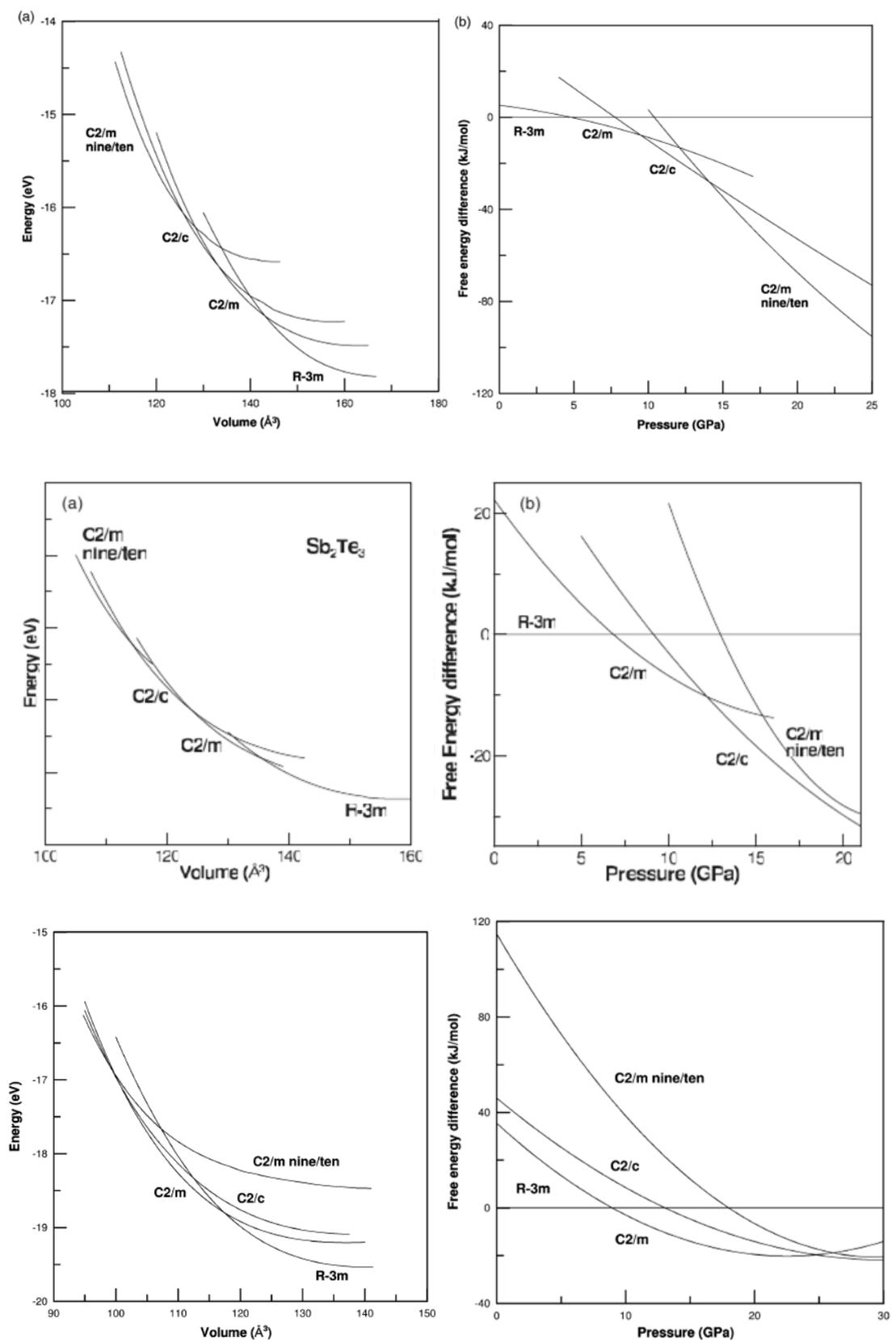


Figura IV-2: Cálculos teóricos de (a) la energía frente al volumen a 0K y (b) la diferencia de la energía libre de Gibbs frente a la presión a 300K para las fases R-3m, C2/m, C2/c y C2/m tipo bcc del Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 y Bi_2Se_3 . La energía libre de la fase R-3m se toma de referencia en (b).

Queda claro que estos tres compuestos siguen la secuencia $R - 3m \rightarrow C2/m \rightarrow C2/c$, pero queda por determinar cuál será la estructura de la siguiente fase de la secuencia de transición. Se barajan dos estructuras diferentes: una estructura ordenada tipo bcc con simetría monoclinica $C2/m$ con un orden de coordinación 9 o 10 (indicada como $C2/m$ nine/ten en las gráficas E-V); o una estructura desordenada bcc con grupo espacial $Im-3m$, aunque no se descarta una fase desordenada fcc. Puesto que los cálculos *ab initio* con estructuras desordenadas son complicados, como ya se comentó en el capítulo anterior; hemos realizado cálculos de la estructura monoclinica ordenada tipo $C2/m$.

Para esta última transición de fase (ver figura Figura IV-2), nuestros cálculos muestran que la estructura monoclinica $C2/m$ tipo bcc con coordinación 9-10 presenta una energía libre de Gibbs más pequeña que la de la fase $C2/c$ para el caso del Bi_2Te_3 a partir de los 14 GPa, pero más grande para el Bi_2Se_3 y el Sb_2Te_3 . Esto quiere decir que, en principio, una transición desde la fase $C2/c$ a la fase monoclinica tipo bcc $C2/m$ 9-10 no puede observarse a $T=300K$ para el caso del Bi_2Se_3 y el Sb_2Te_3 ya que la estructura $C2/m$ tipo bcc es menos estable; pero que, para el Bi_2Te_3 , esta transición si sería posible. Sin embargo, como comentaremos más detalladamente en otra sección, esta posible fase del Bi_2Te_3 es inestable ya que hemos realizado cálculos de fonones a varias presiones entre 15 y 18 GPa, y hemos encontrado que hay fonones con frecuencias imaginarias, lo que sugiere que esta fase realmente no es estable a esas presiones. Por lo tanto, llegamos a la conclusión de que posiblemente la transición se produzca a una fase bcc desordenada con estructura $Im-3m$. Sin embargo, no pueden ser descartadas otras fases inactivas Raman como puede ser una fase fcc desordenada.

24.2 Transiciones topológicas electrónicas

Una ETT (electronic topological transition) se produce cuando un extremo de la estructura banda electrónica, asociada a una singularidad de Van Hove en la densidad de estados, cruza el nivel de Fermi [17]. Este cruce puede ser inducido por la presión, la temperatura, el dopaje, etc., provocando una fuerte redistribución de la densidad electrónica en torno a la energía de Fermi. Esta redistribución conduce a una transición de fase isoestructural de segundo orden, sin discontinuidades en el volumen (primera derivada de la energía libre de Gibbs) ni variaciones en las posiciones de Wyckoff; pero

si induce cambios en las constantes elásticas y, por lo tanto, cambios en la compresibilidad del material (segunda derivada de la energía libre de Gibbs) [26]. Los materiales en los que tiene lugar una ETT también presentan anomalías en su espectro de fonones [18, 19]. En los calcogenuros laminados Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 y Bi_2Te_3 tiene lugar una transición ETT en la fase R-3m. Comentaremos estas transiciones, para el caso de los materiales que nos ocupan, en las secciones correspondientes a la estructura y a las propiedades vibracionales.

25 Propiedades estructurales

25.1 Propiedades estructurales de la fase de baja presión (R-3m)

Como ya se mencionó estos compuestos Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 cristalizan a presión ambiente en la fase R-3m, descrita anteriormente. En la Tabla IV-2 se muestran los parámetros estructurales de los tres compuestos estudiados junto con otros resultados teóricos y experimentales.

En líneas generales, nuestros resultados presentan valores similares a los de otros estudios teóricos y medidas realizadas mediante XRD. Señalar que los resultados obtenidos con PBESol presentan parámetros algo superiores a los realizados con LDA, en el caso del Bi_2Te_3 , dado a la sobrestimación ya conocida con la que describe las fuerzas de Van der Waals. Mientras que presentan valores menores a los obtenidos utilizando cálculos con PBE. Como puede observarse la influencia del acoplamiento SO no es importante en el estudio de las propiedades estructurales, sin embargo, como veremos luego, es fundamental a la hora de estudiar las propiedades ópticas. Los módulos de compresibilidad B_0 , así como su derivada con la presión B'_0 se han obtenido mediante el ajuste del volumen frente a la presión utilizando una ecuación de estado de tipo Birch-Murnaghan (BM-EOS), y se muestran en la Tabla IV-2 junto con otros resultados publicados siendo bueno el acuerdo en líneas generales.

Tabla IV-2. Parámetros estructurales a presión cero, módulo de compresibilidad B_0 y su derivada con la presión B'_0 del Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 con estructura R-3m, junto a resultados de otros estudios teóricos y experimentales. Las filas sombreadas corresponden a los resultados obtenidos mediante simulaciones *ab initio* realizadas en este estudio.

| | a(Å) | c(Å) | B_0 | B'_0 |
|---|-------|--------|-------|--------|
| $\alpha\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ | | | | |
| PBESol | 4.127 | 28.315 | 47.8 | 3.9 |
| PBESol (SO) | 4.141 | 28.124 | 48 | 4.6 |
| PBE [27] | 4.138 | 28.640 | | |
| PBE (SO) [27] | 4.215 | 29.828 | | |
| Exp. [25] | 4.123 | 28.486 | 53 | 2.9 |
| Exp. [28] | 4.143 | 28.636 | | |
| $\alpha\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ | | | | |
| PBESol | 4.380 | 29.982 | 41.92 | 4.89 |
| PBESol (SO) | 4.375 | 30.167 | 41.61 | 4.68 |
| PBE [27] | 4.450 | 31.630 | | |
| PBE (SO) [27] | 4.470 | 31.120 | | |
| LDA (SO) [29] | 4.360 | 30.380 | | |
| Exp. [30] | 4.385 | 30.497 | | |
| Exp. [31] | 4.383 | 30.380 | 40.9 | 3.2 |
| $\alpha\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ | | | | |
| PBESol | 4.276 | 29.940 | 41 | 5.2 |
| PBE [4] | 4.316 | 31.037 | | |
| PBE [8] | 4.350 | 30.844 | | |
| PBE [32] | 4.440 | 30.290 | | |
| Exp. [33] | 4.264 | 30.458 | | |
| Exp. [34] | 4.262 | 30.450 | 40 | 4 |
| Exp. [35] | 4.265 | 30.450 | 30.2 | 9.4 |
| Exp. [36] | 4.271 | 30.451 | 36.1 | 6.2 |

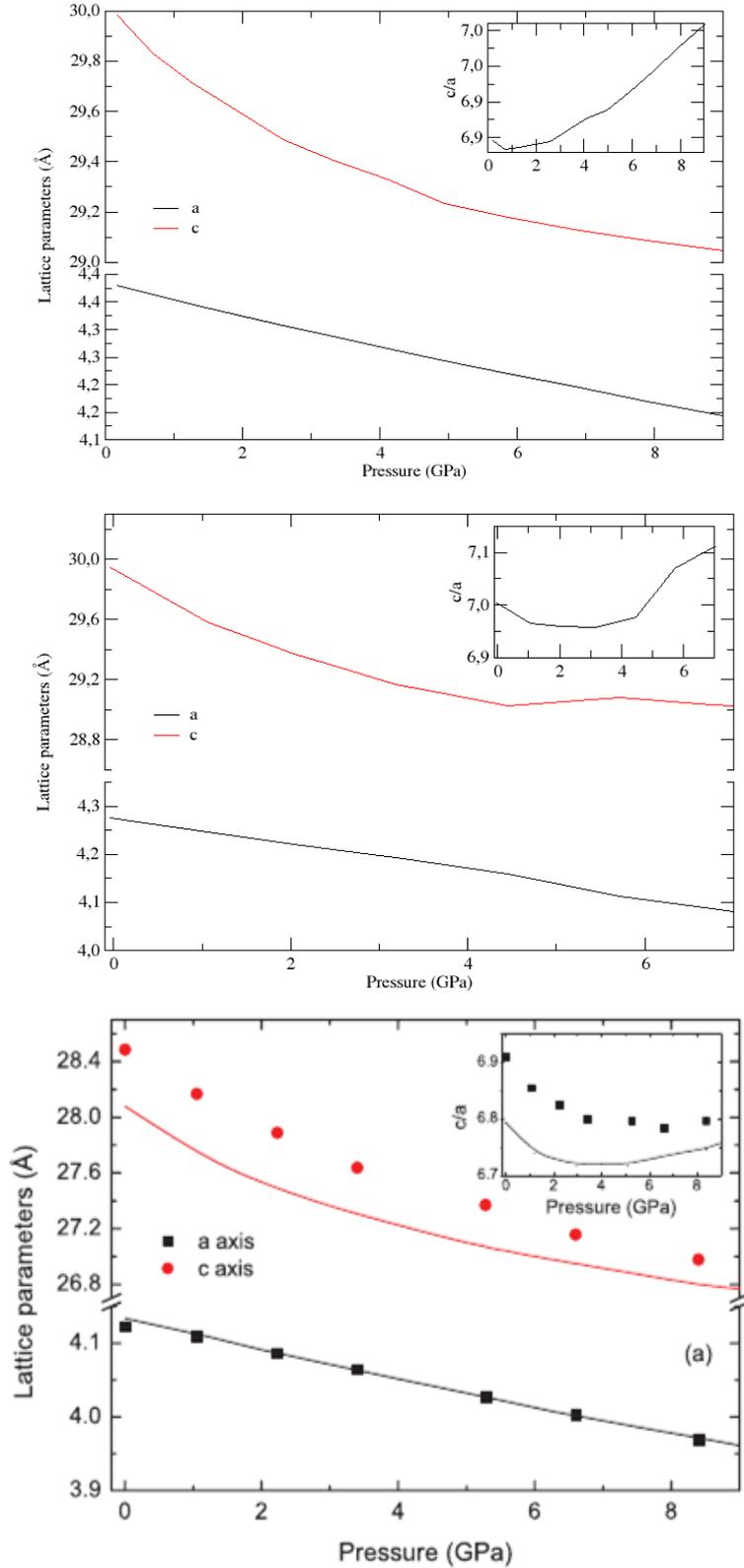


Figura IV-3. Evolución con la presión de los parámetros a y c de la estructura R-3m del Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 y Bi_2Se_3 . En el recuadro se incluye la evolución del cociente c/a con la presión para cada uno de los compuestos. Las líneas se corresponden con los resultados obtenidos en nuestras simulaciones incluyendo el acoplamiento espín-órbita y los puntos representan, para el Bi_2Se_3 , las medidas experimentales realizadas por Vilaplana et al. [25].

