

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

**Estabilidad estructural y polimorfismo
en semiconductores IVa y IIIa-Va a alta presión**

Autor: Mújica Fernaud, Andrés

**Directores: Alfonso Muñoz González
y Richard J. Needs**

Departamento de Física Fundamental II

Para Andrea Ondina

“Dila -dijo don Quijote-, y sé breve en tus razonamientos,
que ninguno hay gustoso si es largo.”

El ingenioso hidalgo don Quijote de la Mancha, I-XXI, Miguel de Cervantes (Madrid 1605).

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a los Profesores Alfonso Muñoz González y Richard J. Needs el haberme iniciado en el estudio de la estructura electrónica de los sólidos así como su apoyo y estímulo durante todo el período que abarca este trabajo.

Al Profesor Rex W. Godby le agradezco la hospitalidad mostrada como miembro del grupo de Teoría de la Materia Condensada (TCM) del Laboratorio Cavendish durante las primeras etapas del trabajo.

Las conversaciones sobre distintos aspectos de los experimentos de alta presión y acerca de la caracterización cristalográfica de las fases estructurales mantenidas en distintos momentos con el Profesor Richard J. Nelmes han sido de gran provecho. Buena parte de los estudios experimentales más recientes que han motivado parte de este trabajo son asimismo obra del Profesor Nelmes y sus colaboradores, a los que deseo expresar mi agradecimiento también por esta razón.

Es un placer mencionar en este punto a mis compañeros en el Departamento de Física Fundamental y Experimental, primero, y después en los Departamentos de Física Básica y de Física Fundamental II de la Universidad de La Laguna, así como a todos aquellos miembros pasados y presentes del grupo de Teoría de la Materia Condensada (TCM) del Laboratorio Cavendish cuyo trato cordial ha hecho sumamente agradable mi trabajo.

La mayor parte de los cálculos presentados en esta memoria han sido realizados en las estaciones de trabajo de los Departamentos de Física Fundamental y Experimental, y Física Fundamental II de la Universidad de La Laguna; y en el centro de cálculo de la Universidad de La Laguna. Una parte importante de los mismos ha sido no obstante ejecutada en las estaciones de trabajo del grupo de Teoría de la Materia Condensada (TCM) del Laboratorio Cavendish (Cambridge, Reino Unido), en el Centre Europeu de Paral·lelisme de Barcelona (CEPBA) y en el Centre de Supercomputació de Catalunya (CESCA). A todos estos centros agradezco las facilidades prestadas para usar (y, en ocasiones, también abusar) sus medios de computación. La mayor parte de los desplazamientos motiva-

dos por este trabajo han sido financiados por el Ministerio de Educación y Ciencia (o su más reciente encarnación como Ministerio de Educación y Cultura) dentro del Programa de Acciones Integradas Hispano-Británicas y por medio de proyectos científicos; y por la Consejería de Educación, Cultura y Deportes del Gobierno Autónomo de Canarias, Instituciones ambas a las que agradezco la ayuda económica prestada.

Por último, en lugar destacado, agradezco la comprensión y el apoyo extraordinarios de Silvana Elena Cuantina hacia un marido cada vez más ausente durante la redacción de esta memoria y a Andrea Ondina le pido disculpas por todo el tiempo que su padre no ha podido disfrutar con ella, como hubiera sido su sincero deseo.

Andrés Mujica Fernaud

Julio 2000

Índice general

1. Introducción	1
I	9
2. Técnicas experimentales de alta presión	11
2.1. Caracterización de sólidos cristalinos a alta presión	11
2.2. Dispositivos de alta presión: la Celda de Yunque de Diamante (DAC)	13
2.3. Dificultades experimentales	16
2.4. Medida experimental de la presión	19
3. Técnicas de cálculo (I): La Teoría del Funcional de la Densidad	27
3.1. Introducción	27
3.2. Fundamentos de la Teoría del Funcional de la Densidad	31
3.3. El método de Kohn y Sham	35
3.4. La Aproximación de la Densidad Local	38
3.5. Interpretación de los orbitales y autovalores de Kohn–Sham	40
4. Técnicas de cálculo (II): Aplicación de la DFT a un sólido cristalino	43
4.1. Las ecuaciones de Kohn–Sham y la energía total en la representación de posiciones .	45
4.2. Las ecuaciones de Kohn–Sham y la energía total en la representación de momentos .	47
4.3. Fuerzas sobre los átomos y componentes del tensor de <i>stress</i>	55
4.4. Apéndice: Fórmulas	58

5. Técnicas de cálculo (III): El método de los pseudopotenciales	61
5.1. Concepto y uso de los pseudopotenciales	61
5.2. Pseudopotenciales <i>ab initio</i> conservadores de la norma	63
5.3. Ventajas y dificultades del método de los pseudopotenciales	74
II	79
6. Detalles del estudio de las fases estructurales	81
6.1. Relajación de las fases estructurales	81
6.2. Parámetros usados en los cálculos	85
6.3. La ecuación de estado de Murnaghan	88
7. Fases estructurales de alta presión de los elementos del grupo IVa	
Silicio y Germanio	91
7.1. Introducción	91
7.1.1. Secuencia observada de transiciones al aumentar la presión	92
7.1.2. Fases metaestables obtenidas en descompresión	93
7.2. Curvas de energía-volumen y construcción del diagrama de fases	95
7.3. Estabilidad relativa de las fases y secuencia de transiciones	103
7.3.1. Silicio	103
7.3.2. Germanio	108
7.3.3. Observaciones acerca de la secuencia de transiciones	110
7.4. Estabilidad elástica local de las fases diamante	112
7.5. Ecuaciones de Estado	114
7.6. Estructura de las fases y variación de los parámetros estructurales con la presión	117
7.7. Las fases Imma en Silicio y Germanio	120
7.8. La estructura Cmca de la fase Si-VI	124
7.9. Discusión crítica de los resultados	126
7.10. Conclusiones	130

8. Las fases metaestables tetracoordinadas $st12$, $bc8$ y $r8$	133
8.1. Características estructurales	136
8.2. Metaestabilidad de las fases	142
8.3. Estructura de bandas	145
8.4. Conclusiones	147
9. Fases estructurales de alta presión en compuestos binarios de la familia IIIa–Va	149
9.1. Introducción	149
9.2. Curvas de Energía-Volumen	150
9.3. Relaciones Presión-Volumen	169
9.4. Estabilidad relativa de las fases	171
9.4.1. Compuestos AlX	171
9.4.2. Compuestos GaX	175
9.4.3. Compuestos InX	181
9.4.4. Observaciones generales acerca de la estabilidad de fase	183
9.5. Estructura microscópica de las fases y parámetros estructurales	186
9.6. Estabilidad de la fase Imm2	188
9.7. Las fases $sc16$	192
9.8. Conclusiones	194
10. Fases de tipo $Cmcm$ en compuestos IIIa–Va	197
10.1. Introducción	197
10.2. El caso de la fase II de GaAs	198
10.3. Inestabilidad mecánica de la estructura NaCl frente a una distorsión de tipo $Cmcm$	200
10.4. Estructura microscópica de las fases $Cmcm$	204
10.5. Resumen y conclusiones	207
11. Fases de tipo <i>Cinabrio</i> en compuestos IIIa–Va	209
11.1. Introducción	209
11.2. Curvas de energía y estabilidad relativa de las fases de tipo cinabrio	210
11.3. Carácter de los puntos de alta simetría y energía	213
11.4. Características estructurales	216
11.5. Distribución de carga y estructura de bandas.	219

11.6. Resumen y conclusiones.	220
Conclusiones	223
APÉNDICES	225
A. Lista de abreviaturas y acrónimos	225
B. Condiciones de estabilidad elástica local	229
C. Descripción de las fases estructurales	237
C.1. La estructura $st12$	240
C.2. Las estructuras $bc8$, $sc16$ y $r8$	243
C.3. La estructura $Cmcm$	250
C.4. La estructura de tipo Cinabrio	253
C.5. La estructura de tipo $NiAs$	257
C.6. Estructuras de tipo diamante (cúbico), zincblenda, diamante-hexagonal (lonsdalita) y wurtzita	260
C.7. Estructuras de tipo $NaCl$ y $CsCl$	263
C.8. Estructuras de tipo $\beta-Sn$, $d-\beta-Sn$, hexagonal simple, $Immm$, $Imma$ e $Imm2$	265
C.9. Estructuras de tipo hexagonal compacta, doble hexagonal compacta y cúbica centrada en las caras	269
C.10. La estructura $Cmca$	272
Publicaciones	275
Bibliografía	276

Capítulo 1

Introducción

Situación a principios de la década de 1990

Los estudios estructurales a alta presión en semiconductores de los grupos IVa, IIIa–Va y IIb–VIa se remontan a los trabajos pioneros de Jamieson y colaboradores realizados al principio de la década de 1960.¹ Durante las tres décadas siguientes y hasta el momento presente el interés por el comportamiento de estos materiales bajo presión ha crecido de forma ininterrumpida. La investigación en este campo se ha visto estimulada por la rápida acumulación de resultados experimentales como consecuencia directa de la evolución de las técnicas de aplicación de presión y de estudio de las muestras, y por el avance de las técnicas de cálculo y de los medios de computación, especialmente en lo relativo a la aplicación del formalismo *ab initio* de la teoría del funcional de la densidad. La realización de cálculos desde primeros principios ha permitido la predicción o la confirmación teórica de la evolución de distintas propiedades de los materiales con la presión, con un grado de precisión que permite su comparación con los resultados experimentales. En particular, ha sido posible efectuar numerosas predicciones teóricas acerca de la estabilidad de distintas fases de alta presión que han sido posteriormente confirmadas por estudios experimentales, así como (recíprocamente) confirmar teóricamente la casi totalidad de los nuevos resultados experimentales que acerca de la estabilidad de las fases han ido apareciendo regularmente en este período de unos treinta años.

A grandes rasgos, el panorama general que poco a poco fue emergiendo a partir de las distintas observaciones experimentales y que hasta principios de la década de 1990 dominó (y eventualmente

¹En muchos aspectos, el comportamiento frente a la compresión de los compuestos de los grupos IIb–VIa es semejante al de los IIIa–Va, por lo que en esta introducción nos referimos conjuntamente a ambas familias de compuestos, aunque sólo presentaremos resultados para elementos del grupo IVa y compuestos binarios IIIa–Va. De hecho, el estudio de ambas familias ha sido realizado simultáneamente en muchos casos por los mismos grupos experimentales.

también orientó)² la actividad de los investigadores en este campo es el de que al aumentar la presión aplicada se producen sucesivas transiciones estructurales hacia fases con una estructura cada vez más simétrica y con un número de coordinación mayor; es decir, que conforme se aumenta la presión se produce una “simplificación” de las estructuras adoptadas sucesivamente por el material. En concreto, la secuencia generalmente aceptada en el caso de los semiconductores de la familia de los elementos del grupo IVa, y de los compuestos binarios de elementos de los grupos IIIa–Va y IIb–VIa se puede resumir en: fase tetraédrica estable en condiciones normales y a presiones moderadas (diamante/zincblenda/wurtzita) → fase hexa-coordinada (NaCl/ β -Sn) → fase octo-coordinada (hexagonal simple o algún análogo binario) → fase octo-coordinada con seis segundos vecinos (bcc/CsCl) o fase dodeca-coordinada (fcc/hcp/dhcp). En la Tabla 1.1 se muestra la secuencia detallada de transformaciones inducidas por presión vigente a finales de la década de 1980 para estos materiales. Uno de los rasgos distintivos que evidencia esta Tabla es la ubicuidad de la fase β -Sn en el caso de los elementos del grupo IVa, y de su análogo d - β -Sn en el caso de los compuestos binarios; así como la presencia habitual de una fase de tipo NaCl en los compuestos binarios.

El nuevo panorama

A lo largo de la década de 1990 y hasta el momento presente se ha ido gestando un cambio profundo en la comprensión de las propiedades estructurales de los materiales a alta presión que ha afectado principalmente a la secuencia establecida de transiciones estructurales en materiales de las familias IIIa–Va y IIb–VIa. Esta revolución es el resultado de la aplicación de técnicas experimentales de alta presión que permiten una mayor resolución; básicamente, una combinación de técnicas de **difracción de polvo con dispersión en ángulos (ADX)** adaptadas al estudio de materiales presurizados en **celdas de yunque de diamante (DAC)**, en las que es posible alcanzar presiones de varios miles de kbar,³ junto con el uso de **radiación sincrotrónica** monocromática de alta intensidad, **detectores planos de imagen** (*image plate detectors*) y el análisis de los difractogramas resultantes mediante elaboradas **técnicas de resolución estructural** en polvo que tienen en cuenta una variedad de efectos microestructurales. Estas características experimentales, a las que nos referiremos brevemente en el Cap. 2, figuran prominentemente en la mayor parte de los trabajos recientes de caracterización estruc-

²Hay que tener presente la gran dosis de interpretación a la que la falta de resolución de los experimentos de caracterización estructural obligó hasta la evolución a principios de la década de 1990 de las actuales técnicas de obtención y análisis de datos.

³1 kbar = 0.1 GPa = 0.6241457 meV/Å³. Aunque el uso del GPa como unidad de presión ha sido recientemente recomendado, en esta memoria se utiliza el kbar.

Elementos del grupo IVa						
Si	cd	β -Sn	sh	(Si-VI)?	hcp	fcc
Ge	cd	β -Sn	sh	dhcp		
Sn	cd	β -Sn	bct	bcc		
Compuestos binarios de la familia IIIa-Va						
AlN	wur	NaCl				
AlP	zb	NiAs				
AlAs	zb	NiAs				
AlSb	zb	<i>d</i> - β -Sn				
GaN	wur	NaCl				
GaP	zb	<i>d</i> - β -Sn				
GaAs	zb	Pmm2?	Imm2	sh		
GaSb	zb	<i>d</i> - β -Sn	sh			
InN	wur	NaCl				
InP	zb	NaCl	<i>d</i> - β -Sn			
InAs	zb	NaCl	<i>d</i> - β -Sn			
InSb	zb	<i>d</i> - β -Sn/Pmm2	Hex./Ort.?	sh	bcc	
Compuestos binarios de la familia IIb-VIa						
ZnO	wur	NaCl				
ZnS	zb	NaCl				
ZnSe	zb	NaCl				
ZnTe	zb	(?)	(?)			
CdO	NaCl					
CdS	zb/wur	NaCl	Pmmm			
CdSe	wur	NaCl				
CdTe	zb	NaCl	β -Sn	Pmm2		
HgO	Ort.	Tet.	NaCl			
HgS	cinabrio	NaCl	d-NaCl			
HgSe	zb	cinabrio	NaCl	<i>d</i> - β -Sn		
HgTe	zb	cinabrio	NaCl	<i>d</i> - β -Sn	(d)-bcc?	

Cuadro 1.1: La secuencia de fases estructurales obtenidas al aumentar la presión aplicada a los materiales de los grupos IVa, IIIa-Va y IIb-VIa, en orden creciente de presión, de acuerdo con la información experimental disponible a finales de la década de 1980. La nomenclatura utilizada así como la descripción de las estructuras se da en los Apéndices A y C. Los signos de interrogación, donde aparecen, indican una fase con estructura desconocida o con una asignación estructural dudosa. Adicionalmente, una “d” entre paréntesis precediendo al nombre de una estructura indica un cierto grado de distorsión de la misma.

tural a alta presión. Los estudios teóricos han sido igualmente de gran ayuda en el esclarecimiento de distintos puntos concernientes al diagrama de fases de estos materiales. La mayor parte de los trabajos teóricos están basados en el cálculo de la energía total de las distintas fases dentro del formalismo del funcional de la densidad usando el método de los pseudopotenciales *ab initio* combinado con una base de ondas planas (PWPP), aunque también existen estudios teóricos que han empleado combinaciones lineales de orbitales atómicos (LCAO) en un esquema autoconsistente, bases de orbitales linealizados de tipo *muffin-tin* (LMTO), con o sin aproximación en la forma del potencial, u otros esquemas similares de cálculo.

La nueva situación experimental aparece resumida en la Tabla 1.2 para los materiales considerados en esta memoria.⁴ Los descubrimientos experimentales más recientes en el caso del Silicio son: la existencia de una fase Imma intermedia entre las fases β -Sn y sh, de modo que el intervalo de estabilidad de la fase β -Sn es mucho más reducido de lo que previamente se creía (McMahon y Nelmes, 1993); la existencia de la fase metaestable r8 a baja presión y de la transformación reversible $r8 \leftrightarrow bc8$ (Crain *et al.*, 1994); y la determinación de la estructura de la fase Si-VI, que denominamos Cmca de acuerdo con su grupo espacial (Hanfland *et al.*, 1999). En el caso del Germanio, se ha descubierto también una fase Imma intermedia entre las fases β -Sn y sh (Nelmes *et al.*, 1996), y se ha confirmado la posibilidad de obtener la fase de estructura bc8 en descompresión de la fase β -Sn (Nelmes *et al.*, 1994). La posible formación de una fase r8 no ha sido considerada experimental o teóricamente con anterioridad en el Germanio; asimismo, el comportamiento de este material en la región de muy altas presiones (>1000 kbar) no ha sido suficientemente estudiado, y en particular no se ha considerado la posible estabilidad de una fase de tipo Cmca. En conjunto, los rasgos más notables de la nueva sistemática a alta presión en los compuestos IIIa-Va (extensibles al caso de los IIb-VIa) son la observación de diversas fases de tipo Cmcm, de modo que el intervalo de estabilidad de las fases NaCl previamente observadas en algunos de estos compuestos se ve notablemente reducido (Nelmes y colaboradores, 1998), y la inexistencia de las fases de tipo d - β -Sn que previamente se había creído observar en algunos de estos compuestos. Asimismo, en el caso de GaAs, que es posiblemente el miembro de esta familia más intensamente estudiado hasta la fecha, se ha observado la formación de la fase denominada sc16 en condiciones de alta presión más calentamiento (McMahon *et al.*, 1998). Esta observación es sumamente interesante dado que la estructura sc16 es el análogo binario de la

⁴El objeto de esta Tabla es ilustrar sumariamente la secuencia de transiciones, así que las presiones de transición dadas son meramente indicativas y, en el caso de transiciones reversibles, sólo se muestran los valores de las mismas en un sentido (bien en aumento o bien en disminución de la presión, lo cual está representado por el sentido de la flecha indicativa de la transición). La discusión detallada se encuentra en las secciones correspondientes a cada compuesto de los Cap. 7 y 9.

fase bc8 observada en Si y Ge y su estabilidad en GaAs había sido previamente predicha en base a estudios computacionales (Crain *et al.*, 1994, y Mujica *et al.*, 1995). Finalmente, para este compuesto se ha obtenido una fase de tipo cinabrio en descompresión (McMahon y Nelmes, 1997), siendo ésta la primera observación de una tal fase fuera de la familia de los IIb–VIa. Muy posiblemente, el futuro inmediato revelará la existencia de fases semejantes en otros compuestos IIIa–Va. *El estudio de las fases estructurales mencionadas junto con otras posibles candidatas es el objeto principal del presente trabajo.* Los materiales para los que presentaremos resultados son: Si, Ge, AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, InP e InAs.

Cálculos *ab initio*

El método de cálculo utilizado en este trabajo consiste en una implementación standard de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). La aplicación práctica de la DFT ha originado distintas técnicas de cálculo que habitualmente son calificadas como *métodos ab initio* o *métodos desde primeros principios* (mecano-cuánticos).⁵ Un método *ab initio* no significa un esquema libre de aproximaciones, sino un procedimiento de cálculo en donde las aproximaciones que se realizan (dentro de un formalismo “*exacto*” cuyas raíces son los principios básicos de la Mecánica Cuántica) no son de naturaleza empírica, es decir, no están basadas en el comportamiento particular observado del sistema objeto de estudio, sino que son aproximaciones de carácter analítico o numérico que de forma general conciernen al tratamiento de ciertos aspectos del formalismo *exacto*. Las aproximaciones efectuadas se fundamentan en la propia teoría y se aplican por igual a toda la clase de sistemas a los que la teoría es aplicable, por lo que tienen un carácter universal.

Las aproximaciones de tipo numérico pueden generalmente mejorarse incrementando el esfuerzo de cálculo y es de esperar que de este modo el error asociado a las mismas pueda reducirse tanto como se quiera. Las aproximaciones de tipo analítico son sin embargo fundamentales en la aplicación práctica del formalismo y, en la mayor parte de los casos, resultan mucho más difíciles de controlar. El buen acuerdo general, en una gran variedad de situaciones, entre los resultados de los cálculos teóricos y los resultados obtenidos experimentalmente atestigua el éxito de las simplificaciones efectuadas, pero una evaluación de la bondad de dichas aproximaciones basada únicamente en esta comparación no resulta del todo satisfactoria. En algunos casos, además, los propios resultados experimentales están sujetos a una elevada incertidumbre y sería por lo tanto sumamente deseable conocer el resultado

⁵Algunos autores utilizan el calificativo *ab initio* en relación con esquemas de tipo Hartree–Fock o de interacción de configuraciones y evitan aplicarlo en relación con métodos basados en el formalismo del funcional de la densidad.

Elementos del grupo IVa							
Si	cd	$\xrightarrow{110}$	β -Sn	$\xrightarrow{132}$	Imma	$\xrightarrow{156}$	sh $\xrightarrow{376}$ //
	\rightarrow Cmca	$\xrightarrow{418}$	hcp	$\xrightarrow{780}$	fcc	<	2480 kbar.
	bc8	$\xleftarrow{20}$	r8	$\xleftarrow{101}$	β -Sn		
Ge	cd	$\xrightarrow{106}$	β -Sn	$\xrightarrow{\sim 750}$	Imma	$\xrightarrow{\sim 850}$	sh $\xrightarrow{1020}$ //
	\rightarrow dhcp?					<	1250 kbar.
	bc8 /st12	$\xleftarrow{76}$	β -Sn				
Compuestos binarios de la familia IIIa-Va							
AIP	zb	$\xrightarrow{140-170}$	NiAs			<	430 kbar.
AlAs	zb	$\xrightarrow{130}$	NiAs			<	460 kbar.
AlSb	zb	$\xrightarrow{78}$	Cmcm	$\xrightarrow{420}$	(?)	<	590 kbar.
GaP	zb	$\xrightarrow{230}$	Cmcm			<	520 kbar.
GaAs	zb	$\xrightarrow{170}$	Cmcm	$\xrightarrow{600-800}$	(GaAs-IV)?	<	1080 kbar.
	sc16	$\xleftarrow{140+T}$	Cmcm				
	zb	$\xleftarrow{81}$	cinabrio	$\xleftarrow{117}$	Cmcm?		
	zb	$\xleftarrow{112}$	Cmcm?				
GaSb	zb	$\xrightarrow{76}$	Imma	$\xrightarrow{610}$	bcc?	<	1100 kbar.
InP	zb	$\xrightarrow{\sim 100}$	NaCl	$\xrightarrow{280}$	Cmcm	<	460 kbar.
InAs	zb	$\xrightarrow{70}$	NaCl?	$\xrightarrow{90}$	Cmcm?	<	460 kbar.

Cuadro 1.2: Resumen de la secuencia de transformaciones estructurales seguidas por los compuestos estudiados en esta memoria, de acuerdo con la información experimental actualmente disponible. Los nombres en negritas corresponden a las fases recientemente identificadas y estudiadas en este trabajo. Comparece con la secuencia mostrada en la Tabla 1.1. Se muestran asimismo las fases estructurales obtenidas al disminuir la presión aplicada a las fases de alta presión. Las presiones de transición (que se dan en kbar, encima de la flecha indicativa de la transición) corresponden al umbral de transición tal y como es observado experimentalmente. Cuando existen distintos valores experimentales de este umbral, se ha dado el más plausible de acuerdo con la recopilación crítica y detallada de la Ref. [86]. La presión máxima alcanzada en el estudio de cada material se da a la derecha de la secuencia. Las abreviaturas utilizadas se dan en el Apéndice A y la descripción de las estructuras se puede encontrar en el Apéndice C.

“exacto” por medio de un estudio teórico. Tal vez en el futuro inmediato la evolución de la DFT o la aplicación de esquemas de cálculo de tipo Monte-Carlo cuántico permitan acceder a este conocimiento preciso, pero en la actualidad existe una cierta incertidumbre asociada a las magnitudes calculadas en cualquiera de estos esquemas, que es aceptable en la mayor parte de los casos pero que resulta enormemente difícil de superar.

La principal simplificación que se adopta en este trabajo es la conocida como *Aproximación de la Densidad Local* (LDA) al funcional de canje y correlación, que es exacta en el caso de un gas de electrones homogéneo, es decir, un sistema de electrones en interacción mutua y con un fondo neutralizador homogéneo de carga positiva. La aplicación del formalismo DFT-LDA a distintos sistemas reales para los que es posible la comparación con resultados experimentales precisos ha demostrado que dicho esquema conduce a resultados sumamente satisfactorios también en el caso de materiales con una distribución de carga alejada de la condición de homogeneidad respecto de la cual se construye la aproximación: el caso ejemplar que suele ilustrar esta afirmación es el de los cristales semiconductores tetraédricos, de entre los cuales el Silicio es posiblemente el material paradigmático. La otra aproximación importante es el uso de *pseudopotenciales* en el tratamiento de la interacción de los electrones químicamente activos de los átomos constituyentes del material (los electrones de *valencia*) con el conjunto formado por los núcleos y los electrones químicamente inertes, que constituyen el *core* atómico. La utilización de una forma aproximada para el funcional de canje y correlación es fundamental en la aplicación práctica de la teoría; la elección de un esquema de pseudopotenciales no lo es pero reduce considerablemente los requerimientos computacionales del cálculo, de otro modo prohibitivamente elevados.

Organización de la memoria

El contenido de esta memoria está organizado del siguiente modo. En la primera parte se describen tanto las técnicas experimentales de alta presión (Cap. 2) como el formalismo utilizado en los cálculos (Cap. 3-5). En el Cap. 2 el énfasis es en los métodos de medida de la presión en los dispositivos de alta presión. Los capítulos relativos al método general de cálculo contienen los elementos de la implementación habitual de la DFT (Cap. 3) en un esquema PWPP (ondas planas+pseudopotenciales, Cap. 4 y 5, respectivamente). En la segunda parte de la memoria se presentan y discuten los resultados del estudio efectuado, comparándolos con los datos experimentales disponibles. Los principales aspectos “técnicos” de los cálculos energéticos de las fases estructurales se recogen en el Cap. 6. Los resultados obtenidos para los elementos del grupo IVa Silicio y Germanio se muestran en los Cap. 7

y 8; el caso de los distintos compuestos binarios considerados en la familia IIIa–Va es el contenido del Cap. 9. Las fases de tipo Cmcm y cinabrio en compuestos binarios merecen una consideración especial y se tratan separadamente en los Cap. 10 y 11, respectivamente. A efectos de simplificar en lo posible la presentación de la información estructural que es necesario proporcionar en el tratamiento de las distintas fases, la descripción detallada de las estructuras aparece toda ella recogida en el Apéndice C (ver también las Ref. [91] y [65]).