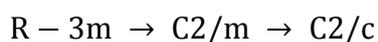
En la Figura IV-3 presentamos la evolución de los parámetros de celda a y c con la presión. Como puede observarse el eje c es más compresible que el eje a , aunque la compresión no es lineal. La variación del cociente c/a frente a la presión está representando en un recuadro en la figura correspondiente a cada compuesto. En todos los casos aparece un mínimo.

En un estudio experimental por medio de medidas XRD publicado por Polian et al. [31] sobre el Bi_2Te_3 , se indicaba la existencia de una transición ETT en este material. La transición tendría lugar hacia 2 GPa sin ningún cambio en la fase R-3m pero con un mínimo en la relación c/a en el valor de la presión antes indicado. Estos autores realizaron un estudio detallado de la dependencia de los parámetros a y c y del volumen con la presión analizando la ecuación de estado de Birch-Murnaghan en términos de parámetros de red (o de volumen) frente a la deformación Euleriana. Para el caso del Bi_2Se_3 hemos realizado un estudio semejante y hemos llegado a la conclusión de que es un método sujeto a bastantes errores [25]. Sin embargo, hemos comprobado que el cambio en la relación c/a es característico de una transición ETT y puede ser determinado fácilmente.

Observando la evolución de c/a en los compuestos que estudiamos podemos predecir una transición ETT para el Bi_2Te_3 a una presión próxima a 2 GPa, para el Sb_2Te_3 la transición se produciría a 3 GPa, mientras que para el Bi_2Se_3 tendría lugar a 4 GPa. Estas presiones de transición están en acuerdo con las obtenidas por Polian et al. para el Bi_2Te_3 (2 GPa [31]), con Jacobsen et al. para el Sb_2Te_3 (3 GPa [35]) y con la obtenida por Vilaplana et al. para el Bi_2Se_3 (5 GPa [25]). En el caso de transiciones ETT también se producen anomalías en el espectro de fonones, como veremos en el capítulo correspondiente. El estudio del espectro de fonones de estos materiales confirma la presencia de una transición ETT a las presiones antes mencionadas.

25.2 Propiedades estructurales de las fases de alta presión

En la sección anterior se determinó que los tres compuestos semiconductores que estamos estudiando siguen la siguiente secuencia de transición cuando están sometidos a altas presiones:



Vamos a estudiar, ahora, las propiedades de los calcogenuros laminados Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 y del Sb_2Te_3 en cada una de estas fases de alta presión.

25.2.1 Fase C2/m

Esta fase es conocida en la literatura como la fase β de estos compuestos. La transición de fase de la estructura R-3m a la estructura C2/m cierra el “gap” de energía (banda prohibida de energía), lo que conduce a un cambio de carácter de estos compuestos pasando de ser materiales semiconductores a materiales con carácter metálico. En la Tabla IV-3 se muestran los parámetros estructurales obtenidos en nuestros estudios, a la presión de transición. Los resultados concuerdan con los medidos en los experimentos realizados en paralelo con nuestras simulaciones por R. Vilaplana et al. para el Bi_2Se_3 . Para el Bi_2Te_3 , los parámetros de red a y b son muy similares a los obtenidos por L. Zhu et al., pero no ocurre lo mismo para el parámetro c y el ángulo β . El origen de esta discrepancia es debida a la elección de los vectores que definen la estructura. En nuestro caso, hemos optado por mostrar nuestros cálculos utilizando el “setting” estándar para la estructura monoclinica para una mejor comparación con futuros trabajos experimentales, debido a que es el que normalmente se emplea en este campo. Para los valores obtenidos en nuestras simulaciones para el caso del Sb_2Te_3 sucede algo similar si los comparamos con las medidas de XRD realizadas por Sousa et al. [36], los valores de a y b son muy similares, pero el parámetro c y el ángulo β discrepan bastante. De nuevo, estas diferencias son debidas a la elección de un setting diferente a la hora de la elección de los vectores que describen el cristal. En la Figura IV-4 se muestra la evolución de los parámetros estructurales con la presión en esta fase monoclinica en la región de presiones en la que esta fase es estable. Se observa un coeficiente de presión pequeño para los parámetros a, b y c, siendo este comportamiento similar para los tres compuestos.

Tabla IV-3. Parámetros estructurales, módulo de compresibilidad de volumen B_0 y su derivada con la presión B'_0 para el Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 con la estructura C2/m a la presión de transición experimental. Se adjuntan datos de otros estudios teóricos y experimentales.

| | a(Å) | b(Å) | c(Å) | $\beta(^{\circ})$ | B_0 | B'_0 |
|---|--------|-------|--------|-------------------|-------|--------|
| $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ (13.5 GPa) | | | | | | |
| PBESol | 13.940 | 3.792 | 8.420 | 89.06 | 60.4 | 4.8 |
| Exp. [25] | 14.007 | 3.829 | 8.471 | 88.31 | 66 | 4.5 |
| $\beta\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ (8.4 GPa) | | | | | | |
| PBESol | 14.883 | 4.066 | 9.121 | 89.73 | 41.25 | 4.06 |
| PBE [20] ^a | 14.865 | 4.056 | 17.468 | 148.39 | | |
| Exp. [20] ^a | 14.645 | 4.096 | 17.251 | 148.48 | | |
| $\beta\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ (8.6 GPa) | | | | | | |
| PBESol | 14.531 | 4.019 | 8.972 | 90.47 | 34.74 | 5 |
| Exp. [36] ^b | 14.372 | 4.014 | 17.090 | 149.12 | | |

^a alrededor de los 12-12.6 GPa.

^b a la presión de 13.2 GPa.

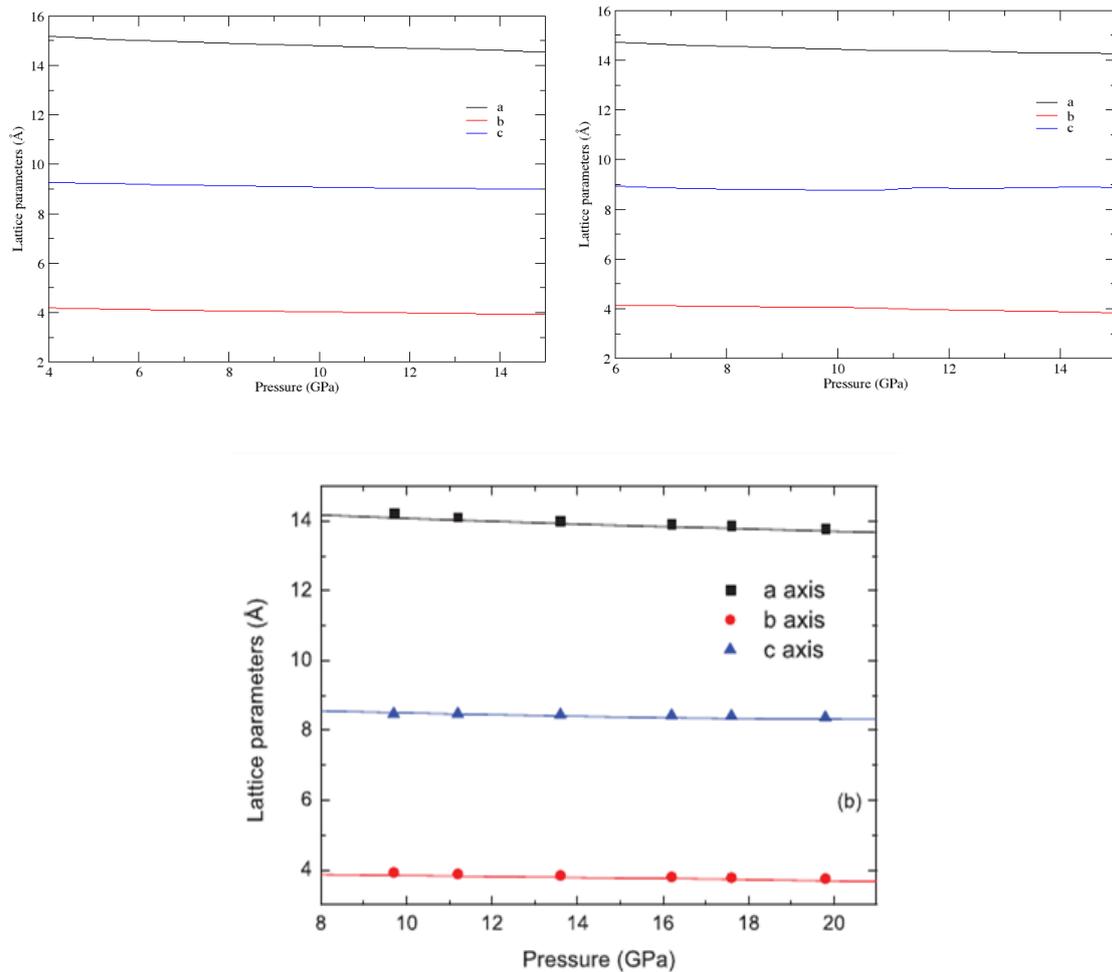


Figura IV-4. Evolución con la presión de los parámetros estructurales a, b y c de la fase β (estructura C2/m) del Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 y Bi_2Se_3 .

25.2.2 Fase C2/c

Es la llamada fase γ de estos compuestos. En esta fase se mantiene el carácter metálico de los materiales estudiados. Los parámetros obtenidos en este trabajo, en torno a las presiones en la que se produce la transición, se muestran en la Tabla IV-4. Solo ha sido posible comparar nuestros resultados para el Bi_2Te_3 con los obtenidos por Zhu et al. y para el Sb_2Te_3 con los obtenidos mediante XRD por Sousa et al. [36]. Al igual que ocurría con la fase descrita en el apartado anterior, los resultados obtenidos son similares a los reportados por Zhu et al. y Sousa et al. para el Bi_2Te_3 y el Sb_2Te_3 , respectivamente, con la diferencia del parámetro c y del ángulo β , que como ya se comentó es debido a un setting diferente.

El comportamiento de los parámetros de red en esta fase para cada uno de los compuestos de estudio se muestra en la Figura IV-5. Se observa que el parámetro b experimenta una mayor compresión con el aumento de la presión, en comparación con los parámetros a y c .

Tabla IV-4. Parámetros estructurales, módulo de compresibilidad B_0 y su primera derivada B'_0 con la presión de los compuestos binarios $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ en la fase monoclinica C2/c a la presión de transición experimental.

| | a(Å) | b(Å) | c(Å) | $\beta(^{\circ})$ | B_0 | B'_0 |
|--|--------|-------|--------|-------------------|-------|--------|
| $\gamma\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ (25.5 GPa) | | | | | | |
| PBESol | 9.128 | 6.469 | 7.191 | 69.42 | 77.1 | 2.6 |
| $\gamma\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ (15.5 GPa) | | | | | | |
| PBESol | 9.895 | 6.962 | 7.709 | 70.30 | 45.28 | 3.57 |
| PBE [20] ^a | 9.956 | 7.146 | 10.415 | 134.86 | | |
| Exp. [20] ^a | 10.233 | 6.955 | 10.503 | 136.0 | | |
| $\gamma\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ (15.2 GPa) | | | | | | |
| PBESol | 9.669 | 6.895 | 7.544 | 70.81 | 38.91 | 4.5 |
| Exp. [36] ^b | 9.708 | 6.803 | 10.036 | 134.89 | | |

^a alrededor de los 14-14.4 GPa.

^b a la presión de 19.2 GPa.

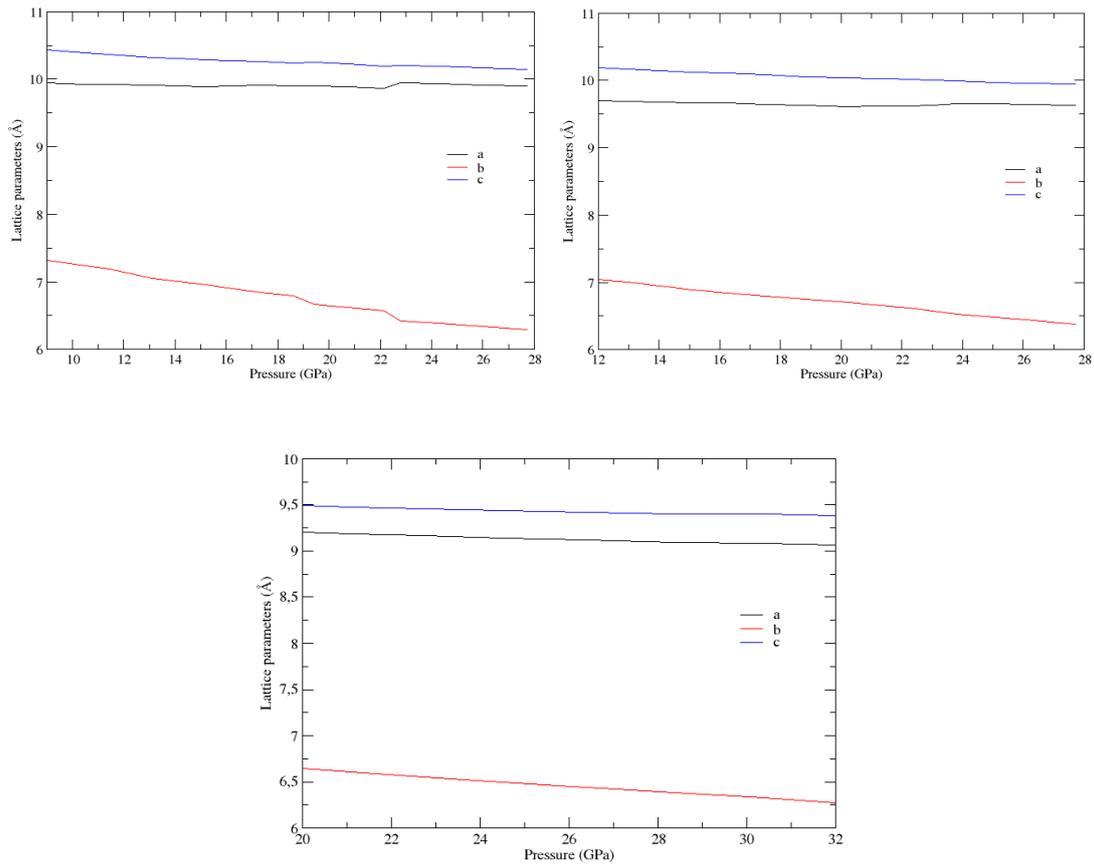


Figura IV-5. Comportamiento con la presión de los parámetros estructurales del Bi₂Te₃, Sb₂Te₃ y Bi₂Se₃ con estructura C2/c (fase γ).

26 Propiedades Ópticas

Una vez descritas las estructuras que adoptan estos compuestos a diferentes presiones y discutidas sus estabildades relativas, pasamos al estudio de las propiedades ópticas de cada uno bajo presión. Como ya se dijo anteriormente al describir los detalles de las simulaciones de estos compuestos (Apartado 23) los efectos del acoplamiento espín-órbita son muy importantes en las propiedades electrónicas de estos compuestos, por lo que no se pueden despreciar como en el caso del estudio de las propiedades estructurales. El estudio de las bandas electrónicas y de las correspondientes propiedades ópticas de Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ y del Sb₂Te₃, en la fase R-3m, ha sido efectuado teniendo en cuenta este acoplamiento espín-órbita (SO).

Para entender la dependencia con la presión de la estructura electrónica de estos semiconductores de gap estrecho y cómo afecta a sus propiedades eléctricas y

termoeléctricas es importante disponer de medidas ópticas bajo presión. En el caso del Bi_2Se_3 comparamos nuestros resultados *ab initio* con medidas experimentales de transmisión y de reflexión en la región media del infrarrojo [37]. En el caso del Bi_2Te_3 comparamos con medidas efectuadas hasta 6 GPa ya que por encima de esa presión no se pudo medir [23]. En cuanto al Sb_2Te_3 no existen medidas experimentales con las que comparar.

En la Figura IV-6 se muestra la estructura de bandas del Bi_2Se_3 , para dos presiones diferentes, incluyendo los efectos de la interacción espín-órbita. Larson et al. [38] y Zhang et al. [11] han realizado cálculos previos de la estructura de bandas a presión ambiente. Los resultados obtenidos por estos autores son muy semejantes a los nuestros, pero no incluyen la dirección Γ -U en sus estudios. Sin embargo, la inclusión de esta dirección es fundamental en la determinación de las propiedades ópticas de estos materiales ya que en ella se encuentra el máximo de la banda de valencia (VBM). El Bi_2Se_3 es un semiconductor indirecto con un gap de 0.30 eV, con el máximo de la banda de valencia (VBM) situado a medio camino en la dirección Γ -U y el mínimo de la banda de conducción (CBM) en el punto Γ . La composición orbital a presión ambiente nos revela la inversión de banda en el punto Γ que está en el origen de los sistemas 2D aislantes topológicos en la superficie, esto ha sido discutido en profundidad por Zhang et al. [11]. En el punto Γ , el CBM tiene principalmente carácter p de los Se, mientras que el VBM tiene principalmente carácter p del Bi y s del Se. La composición orbital no cambia básicamente con la presión. Esto es un resultado relevante que indica que el carácter aislante topológico debería ser estable bajo presión.

El incremento observado del gap óptico con la presión, desde 0.17 eV a presión ambiente hasta 0.45 eV a 8 GPa es consistente con el aumento del gap directo calculado en el punto Γ . La dependencia con la presión del gap óptico calculado en el punto Γ del Bi_2Se_3 se muestra junto a las medidas experimentales realizadas por A. Segura et al. [37] en la Figura IV-7. Los valores experimentales corresponden a dos muestras con diferentes concentraciones de electrones (la muestra A tiene una concentración de electrones menor que la muestra B). En ambas muestras el valor del gap aumenta rápidamente con la presión y a 4 GPa es virtualmente el mismo. Los valores calculados para el gap son mayores que los experimentales, como se muestra en la Figura IV-7. Esta sobrestimación es un resultado del uso de la aproximación GGA. El coeficiente lineal calculado de la transición directa en el punto Γ a baja presión, 60 meV/GPa, es

más pequeño que el medido experimentalmente, pero el aumento global del gap en Γ (300 meV) en el rango de presión explorado es muy cercano al valor experimental. Notemos que los puntos teóricos en la Figura IV-7 corresponden al gap en el punto Γ . La interacción espín-órbita crea la típica estructura “joroba de camello” desplazando los extremos absolutos de la banda un poco del punto Γ . Como consecuencia, el gap calculado real debería ser un 10% más pequeño.

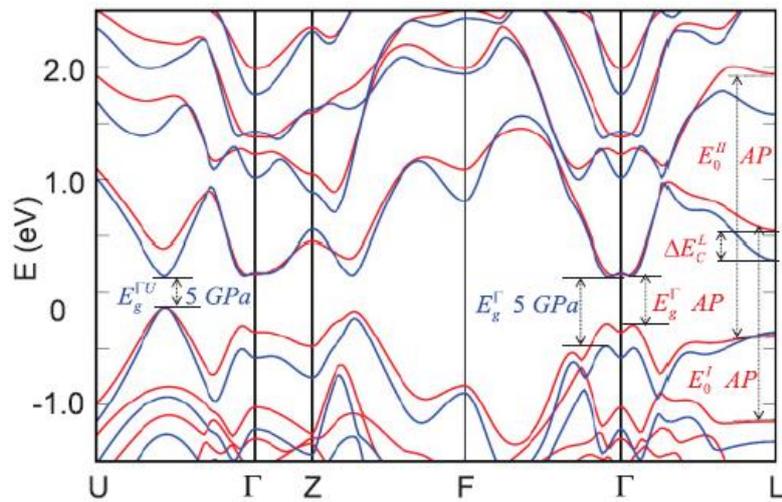


Figura IV-6. Estructura de bandas del Bi_2Se_3 en la región del gap, incluyendo la interacción espín-órbita, a presión ambiente (línea roja, AP) y a 5 GPa (línea azul).

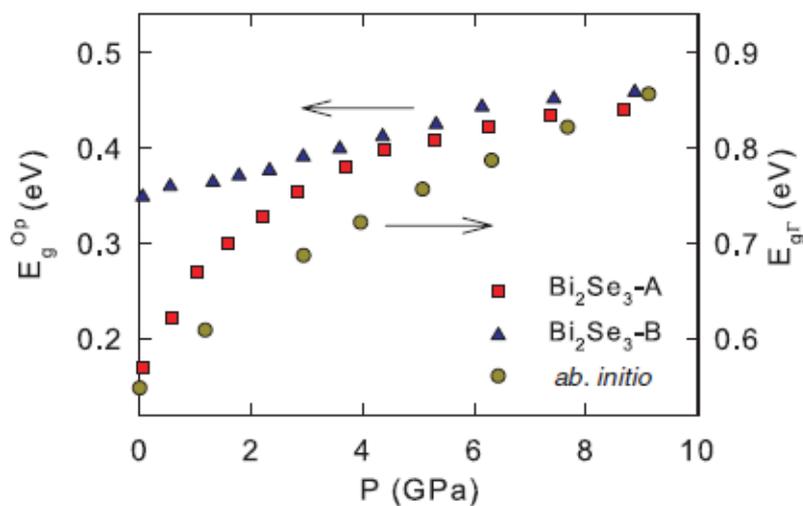


Figura IV-7. Dependencia con la presión del gap óptico calculado en el punto Γ del Bi_2Se_3 . Se muestra junto a las medidas experimentales realizadas por A. Segura et al. [37] para dos muestras A y B con distinta concentración de electrones.

Es relevante indicar que varios mínimos (máximos) de la banda de conducción (valencia) se desplazan a energías menores (mayores) bajo presión y, en particular, una en la dirección Γ -U se convierte en mínimo (máximo) absoluto sobre los 5 GPa.

En el caso del Bi_2Te_3 , las medidas experimentales indican que tiene un gap de energía indirecto entre 130 y 170 meV [2, 39, 40, 41]. El valor obtenido por Vilaplana et al. [23] es 159 meV con un coeficiente de presión de -6.4 ± 0.6 meV, estas medidas se realizaron solo hasta 6 GPa, este valor es próximo al de -10 meV obtenido mediante nuestros cálculos *ab initio*. Esta disminución del gap con la presión concuerda con otros valores experimentales [2].

Para el Sb_2Te_3 no existen datos experimentales ya que las medidas ópticas no son posibles [42]. A presión ambiente, el Sb_2Te_3 presenta un gap de energía indirecto de 88.2 meV con un coeficiente de presión de -34 meV/GPa. Estos resultados concuerdan con la disminución del gap con la presión que encontró Li et al. [43] utilizando cálculos *ab initio*. El máximo de la BV está situada en un punto intermedio entre los puntos de alta simetría Z-F, mientras que el mínimo de la BC está en un punto intermedio entre Γ -Z. Para la transición directa en Γ obtuvimos un valor de 463 meV con un coeficiente de presión de 65 meV/GPa. Nuestras simulaciones de la estructura de bandas nos muestra un cambio del carácter semiconductor a conductor que se produce en el Sb_2Te_3 a una presión entre 4.4 y 5.7 GPa, indicando la transición de fase de la estructura R-3m a la estructura $C2/m$ de acuerdo con los resultados de nuestro estudio de estabilidad estructural.

27 Propiedades Dinámicas

En este apartado se realiza un estudio *ab initio* de las propiedades dinámicas de Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 y Sb_2Te_3 , en las fases de baja presión y alta presión antes mencionadas, en el centro de la zona de Brillouin (punto Γ) para confirmar si los resultados obtenidos en los estudios Raman experimentales pueden ser, efectivamente, explicados mediante las citadas estructuras y por lo tanto confirmar la secuencia de transiciones propuesta. Por otra parte, las simulaciones permiten predecir la totalidad de los modos de vibración, que muchas veces no pueden ser medidos experimentalmente (por ejemplo,

debido a su baja intensidad). En el presente estudio, además, proporcionan a nuestros colaboradores experimentales información de la simetría de los modos y de los vectores de polarización; información que es esencial y no puede ser obtenida en el tipo de experimento que realizan. Además del estudio de los modos Raman se incluye en este apartado información sobre los modos infrarrojos.

El método utilizado en la simulación *ab initio* es el del método de la supercelda (o método directo) [44], que ya se describió en el Capítulo I. Los efectos del acoplamiento espín-órbita (SO) no son importantes en el análisis de las propiedades vibracionales y no afectan a los resultados de una manera significativa ya que suponen a lo sumo pequeñas diferencias de $1-3 \text{ cm}^{-1}$ en las frecuencias de los fonones en el punto Γ . Sin embargo, el incluirlos es muy costoso desde el punto de vista de la computación, sobre todo en el caso de compuestos que tienen muchos átomos por celda unidad, por ello los efectos SO se han incluido solamente en el estudio de la fase de baja presión (R-3m) donde ocurre una transición ETT como ya se indicó en el estudio de las propiedades estructurales de esta fase. En este apartado confirmamos mediante el estudio de las frecuencias Raman bajo presión la existencia de esta transición ETT.

27.1 Fase R-3m

En esta fase con estructura romboédrica, la celda primitiva de esta familia de compuestos consta de 5 átomos (2 átomos de Bi o Sb, y 3 de Te o Se). De acuerdo a la teoría de grupos, existen 10 modos vibracionales que se descomponen en el centro de la zona de Brillouin (BZ) en las siguientes representaciones irreducibles:

$$\Gamma_{10} = (A_{2u} + E_u) + 2 A_{1g} + 2 A_{2u} + 2 E_g + 2 E_u$$

En estructuras centrosimétricas, como es el caso de la R-3m, los modos Raman (R) son simétricos o pares (gerade) frente a la inversión con respecto al centro de inversión de la estructura romboédrica; mientras que los modos infrarrojos (IR) son antisimétricos o impares (ungerade). Los modos también se pueden clasificar en base al cambio de signo frente a la rotación en torno al eje de mayor orden de la estructura, de manera que existen modos simétricos designados por la letra A, y modos antisimétricos por la B. Los subíndices 1 y 2 indican si son simétricos o antisimétricos respecto a un eje C_2 perpendicular al eje principal, o a un plano de simetría vertical si no hay un C_2 .