Parte I

Capítulo 2

Técnicas experimentales de alta presión

En este capítulo se destacan los aspectos experimentales más importantes que tienen relación con el objeto de esta memoria y, en particular, se da una idea de las dificultades y el grado de precisión que es posible conseguir actualmente en los estudios realizados con los modernos dispositivos de alta presión mediante los procedimientos experimentales habituales. Existe una tecnología específica de altas presiones mucho más diversa y compleja de lo que aquí se pueda comentar; una exposición actualizada y completa de este interesante tema puede encontrarse por ejemplo en la Ref. [1].

2.1. Caracterización de sólidos cristalinos a alta presión

La forma habitual de caracterizar la estructura de una fase cristalina consiste en efectuar un estudio de difracción de rayos X sobre una muestra del material en cuestión. Otras técnicas de caracterización estructural, como la difracción de neutrones, son igualmente útiles en el estudio de la materia a alta presión y presentan un cierto número de ventajas. No obstante, su uso no ha sido hasta el momento tan extendido como el de la difracción de rayos X debido principalmente a la escasa disponibilidad de las fuentes de neutrones. Uno de los problemas fundamentales que se debe afrontar en los estudios de alta presión es el de la baja intensidad de la señal resultante, debido a que las reducidas dimensiones de la mayor parte de los dispositivos de alta presión (e.g., las celdas de yunque de diamante) obliga a utilizar una cantidad de muestra muy pequeña. Por esta razón, el uso de fuentes de rayos X convencionales con las que se iniciaron este tipo de estudio ha sido gradualmente sustituido por el uso de fuentes de tipo sincrotrón, que permiten una mayor resolución y sensibilidad experimental. Actualmente, el uso de las fuentes sincrotrónicas de tercera generación resulta indispensable en la resolución de los datos de difracción a alta presión de las fases de baja simetría, que tienen celdas grandes y presentan un

elevado número de parámetros estructurales. Aun así, la identificación de la estructura cristalina de las fases de alta presión de los materiales no es fácil y requiere una considerable dosis de suposición razonable, prueba y error; existen numerosos ejemplos de errores de identificación y conclusiones erróneas que en ocasiones han orientado la investigación posterior en este campo, propagándose a lo largo de varios trabajos.

Casi todo el trabajo experimental de caracterización estructural con rayos X de sólidos bajo presión debe hacerse mediante métodos de difracción de polvo debido a que las muestras monocristalinas no son capaces de soportar intactas la aplicación de presiones que pueden alcanzar varios miles de kbar ni mucho menos el cambio abrupto de densidad que acompaña a las transformaciones estructurales que tienen lugar, quedando literalmente pulverizadas en el proceso.¹ Inicialmente, la baja intensidad de la señal en los experimentos de difracción de polvo y la necesidad asociada a este hecho de utilizar un flujo de radiación elevado promovió el uso de la técnica de **difracción de polvo con dispersión en energías (EDX)** en donde se utiliza todo el haz blanco del sincrotrón u otra fuente de rayos X y se registra el patrón de difracción en función de la energía (frecuencia) del haz incidente a un ángulo de scattering fijo.² Sin embargo, la **difracción de polvo con dispersión en ángulos (ADX)** en la que se utiliza radiación sincrotrónica (o proveniente de otras fuentes convencionales) monocromática y se registra el espectro de difracción en función del ángulo de scattering presenta un cierto número de ventajas sobre la EDX; en particular, la posibilidad de efectuar un refinamiento de tipo Rietveld utilizando el perfil de difracción completo lo cual permite una caracterización estructural muy precisa. Con el advenimiento de los sincrotrones de última generación, que generan un flujo de radiación muy superior al producido por los primeros diseños, junto con el uso de las nuevas técnicas en la detección y tratamiento de la señal resultante de los experimentos de difracción de polvo con dispersión en ángulos (*image plate detectors*), la ADX se ha convertido en la técnica de uso preferente en la identificación de estructuras complejas a alta presión, permitiendo una óptima resolución estructural. La difracción de polvo de tipo ADX aplicada a los estudios de alta presión parece haber alcanzado en la actualidad un poder de resolución sólo limitado por la dificultad para tratar los diversos efectos microestructurales en las muestras presurizadas.

¹El cristal no pierde sin embargo su cohesión: el polvo es un polvo compactado, es decir, una muestra multicristalina en donde distintas porciones de la misma presentan una estructura definida. La proporción de defectos es generalmente elevada.

²La resolución experimental que se puede obtener en este caso está limitada por la resolución en energía del detector empleado.

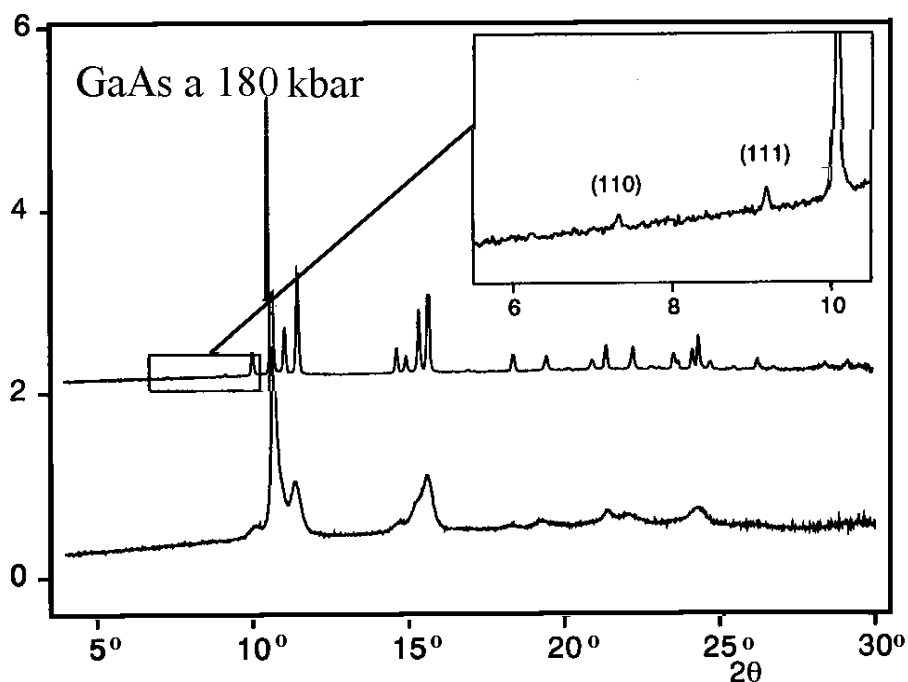


Figura 2.1: Ejemplo de patrones de difracción de polvo, en este caso obtenidos para GaAs–II a una presión de ~ 180 kbar y temperatura ambiente (intensidad en unidades arbitrarias). El patrón superior se obtuvo después de calentar a ~ 450 K y dejar enfriar, y corresponde a la estructura Cmcm. Los picos en el recuadro aumentado no son visibles en el patrón inferior, que corresponde a la muestra presurizada antes de calentar. La estructura en este caso podría ser también Cmcm, pero sin orden de largo alcance. (R.J. Nelmes y M.I. McMahon, *Semiconductors and Semimetals* **54**, 145 (1999)).

2.2. Dispositivos de alta presión: la Celda de Yunque de Diamante (DAC)

La investigación del comportamiento de la materia en condiciones de alta compresión ha estado supeditada a la evolución tecnológica en los dispositivos de aplicación de presión estática y su adaptación a las distintas técnicas de caracterización y estudio de las muestras: difracción de rayos X, difracción de neutrones, absorción óptica, espectroscopías Raman y Brillouin, Mössbauer, EXAFS y medidas eléctricas, entre otras.

Un hecho importantísimo en el avance experimentado por esta rama de la física es el desarrollo de las modernas celdas de yunque de diamante. El diamante posee dos propiedades que son esenciales en la construcción de dispositivos de alta presión: su excepcional dureza (módulo de bulk ~ 4.4 Mbar) y

su transparencia o casi transparencia en un intervalo espectral que abarca desde el ultravioleta cercano (energía $< 5,5 \text{ eV}$)³ al infrarrojo, y frente a la radiación electromagnética de energía superior a 10 keV (rayos X duros). Aunque estas características hacen del diamante un componente óptimo de cualquier dispositivo de compresión, su potencial no fue inmediatamente aprovechado en la fabricación de celdas de alta presión. Con la construcción de la primera **celda de yunque de diamante (DAC)**, a finales de la década de 1950, se produjo una revolución cualitativa y cuantitativa en el campo de la investigación de la materia a alta presión. La principal consecuencia de la invención de las DACs es que permitió acceder de forma relativamente sencilla a métodos de alta presión, es decir, a la variación de las distancias interatómicas en un material *de forma directa* (sin necesidad de recurrir a una variación de su temperatura).

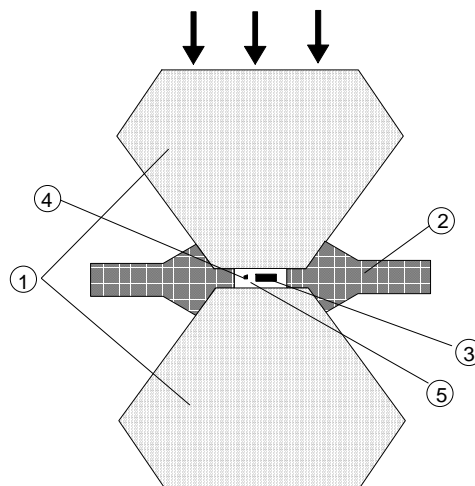


Figura 2.2: Esquema de una Celda de Yunque de Diamante (DAC), no a escala: (1) yunques; (2) junta metálica; (3) muestra; (4) grano de rubí; y (5) medio presurizador.

El intervalo de presiones que se puede abarcar con los dispositivos empleados en los estudios de alta presión anteriores al advenimiento de las DACs (como las celdas de Bridgman, las celdas cilíndricas de pistón o las celdas de Drickramer) está limitado por la deformación del material del

³O $\lambda=225 \text{ nm}$, correspondiente al gap fundamental del diamante puro. Las impurezas predominantes en el diamante (nitrógeno formando distintos tipos de defecto) absorben en el infrarrojo.

que están construidas las cámaras de presión (carburo de tungsteno, carburo de boro y aleaciones de cobre y berilio, entre otros materiales de elevada dureza). Aprovechando la dureza excepcionalmente elevada del diamante, las celdas de yunque de diamante han permitido aumentar el techo experimental de presiones alcanzadas en varios ordenes de magnitud: actualmente es posible generar presiones estáticas superiores a ~ 4000 kbar usando dispositivos de tipo DAC. El otro inconveniente importante de los dispositivos pre-DAC lo constituye la dificultad para acceder a la cámara de presión a efectos de realizar medidas espectroscópicas o de difracción, lo cual complica el diseño experimental y es en sí mismo una fuente de problemas. Como el diamante es transparente a la radiación electromagnética en un amplio intervalo de energías de interés, los propios diamantes que constituyen la celda de presión en una DAC pueden hacer de ventanas para la radiación a la que se expone la muestra, simplificando enormemente el montaje experimental requerido para su estudio.

Estas propiedades del diamante han permitido el diseño de dispositivos de tipo DAC relativamente sencillos y de pequeñas dimensiones, con los que se pueden no obstante generar presiones elevadas del orden del Mbar y que son además fácilmente transportables y adaptables a distintos equipos habituales de medida. Por estas razones las celdas de yunque de diamante son ampliamente utilizadas en la actualidad en los laboratorios de investigación de todo el mundo.

El principio básico de una celda de yunque de diamante es simple y no difiere del de otras celdas de presión de diseño similar usadas con anterioridad (por ejemplo la celda de tipo Bridgman): una fuerza aplicada sobre una pequeña superficie de un material produce una presión elevada, tanto mayor cuanto menor es la superficie de contacto. En el caso de las DACs, la muestra que se quiere comprimir se sitúa entre las caras planas (*culets*)⁴ de dos diamantes convenientemente tallados en forma de brillante que se encuentran colocados uno frente a otro de la forma mostrada en la Fig. 2.2. La presión máxima que se puede generar en el interior de la celda depende de las dimensiones y el tallado de los diamantes: el tamaño del culet puede variar entre 0.2 mm y 1 mm. Los diamantes son acercados mediante una fuerza aplicada en el sentido de su eje que puede ser regulada externamente, y comprimen la muestra actuando sobre ella a modo de yunques. La muestra suele estar inmersa en un fluido (ya sea líquido o gaseoso⁵) que actúa como medio transmisor de presión hidrostática y tanto la

⁴Habitualmente cortadas según planos cristalográficos (100) o (110). Estas caras no tienen por qué ser de hecho planas, pudiendo presentar un cierto ángulo en la cúspide del diamante (*bevelled anvils*).