Los modos E son doblemente degenerados. Finalmente tendremos 8 modos ópticos, 4 modos activos Raman ($2 A_{1g} + 2 E_g$) y 4 modos activos IR ($2 A_{2u} + 2 E_u$); y 2 modos acústicos ($A_{2u} + E_u$).

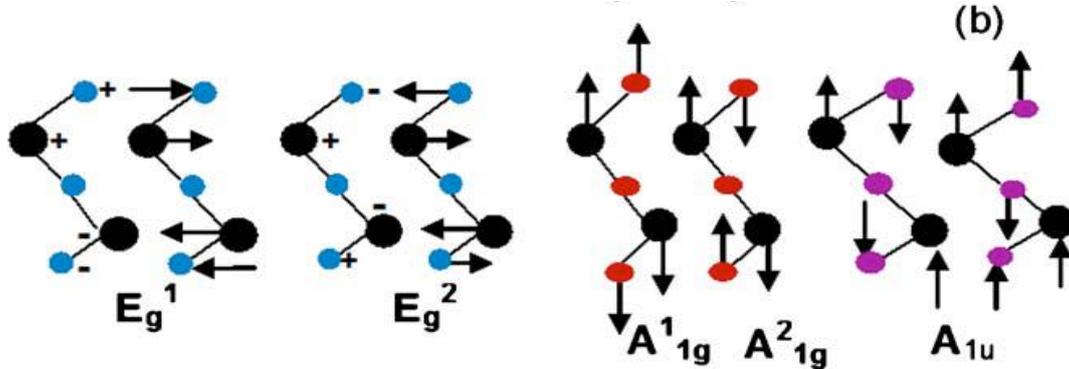


Figura IV-8: Esquema de las principales vibraciones en el quíntuple Te(1)-Bi-Te(2)-Bi-Te(1). Los círculos grandes son átomos de Bi. Los círculos pequeños centrales son átomos de Te2, centro de simetría de inversión. Los signos '+' y '-' en el esquema indican movimientos atómicos hacia y desde el observador. En todos los paneles, las letras 'E' y 'A' indican vibraciones en el plano o fuera del plano del eje c, respectivamente. El subíndice 'g' denota modos activos Raman, mientras que el 'u' indica modos infrarrojos [45].

En las Tabla IV-5, Tabla IV-6 y Tabla IV-7 se indican las frecuencias de los modos Raman e IR calculadas para los compuestos Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 en la fase romboédrica, así como sus coeficientes de presión. Los coeficientes de presión teóricos, $a_1 = \frac{\partial \omega}{\partial P}$ y $a_2 = \frac{\partial^2 \omega}{\partial P^2}$, han sido obtenidos ajustando los datos $\omega(P)$ con una expresión lineal o cuadrática según corresponda por el tipo de datos obtenidos. Además, se incluyen otros resultados teóricos y experimentales realizados a presión ambiente. En líneas generales, nuestros valores teóricos concuerdan bastante bien con las medidas de espectroscopía Raman realizadas por diferentes autores a presión ambiente y con las realizadas bajo presión [25, 23, 24] por el grupo de la Universitat Politècnica de València. Con respecto a otros estudios teóricos, nuestras frecuencias son ligeramente más grandes que las efectuadas con el acoplamiento espín-órbita (SO), como puede observarse en los cálculos del Bi_2Se_3 y en el Bi_2Te_3 [27]. Por otro lado, la comparativa con otros estudios sin la consideración del acoplamiento SO es buena, siendo nuestras frecuencias calculadas con PBESol mayores que las obtenidas por Sosso et al. [51] usando GGA-PBE para el caso del Sb_2Te_3 . Este resultado es de esperar, ya que los cálculos con GGA-PBE normalmente tienden a subestimar las frecuencias de los fonones, debido a la sobreestimación de los parámetros de red.

Tabla IV-5. Frecuencias (cm^{-1}) de los modos Raman (g) e infrarrojos (u) teóricos y sus coeficientes de presión ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$) a temperatura ambiente en el $\alpha\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ (R-3m) a presión ambiente. Se muestran además datos de otros estudios teóricos [27], así como valores experimentales de las referencias [25, 46, 47].

| RAMAN | | | | | | | |
|------------|--------------|-----------|--|--|------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Modo | ω th. | a_1 th. | ω exp. [25] | a_1 exp. [25] | ω exp. [46, 47] | ω th. [27] ^c | ω th. [27] ^d |
| E_g^1 | 41.800 | 1.470 | - | - | 37 | 42.1 | 38.900 |
| A_{1g}^1 | 74.4 | 2.53 | 72.2(5) ^a 88.3(3) ^b | 3.2(1) ^a 1.98(1) ^b | 72 | 74.6 | 63.85 |
| E_g^2 | 136.2 | 3.13 | 131.4(6) ^a 153.5(3) ^b | 4.1(1) ^a 2.3(3) ^b | 131 | 138.9 | 124 |
| A_{1g}^2 | 174.300 | 2.680 | 174(1) ^a 188.3(7) ^b | 2.92(2) ^a 2.65(7) ^b | 174 | 179.5 | 166.4 |

| INFRARROJO | | | | | | |
|------------|--------------|-----------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|
| Modo | ω th. | a_1 th. | ω th. [27] ^d | ω th. [27] ^c | ω exp. [46] | ω exp. [48] |
| E_u^1 | 80.300 | 3.290 | 64.690 | 85.1 | 65 | 61.000 |
| E_u^2 | 129.9 | 1.44 | 126.8 | 133 | 129 | 133 |
| A_{2u}^1 | 137.3 | 2.22 | 136.7 | 142.7 | - | - |
| A_{2u}^2 | 159.800 | 1.770 | 155.5 | 167.1 | - | - |

^a Calculados a presión ambiente ($P_0 = 1$ atm).

^b Calculados a $P_0 = 5,0$ GPa.

^c Cálculos GGA sin acoplamiento SO.

^d Cálculos GGA con acoplamiento SO.

Tabla IV-6. Frecuencias (cm^{-1}) de los modos ópticos Raman (g) e infrarrojos (u) y sus coeficientes de presión ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$) del Bi_2Te_3 en la estructura R-3m ($\alpha\text{-Bi}_2\text{Te}_3$), de nuestros cálculos teóricos, junto con medidas experimentales (exp.) y otros trabajos teóricos.

| RAMAN | | | | | | | |
|------------|--------------|-----------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------|--|
| Modo | ω th. | a_1 th. | ω exp. [23] | a_1 exp. [23] | ω exp. [1] | a_1 exp. [1] | ω th. [27] |
| E_g^1 | 39.2 | 1.96 | - | - | - | - | 36.400 ^a 35.5 ^b |
| A_{1g}^1 | 63.4 | 3.44 | 61.3 | 3.71 | 62 | 3.4 | 53.9 ^a 53.9 ^b |
| E_g^2 | 102.5 | 2.65 | 101.1 | 3.49 | 102 | 4.0 | 104.4 ^a 95.9 ^b |
| A_{1g}^2 | 135.5 | 2.72 | 132.1 | 2.92 | - | - | 137.2 ^a 127.2 ^b |
| INFRARROJO | | | | | | | |
| Modo | ω th. | a_1 th. | ω th. [27] ^b | ω th. [27] ^a | ω th. [49] | ω exp. [46] | ω exp. [50] |
| E_u^1 | 58.9 | 3.14 | 48.4 | 63.200 | 71.100 | 50.000 | - |
| E_u^2 | 95.4 | 1.23 | 91.2 | 97.4 | 93.5 | 94 | - |
| A_{2u}^1 | 99.2 | 2.59 | 95.1 | 102.6 | 116.4 | 95 | - |
| A_{2u}^2 | 120.5 | 1.82 | 118.6 | 127.9 | 141.300 | 120.000 | 120 |

^a Cálculos GGA sin acoplamiento SO.

^b Cálculos GGA con acoplamiento SO.

Tabla IV-7. Frecuencias (cm^{-1}) de los modos ópticos Raman (g) e infrarrojos (u) y sus coeficientes de presión ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$) observados en el $\alpha\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ (R-3m) a presión ambiente, de acuerdo con los valores teóricos calculados (th.) y de las medidas experimentales (exp.) de la referencia [24]. La evolución de los valores teóricos se ha ajustado con una expresión lineal para los modos IR y una cuadrática para los modos R.

| RAMAN | | | | | |
|------------|--------------|-----------|---|--|---------------------------------------|
| Modo | ω th. | a_1 th. | a_2 th. ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}^2$) | ω exp. [24] | a_1 exp. [24] |
| E_g^1 | 50.400 | 2.620 | -0.09 | - | - |
| A_{1g}^1 | 68.90 | 4.30 | -0.07 | 68.4 ^a 85.0 ^b | 4.5 ^a 3.1 ^b |
| E_g^2 | 116.6 | 2.11 | - | 110.9 ^a 124.3 ^b | 3.6 ^a 2.52 ^b |
| A_{1g}^2 | 167.600 | 2.570 | - | 165.0 ^a 176.6 ^b | 3.0 ^a 2.5 ^b |
| INFRARROJO | | | | | |
| Modo | ω th. | a_1 th. | ω exp. [46] | | |
| E_u^1 | 78.000 | 2.950 | 67.000 | | |
| E_u^2 | 100.40 | 1.21 | - | | |
| A_{2u}^1 | 109.9 | 1.91 | - | | |
| A_{2u}^2 | 138.700 | 3.540 | - | | |

^a Estimados a presión ambiente ($P_0 = 1$ atm).

^b Estimados a $P_0 = 4,0$ GPa.

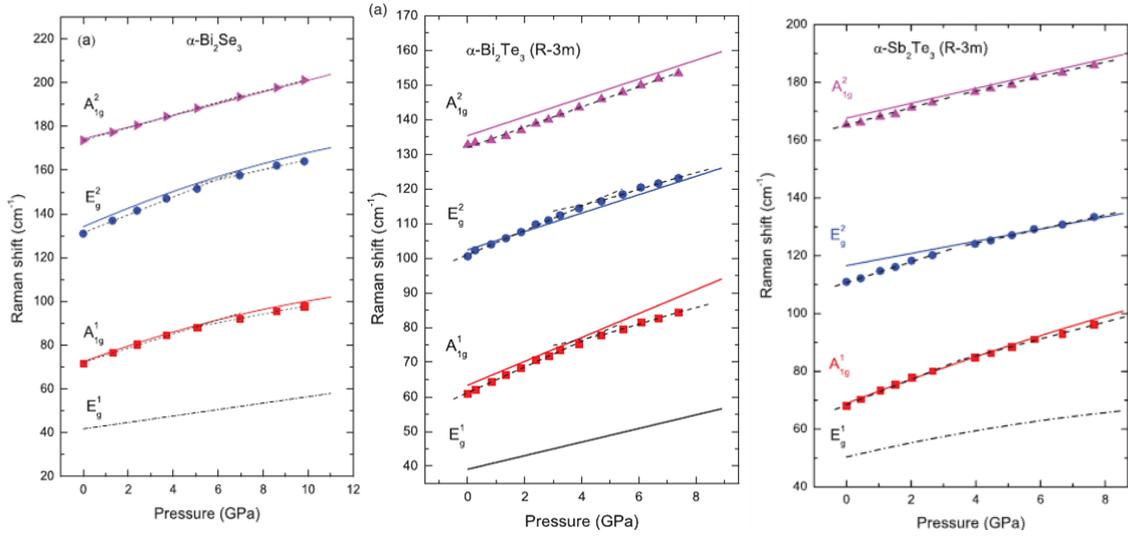


Figura IV-9: Dependencia con la presión de las frecuencias teóricas y experimentales de los modos ópticos Raman en la fase romboédrica del (a) Bi_2Se_3 , (b) Bi_2Te_3 y (c) Sb_2Te_3 . Las líneas continuas y discontinuas-punteadas representan las frecuencias de los modos calculados *ab initio*. Las líneas discontinuas representan diferentes comportamientos de los modos Raman experimentales con la presión obtenidas experimentalmente. Las barras de error de los valores experimentales son más pequeñas o iguales que los puntos de los datos experimentales.

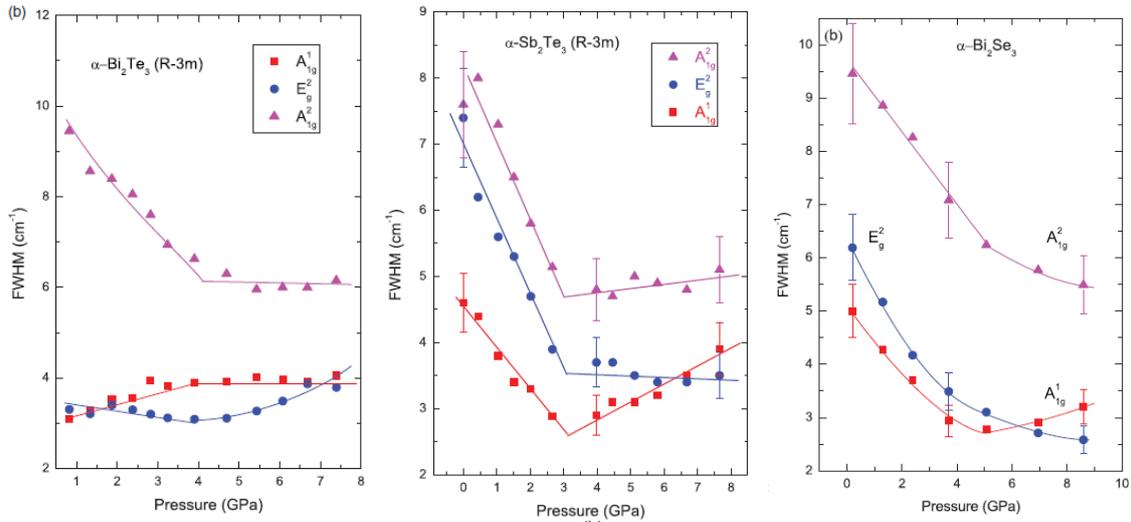


Figura IV-10. Dependencia experimental con la presión de la anchura total a media altura (FWHM) de los modos activos Raman A_{1g}^1 , A_{1g}^2 y E_g^2 para el Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 y Bi_2Se_3 . Las líneas indican los distintos comportamientos del FWHM con la presión. Medidas realizadas por el grupo de F. J. Manjón [23, 24, 25].

El estudio del comportamiento de los modos de vibración en la fase R-3m con la presión se ha realizado por primera vez en este trabajo. Todos los modos activos Raman experimentan un endurecimiento generalizado. Esta evolución está reflejada en las Figura IV-9 donde aparecen también las medidas realizadas F.J. Manjón [25, 23, 24] (obsérvese que no fue posible medir el modo Raman de más baja frecuencia). Nuestros

valores y los obtenidos experimentalmente por este grupo están en buen acuerdo. Observando detenidamente las Figura IV-9, a una determinada presión, se aprecia una ligera disminución del coeficiente de presión de algunos fonones en las medidas experimentales. Este cambio se encuentra alrededor de los 5 GPa para el Bi_2Se_3 , 4 GPa para el Bi_2Te_3 , y en ambos casos afecta el modo A_{1g} más bajo y al modo E_g de frecuencia más alta. En el caso del Sb_2Te_3 el cambio se produce a 3.5GPa y afecta a los tres modos medidos experimentalmente: los dos A_{1g} y el modo E_g . Nótese que el modo de alta frecuencia A_{1g}^2 casi no se altera cerca de estas presiones. Como ya se dijo, estas anomalías en el espectro de fonones son de esperar en materiales sometidos a transiciones topológicas electrónicas (ETT) [18, 19], y se han observado en numerosos materiales [52, 53]. Por lo tanto, estos tres compuestos experimentan una ETT a las presiones indicadas anteriormente. Estas transiciones ETT se confirman observando la dependencia con la presión de la anchura de línea de los tres modos Raman medidos (Figura IV-10). En efecto, la anchura total a media altura (FWHM) obtenidas experimentalmente tienen un cambio en el valor de sus pendientes, precisamente a estas presiones. Estas presiones para las transiciones ETT concuerdan con los valores obtenidos a partir de la variación del coeficiente c/a frente a la presión, realizada en el apartado de propiedades estructurales.

Ya que los modos A_{1g} están polarizados en la dirección perpendicular a las capas, y los modos E_g lo están dentro del plano de las capas, este cambio en la pendiente de los modos vibracionales con la presión de esta familia de compuestos podría sugerir que la ETT está relacionada con un cambio de la compresibilidad estructural, tanto en la dirección normal a las capas como en la dirección tangencial a éstas. Este aspecto no parece estar de acuerdo con las medidas de XRD realizadas por Polian et al. para el Bi_2Te_3 [31], donde la ETT sólo afecta a la compresibilidad del plano de las capas, pero como ya se comentó en el apartado anterior el método empleado en ese estudio está sujeto a grandes errores. En cualquier caso, el cambio del coeficiente de presión alrededor de los 5 GPa en el Bi_2Se_3 es más grande para el modo E_g que para los modos A_{1g} , que está en acuerdo con el mayor cambio en la compresibilidad en el plano de las capas que perpendicular a ella. Esto mismo sucede para el Sb_2Te_3 , sin embargo ocurre lo contrario para el caso del Bi_2Te_3 , donde el cambio del coeficiente de presión sobre los 4 GPa es más grande para el modo A_{1g} que para el modo E_g [23].

Es oportuno concluir este apartado comparando las frecuencias de los modos Raman y sus coeficientes de presión del Bi_2Se_3 con las del Sb_2Te_3 y del Bi_2Te_3 y con otros materiales estratificados.

Nuestros cálculos muestran que los dos modos de menor frecuencia, A_{1g}^1 y E_g^1 , tienen coeficientes de presión bastante similares en comparación con otros compuestos calcogenuros laminares como el InSe o el GaSe. Por ejemplo, los modos E y A con frecuencias alrededor de los 40 (60) cm^{-1} y 116 (133) cm^{-1} en el InSe (GaSe), respectivamente, tienen coeficientes de presión de 0,68 (0,85) $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ y 5,41 (5,78) $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ [54, 55]. En los materiales calcogenuros laminares, los dos modos de frecuencia más baja E y A, en nuestro caso los modos E_g^1 y A_{1g}^1 , están normalmente relacionados con las vibraciones de cizalla entre capas adyacentes a lo largo del plano a-b y a las vibraciones de una capa contra las otras a lo largo del eje c, respectivamente. Algunos autores [54, 55] han comentado que el modo E muestra el coeficiente de presión más pequeño, debido a la débil constante de fuerza de flexión entre las distancias dentro de las capas (en nuestro caso, distancias Se-Se o Te-Te), mientras que el modo A muestra el mayor coeficiente de presión debido al extraordinario aumento de la constante de fuerza de estiramiento entre las distancias (enlaces) interlaminares.

Sin embargo, como acabamos de indicar, los coeficientes de presión de los modos E_g^2 y A_{1g}^2 de Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 , son bastante similares en los tres compuestos en la fase α (R-3m). Esto sugiere que, en estos compuestos, tanto los enlaces entre capas como los enlaces dentro de las capas aumentan en fuerza de forma similar con la presión, lo que es consistente con una débil anisotropía en las propiedades del material, a diferencia de otros compuestos calcogenuros laminares. Esto puede ser debido a enlaces entre capas relativamente fuertes favorecidos por el acoplamiento SO, ausente en el InSe y en el GaSe.

En cuanto a los coeficientes de presión de los modos activos Raman, el modo E_g^1 es mayor para el Sb_2Te_3 y más pequeño para el Bi_2Se_3 . Mientras que el modo A_{1g}^1 es mayor para el Sb_2Te_3 y más pequeño para el Bi_2Se_3 . Nuestros resultados muestran que la diferencia del coeficiente de presión entre el modo intercapa (A_{1g}^1) y el modo intracapa (E_g^1) es más grande para el Sb_2Te_3 y más pequeño para el Bi_2Se_3 , y este resultado sugiere que, a pesar de ser el compuesto con el acoplamiento SO más

pequeño, el Bi_2Se_3 es el compuesto que muestra una menor anisotropía en las propiedades intra e intercapa. Sin embargo, los coeficientes de presión más pequeños de los modos de baja frecuencia en el Bi_2Se_3 que en el Bi_2Te_3 y en el Sb_2Te_3 , que están más influenciados por las vibraciones entre capas, sugieren que los enlaces entre las capas del tipo van der Waals tienden a endurecerse a una velocidad menor con la presión en el Bi_2Se_3 , comparada con la de los otros dos compuestos; es decir, la anisotropía en las propiedades tiende a desaparecer más lentamente al aumentar la presión en el Bi_2Se_3 que en el Bi_2Te_3 y el Sb_2Te_3 .

Por último, en cuanto a los modos Raman de la estructura romboédrica en el Bi_2Se_3 , el Bi_2Te_3 , y el Sb_2Te_3 , representamos en la Figura IV-11 las frecuencias de los modos activos Raman en los tres compuestos como una función de la masa total de la molécula (Bi, Sb)-(Se, Te) y de su masa reducida. Los valores teóricos obtenidos para el modo E_g de más baja frecuencia escala con la masa total de la molécula ($m_T = m_C + m_A$, $M = \text{catión}$, $A = \text{anión}$), por lo tanto el anión y el catión tienen una contribución considerable a este modo, especialmente el catión en el Bi_2Se_3 y el Bi_2Te_3 . Por el contrario, las frecuencias experimentales y teóricas de los otros tres modos escalan con la masa reducida μ de la molécula ($1/\mu = 1/m_C + 1/m_A$). Esto es especialmente cierto para los modos A_{1g} e implica que en estos modos el movimiento de aniones tiene una contribución ligeramente mayor que el movimiento de cationes.

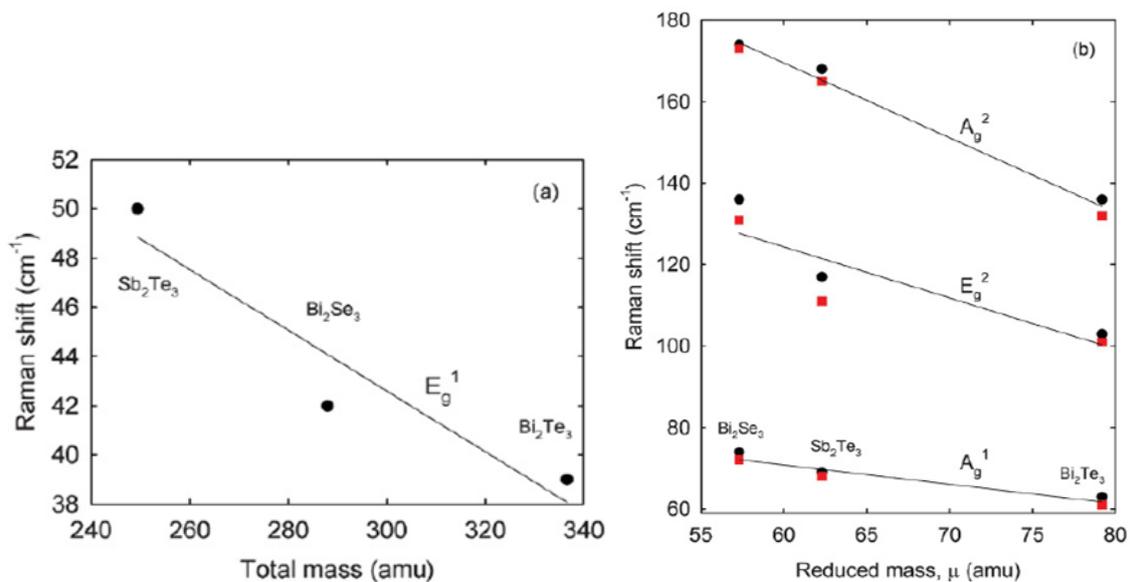


Figura IV-11: Frecuencias experimentales (cuadrados) y teóricas (círculos) de los modos activos Raman del $\alpha\text{-Bi}_2\text{Se}_3$, $\alpha\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ y $\alpha\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ como una función de (a) la masa total y (b) la masa reducida de la molécula AX ($A=\text{Sb, Bi}$; $X=\text{Se, Te}$). Las barras de error para los datos experimentales son más pequeñas o iguales que los puntos de los datos experimentales.

27.2 Fase C2/m

Como se ha comentado anteriormente, bajo presión en el Bi_2Te_3 se produce una transición desde la fase romboédrica R-3m a una fase monoclinica C2/m, dando lugar a una pérdida de simetría que conlleva la desaparición de la degeneración de todos los modos de vibración. Estos modos, teniendo en cuenta la teoría de grupos, presentan la siguiente representación en el centro de la BZ:

$$\Gamma_{30} = (10 A_g + 10 B_u) + (5 B_g + 5 A_u)$$

De estos 30 modos, un A_u y dos B_u resultan ser fonones acústicos, mientras que el resto son fonones ópticos. Por lo tanto, tendremos 15 modos ópticos activos Raman ($10 A_g + 5 B_g$) y 12 modos ópticos IR ($8 B_u + 4 A_u$).

Tabla IV-8. Frecuencias (cm^{-1}) teóricas (th.) y experimentales (exp.) de los modos ópticos Raman e infrarrojos y sus coeficientes de presión ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$) para el $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ (C2/m) a temperatura ambiente y a 9,8 Gpa. Los valores experimentales se corresponden a los de la referencia [25].

| Modo | RAMAN | | | | INFRARROJO | | |
|------------|--------------|-----------|--------------------|-----------------|------------|--------------|-----------|
| | ω th. | a_1 th. | ω exp. [25] | a_1 exp. [25] | Modo | ω th. | a_1 th. |
| B_g^1 | 35.50 | 0.48 | - | - | B_u^1 | 52.10 | 1.02 |
| A_g^1 | 45.00 | 0.99 | - | - | A_u^1 | 56.60 | 0.84 |
| B_g^2 | 50.10 | 0.61 | - | - | B_u^2 | 88.30 | 1.42 |
| A_g^2 | 55.40 | 0.52 | - | - | A_u^2 | 108.30 | 1.47 |
| A_g^3 | 82.70 | 0.39 | 78 | 0.68 | B_u^3 | 114.70 | 1.54 |
| A_g^4 | 104.10 | 1.79 | 98 | 2.76 | B_u^4 | 129.00 | 1.50 |
| B_g^3 | 134.00 | 1.47 | 138 | 1.69 | A_u^3 | 138.90 | 0.55 |
| B_g^4 | 144.70 | 0.42 | 143 | 1.3 | B_u^5 | 160.40 | 1.42 |
| A_g^5 | 142.10 | 1.85 | 141 | 3.0 | A_u^4 | 164.60 | 1.15 |
| A_g^6 | 151.60 | 2.01 | 157 | 2.07 | B_u^6 | 167.30 | 1.44 |
| A_g^7 | 157.10 | 2.08 | 160 | 2.1 | B_u^7 | 180.00 | 1.65 |
| B_g^5 | 161.70 | 1.16 | - | - | B_u^8 | 192.70 | 1.98 |
| A_g^8 | 176.40 | 1.85 | 172 | 2.12 | | | |
| A_g^9 | 190.70 | 1.67 | 192 | 1.95 | | | |
| A_g^{10} | 198.70 | 2.18 | 198 | 2.11 | | | |