⁵En el caso de que se utilice un medio gaseoso se debe recurrir a técnicas de llenado especiales que complican el diseño de la celda de presión. La utilización de un medio fluido no es por otra parte obligatoria pero asegura la hidrostaticidad de la presión a la que se encuentra sometida la muestra. Algunos medios sólidos permiten igualmente obtener condiciones hidrostáticas o cuasihidrostáticas en ciertos intervalos de presiones.

muestra como el medio presurizador se mantienen en posición entre los diamantes por medio de una junta (*gasket*) que evita el contacto “seco” de los yunques. Esta pieza consiste en una lamina de 0.3–0.2 mm de grosor de un material compresible y de adecuadas propiedades plásticas, habitualmente metálico (inconal, acero, etc), cuya anchura está adaptada a la de las superficies de los yunques. La junta es previamente indentada por los propios diamantes que forman la celda, con lo que se consigue rebajar su grosor a $\sim 50 \mu\text{m}$. En el centro de la indentación se practica un pequeño orificio circular ($\text{Ø} \sim 50\text{--}200 \mu\text{m}$) que conforma la cámara de presión y que permite el contacto directo de las caras de los diamantes con el medio presurizador que contiene a la muestra. De este modo, los propios diamantes (que son transparentes en un amplio intervalo de frecuencias) y el orificio de la junta pueden hacer de ventana al irradiar la muestra para su estudio. La junta actúa además como anillo de soporte de los dos yunques, acomodando en su zona indentada las caras planas que ejercen presión sobre la muestra y evitando la rotura de las mismas debido a la acumulación de tensión en los bordes tallados de los diamantes.

Se han diseñado distintos tipos de celdas que se rigen por el principio básico descrito y que difieren principalmente en la forma de alinear los diamantes y en el mecanismo de aplicación de la fuerza que los comprime. En la Fig. 2.3 se muestra el esquema de la celda miniaturizada Merrill–Bassett (MB), que es un dispositivo de tipo DAC muy utilizado en la actualidad debido a su sencillez y reducido tamaño ($\text{Ø} \times \text{altura} \sim 32 \times 15 \text{ mm}$). La celda de MB se adapta con sencillez a distintos equipos habituales de medida. En particular, este dispositivo extremadamente compacto es muy apropiado en los estudios de caracterización estructural de monocristales o muestras pulverizadas mediante difracción de rayos X, ya que puede ser montado fácilmente en la cabeza goniométrica de un aparato de rayos X. En el caso de la celda MB, el mecanismo de acercamiento de los yunques consiste en tres tornillos que al ser girados empujan el soporte en el que los diamantes están colocados. No obstante su diseño relativamente simple (en comparación con otras celdas de diamante) y sus reducidas dimensiones, la celda de MB permite generar presiones de $\sim 380 \text{ kbar}$.

2.3. Dificultades experimentales

Baja intensidad de la señal

Un inconveniente de las DACs es que la cámara de presión entre los *culets* y la junta tiene unas dimensiones tan reducidas que obligan a utilizar una cantidad de muestra de dimensiones muy pequeñas

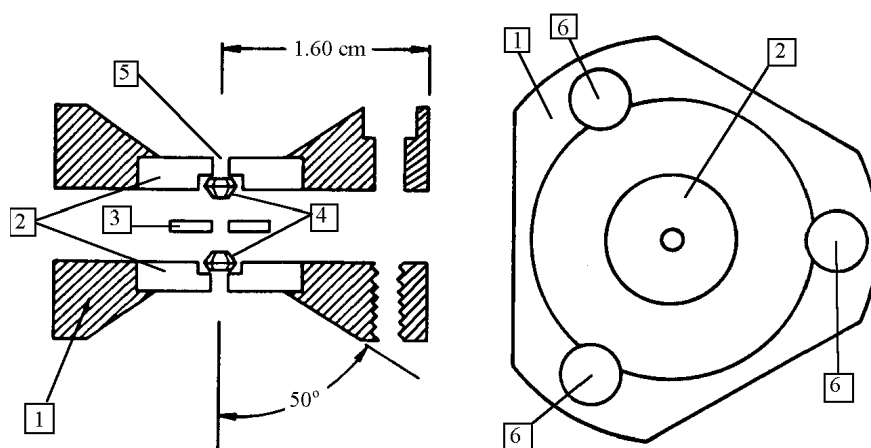


Figura 2.3: Esquema de la celda miniaturizada de Merrill–Basset. (1) cuerpo de acero; (2) soporte de Be; (3) junta metálica; (4) yunques de diamante; (5) ventana para la radiación; y (6) tornillos de compresión. (Adaptado de la Ref. [2].)

($\sim 10^{-1} \mu\text{m}$). Al proceder en la compresión de la muestra, las dimensiones de la misma se reducen aun más;⁶ en consecuencia, la señal que se obtiene en el experimento es muy débil y exige el uso de técnicas refinadas de análisis de datos para obtener información estructural concluyente, junto con una gran dosis de interpretación y suposición educada. Asimismo, es extremadamente difícil hacer cualquier tipo de medida eléctrica en el interior de una DAC.

El medio presurizador

Se debe poner especial cuidado en el uso de un medio presurizador adecuado ya que en muchas ocasiones es el propio medio el que sufre un cambio estructural en el intervalo de presiones de interés, que puede enmascarar o alterar el comportamiento frente a la presión de la muestra que se está estudiando. El control de las condiciones de hidrostaticidad del medio es asimismo importante en la determinación práctica de la presión en la celda de alta presión (ver más adelante). Se ha demostrado además que la existencia de gradientes de la presión así como de *stress* anisótropo en el medio presurizador afectan al resultado de los experimentos de difracción (anchura y forma de los picos)

⁶Esta reducción puede llegar a ser del 60 % en volumen.

pudiendo inducir a errores en el análisis de los mismos. La mezcla de metanol y etanol en proporción 4:1, utilizada habitualmente como medio presurizador, presenta una transición a una fase vítrea a una presión de ~ 104 kbar, por encima de la cual las condiciones en la cámara llena con este medio dejan de ser hidrostáticas (si bien se considera que el dominio de comportamiento cuasihidrostático se extiende hasta aproximadamente unos 200 kbar).⁷ No obstante esta limitación, y debido a la sencillez con la que se efectúa el llenado de la cámara, la mezcla metanol:etanol es utilizada habitualmente como medio presurizador, incluso en el límite de su comportamiento hidrostático o ligeramente por encima de él. El uso de gases nobles como He o Xe permite abarcar regiones más amplias de cuasihidrostaticidad, pero requiere emplear técnicas criogénicas y de llenado de la cámara más sofisticadas que en el caso anterior, por lo que su uso es más reducido.

Aunque obviamente importante, el estudio del comportamiento de la materia en condiciones de *stress* anisótropo ha recibido en general poca atención. La principal dificultad en este caso está relacionada con el control del *stress* en la cámara de presión. Recientemente se ha sugerido la utilidad de experimentos de compresión no hidrostática en el estudio de las propiedades elásticas de los sólidos pero este campo está aún principalmente por explorar. En particular, el efecto de la aplicación de *stress* anisótropo en la estabilidad estructural a alta presión no ha sido estudiado hasta la fecha, que sepamos.

Coexistencia de fases

En muchas ocasiones se observa la coexistencia de dos o más fases estructurales a una misma presión. La interpretación del patrón de difracción en este caso se ve complicada por la existencia de picos de difracción correspondientes a cada una de las fases, que deben ajustarse simultáneamente asignando un cierto peso a cada una de las fases (ajuste Rietveld multifásico).

Efectos microestructurales: Orientación preferencial

Numerosos efectos microestructurales se superponen dificultando la interpretación de los patrones de difracción de rayos X. Entre otros efectos, los microcristales que forman la muestra pulverizada en el interior de la cámara de presión presentan frecuentemente una orientación preferente a alta presión; esta desviación del comportamiento aleatorio en la orientación de los microcristales (que habitualmente constituye una hipótesis de partida al interpretar los espectros de difracción) repercute en

⁷La adición de una pequeña cantidad de agua a la mezcla aumenta ligeramente la región de comportamiento hidrostático.

la no-uniformidad de la intensidad de la radiación dispersada por la muestra en el cono de dispersión, de modo que la intensidad de los picos de difracción depende de la dirección azimutal en la que estos se registran. Para ciertos ángulos azimutales el pico de difracción puede desaparecer completamente. En este caso, la integración bidimensional asociada al uso de detectores planos de imagen presenta una clara ventaja frente a los métodos tradicionales de polvo ADX en donde la señal se registra en una única dirección perpendicular al haz incidente.

Dificultad para distinguir entre dos ocupaciones de la red de sitios

Debido a la semejanza de los poderes de difracción de rayos X de las especies químicas que forman los compuestos binarios de los grupos IIIa–Va y IIb–VIa, en la mayor parte de los casos de interés no es posible distinguir entre dos ocupaciones distintas de los sitios del cristal por cada una de las dos especies atómicas, compatibles ambas con un determinado grupo espacial.

2.4. Medida experimental de la presión

Al comparar resultados experimentales y teóricos es pertinente preguntarse por la precisión experimental con la que se puede medir la presión durante el curso de un experimento típico de alta presión; en particular, la precisión con la que se puede medir la presión que se ejerce en el interior de la cámara de un dispositivo del tipo DAC en su intervalo habitual de operación, que en la actualidad abarca ordinariamente de 0 kbar hasta ~ 400 kbar, aunque es desde luego posible generar presiones de varios miles de kbar con dispositivos adecuados. Para responder a esta pregunta se debe considerar previamente la forma de calibrar la presión en general en la región de las altas presiones, así como la forma de medir la presión, en particular, en el interior de los dispositivos de alta presión.

Calibración directa de la presión

En una situación estática, la presión p a la que está sometido un cuerpo al que se aplica una fuerza (o carga) F a través de una cierta superficie de área S corresponde a la fuerza dividida por el área, $p = F/S$. Naturalmente, en un dispositivo de alta presión la fuerza no se aplica directamente sobre la muestra que se encuentra en la cámara de presión, sino que se ejerce externamente sobre el dispositivo de presión y se transmite a la cámara de presión y a la muestra de un modo más o menos complejo, dependiendo de las características del dispositivo. Aun cuando existen cálculos teóricos relativos a la distribución de presiones generadas al actuar sobre un cierto dispositivo de presión (e.g. al comprimir

con una determinada carga los yunques de una celda de tipo DAC o el émbolo de una celda de pistón) es obvio que, excepto en los dispositivos más sencillos operando en condiciones idóneas de presión baja o moderada, este procedimiento “directo” dista mucho de ser aplicado en la práctica ya que: (a) el cálculo es en sí mismo complejo y depende fuertemente de condiciones difícilmente controlables en un experimento, (b) dada la naturaleza de las aproximaciones realizadas al modelizar el dispositivo de presión, el error absoluto cometido en el cálculo es difícil de acotar y (c) cada dispositivo requiere un cálculo propio.

De hecho, en algunos dispositivos con un diseño muy simple y por lo tanto relativamente fáciles de modelizar, como las celdas hidrostáticas de pistón (que permiten abarcar un intervalo de presiones de ~ 0 –100 kbar), el error que se comete mediante este procedimiento relativamente directo es aceptable y la presión *sí* se puede calibrar satisfactoriamente midiendo la fuerza aplicada externamente, debiendo tenerse en cuenta en el cálculo las correcciones pertinentes correspondientes a la fricción y a la deformación de los materiales que componen la cámara de presión. En el caso de las celdas de yunque de diamante, o en el de otros dispositivos de presión con una construcción similar a éstas, que permiten operar en intervalos de presión mas amplios que las celdas de pistón, el calculo de la presión de esta forma directa no es, empero, factible.

Ecuaciones de Estado y Escalas Primarias

Hasta la fecha, cualquier medición de la presión en regiones cercanas o superiores a ~ 100 kbar esta en última instancia basada en el uso de ecuaciones de estado de calibrantes “simples”, como la plata, el oro, el platino o el cloruro sódico, cuyo comportamiento frente a la presión aplicada se toma como patrón. Estas ecuaciones de estado, escalas “primarias” o “standares” de la presión se establecen generalmente mediante el análisis de datos provenientes de experimentos con ondas de choque realizados en los materiales elegidos como patrones. El establecimiento de estas escalas primarias está por tanto sujeto a un cierto error debido al grado de precisión de los propios resultados experimentales que se utilizan en su establecimiento así como a las aproximaciones efectuadas para representar el comportamiento de los sistemas al analizar los resultados experimentales (en particular, en cuanto a la forma de sus ecuaciones de estado). La comparación entre las distintas escalas primarias de medición de la presión y el grado de consistencia que muestran es importantísima y proporciona una estimación del grado de precisión que es posible esperar de cualquier método de medida de la presión basado en ellas.

En algunos casos, la ecuación de estado teórica de un material puede calcularse satisfactoriamente

de forma *ab initio*, un procedimiento que sin embargo no está libre de aproximaciones. Este es el caso de la ecuación de estado de Decker para el NaCl, que es ampliamente utilizada en los experimentos de alta presión. La presión medida en esta escala es consistente con la obtenida usando otras escalas primarias establecidas experimentalmente, dentro de los márgenes de incertidumbre de ambas. En otros casos es posible utilizar una forma semiempírica para la ecuación de estado del material junto con un mínimo de información experimental; así por ejemplo, el uso de la ecuación de estado de Murnaghan [ver § 6.3, Ec. 6.11] requiere únicamente el conocimiento experimental de los parámetros V_0 , B_0 y B'_0 (volumen, módulo de volumen y derivada del módulo de volumen respecto de la presión, respectivamente, medidos todos ellos a presión nula) y puede utilizarse con una confianza aceptable en intervalos no demasiado elevados de presión.

Algunas de estas escalas pueden utilizarse directamente en la medida de la presión en el interior de una celda de presión; por ejemplo, introduciendo una pequeña muestra del material en la cámara y determinando la presión a partir de la medida del volumen (que se puede obtener experimentalmente con una elevada precisión mediante las técnicas habituales de difracción de rayos X o de neutrones) por medio de la ecuación de estado establecida para el material.⁸ Mas comúnmente sin embargo, estas escalas primarias de la presión se utilizan para calibrar otras escalas “secundarias” que resultan más fáciles de usar en los experimentos de alta presión.