Tabla IV-9. Frecuencia (cm^{-1}) de los modos ópticos Raman e infrarrojos y sus coeficientes de presión ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$) del Bi_2Te_3 en la estructura monoclinica C2/m (fase β) a 8.4 GPa, de acuerdo con los cálculos (th.) realizados y de las medidas experimentales (exp.) de la referencia [23].

| RAMAN | | | | | INFRARROJO | | |
|------------|--------------|-----------|--------------------|-----------------|------------|--------------|-----------|
| Modo | ω th. | a_1 th. | ω exp. [23] | a_1 exp. [23] | Modo | ω th. | a_1 th. |
| B_g^1 | 17.60 | 0.50 | - | - | B_u^1 | 51.90 | 1.02 |
| A_g^1 | 41.10 | 0.14 | 38.00 | 0.06 | A_u^1 | 56.00 | 0.91 |
| B_g^2 | 49.50 | 0.65 | 52.40 | 0.18 | B_u^2 | 73.50 | 1.20 |
| A_g^2 | 49.60 | 1.23 | 60.00 | 1.16 | A_u^2 | 87.80 | 1.69 |
| A_g^3 | 62.10 | 0.21 | 68.40 | -0.09 | B_u^3 | 93.90 | 1.50 |
| A_g^4 | 90.70 | 1.77 | 81.40 | 2.49 | B_u^4 | 97.70 | 1.95 |
| B_g^3 | 103.20 | 0.79 | - | - | A_u^3 | 99.90 | 0.83 |
| B_g^4 | 108.20 | 1.08 | 100.10 | 1.69 | A_u^4 | 122.60 | 1.16 |
| A_g^5 | 111.40 | 1.65 | 102.90 | 2.39 | B_u^5 | 124.00 | 1.28 |
| A_g^6 | 117.30 | 2.05 | 112.10 | 2.84 | B_u^6 | 124.90 | 2.22 |
| B_g^5 | 119.40 | 1.16 | 113.70 | 1.63 | B_u^7 | 136.10 | 1.69 |
| A_g^7 | 128.90 | 2.11 | 124.20 | 2.09 | B_u^8 | 147.40 | 2.40 |
| A_g^8 | 135.90 | 2.09 | 127.10 | 2.17 | | | |
| A_g^9 | 143.20 | 1.95 | 135.60 | 1.97 | | | |
| A_g^{10} | 154.70 | 2.34 | 151.00 | 2.56 | | | |

Tabla IV-10. Frecuencias (cm^{-1}) experimentales (exp.) y teóricas (th.) de los modos Raman e infrarrojos y sus coeficientes de presión ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$) para el $\beta\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ (C2/m) a temperatura ambiente y a 8.6 GPa. Los valores experimentales corresponden a la referencia [24].

| RAMAN | | | | | INFRARROJO | | |
|------------|--------------|-----------|---------------|------------|------------|--------------|-----------|
| Modo | ω th. | a_1 th. | ω exp. | a_1 exp. | Modo | ω th. | a_1 th. |
| B_g^1 | 23.80 | -1.29 | - | - | A_u^1 | 66.90 | 1.92 |
| A_g^1 | 46.10 | -0.50 | - | - | B_u^1 | 66.90 | 0.95 |
| A_g^2 | 61.60 | 1.52 | 68 | 1.02 | B_u^2 | 79.20 | 1.58 |
| B_g^2 | 61.90 | 1.58 | 71 | 1.67 | A_u^2 | 93.80 | 2.16 |
| A_g^3 | 74.60 | 0.42 | 78 | 0.79 | B_u^3 | 96.70 | 2.23 |
| A_g^4 | 98.40 | 2.20 | 94 | 2.70 | A_u^3 | 98.90 | 2.04 |
| B_g^3 | 103.80 | 1.06 | 105 | 1.6 | B_u^4 | 109.30 | 2.81 |
| B_g^4 | 116.90 | 2.16 | 111 | 2.2 | A_u^4 | 128.50 | 1.93 |
| A_g^5 | 117.90 | 1.77 | 118 | 2.16 | B_u^5 | 132.30 | 1.48 |
| B_g^5 | 121.70 | 1.68 | 118 | 2.16 | B_u^6 | 138.50 | 2.64 |
| A_g^6 | 122.20 | 2.16 | 124 | 2.7 | B_u^7 | 155.60 | 1.52 |
| A_g^7 | 143.00 | 2.18 | 140 | 2.23 | B_u^8 | 163.30 | 2.36 |
| A_g^8 | 147.70 | 2.76 | 150 | 2.49 | | | |
| A_g^9 | 164.20 | 1.36 | 166 | 1.25 | | | |
| A_g^{10} | 173.00 | 2.22 | 171 | 2.9 | | | |

Como ya se indicó en apartados anteriores esta fase C2/m es probablemente la fase de alta presión también para el Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 . En las Tabla IV-8, Tabla IV-9 y Tabla IV-10 se muestran las frecuencias de los modos Raman e IR obtenidas teóricamente mediante simulaciones y se comparan con los valores experimentales espectroscopía Raman realizadas por el grupo de F. J. Manjón, para el Bi_2Se_3 , el Bi_2Te_3 y el Sb_2Te_3 a 9.8 GPa, 8.4 GPa y 8.6 GPa, respectivamente. En líneas generales, las frecuencias calculadas concuerdan razonablemente con las medidas experimentales.

Muchos de los modos no han podido ser observados experimentalmente bien por ser de baja intensidad, degenerados o porque su detección no fue posible con el tipo de espectrómetro disponible.

La dependencia con la presión de los modos activos Raman se muestran en la Figura IV-12. En ella se han representado las frecuencias calculadas junto con las medidas experimentales realizadas [25, 23, 24] para los distintos rangos de presiones en la que es estable la fase C2/m para el Bi_2Se_3 (9.8-18.7 GPa), el Bi_2Te_3 (8.4-14.4 GPa) y el Sb_2Te_3 (8.6-14.5 GPa). En líneas generales, todos los modos experimentan un endurecimiento con el aumento de la presión, siendo más pronunciado para los modos de vibración más altos. Cabe destacar que para el caso del Sb_2Te_3 , los dos modos de menor frecuencia, B_g^1 y A_g^1 , presentan un ablandamiento.

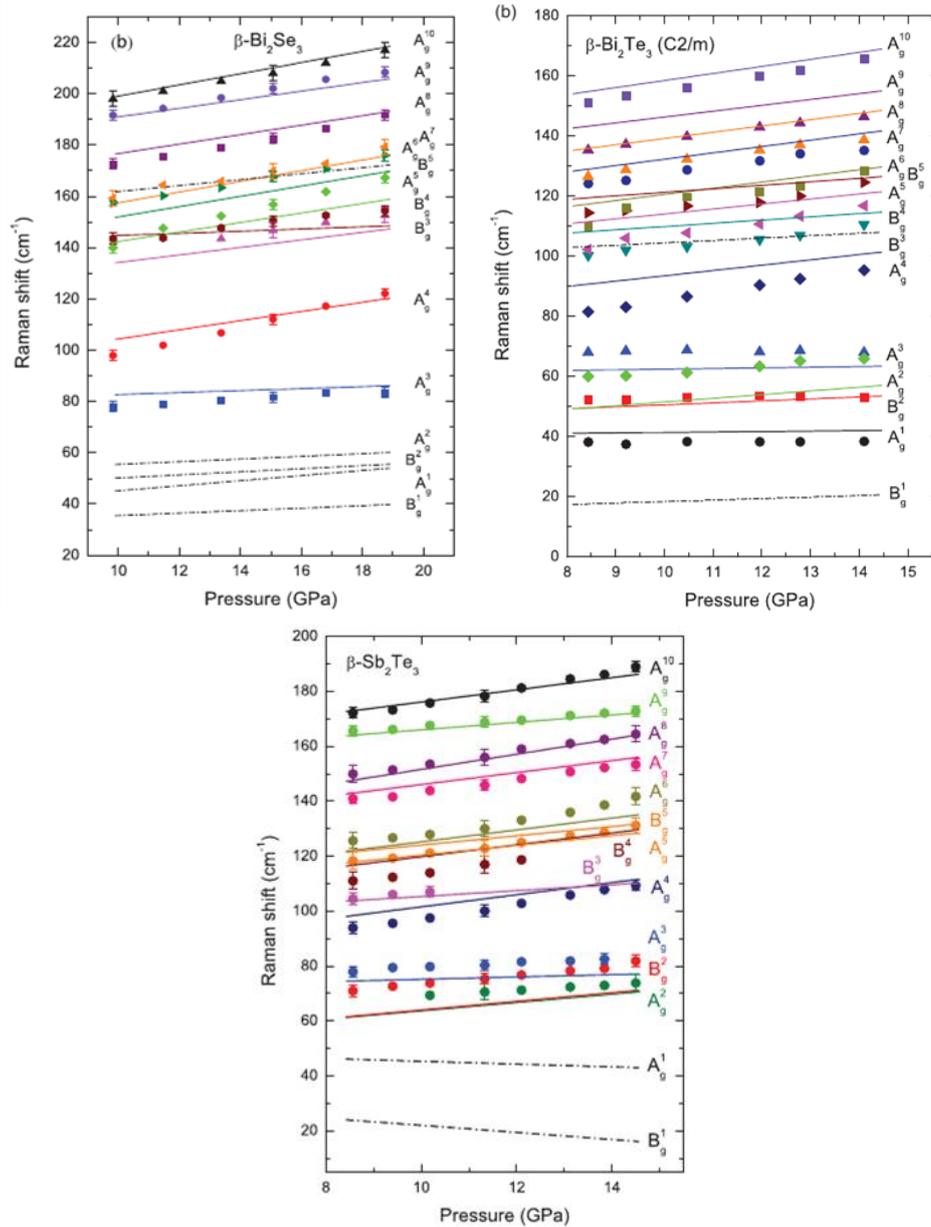


Figura IV-12: Dependencia con la presión de las frecuencias de los modos ópticos activos Raman teóricos y experimentales en el Bi_2Se_3 , el Bi_2Te_3 y el Sb_2Te_3 . Las líneas continuas y discontinuas-punteadas representan las frecuencias de los modos calculados ab initio y los puntos las medidas experimentales de las referencias [25, 23, 24].

El hecho de que tanto las frecuencias de los modos vibracionales como de su comportamiento con la presión presenten una buena concordancia entre los cálculos teóricos y las medidas experimentales, nos hace afirmar razonadamente que no solo el Bi_2Te_3 tiene como fase de alta presión la estructura $C2/m$, sino que efectivamente podemos confirmar que el Sb_2Te_3 también presenta esta fase de alta presión y que la fase beta del Bi_2Se_3 es también la $C2/m$.

A la presión de transición, el modo más energético de estos compuestos sufre una disminución en la frecuencia al pasar de la estructura romboédrica $R-3m$ a la estructura monoclinica $C2/m$. Esta disminución para el Bi_2Se_3 es de unos 5 cm^{-1} , para el Bi_2Te_3 de 8 cm^{-1} , y para el caso del Sb_2Te_3 de 13 cm^{-1} . Esta disminución en el modo de mayor frecuencia generalmente está asociada con el estiramiento de las vibraciones de los átomos $A-B$, sugiriendo un aumento de la distancia entre estos átomos y que está relacionado con un aumento de la coordinación del catión (en nuestro caso Bi o Sb) pasando de seis en la fase romboédrica a siete en la monoclinica. Este resultado concuerda con los observados recientemente por otros estudios [20].

27.3 Fase $C2/c$

Recientes estudios [20] muestran que la fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ de alta presión tiene una estructura $C2/c$, es decir la transición de fase se produce pasando de una estructura monoclinica $C2/m$ a la también monoclinica $C2/c$. Esta transición se lleva a cabo, según nuestros cálculos, a la presión de 24,5 GPa para el Bi_2Se_3 , 9 GPa para el Bi_2Te_3 y 12,3 para el Sb_2Te_3 . De acuerdo con esta simetría $C2/c$, la Teoría de Grupos predice 30 modos vibracionales en el punto Γ con la siguiente representación:

$$\Gamma_{30} = (7 A_g + 7 A_u) + (8 B_g + 8 B_u)$$

De los cuales, un A_u y dos B_u son modos acústicos y el resto son modos ópticos (15 modos activos Raman y 12 modos activos IR).

Las frecuencias calculadas, así como los coeficientes de presión de todos los modos vibracionales se muestran en la Tabla IV-11, Tabla IV-12 y Tabla IV-13, junto con las medidas realizadas por F. J. Manjón [25, 23, 24]. Muchos de los modos de vibración obtenidos mediante los cálculos *ab initio* no han sido posible determinarlos

experimentalmente. La comparación de la frecuencia de los modos vibracionales, así como su evolución con la presión teórica y experimental no resulta siempre fácil. En algunos casos, no es posible determinar experimentalmente todas las frecuencias de los modos a partir del espectro Raman, debido a que la intensidad de algunos modos es tan débil que no se pueden medir, o bien porque existe una banda ancha en la que están incluidos varios modos, dificultando su determinación. En este sentido, y debido a las limitaciones de la espectroscopía Raman, los estudios teóricos juegan un papel importante, ya que contribuyen a la asignación y determinación de la simetría de los modos, ya sea por la frecuencia de vibración o por su comportamiento con la presión.

Aunque varios de los modos no han podido ser medidos, en líneas generales concuerdan razonablemente bien nuestros cálculos con las medias experimentales, aunque habría que destacar que existe una mayor discrepancia en las frecuencias para el caso del Bi_2Se_3 llegando a diferencias de hasta 12.8 cm^{-1} para el caso del modo A_g^4 , mientras que para el Bi_2Te_3 y el Sb_2Te_3 sólo llegan a los $7,1$ y 6 cm^{-1} , respectivamente. (téngase en cuenta la pérdida de hidrostaticidad en los experimentos a medida que aumenta la presión).