Puntos Fijos como marcadores de la presión

En ocasiones se recurre al uso de “puntos fijos” debidamente establecidos como marcadores de presiones standard en el procedimiento de calibrado de algunos dispositivos de alta presión. Estos puntos fijos corresponden habitualmente a la presión a la que una cierta propiedad física de un determinado material experimenta un cambio abrupto fácilmente identificable, típicamente una transición de fase.⁹ Normalmente se utilizan como puntos fijos la presión de solidificación de ciertos líquidos o la presión de transición entre distintas fases sólidas de algún material. Estas presiones standard han sido previamente estimadas con referencia a una escala patrón o, en caso de ser posible, mediante la técnica directa de medida de la presión. Por ejemplo, el valor establecido de la presión de transición

⁸La sensibilidad de la escala a las variaciones de presión depende del intervalo de presiones que se considere. De $B = V \frac{dp}{dV}$ se sigue: $\Delta p = B(p) \frac{\Delta V}{V} = 3B \frac{\Delta a}{a}$ que relaciona la sensibilidad en la medida del volumen con la sensibilidad en la medida de la presión. B aumenta con la presión y a disminuye, así que la sensibilidad disminuye al aumentar la presión. Naturalmente, la precisión *absoluta* que se puede obtener al medir la presión depende de la incertidumbre en la ecuación de estado empleada.

⁹Este procedimiento es el equivalente a la calibración de una escala de temperaturas por medio de, por ejemplo, los puntos de ebullición y congelación del agua, que se hacen corresponder a los valores de 100° C y 0° C respectivamente.

entre las fases I y II del NaCl a temperatura ambiente es de 292 ± 5 kbar.

La técnica del rubí: una escala práctica para medir la presión en los dispositivos de alta presión

Un método indirecto de medición de la presión en el interior de un dispositivo de alta presión, que es en particular muy conveniente en los estudios de caracterización estructural con rayos X, consiste en estudiar el desplazamiento de las líneas de fluorescencia del rubí (Al_2O_3 dopado con Cr^{3+}). La denominada línea R_1 del rubí (longitud de onda a presión normal $\lambda_{1,0} = 6942 \text{ \AA}$) es muy intensa y forma un doblete junto con la línea R_2 ($\lambda_{2,0} = 6928 \text{ \AA}$), que tiene una intensidad algo menor. Al aplicar presión al rubí la longitud de onda de estas líneas aumenta¹⁰ y la variación observada en la longitud de onda, $\Delta\lambda$, es aproximadamente lineal con la presión aplicada p (previamente calibrada tomando como referencia un patrón standard primario, como la ecuación de estado del Cu). La evidencia experimental disponible avala la linealidad de este desplazamiento hasta aproximadamente unos 300 kbar de presión, con un coeficiente $dp/d\lambda = 2,746 \text{ (kbar/\AA)}$. A presiones superiores se aprecia una cierta dependencia no-lineal de $\Delta\lambda$ respecto de p de modo que la escala *lineal* del rubí dada por la expresión anterior subestimaria sistemáticamente la presión en estos intervalos de presiones. Experimentalmente se ha obtenido la siguiente expresión para la relación que existe entre p y $\Delta\lambda$ (p en kbar; $\Delta\lambda$ en \AA):

$$p = \frac{19040}{B} \left[\left(\frac{\Delta\lambda}{6942,4} + 1 \right)^B - 1 \right] \quad (2.1)$$

donde (empíricamente) $B=5$ en el caso de que el rubí esté sometido a tensión no-hidroestática y $B=7.665$ en el caso de que las condiciones sean perfectamente hidroestáticas.¹¹ Ambas funciones se representan en la Fig. 2.4. La escala secundaria de medida de la presión asociada a la expresión (2.1) se denomina habitualmente **escala del rubí** y reproduce el comportamiento experimental observado con una precisión < 1 kbar. Otros materiales aparte del rubí presentan un comportamiento similar y pueden ser igualmente empleados como escalas secundarias de luminiscencia para medir la presión.

La forma de utilizar este efecto en los estudios de alta presión consiste en introducir un fragmento micrométrico de rubí en el medio que acoge la muestra que se quiere estudiar y producir la emisión fluorescente del rubí mediante una línea laser adecuada o mediante el uso de una fuente de luz intensa. La medición del desplazamiento de la longitud de onda de la línea R_1 respecto de su valor a

¹⁰Los picos muestran además un ensanchamiento si el rubí se encuentra sometido a *stress* no isotropo, lo cual permite estimar el grado de hidrostaticidad del medio.

¹¹En la región de bajas presiones la expresión (2.1) recupera el comportamiento lineal de p frente a $\Delta\lambda$ con el coeficiente 2.746 kbar/\AA , como es inmediato comprobar.

presión normal usando el montaje experimental apropiado permite entonces obtener la presión a la que está sometida la muestra, por medio de la expresión previamente calibrada (2.1). De este modo la medición de la presión se efectúa *in situ* y simultáneamente a la toma de otras medidas experimentales. En la actualidad, la técnica del rubí se utiliza habitualmente en la medida de la presión generada en el interior de celdas de tipo DAC; la sencillez de esta técnica ha contribuido enormemente al uso generalizado de las DACs en los estudios de alta presión.

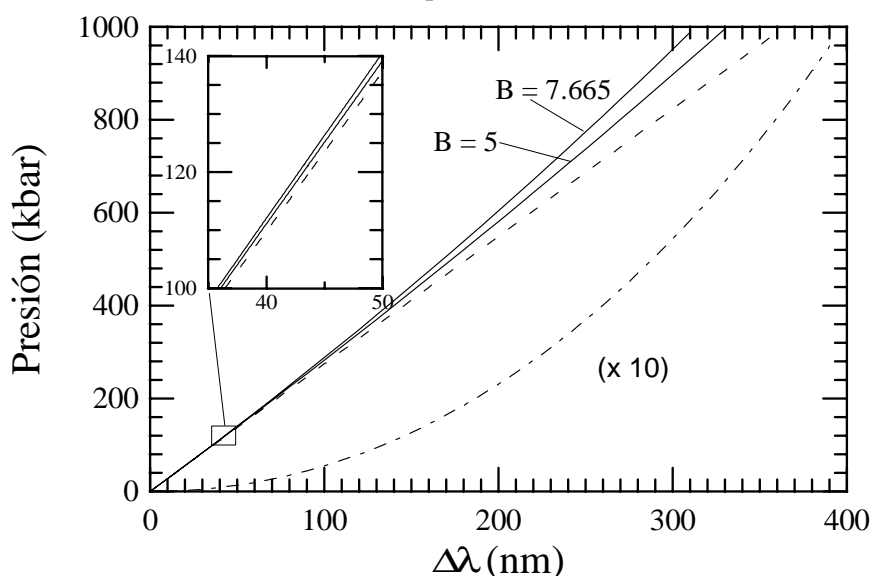


Figura 2.4: La escala del rubí. En trazo continuo se muestra la relación entre la presión y el desplazamiento de la línea R_1 que se obtiene utilizando la expresión (2.1) con $B = 5$ (condiciones cuasi-hidroestáticas) y con $B = 7,665$ (condiciones hidroestáticas). En trazo discontinuo se muestra la escala lineal del rubí. En trazo punteado, la diferencia entre las presiones obtenidas utilizando la expresión (2.1) con $B = 5$ y $B = 7,665$ para un mismo desplazamiento (multiplicada por 10, para hacerla representable en la escala escogida).

Precisión en la medida de la presión.

En un experimento de alta presión típico de los mencionados en esta memoria se somete a la muestra a presiones que varían de 0 kbar a varias decenas, centenas o incluso millares de kbar. En la mayor parte de los casos, el estudio de la variación de la magnitud física relevante en un intervalo tan amplio de presiones requiere poder medir satisfactoriamente la presión con una precisión de ~ 1 kbar en el intervalo de 0 kbar a unas decenas de kbar y de ~ 5 – 10 kbar si el orden de magnitud de la presión es de unas centenas de kbar.

En general, no resulta fácil controlar la precisión absoluta de la presión medida en el interior de

un dispositivo de alta presión, pues ésta depende de la técnica utilizada en la medida, del intervalo de presiones considerado, del tipo de dispositivo de alta presión así como de las condiciones en la cámara. Asimismo, las distintas escalas primarias de presión no están libres de incertidumbre. En lo que sigue nos referimos exclusivamente a la medida de la presión con la técnica del rubí, que es la que se emplea habitualmente en los estudios estructurales de alta presión.

La precisión absoluta en la medida de la presión que se puede obtener usando la escala del rubí depende de una combinación de distintos factores: la resolución espectral de la línea R_1 , las condiciones de hidrostaticidad del medio, el control de la temperatura, la calidad del ajuste (2.1) a las curvas $p-\Delta\lambda$ experimentales y la calidad de la ecuación de estado usada en la calibración. Naturalmente, la precisión absoluta en la medida de la presión usando esta técnica no es superior a la precisión absoluta de la escala primaria o ecuación de estado respecto de la cual se establece la expresión (2.1)¹². A presiones en donde las líneas R están bien resueltas, la precisión con la que se puede medir las variaciones de presión es de 0.3 kbar o incluso de 0.1 kbar a muy baja temperatura y en condiciones óptimas. A presiones del orden del Mbar la intensidad de las líneas R decae fuertemente y, adicionalmente, aparece luminiscencia producida por los yunques de diamante, lo que produce una merma significativa de la resolución que se puede obtener. La sensibilidad de la escala del rubí es igualmente baja en la región de bajas presiones (< 10 kbar).

Considerando la diferencia en la presión que se obtiene utilizando la expresión (2.1) con $B = 5$ y $B = 7,665$ para un mismo desplazamiento de la línea R_1 como una posible estimación de la incertidumbre en la medida de la presión con la escala del rubí relacionada con la ineficacia en el control de las condiciones de hidrostaticidad del medio, se comprueba que esta es de ~ 7 kbar en la región de ~ 300 kbar; de ~ 25 kbar en la región de ~ 600 kbar; y de ~ 40 kbar en la región de ~ 800 kbar (ver Fig. 2.4). En el intervalo de presiones hasta ~ 150 kbar esta diferencia es sin embargo muy pequeña (< 1 kbar). Adicionalmente, las líneas R del rubí son sensibles no sólo a la presión sino también a la temperatura. El coeficiente de temperatura obtenido experimentalmente es de $0.068 / \text{ÅK}^{-1}$. Una variación de 10 K en la temperatura tiene por lo tanto el mismo efecto sobre la posición de las líneas R que un aumento de la presión en 2 kbar.

Dejando la última palabra a los experimentadores, Holzapfel estima que, teniendo en cuenta todos los factores que afectan a la medida de la presión con la técnica del rubí (incluida la incertidumbre en

¹²A este respecto, una reciente comparación de la ecuación de estado usada en la construcción de la expresión (2.1) con estimaciones más precisas indican que dicha expresión podría subestimar la presión en un 3–10 % por debajo de 1000 kbar (citado en la Ref. [3]).

la escala primaria usada en su calibración), la precisión absoluta típica que se puede conseguir es de $\sim 3\%$ hasta 100 kbar y posiblemente de $\sim 10\%$ en torno a 1000 kbar [3].

Capítulo 3

Técnicas de cálculo (I): La Teoría del Funcional de la Densidad

3.1. Introducción

En este capítulo se presentan los fundamentos de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT),¹ que es el marco teórico dentro del cual se han realizado todos los cálculos, así como las distintas aproximaciones que se deben efectuar para transformar esta teoría en una herramienta de cálculo útil en el estudio de las propiedades derivadas de la estructura electrónica de los materiales. En los dos capítulos siguientes se considerará la implementación de la DFT en el caso de sólidos cristalinos.

El Hamiltoniano del sólido

Un sólido es un sistema formado por un número elevado de átomos que a su vez están formados por electrones y núcleos. No todos los electrones de los átomos que componen un sólido tienen la misma relevancia desde el punto de vista del estudio de las propiedades electrónicas derivadas de su estado de agregación.² Los electrones que ocupan las capas completamente llenas correspondientes a los orbitales atómicos más profundos en energías, están fuertemente ligados a los núcleos y su distribución en torno a estos es esencialmente idéntica a la que ocurre cuando los átomos están aislados. Junto con el núcleo atómico estos electrones forman un *core* inerte que es insensible al estado de agregación del sistema. Por el contrario, los electrones correspondientes a las capas semillenas más externas son muy sensibles al entorno químico del átomo y su distribución experimenta un gran cam-

¹*Density Functional Theory*. Una exposición detallada puede encontrarse en la Ref. [5].

²O, a estos efectos, también de la agregación en moléculas o en racimos de átomos (*clusters*). En lo que sigue nos referiremos únicamente al caso del sólido, relevante en esta memoria.

bio al pasar éste a formar parte del sólido o al variar la configuración de los átomos del sólido. Estos electrones externos son los que confieren al sólido sus propiedades estructurales características y se denominan *electrones de valencia*. Ambas visiones del sólido (electrones + núcleos / electrones de valencia + cores) son válidas, aunque obviamente la segunda conduce en la práctica a un esquema de cálculo mucho más simple. El formalismo general es bastante parecido en ambos casos y por ahora no es necesario adoptar una de ellas en concreto. En lo que sigue, por lo tanto, se habla indistintamente de *núcleos* o de *cores*, a los que se designa colectivamente como *iones*: en cada caso, según corresponda, se considera explícitamente a todos los electrones o únicamente a los electrones de valencia. El tratamiento detallado de la forma que adopta la interacción de los electrones de valencia con los cores inertes se presenta en el Cap. 5.