Tabla IV-11. Frecuencias (cm^{-1}) de los modos ópticos Raman e infrarrojos teóricos (th.) y experimentales (exp.) y sus coeficientes de presión ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$) en el $\gamma\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ (C2/c) a temperatura ambiente y a 19.9 GPa. Los valores experimentales corresponden a la referencia [25].

| RAMAN | | | | | INFRARROJO | | |
|---------|--------------|-----------|--------------------|-----------------|------------|--------------|-----------|
| Modo | ω th. | a_1 th. | ω exp. [25] | a_1 exp. [25] | Modo | ω th. | a_1 th. |
| B_g^1 | 35.80 | 0.27 | - | - | A_u^1 | 57.00 | 0.51 |
| A_g^1 | 47.00 | 0.63 | - | - | B_u^1 | 66.50 | 0.15 |
| B_g^2 | 57.80 | -0.24 | - | - | A_u^2 | 83.40 | 0.68 |
| A_g^2 | 68.30 | 0.74 | - | - | A_u^3 | 121.60 | 0.11 |
| B_g^3 | 80.20 | 1.18 | 91 | 0.8(2) | B_u^2 | 127.80 | -0.09 |
| A_g^3 | 82.60 | 0.61 | 91 | 0.8(2) | B_u^3 | 136.80 | 2,12 |
| B_g^4 | 126.40 | 2.26 | 114 | 2.1(1) | A_u^4 | 138.50 | 2.22 |
| A_g^4 | 134.80 | 2.36 | 122 | 2.7(1) | B_u^4 | 142.20 | 2.32 |
| B_g^5 | 152.90 | 2.38 | 156 | 2.6(2) | B_u^5 | 170.60 | 1.54 |
| B_g^6 | 164.30 | 2.90 | 172 | 3.0(2) | B_u^6 | 174.40 | 2.66 |
| A_g^5 | 175.20 | 2.76 | 182 | 2.8(4) | A_u^5 | 185.10 | 2.34 |
| B_g^7 | 174.80 | 1.20 | - | - | A_u^6 | 203.50 | 1,04 |
| A_g^6 | 192.30 | 2.02 | 196 | 2.0(2) | | | |
| B_g^8 | 200.70 | 1.93 | 201 | 2.9(2) | | | |
| A_g^7 | 203.30 | 1.92 | 210 | 1.8(1) | | | |

Tabla IV-12. Frecuencia (cm^{-1}) de los modos Raman e infrarrojos y sus coeficientes de presión ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$) del Bi_2Te_3 en la fase γ (C2/c) a 15.5 GPa, de acuerdo con los cálculos realizados (th.) y de las medidas experimentales (exp.) de la referencia [23].

| RAMAN | | | | | INFRARROJO | | |
|---------|--------------|-----------|---------------|------------|------------|--------------|-----------|
| Modo | ω th. | a_1 th. | ω exp. | a_1 exp. | Modo | ω th. | a_1 th. |
| B_g^1 | 22.20 | 2.95 | - | - | A_u^1 | 44.30 | 1.00 |
| A_g^1 | 40.40 | 0.90 | - | - | B_u^1 | 43.80 | 0.16 |
| B_g^2 | 47.50 | 0.23 | - | - | B_u^2 | 74.90 | 0.64 |
| A_g^2 | 58.40 | 1.04 | 59.00 | 0.45 | A_u^2 | 75.20 | 0.25 |
| B_g^3 | 67.50 | 0.12 | 70.00 | -0.26 | A_u^3 | 80.80 | 0.56 |
| A_g^3 | 83.80 | 1.32 | 79.40 | 0.98 | B_u^3 | 112.50 | 1.72 |
| B_g^4 | 115.70 | 1.13 | 110.80 | 1.29 | A_u^4 | 119.10 | 1.13 |
| B_g^5 | 120.20 | 1.29 | 119.30 | 1.39 | B_u^4 | 122.30 | 1.72 |
| A_g^4 | 124.20 | 1.92 | 124.80 | 1.44 | B_u^5 | 126.50 | 2.20 |
| B_g^6 | 129.70 | 1.89 | 131.70 | 1.44 | A_u^5 | 146.30 | 1.72 |
| A_g^5 | 132.10 | 2.58 | 137.30 | 2.11 | B_u^6 | 151.50 | 2.73 |
| A_g^6 | 144.70 | 1.05 | 145.00 | 1.33 | A_u^6 | 153.50 | 1.93 |
| B_g^7 | 149.20 | 2.97 | 156.30 | 2.29 | | | |
| A_g^7 | 161.20 | 2.51 | 164.50 | 1,90 | | | |
| B_g^8 | 164.20 | 2.40 | 164.50 | 1,90 | | | |

Tabla IV-13. Frecuencias (cm^{-1}) de los modos Raman e infrarrojos teóricos (th.) y experimentales (exp.) y sus coeficientes de presión ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$) para el $\gamma\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ (C2/c) a temperatura ambiente y a 15.2 GPa. Los valores experimentales corresponden a la referencia [24].

| RAMAN | | | | | INFRARROJO | | |
|---------|--------------|-----------|---------------|------------|------------|--------------|-----------|
| Modo | ω th. | a_1 th. | ω exp. | a_1 exp. | Modo | ω th. | a_1 th. |
| B_g^1 | 37.40 | 0.40 | - | - | B_u^1 | 53.20 | 0.19 |
| A_g^1 | 47.40 | 1.00 | - | - | A_u^1 | 53.90 | 1.18 |
| B_g^2 | 59.50 | 0.20 | 63 | -0.05 | A_u^2 | 78.50 | 0.20 |
| A_g^2 | 76.20 | 0.69 | 70 | 0.43 | B_u^2 | 79.40 | 0.55 |
| B_g^3 | 77.60 | 0.06 | 74 | 0.01 | A_u^3 | 99.80 | 1.19 |
| A_g^3 | 96.40 | 2.63 | - | - | B_u^3 | 121.10 | 1.43 |
| B_g^4 | 119.40 | 1.11 | 121 | 1.43 | B_u^4 | 121.70 | 2,19 |
| B_g^5 | 132.00 | 1.29 | 127 | 1.4 | A_u^4 | 136.70 | 0.98 |
| A_g^4 | 134.40 | 1.24 | 134 | 1.44 | B_u^5 | 140.70 | 2.15 |
| A_g^5 | 140.50 | 1.10 | 141 | 1.24 | A_u^5 | 159.20 | 1.80 |
| A_g^6 | 150.40 | 2.24 | 148 | 1.8 | A_u^6 | 162.20 | 2.34 |
| B_g^6 | 151.30 | 2.66 | 155 | 2.38 | B_u^6 | 168.60 | 2.20 |
| B_g^7 | 162.60 | 2.32 | - | - | | | |
| A_g^7 | 171.10 | 2.41 | - | - | | | |
| B_g^8 | 175.80 | 2.74 | 179 | 2.32 | | | |

La dependencia con la presión de la frecuencia de los modos Raman teóricos y experimentales [25, 23, 24] para el Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 se muestra en la Figura IV-13. Se puede ver que existe un acuerdo razonable entre los cálculos y las medidas experimentales.

El buen acuerdo entre los datos teóricos y los experimentales, nos lleva a confirmar que la fase γ del Bi_2Te_3 a alta presión es, efectivamente una estructura C2/c. En cuanto al Sb_2Te_3 y Bi_2Se_3 , nuestros cálculos energía-volumen indican que esta fase es una candidata a ser la fase de alta presión, el buen acuerdo de las medidas Raman con las frecuencias teóricas y los coeficientes de presión obtenidos nos permiten afirmar que la C2/c es la fase γ para estos dos compuestos.

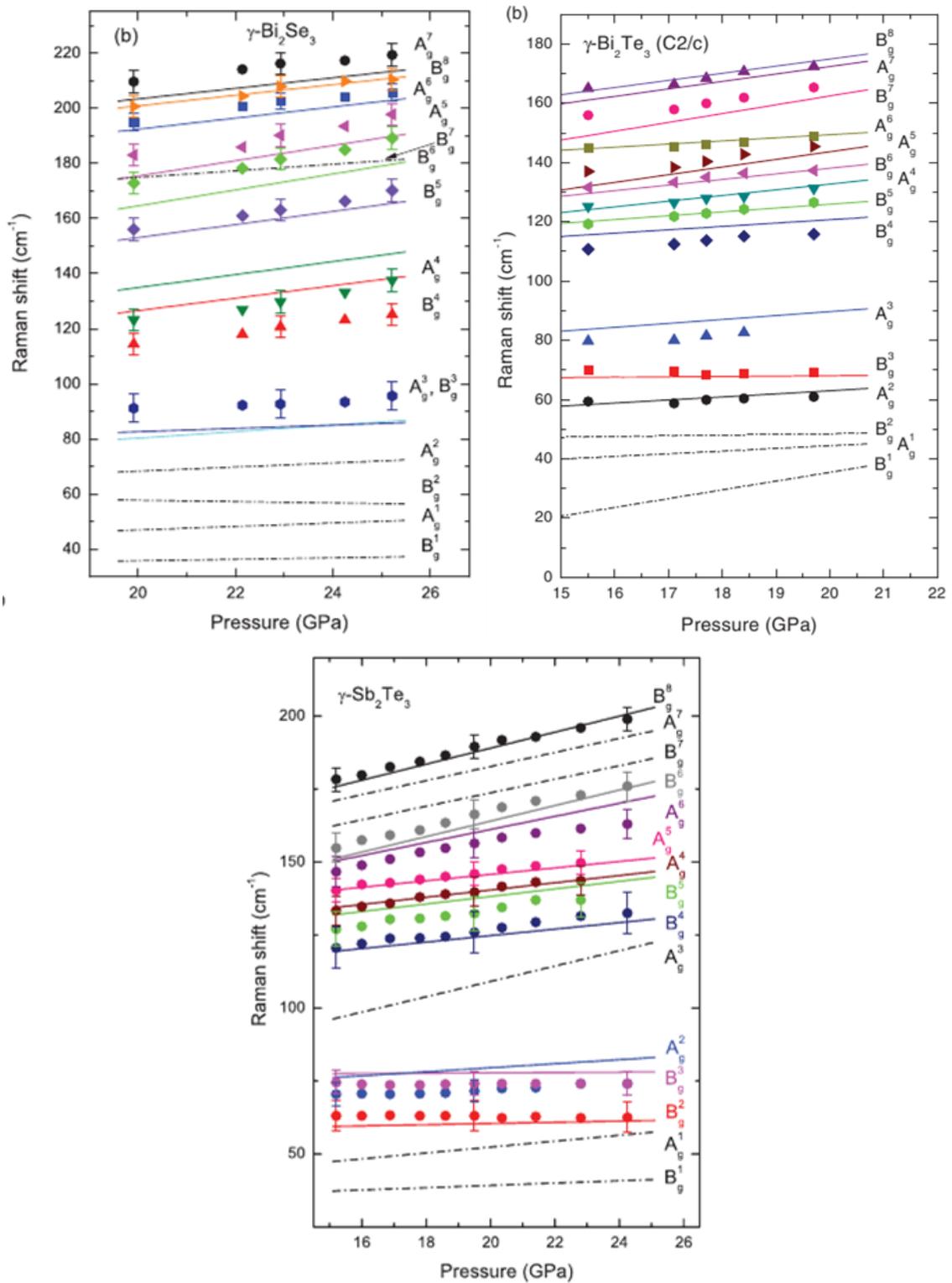


Figura IV-13: Dependencia con la presión de las frecuencias de los modos activos Raman teóricos y experimentales en el Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 . Las líneas continuas y las discontinuas-punteadas representan las frecuencias de los modos calculados ab initio y los puntos las medidas experimentales de las referencias [25, 23, 24].

Como se encontró en la anterior transición de fase, se produce una disminución en el modo de mayor frecuencia. Para el Bi_2Se_3 experimenta una reducción de unos 10 cm^{-1} , para el Bi_2Te_3 de 5 cm^{-1} , y finalmente para el Sb_2Te_3 de 11 cm^{-1} . Nuevamente, esta reducción de la frecuencia sugiere un aumento de la distancia catión-anión relacionado con un aumento de la coordinación de los cationes Bi y Sb de siete a ocho. Este resultado, de nuevo de está en concordancia con los resultados obtenidos en recientes trabajos [20, 46].

27.4 Fase de muy alta presión

En el estudio experimental de las transiciones de fase de estos compuestos se observa que desaparece la señal en la dispersión Raman a partir de una determinada presión. Esto podría indicar que se produce una transición a una fase que no es activa Raman. Como candidatas a fase de alta presión se propone la estructura bcc desordenada perteneciente al SG Im-3m . Sin embargo, no puede descartarse otra estructura del tipo bcc con la estructura monoclinica C2/m con una coordinación 9-10 para el Bi (o Sb en el caso del Sb_2Te_3), pues podría ser que los modos tuvieran una intensidad muy baja y no podrían ser detectados experimentalmente. Esta última fase tendrá 12 modos activos Raman. Los cálculos realizados para esta fase, C2/m con una coordinación 9-10, en el caso del Bi_2Se_3 y el Bi_2Te_3 a presiones entre 25 y 35 GPa indican que algunos de los fonones tienen frecuencias imaginarias, por lo tanto, esta fase sería dinámicamente inestable en el caso del Bi_2Se_3 y Bi_2Te_3 , por ello la fase δ del Bi_2Se_3 probablemente es la fase desordenada Im-3m como ya se encontrado en el caso del Bi_2Te_3 [20]. En el caso del Sb_2Te_3 , la estructura C2/m nine-ten no es favorable energéticamente, como ya se indicó, por lo tanto, la transición se producirá probablemente a la estructura desordenada Im-3m .