En la representación de las posiciones de los electrones y de los iones ($\mathbf{r} \equiv \{\mathbf{r}\}$ y $\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{R}_\alpha\}$ respectivamente) la función de onda Ψ que describe el estado del sistema y contiene toda la información física acerca del mismo es una cierta función $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$. (En lo que sigue, las magnitudes relativas a los electrones se indican por medio de letras minúsculas subíndicadas con caracteres latinos i, j, k, \dots y las relativas a los iones, por letras mayúsculas con subíndices griegos $\alpha, \beta, \gamma, \dots$) Los autoestados del Hamiltoniano del sólido verifican la ecuación de ondas $\hat{H}\Psi = E\Psi$, donde E es la energía total del sistema y el Hamiltoniano \hat{H} es:

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{T}_e + \hat{V}_{ee}}_{\hat{H}_e} + \underbrace{\hat{T}_c + \hat{V}_{cc}}_{\hat{H}_c} + \hat{V}_{ec} \quad (3.1)$$

con los siguientes operadores (cuya forma se da también en la representación de posiciones)³

- Energía cinética de los electrones:

$$\hat{T}_e = \sum_i \hat{t}(i) = \sum_i \frac{1}{2m} \hat{p}_i^2 = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \quad (3.2)$$

- Potencial de interacción (Coulombiana) entre electrones:

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \hat{w}(i, j) = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.3)$$

³ Siguiendo la práctica habitual, en lo que sigue se utiliza el término “potencial” en el sentido de “energía potencial”: los potenciales que se definen a continuación tienen dimensiones de energía. A efectos de simplificar el formalismo, en las secciones siguientes se consideran unidades atómicas Hartree ($\hbar \rightarrow 1$, $m \rightarrow 1$, $e \rightarrow 1$ y $4\pi\epsilon_0 \rightarrow 1$).

- Energía cinética de los iones:

$$\hat{T}_c = \sum_{\alpha} \hat{t}(\alpha) = \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \hat{P}_{\alpha}^2 = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \quad (3.4)$$

- Potencial de interacción (Coulombiana) entre iones:

$$\hat{V}_{cc} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha \neq \beta}} \hat{W}(\alpha, \beta) = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha \neq \beta}} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \quad (3.5)$$

- Potencial de interacción entre los electrones y los iones:⁴

$$\hat{V}_{ec} = \sum_{i, \alpha} \hat{v}_{\alpha}(i, \alpha) = \sum_{i, \alpha} v_{\alpha}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}) = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i, \alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} \quad (3.6)$$

En las expresiones (3.5) y (3.6) Z_{α} representa la carga neta del ión α . \hat{H}_c y \hat{H}_e corresponden respectivamente a sendos Hamiltonianos puramente iónicos y electrónicos. La dinámica representada por el Hamiltoniano \hat{H} es imposible de resolver de forma exacta debido al acoplamiento entre partículas derivado de los términos de interacción electrón–electrón (3.3), ión–ión (3.5) y electrón–ión (3.6). En lo relativo a estos términos de interacción es necesario por lo tanto efectuar aproximaciones simplificadoras.

Desacoplamiento de los grados de libertad iónicos y electrónicos: la aproximación de Born–Oppenheimer.

Es posible desacoplar satisfactoriamente el movimiento de los electrones del de los iones apelando al hecho de que ambos están sometidos a fuerzas de la misma magnitud y que existe una gran diferencia de masas entre unos y otros ($m_p/m_e \simeq 1836$, donde $m_e = m$ es la masa del electrón y m_p es la masa del proton). Las escalas de los tiempos característicos de ambos movimientos son, por lo tanto, suficientemente distintas como para poder considerar separadamente, en buena aproximación, la dinámica de los electrones en el campo producido por la configuración fija de los iones y la dinámica de los iones sometidos al potencial efectivo producido por la distribución previamente calculada de los electrones: es decir, se supone que los electrones responden inmediatamente al cambio de posición de

⁴La forma de \hat{v}_{α} (potencial de interacción entre un electrón y el ión α) que se da en el último miembro de (3.6) corresponde al caso de la interacción electrón–núcleo. Si se considera la interacción electrón de valencia–core, el pseudopotencial de interacción \hat{v}_{α} sólo tiene forma Coulombiana fuera de una cierta esfera en torno al core: a corta distancia es en particular no local (ver § 5.2).

los iones y que los iones evolucionan de acuerdo a un potencial de interacción con los electrones que se obtiene resolviendo previamente la ecuación electrónica para diferentes configuraciones iónicas fijas (aproximación de Born–Oppenheimer). La elaboración detallada de esta aproximación standard puede encontrarse, por ejemplo, en la Ref. [4]: en lo que aquí importa, lo anterior significa que la función de onda del sistema de electrones e iones se escribe como el producto de una parte electrónica y otra iónica, $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi(\mathbf{r}; [\mathbf{R}])\Phi(\mathbf{R})$, donde la *función de onda electrónica* $\Psi(\mathbf{r}; [\mathbf{R}])$ se obtiene resolviendo la siguiente ecuación electrónica *desacoplada* del movimiento iónico⁵

$$\left(\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ec} + \hat{V}_{cc} \right) \Psi(\mathbf{r}; [\mathbf{R}]) = E_e(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}; [\mathbf{R}]) \quad (3.7)$$

En la expresión (3.7) tanto la función de onda $\Psi(\mathbf{r}; [\mathbf{R}])$ como la *energía electrónica* $E_e(\mathbf{R})$ dependen *paramétricamente* de \mathbf{R} que representa una configuración determinada del sistema de iones que se mantiene fija durante el cálculo. El operador \hat{V}_{cc} (que depende únicamente de \mathbf{R} y a efectos de los grados de libertad electrónicos actúa como un número) se incluye en (3.7) con el fin de evitar divergencias en la energía electrónica E_e asociadas al largo alcance de las interacciones de tipo Coulombiano. La ecuación que en la aproximación de Born–Oppenheimer gobierna la dinámica de los iones es una ecuación de tipo Schrödinger cuyo potencial es la *energía electrónica* $E_e(\mathbf{R})$, obtenida resolviendo la ecuación electrónica (3.7) para las distintas configuraciones de los iones:

$$\left(\hat{T}_c + E_e(\mathbf{R}) \right) \Phi(\mathbf{R}) = E \Phi(\mathbf{R}) \quad (3.8)$$

Una primera aproximación consiste en despreciar por completo la dinámica de los iones considerando que estos ocupan posiciones de equilibrio estable \mathbf{R}_0 (aproximación de red estática),⁶ en cuyo caso la energía total del sistema corresponde a la energía electrónica en dicha configuración de equilibrio, $E \approx E_e(\mathbf{R}_0)$. Consideraciones de simetría pueden sugerir ciertas configuraciones de equilibrio local del sistema.⁷ Si el desplazamiento de los iones respecto de sus posiciones de equilibrio es pequeño, la contribución de la dinámica iónica a la energía total puede incorporarse posteriormente

⁵La función de onda puede escribirse de forma *exacta* como el sumatorio $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_s \Psi_s(\mathbf{r}; [\mathbf{R}])\Phi_s(\mathbf{R})$, donde las funciones $\Psi_s(\mathbf{r}; [\mathbf{R}])$ son solución de la ecuación electrónica (3.7) para la configuración \mathbf{R} y forman un conjunto completo. La reducción a un único sumando es una aproximación equivalente a suponer que el sistema se encuentra siempre en el mismo estado electrónico (*aproximación adiabática*). La aproximación de Born–Oppenheimer (3.7) + (3.8) requiere despreciar adicionalmente ciertos términos de acoplamiento, ver la Ref. [4].

⁶Es decir, que la configuración iónica \mathbf{R}_0 hace localmente mínima la energía electrónica $E_e(\mathbf{R})$.

⁷Las consideraciones de simetría por sí solas no permiten, sin embargo, determinar el carácter estable o inestable de las configuraciones de equilibrio. Por otra parte, no todas las configuraciones de equilibrio local están determinadas por simetría, ver § 6.1.

resolviendo la Ec. (3.8) para un potencial $E_e(\mathbf{R})$ aproximado a segundo orden en los desplazamientos iónicos respecto de las posiciones de equilibrio (aproximación armónica).

3.2. Fundamentos de la Teoría del Funcional de la Densidad

Incluso prescindiendo del acoplamiento con los iones, la ecuación electrónica (3.7) representa un problema formidable de muchos cuerpos que resulta imposible de resolver de forma exacta. La descripción de los sistemas de muchas partículas ha sido un objetivo importante de la física de este siglo. La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), cuyos elementos principales se presentan a continuación, proporciona un marco teórico, en principio exacto, que permite reconvertir la complejidad del problema original en términos de la densidad electrónica del sistema. El formalismo de la DFT se fundamenta en el doble enunciado del siguiente teorema, inicialmente formulado por Hohenberg y Kohn (HK) en 1964 para sistemas de fermiones interactuantes idénticos y sin spin, en interacción con un campo exterior y con un estado fundamental no degenerado, y posteriormente ampliado para incluir partículas con spin, sistemas con estado fundamental degenerado, interacciones con un campo magnético exterior, sistemas multicomponentes etc.⁸

Teorema (Hohenberg y Kohn, 1964)

(a) *(Invertibilidad) Cualquier propiedad del estado fundamental de un sistema de fermiones interactuantes (y en particular la energía del estado fundamental) queda determinada de forma única por la densidad de partículas del sistema.*

(b) *(Principio variacional) Para un potencial exterior determinado v es posible construir un funcional de la densidad $E_v[\rho]$ de modo que la densidad y la energía del estado fundamental son las correspondientes al mínimo de $E_v[\rho]$. La contribución asociada a la energía cinética y a la energía de interacción entre partículas en $E_v[\rho]$ es universal (es decir, no depende de la forma del potencial exterior).*

La prueba del Teorema de Hohenberg y Kohn es simple y hace uso únicamente del principio variacional de la Mecánica Cuántica relativo al estado fundamental. Se considera un sistema de N

⁸A efectos de mantener esta introducción teórica dentro de los límites de la simplicidad, en lo que sigue se presenta el caso más sencillo; en particular no se hace mención explícita del spin.

fermiones (electrones) sometidos a un potencial externo \tilde{V}_{ext} , cuyo Hamiltoniano es del tipo:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \hat{v}(i)}_{\hat{V}_{ext}} \quad (3.9)$$

donde \hat{T} y \hat{V}_{ee} son, respectivamente, los operadores de energía cinética y de interacción entre las partículas del sistema; $\hat{v}(i)$ es un potencial (local en la representación de posiciones) que actúa sobre la partícula i -ésima (por ejemplo, el potencial de tipo Coulombiano producido por los núcleos atómicos en un átomo, molécula o sólido).

El Hamiltoniano del sistema define, por medio de la ecuación de Schrödinger, sendas aplicaciones entre el conjunto V de los potenciales exteriores, el conjunto Ψ de las funciones de onda antisimétricas que son el estado fundamental de la ecuación de Schrödinger para algún potencial de V y el conjunto N de las densidades que se obtienen de las funciones de onda de Ψ .⁹ El enunciado (a) del teorema afirma que las aplicaciones $V \rightarrow \Psi \rightarrow N$ son biunívocas y por lo tanto invertibles de modo que la densidad del estado fundamental determina el potencial exterior del Hamiltoniano y la función de onda del estado fundamental (la inversa se cumple trivialmente según la definición de los conjuntos V , Ψ y N).¹⁰ Los detalles de la demostración pueden encontrarse en la Ref. [5]. La función de onda del estado fundamental Ψ es todo lo que se requiere para calcular cualquier propiedad del estado fundamental. El enunciado de invertibilidad del Teorema de Hohenberg y Kohn proporciona la justificación formal que permite considerar a la densidad ρ (una función en un espacio de dimensión tres) como la magnitud fundamental de un sistema de fermiones en interacción, en lugar de considerar la función de onda Ψ (que depende de las $3N$ variables \mathbf{r}_i , $i = 1, \dots, N$); la reducción formal del problema es evidente.

La demostración que a continuación se presenta del principio variacional al que se refiere el enunciado (b) del Teorema de Hohenberg y Kohn es debida a Levy. Para todas las densidades $\rho(\mathbf{r})$ que son N -representables, es decir, que pueden obtenerse a partir de una función de onda antisimétrica $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ de la forma habitual,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N | \Psi \rangle, \quad \rho(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}_2 \cdots \int d\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2, \quad (3.10)$$

⁹Es decir, densidades que son v -representables.

¹⁰La densidad del sistema determina igualmente el número de partículas del mismo, por lo que el Hamiltoniano queda unívocamente determinado.

se define el siguiente funcional de la densidad:

$$E_v[\rho] = F[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad \text{con} \quad F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \left\{ \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle \right\} \quad (3.11)$$

donde el mínimo en la definición de $F[\rho]$ se toma sobre todas las funciones de onda Ψ que conducen a la densidad ρ según la expresión (3.10). $F[\rho]$ es un funcional *universal* de la densidad en el sentido de que su definición en (3.11) es independiente del potencial exterior v y sólo depende del potencial mediante el que interaccionan los electrones; $F[\rho]$ es por lo tanto el mismo funcional para átomos, moléculas y sólidos. Toda la dependencia de $E_v[\rho]$ en el potencial exterior aparece explícitamente en el segundo sumando de la definición de $E_v[\rho]$ en (3.11).