28 Conclusiones

Hemos estudiado la estabilidad estructural de las diferentes fases del Bi_2Te_3 realizando simulaciones de energía total dentro del marco de la DFT para estas estructuras. Se ha comprobado la serie de transiciones a alta presión propuestas por Zhu

et al. y nuestros cálculos corroboran la secuencia $R - 3m \rightarrow C2/m \rightarrow C2/c$ con unas presiones de transición de 4.5 y 9 GPa. Este estudio estructural también lo hemos realizado sobre el Sb_2Te_3 y Bi_2Se_3 , para verificar si experimentan la misma secuencia descrita para el Bi_2Te_3 , ya que los trabajos de estos compuestos con la presión son escasos o nulos. Nuestras simulaciones *ab initio* nos muestran que estos tres compuestos siguen la misma secuencia. La presión de transición obtenida para el Sb_2Te_3 y el Bi_2Se_3 desde la fase R-3m a la C2/m es de 6.9 y 9 GPa, respectivamente. Mientras que la presión a la que ocurre la segunda transición de fase es 12.3 y 24.5 GPa para el Sb_2Te_3 y Bi_2Se_3 , respectivamente. Respecto a la siguiente transición que experimentan estos compuestos, hemos descartado la estructura ordenada tipo bcc con simetría monoclinica C2/m con un orden de coordinación 9 o 10. Para el Sb_2Te_3 y el Bi_2Se_3 esta estructura no es energéticamente más estable que la C2/c; mientras que para el Bi_2Te_3 si lo era, pero esta estructura presenta frecuencias de vibración imaginarias que indican la inestabilidad de esta fase. Por tanto, esta fase podría ser una estructura desordenada bcc con grupo espacial Im-3m como propuso Zhu et al. para el Bi_2Te_3 , aunque no se pueden descartar otras fases desordenadas tipo fcc.

Los parámetros estructurales de cada fase estudiada (R-3m, C2/m y C2/c), así como los correspondientes módulos de compresibilidad B_0 y sus derivadas con la presión, obtenidos por nuestras simulaciones *ab initio* presentan un buen acuerdo con las medidas de XRD en general. Este comportamiento es general para los tres compuestos estudiados en el caso de la existencia de datos experimentales.

El carácter de aislante topológico de estos compuestos es debido al fuerte acoplamiento espín-órbita que presentan. En el estudio de las propiedades estructurales, así como en las propiedades dinámicas del sistema, este acoplamiento SO no presenta cambios sustanciales en las magnitudes estudiadas, por lo que se ha obviado. Sin embargo, en las simulaciones para la obtención de las estructuras de bandas de estos compuestos ha de tenerse en cuenta ya que su influencia en los resultados es primordial. Para cada uno de los compuestos estudiados, hemos obtenido el gap de energía indirecto y su correspondiente coeficiente de presión. De igual forma, hemos determinado el gap directo en el punto Γ y lo hemos comparado con las medidas experimentales de transmisión y de reflexión en los casos en las que estas existen.

El estudio de las propiedades dinámicas del Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 y Bi_2Se_3 en las distintas fases mencionadas nos ha ayudado a la sustentación de la secuencia estructural que sufren estos compuestos al someterlos a una presión hidrostática externa. La obtención de frecuencias y coeficientes de presión similares para cada uno de los modos de vibración (cuando ha sido posible) en cada una de las fases ha consolidado aún más las conclusiones resultantes del estudio de la estabilidad estructural de estos compuestos que se comentó anteriormente. Además, nuestros cálculos han ayudado a la determinación de la simetría de los modos de vibración en los casos en los que ha sido posible, ya que a veces los modos se encuentran solapados y no son muy intensos lo que dificulta su determinación experimental.

Por último, haremos referencia a las ETT que sufren estos compuestos, como ya ha sido reportado. Esta transición isoestructural de segundo orden no presenta discontinuidades en el volumen, pero si se espera cambios en las constantes elásticas, y por lo tanto en la compresibilidad del material. En este sentido, encontramos que el cociente c/a puede ser un buen indicador para determinar la presión a la que se produce esta ETT. En nuestros compuestos hemos observado un mínimo en la evolución de esta relación indicando una ETT para el Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 y Bi_2Se_3 a la presión de 2, 3 y 4 GPa, respectivamente. También es de esperar que esta ETT produzca anomalías en el espectro de fonones. Hemos encontrado un cambio en el coeficiente de presión de algunos modos de vibración a una determinada presión entre las frecuencias calculadas y las medidas experimentalmente por el grupo de Manjón. Estos cambios indican que la transición se produce a los 4, 3.5 y 5 GPa para el Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 y el Bi_2Se_3 , respectivamente. Estos resultados concuerdan con los obtenidos a partir del cambio de pendiente del cociente c/a .

29 Bibliografía

- [1] W. Kullmann, J. Geurts, W. Richter, N. Lehner, H. Rach, U. Steinberger, G. Eichhorn, R. Geick, *Phys. Status Solidi B*, vol. 125, p. 131, 1984.
- [2] C.-Y. Li, A.L. Ruoff, C.W. Spencer, *J. Appl. Phys.*, vol. 32, p. 1733, 1961.

- [3] D.L. Ball, *Inorg. Chem.*, vol. 1, p. 4, 1962.
- [4] V.V. Sologub, M.L. Shubnikov, E.S. Itskevich, L.M. Kashirskaya, R.V. Parfen'ev, A.D. Goletskaya, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, vol. 79, p. 2374, 1980.
- [5] L.G. Khvostantsev, A.I. Orlov, N.Kh. Abrikosov, L.D. Ivanova, *Phys. Status Solidi A*, vol. 58, p. 37, 1980.
- [6] A.A. Averkin, B.M. Goltsman, Zh. Zhaparov, V.A. Kutasov, *Sov. Phys. Solid State*, vol. 12, p. 2726, 1972.
- [7] E.S. Itskevitch, L.M. Kashirskaya, V.F. Kraidenov, *Semicond.*, vol. 31, p. 276, 1997.
- [8] T. Thonhauser, T.J. Scheidemantel, J.O. Sofo, J.V. Badding, G.D. Mahan, *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 085201, 2003.
- [9] S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov, G.V. Vorontsov, A.Y. Manakov, A.Y. Likhacheva, V.A. Kulbachinskii, *J. Appl. Phys.*, vol. 104, p. 053713, 2008.
- [10] M.K. Jacobsen, S.V. Sinogeikin, R.S. Kumar, A.L. Cornelius, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 73, p. 1154, 2012.
- [11] H. Zhang, C.X. Liu, X.L. Qi, X. Dai, Z. Fang, S.C. Zhang, *Nat. Phys.*, vol. 5, p. 438, 2009.
- [12] D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. Wray, F. Meier, J. H. Dil, J. Osterwalder, L. Patthey, A. V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, p. 146401, 2009.
- [13] Y.L. Chen, J.G. Analytis, J.-H. Chu, Z.K. Liu, S.-K. Mo, X.L. Qi, H.J. Zhang, D.H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S.C. Zhang, I.R. Fisher, Z. Hussain, Z.-X. Shen, *Science*, vol. 325, p. 178, 2009.
- [14] M.Z. Hassan, C.L. Kane, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, p. 3045, 2010.
- [15] J.E. Moore, *Nature*, vol. 464, p. 194, 2010.

- [16] S.V. Ovsyannikov, Yu.A. Grigor'eva, G.V. Vorontsov, L.N. Luk'yanov, V.A. Kutasov, V.V. Shchennikov, *Phys. Solid State*, vol. 54, p. 261, 2012.
- [17] I.M. Lifshitz, *Sov. Phys. JETP*, vol. 11, p. 1130, 1960.
- [18] L. Dagens, *J. Phys. F. Met. Phys.*, vol. 8, p. 2093, 1978.
- [19] L. Dagens, C. Lopez-Rios, *J. Phys. F. Met. Phys.*, vol. 9, p. 2195, 1979.
- [20] L. Zhu, H. Wang, Y. Wang, J. Lv, Y. Ma, Q. Cui, Y. Ma, G. Zou, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, p. 145501, 2011.
- [21] M. Einaga, F. Ishikawa, A. Ohmura, A. Nakayama, Y. Yamada, S. Nakano, *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 092102, 2011.
- [22] A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.*, vol. 158, p. 57, 2004.
- [23] R. Vilaplana, O. Gomis, F.J. Manjón, A. Segura, E. Pérez-González, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, J. González, V. Marín-Borrás, V. Muñoz-Sanjose, C. Drasar, V. Kucek, *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 104112, 2011.
- [24] O. Gomis, R. Vilaplana, F.J. Manjón, P. Rodríguez-Hernández, E. Pérez-González, A. Muñoz, V. Kucek, C. Drasar, *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 174305, 2011.
- [25] R. Vilaplana, D. Santamaría-Pérez, O. Gomis, F.J. Manjón, J. González, A. Segura, A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernández, E. Pérez-González, V. Marín-Borrás, V. Muñoz-Sanjose, C. Drasar, V. Kucek, *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 184110, 2011.
- [26] I.D. Bleskov, E.A. Smirnova, Yu.Kh. Vekilov, P.A. Korzhavyi, B. Johansson, M. Katsnelson, L. Vitos, I.A. Abrikosov, E.I. Isaev, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, p. 161901, 2009.
- [27] W. Cheng, S.F. Ren, *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 094301, 2011.
- [28] S. Nakajima, *J. Phys. Chem. Solid*, vol. 24, p. 479, 1963.
- [29] B.L. Huang, M. Kaviany, *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 125209, 2008.

- [30] A. Adam, *Mat. Res. Bull.*, vol. 42, p. 1986, 2007.
- [31] A. Polian, M. Gauthier, S.M. Souza, D.M. Trichês, J. Cardoso de Lima, T.A. Grandi, *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 113106, 2011.
- [32] G. Wang, T. Cagin, *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 075201, 2007.
- [33] T.L. Anderson, H.B. Krause, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 30, p. 1307, 1974.
- [34] N. Sakai, T. Kajiwara, K. Takemura, S. Minomura, Y. Fujii, *Solid State Commun.*, vol. 40, p. 1045, 1981.
- [35] M.K. Jacobsen, R.S. Kumar, A.L. Cornelius, S.V. Sinogeiken, M.F. Nicol, *AIP Conf. Proc.*, vol. 955, p. 171, 2007.
- [36] S.M. Souza, C.M. Poffo, D.M. Trichês, J.C. de Lima, T.A. Grandi, A. Polian, M. Gauthier, *Physica B*, vol. 407, p. 3781, 2012.
- [37] A. Segura, V. Panchal, J.F. Sánchez-Arroyo, V. Marín-Borrás, V. Muñoz-Sanjosé, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, E. Pérez-González, F.J. Manjón, J. González, *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 195139, 2012.
- [38] P. Larson, V.A. Greanya, W.C. Tonjes, R. Liu, S.D. Mahanti, C.G. Olson, *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 085108, 2002.
- [39] J. Black, E.M. Comwell, L. Seigle, C.W. Spencer, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 2, p. 240, 1957.
- [40] I G. Austin, *Proc. Phys. Rev.*, vol. 72, p. 545, 1958.
- [41] D.L. Greenaway, G. Harbeke, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 26, p. 1585, 1965.
- [42] F.J. Manjón, R. Vilaplana, O. Gomis, E. Pérez-González, D. Santamaría-Pérez, V. Marín-Borrás, A. Segura, J. González, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, C. Drasar, V. Kucek, V. Muñoz-Sanjosé, *Phys. Status Solidi B*, vol. 250, p. 669, 2013.
- [43] R. Li, Y.H. Guo, B. Xu, Y. Su, J. Yin, C.H. Zhang, Y.D. Xia, Z.G. Liu, Z. Xu, L.C.

- Wu, Z.T. Song, *AIP Advances*, vol. 1, p. 042115, 2011.
- [44] K. Parlinski, «Computer code PHONON,» [En línea]. Available: <http://wolf.ifj.edu.pl/phonon>.
- [45] K. M. F. Shahil, M. Z. Hossain, D. Teweldebrhan, and A. A. Balandina, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, p. 153103, 2010.
- [46] W. Richter, H. Köhler, C.R. Becker, *Phys. Status Solidi B*, vol. 84, p. 619, 1977.
- [47] J. Zhang, Z. Peng, A. Soni, Y. Zhao, Y. Xiong, B. Peng, J. Wnag, M.S. Dresselhaus, Q. Xiong, *Nano Lett.*, vol. 11, p. 2407, 2011.
- [48] A.D. LaForge, A. Frenzel, B.C. Pursley, T. Lin, X. Liu, J. Shi, C.N. Basov, *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 125120, 2010.
- [49] J.O. Jenkins, J.A. Rayne, R.W. Ure Jr., *Phys. Rev. B*, vol. 5, p. 3171, 1972.
- [50] V. Goyal, D. Teweldebrhan, A.A. Balandin, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, p. 133117, 2010.
- [51] G.C. Sosso, S. Caravati, M. Bernasconi, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, p. 095410, 2009.
- [52] A.F. Goncharov, V.V. Struzhkin, *Phys. B*, vol. 385, p. 117, 2003.
- [53] D. Antonangeli, D.L. Farber, A.H. Said, L.R. Benedetti, C.M. Aracne, A. Landa, P. Söderlind, J.E. Klepeis, *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 132101, 2010.
- [54] C. Ulrich, M.A. Mroginiski, A.R. Goñii, A. Cantarero, U. Schwarz, V. Muñoz, K. Syassen, *Phys. Status Solidi B*, vol. 198, p. 121, 1996.
- [55] A.M. Kubelikov, H. P. Olijnyk, A. P. Jephcoat, Z. Y. Salaeva, S. Onari, K.R. Allakverdiev, *Phys. Status Solidi B*, vol. 235, p. 517, 2003.