La función de onda, la densidad y la energía del estado fundamental se denotan, respectivamente, por Ψ_0 , ρ_0 y E_0 ; $\tilde{\Psi}[\rho]$ representa la función de onda que en la definición de $F[\rho]$ [Ec. (3.11)] minimiza $\langle T + V_{ee} \rangle$ para una cierta densidad ρ (en particular, $\tilde{\Psi}[\rho_0]$ es la función de onda que minimiza dicho valor medio de entre todas las funciones antisimétricas con densidad ρ igual a la del estado fundamental). De acuerdo con la definición de $\tilde{\Psi}[\rho]$ el funcional $E_v[\rho]$ puede escribirse también:

$$\begin{aligned} E_v[\rho] &= \overbrace{\langle \tilde{\Psi}[\rho] | T + V_{ee} | \tilde{\Psi}[\rho] \rangle}^{F[\rho]} + \overbrace{\langle \tilde{\Psi}[\rho] | V_{ext} | \tilde{\Psi}[\rho] \rangle}^{\int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}} = \\ &= \langle \tilde{\Psi}[\rho] | H | \tilde{\Psi}[\rho] \rangle = \\ &= \min_{\Psi \rightarrow \rho} \left\{ \langle \Psi | H | \Psi \rangle \right\} \end{aligned} \quad (3.12)$$

donde se ha hecho uso del carácter *local* del potencial v . De acuerdo con el principio variacional de la Mecánica Cuántica se sigue que:

$$\begin{aligned} \min_{\rho} \left\{ E_v[\rho] \right\} &= \min_{\rho} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \left\{ \langle \Psi | H | \Psi \rangle \right\} \right\} = \\ &= \min_{\Psi} \left\{ \langle \Psi | H | \Psi \rangle \right\} = E_0 \end{aligned} \quad (3.13)$$

Para la densidad $\tilde{\rho}_0$ que minimiza $E_v[\rho]$ se tiene además:

$$E_v[\tilde{\rho}_0] = \langle \tilde{\Psi}[\tilde{\rho}_0] | H | \tilde{\Psi}[\tilde{\rho}_0] \rangle = \min_{\rho} \left\{ E_v[\rho] \right\} = E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \quad (3.14)$$

La última igualdad de (3.14) constituye la definición del estado fundamental Ψ_0 . Por lo tanto $\tilde{\Psi}[\tilde{\rho}_0] \equiv \Psi_0$ y $\tilde{\rho}_0 \equiv \rho_0$, que completa la demostración.¹¹

¹¹La demostración original del principio variacional dada por Hohenberg y Kohn es algo distinta. Considérese el fun-

Las diferentes extensiones del ámbito que abarca el enunciado original del Teorema de Hohenberg–Kohn así como las *sutilezas* del formalismo (relativas a la suposición de v -representabilidad o N -representabilidad de las densidades que se consideran, existencia de mínimos de los distintos funcionales, derivadas funcionales, comportamiento con la variación del número de partículas etc) se pueden encontrar en la Ref. [5] y en las referencias ahí citadas.

Ecuación de Euler–Lagrange para la densidad

El Teorema de Hohenberg y Kohn indica un camino para calcular propiedades del estado fundamental de un sistema de electrones en interacción: si se cuenta con una forma aproximada apropiada para el funcional universal $F[\rho]$, la minimización de $E_v[\rho]$ para el potencial exterior v de interés proporciona una aproximación a la densidad del estado fundamental ρ_0 . Cualquier propiedad del estado fundamental (en particular, su energía) se obtiene a partir de ρ_0 sustituyendo esta densidad en el correspondiente funcional (presumiblemente también aproximado). En el formalismo del funcional de la densidad toda la complejidad del problema de muchos cuerpos original está contenida en el funcional $F[\rho]$ por lo que es de esperar que la forma exacta de este funcional sea igualmente compleja.

Resulta conveniente re-escribir el funcional $E_v[\rho]$ destacando explícitamente una parte $E_H[\rho]$ (*Energía Hartree*) correspondiente a la repulsión clásica Coulombiana entre dos distribuciones de carga de densidad ρ , que constituye habitualmente una contribución importante a $F[\rho]$:

$$E_v[\rho] = \overbrace{T[\rho] + E_{ee}[\rho]}^{F[\rho]} + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = G[\rho] + \underbrace{\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}_{E_H[\rho]} + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.16)$$

El funcional $G[\rho] = T[\rho] + (E_{ee}[\rho] - E_H[\rho])$ en (3.16) contiene el término de energía cinética más la parte *no clásica* del término de interacción entre electrones. La minimización directa del funcional $E_v[\rho]$ respecto a variaciones de la densidad N -representables, es decir, que conservan el número de electrones definido sobre el conjunto de densidades v -representables:

$$E_v[\rho] = \langle \tilde{\Psi}[\rho] | \hat{H} | \tilde{\Psi}[\rho] \rangle = \langle \tilde{\Psi}[\rho] | \hat{T} + \hat{V} | \tilde{\Psi}[\rho] \rangle + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = F_{HK}[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.15)$$

donde $\tilde{\Psi}[\rho]$ es la función de onda del estado fundamental para aquel potencial exterior que según el enunciado (a) del teorema de HK corresponde a la densidad ρ . $F_{HK}[\rho]$ es un funcional *universal* de la densidad (independiente del potencial v). La aplicación del principio variacional de la Mecánica Cuántica conduce entonces inmediatamente al principio variacional para $E_v[\rho]$.

partículas, conduce a una ecuación de tipo Euler–Lagrange para la densidad del estado fundamental:

$$\frac{\delta G[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \underbrace{\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'}_{v_H[\rho](\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) = \mu \quad (3.17)$$

El *potencial químico* μ es el multiplicador de Lagrange asociado al requerimiento de conservación del número de partículas, $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$.

Para proceder por este camino es necesario contar con una forma aproximada para el funcional $G[\rho]$ acerca del cual el Teorema de Hohenberg y Kohn no da ninguna indicación salvo afirmar su existencia. En la teoría de Thomas–Fermi, por ejemplo, que en su formulación original antecede en más de treinta y cinco años a la fundamentación rigurosa de la DFT, se desprecia cualquier contribución no clásica a la energía de interacción electrónica, $E_{ee}[\rho] = E_H[\rho]$, y se aproxima la parte cinética $T[\rho] \approx T_{TF}[\rho] = \int t(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$, en donde $t(\rho)$ es la densidad de energía cinética (energía cinética por partícula) correspondiente a un gas de electrones homogéneo y sin interacción de densidad ρ , $t(\rho) = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\rho^{2/3}$ (aproximación de la densidad local). Ambas aproximaciones admiten refinamientos (desarrollo en gradientes de la energía cinética, inclusión de un término de canje aproximado basado en los resultados para un gas de electrones libres, etc) pero en la práctica el cálculo de la energía y la densidad del estado fundamental resolviendo la ecuación de Euler–Lagrange (3.17) con una forma aproximada para $G[\rho]$ correspondiente al modelo de Thomas–Fermi o a alguna de sus extensiones, conduce en general a resultados poco satisfactorios.¹²

3.3. El método de Kohn y Sham

La principal causa de los problemas derivados de la minimización directa del funcional $E_v[\rho]$ prescrita por el principio variacional del Teorema de Hohenberg y Kohn reside en la aproximación que se utiliza para la contribución cinética $T[\rho]$ al funcional universal $F[\rho]$. Es posible no obstante corregir esta deficiencia en el tratamiento analítico del funcional cinético mediante la introducción de una representación orbital exacta (la cual es indirectamente función de la densidad) que contiene los aspectos esenciales de dicho funcional. El esquema resultante, primeramente propuesto por Kohn

¹²Ver por ejemplo la Ref. [6]. Entre las principales deficiencias encontradas en la aplicación práctica del modelo original de Thomas–Fermi destacan la imposibilidad de (a) reproducir las oscilaciones asociadas a la existencia de una estructura de capas en la densidad radial electrónica del estado fundamental de los átomos neutros, (b) describir iones negativos en átomos y moléculas y (c) describir el enlace químico entre átomos. Algunas de estas deficiencias (pero no todas) desaparecen en las diferentes extensiones del formalismo original. No obstante esto, se puede demostrar que la energía obtenida en el método de Thomas–Fermi es *exacta* en el caso de átomos neutros no relativistas con número atómico Z muy grande.

y Sham, reemplaza la minimización directa de $E_v[\rho]$ con respecto a la densidad ρ [Ec.(3.17)] por la solución autoconsistente de un sistema de N ecuaciones monoeléctricas de tipo Schrödinger no más complicadas de resolver que las ecuaciones propias de la teoría Hartree. En la mayor parte de las aplicaciones, la correcta representación del funcional cinético compensa sobradamente la mayor complejidad asociada a la solución de las ecuaciones de Kohn y Sham respecto de la ecuación de Euler para la densidad (3.17). El formalismo de Kohn y Sham es formalmente equivalente al problema variacional original y en la actualidad constituye uno de los pilares de la aplicación práctica de la DFT.¹³

La forma del funcional $E_v[\rho]$ considerada por Kohn y Sham es la siguiente:

$$E_v[\rho] = F[\rho] + \int v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad \text{con} \quad F[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.18)$$

donde $T_s[\rho]$ representa la contribución cinética a la energía del estado fundamental de un sistema de referencia ficticio de *electrones no interactuantes* cuya densidad es ρ ¹⁴ y $E_{xc}[\rho] = [E_{ee}[\rho] - E_H[\rho]] + [T[\rho] - T_s[\rho]]$ es la energía de canje y correlación (*ab definitione*). La expresión (3.18) es *exacta* ya que no es más que una reordenación del funcional original (3.16) de una forma que, según se demostrará, resulta conveniente. El término cinético, $T_s[\rho]$, difiere del verdadero funcional cinético del sistema de electrones interactuantes, $T[\rho] \equiv \langle \Psi | \hat{T}_e | \Psi \rangle$, pero es posible comprobar que constituye la componente dominante del mismo. La porción de energía cinética de la que no da cuenta $T[\rho]$ está incluida en el término de canje y correlación $E_{xc}[\rho]$.

La ecuación de Euler-Lagrange para la densidad que se obtiene al aplicar el principio variacional al funcional (3.18) es:

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{eff}(\mathbf{r}) = \mu \quad \text{con la condición} \quad \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N \quad (3.19)$$

donde el potencial efectivo $v_{eff}(\mathbf{r})$ que aparece en (3.19) es $v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})$ siendo $v_H(\mathbf{r})$ el *potencial Hartree* de Ec. (3.17) y $v_{xc}(\mathbf{r}) = \delta E_{xc}[\rho] / \delta \rho(\mathbf{r})$ el así llamado *potencial de canje y correlación*.

La forma explícita del funcional de la densidad $T_s[\rho]$ es presumiblemente compleja y la construcción de una forma aproximada es una labor delicada, por lo que no es aconsejable una minimización

¹³Naturalmente, es concebible que si se avanza en el estudio del funcional $F[\rho]$, la minimización directa del funcional de la energía total (3.17) supere al esquema de Kohn-Sham.

¹⁴La densidad ρ del sistema de electrones *interactuantes* de interés está por lo tanto sujeta a la restricción adicional de ser *no-interactuante v-representable*, es decir, que debe de existir algún potencial exterior v_s para el que un sistema de electrones *no interactuantes* tenga estado fundamental con densidad ρ .

directa del funcional (3.18) a través de la resolución de la ecuación de Euler–Lagrange (3.19)!¹⁵ Esta dificultad en el cálculo de la densidad del estado fundamental se puede, empero, evitar: la ecuación (3.19) corresponde formalmente al caso de la aplicación de la DFT a un sistema de electrones *no interactuantes* sometidos a un potencial externo $v_s(\mathbf{r}) \equiv v_{eff}(\mathbf{r})$ y la densidad y energía cinética de un tal sistema se pueden obtener alternativamente *de forma exacta* considerando el conjunto de N ecuaciones diferenciales monoeléctricas no acopladas

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{eff}[\rho](\mathbf{r}) \right] \psi_n(\mathbf{r}) = \epsilon_n \psi_n(\mathbf{r}) \quad \text{con:} \quad \rho(\mathbf{r}) = \sum_n |\psi_n(\mathbf{r})|^2 \quad (3.20)$$

que deben ser resueltas autoconsistentemente, dado que el potencial efectivo $v_{eff}(\mathbf{r})$ definido en (3.19) depende de la densidad ρ . La suma en (3.20) es a los N niveles de energía más baja. El conjunto de ecuaciones (3.20) se denominan *ecuaciones de Kohn y Sham* (en forma canónica); ϵ_n y ψ_n son, respectivamente, los autovalores y orbitales de Kohn y Sham. Existen métodos eficientes para resolver el sistema de ecuaciones de tipo Schrödinger (3.20), familiares en la teoría de campo autoconsistente (e.g., en el formalismo Hartree). Una vez resuelto el sistema de ecuaciones de Kohn–Sham (3.20), la contribución cinética $T_s[\rho]$ se obtiene de forma sencilla y exacta mediante la siguiente representación orbital, que indirectamente es función de la densidad:

$$T_s[\rho] = \langle \Psi_s[\rho] | \sum_i \hat{t}(i) | \Psi_s[\rho] \rangle = \sum_n \langle \psi_n[\rho] | \hat{t} | \psi_n[\rho] \rangle = \sum_n \int \psi_n^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 \right) \psi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.21)$$

La función multieletrónica Ψ_s en (3.21) representa a la función de onda del estado fundamental del sistema electrónico no-interactuante de referencia y corresponde al producto antisimetrizado (determinante de Slater) y debidamente normalizado de orbitales de Kohn y Sham ψ_n . Los términos restantes en la expresión (3.18) de la energía del estado fundamental del sistema de electrones interactuantes, salvo $E_{xc}[\rho]$, pueden evaluarse de forma igualmente exacta en función de la densidad. Para el funcional de canje y correlación $E_{xc}[\rho]$ debe utilizarse una forma aproximada que se discutirá más adelante (§ 3.4) y que constituye la principal aproximación del formalismo. Este tratamiento aproximado del término de canje y correlación resulta satisfactorio en la mayor parte de las aplicaciones

¹⁵La forma exacta del funcional $E_{xc}[\rho]$ es igualmente desconocida y compleja, pero es la representación adecuada de la energía cinética la que resulta crucial para la obtención de buenos resultados: las distintas formas aproximadas utilizadas para $E_{xc}[\rho]$, según se ha demostrado en la práctica, tienen un efecto mucho menos crítico sobre los resultados calculados.

prácticas. La energía del estado fundamental del sistema se puede ahora escribir:¹⁶

$$E_0 \equiv E_v[\rho] = \sum_n \int \psi_n^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \underbrace{\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}_{\frac{1}{2} \int v_H[\rho](\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}} + E_{xc}[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.22)$$

en donde ρ es la densidad que proviene de resolver autoconsistentemente las ecuaciones de Kohn–Sham (3.20). La energía puede ser evaluada alternativamente del siguiente modo:

$$E_0 = \sum_n \varepsilon_n - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.23)$$

en donde se ha tenido en cuenta que para el Hamiltoniano del sistema de referencia de electrones no-interactuante, $\hat{H}_s = \hat{T} + \hat{V}_{eff} = \sum_i \hat{h}(i) = \sum_i (\hat{t}(i) + \hat{v}_{eff}(i))$, se cumple: $\sum_n \varepsilon_n = \sum_n \langle \psi_n | \hat{h} | \psi_n \rangle = T_s[\rho] + \int v_{eff}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$.

3.4. La Aproximación de la Densidad Local

Para proceder en la implementación práctica del método de Kohn y Sham es necesario adoptar una forma aproximada para el término de canje y correlación. La aproximación más utilizada hasta la fecha es la Aproximación de la Densidad Local (*Local Density Approximation*, (LDA)).¹⁷

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.24)$$

donde $\varepsilon_{xc}(\rho)$ es la energía de canje y correlación por partícula para un gas de electrones homogéneo con densidad ρ . Existen diferentes expresiones para $\varepsilon_{xc}(\rho)$ obtenidas mediante tratamientos aproximados semi-analíticos y numéricos del gas de electrones en interacción. La densidad de energía ε_c puede dividirse en suma de una parte de canje y otra de correlación, $\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c$. La densidad de

¹⁶Las ecuaciones de Kohn–Sham (3.20) pueden igualmente obtenerse mediante la minimización del funcional de la densidad (3.22) respecto de la variación de los orbitales ψ_n sujeta a la condición de ortonormalidad $\int \psi_n^*(\mathbf{r})\psi_m(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{nm}$ (la condición de ortonormalidad es necesaria dado que de otro modo la representación de la energía cinética dada por (3.21) cae en defecto). Los autovalores de la ecuación de Kohn–Sham (3.20) se identifican entonces con los parámetros de Lagrange asociados a las condiciones de ortonormalidad, después de efectuar una transformación unitaria a forma canónica según un procedimiento similar al que se sigue en la deducción de las ecuaciones del formalismo de Hartree–Fock.

¹⁷O su versión para sistemas de electrones no compensados en el spin, la Aproximación de la Densidad Local de Spin (*Local Spin-Density Approximation*, LSDA). En beneficio de la simplicidad, en la exposición que sigue se considera sólo la LDA. El caso general puede encontrarse, por ejemplo, en la Ref. [5].

energía de canje ε_x tiene la siguiente forma:

$$e_x(\rho) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0} \frac{3}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0} \frac{0,4582}{r_s} \quad (3.25)$$

donde, siguiendo la práctica habitual en teoría de sólidos, la densidad se expresa en términos del radio de Wigner–Seitz r_s (en unidades atómicas, $r_s a_0 = (\frac{3}{4\pi}\rho^{-1})^{1/3}$ con a_0 el radio de Bohr). Para el término de densidad de energía de correlación, $\varepsilon_c(\rho)$, no es posible obtener una expresión analítica para todo el intervalo de densidades de interés. La determinación numérica más precisa de $\varepsilon_c(\rho)$ proviene del tratamiento del gas homogéneo de electrones interactuantes mediante métodos de tipo Monte Carlo Cuántico (que incorpora el comportamiento exacto en los límites de alta y baja densidad, para los que es factible el tratamiento analítico). Entre las expresiones más utilizadas en los cálculos de la energía total de los cristales figura la parametrización realizada por Perdew y Zunger de los resultados del estudio numérico de este tipo efectuado por Ceperley y Alder [8]:

$$\varepsilon_c^{PZ}(r_s) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0} \times \begin{cases} \frac{\gamma}{1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s}, & r_s \geq 1 \\ A \ln r_s + B + C r_s \ln r_s + D r_s, & r_s < 1 \end{cases} \quad (3.26)$$

Con $\gamma = -0,1423$, $\beta_1 = 1,0529$, $\beta_2 = 0,3334$, $A = 0,0311$, $B = -0,0489$, $C = 0,0020$, y $D = -0,0116$. La expresión (3.26) es la forma de $\varepsilon_c(\rho)$ utilizada en todos los cálculos realizados en este trabajo. A partir de la forma aproximada de la energía de canje y correlación (3.24) se puede obtener el potencial de canje y correlación que aparece en las ecuaciones de Kohn y Sham (3.20), $v_{xc}[\rho] = \delta E_{xc} / \delta \rho$:

$$v_{xc}^{LDA} = \frac{d}{d\rho} [\rho \varepsilon_{xc}(\rho)] = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho \frac{d\varepsilon_{xc}(\rho)}{d\rho} = \varepsilon_{xc}(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_{xc}(r_s)}{dr_s} \quad (3.27)$$

En la LDA el potencial de canje y correlación, es decir, el funcional $v_{xc}[\rho](\mathbf{r})$, es de hecho una función que depende únicamente de la densidad en \mathbf{r} , $v_{xc}^{LDA}[\rho](\mathbf{r}) \equiv v_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r}))$, es decir, es un funcional de la densidad *local* $\rho(\mathbf{r})$. De acuerdo con $\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c$, el potencial v_{xc} es separable en una parte de canje y otra de correlación, $v_{xc} = v_x + v_c$. Para el potencial de canje se tiene:

$$v_x(r_s) = \frac{4}{3} \varepsilon_x(r_s) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0} \left(\frac{9}{4\pi^2}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s} \quad (3.28)$$

y tomando la forma de Perdew y Zunger (3.26) para $\varepsilon_c(\rho)$ la expresión resultante para el potencial de correlación es:

$$v_c^{PZ}(r_s) = \begin{cases} \frac{\gamma \left(1 + \frac{7}{6}\beta_1 \sqrt{r_s} + \frac{4}{3}\beta_2 r_s\right)}{\left(1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s\right)^2}, & r_s \geq 1 \\ A \ln r_s + \left(B - \frac{1}{3}A\right) + \frac{2}{3}C r_s \ln r_s + \frac{1}{3}(2D - C)r_s, & r_s < 1 \end{cases} \quad (3.29)$$

De entre otras expresiones existentes para la densidad de energía de correlación mencionamos solamente la fórmula interpolativa debida a Wigner ($W_1 = 0,44$, $W_2 = 7,8$):

$$\epsilon_c^W(r_s) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \frac{W_1}{W_2 + r_s}, \quad (3.30)$$

$$v_c^W(r_s) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \frac{W_1(W_2 + \frac{4}{3}r_s)}{(W_2 + r_s)^2} = \epsilon_c(r_s) \left(1 + \frac{1}{3} \frac{r_s}{W_2 + r_s}\right) \quad (3.31)$$

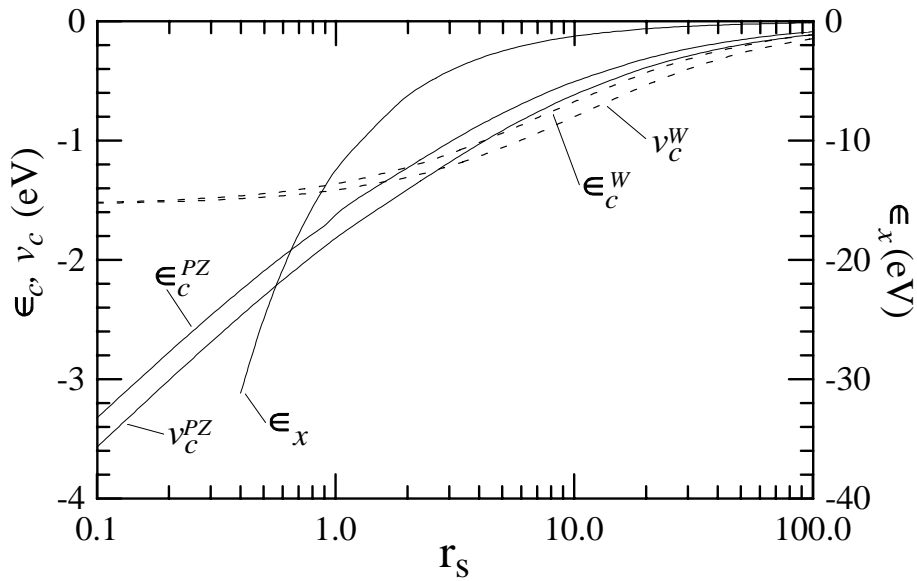


Figura 3.1: Energía (ϵ) y potencial (v) de canje y correlación por partícula para el gas de electrones homogéneo en función del radio de Wigner-Seitz, r_s (en a.u. (bohr)). Se muestran las parametrizaciones de Perdew-Zunger (PZ) y de Wigner (W) para la contribución de correlación. Para las densidades medias normalmente encontradas en los materiales, $r_s \sim 1-3$.

3.5. Interpretación de los orbitales y autovalores de Kohn-Sham

El mínimo en el funcional de la energía (3.22) se obtiene ocupando los orbitales de Kohn-Sham de energía más baja. Extendiendo el formalismo al caso de número de partículas variable, es posible demostrar que la derivada primera de la energía total respecto de la ocupación del orbital de Kohn-Sham, f_n , es igual al autovalor de dicho orbital (Teorema de Janak):

$$\frac{\partial E}{\partial f_n} = \epsilon_n \quad (3.32)$$

La ecuación (3.32) proporciona una interpretación de los autovalores de las ecuaciones de Kohn y Sham.

Dado que las ecuaciones de Kohn y Sham (3.20) corresponden formalmente a un sistema de referencia *ficticio* de electrones independientes en un formalismo de campo autoconsistente, los orbitales y autovalores de este sistema no representan estrictamente energías de cuasipartículas o energías de excitación para el sistema de electrones *interactuantes* real, un hecho que fue notado explícitamente en el origen del método de Kohn y Sham. En breve, la ecuación que verifican las funciones de onda y energías asociadas a las excitaciones elementales del sistema es:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + v_H[\rho](\mathbf{r}) \right] \psi_n(\mathbf{r}) + \int \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon_n) \psi_n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \varepsilon_n \psi_n(\mathbf{r}) \quad (3.33)$$

donde $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon)$ es el operador de autoenergía (no local, no hermítico y dependiente de la energía ε) que describe los efectos del canje y la correlación entre electrones. Los autovalores de la ecuación (3.33) son complejos, y la parte imaginaria de los mismos está asociada al tiempo de vida medio de la excitación. La autoenergía $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon)$ es una función complicada para la que no existe una forma analítica exacta y que debe ser evaluada dentro de ciertas aproximaciones, e incluso así sólo al precio de un elevado esfuerzo computacional. Habitualmente, los autovalores y autofunciones de Kohn y Sham se toman como punto de partida del cálculo del espectro de excitación del sistema por medio de la solución de la ecuación (3.33), adoptando una forma aproximada para el operador de autoenergía $\hat{\Sigma}$ (generalmente, la conocida como aproximación *GW*). Si se comparan el espectro de excitación del sistema (obtenido experimentalmente o calculado usando la aproximación *GW* u otra forma aproximada para $\hat{\Sigma}$) con el espectro de autovalores de Kohn–Sham en el caso concreto de un cristal semiconductor, para el que la simetría traslacional del sistema conduce, en ambos casos, a una distribución de los autovalores en bandas de energía en la primera zona de Brillouin, $\mathfrak{B}_1(\mathbf{k})$, se comprueba que el gap fundamental en el espectro de energías (la diferencia de energías entre el último autovalor ocupado y el primero vacío, o la energía que cuesta inyectar un electrón extra en el sistema en su estado fundamental) es sistemáticamente subestimado en el formalismo DFT–LDA. Esta subestimación está directamente relacionada con una discontinuidad del potencial exacto de canje y correlación al variar el número de partículas, que no está correctamente incorporada en la LDA (ya que el potencial de canje y correlación en la LDA varía de forma continua con la densidad). Tanto el espectro de Kohn y Sham como el espectro de cuasipartículas real presentan estructuras de bandas parecidas, que en particular verifican relaciones de simetría semejantes.

Capítulo 4

Técnicas de cálculo (II): Aplicación de la DFT a un sólido cristalino

En esta memoria, se aplica el formalismo de Kohn–Sham al caso de los sólidos cristalinos, es decir, sistemas de átomos que presentan periodicidad traslacional según tres vectores de traslación no coplanares, \mathbf{a}_i , $i = 1, 2, 3$, denominados **generadores de la red**.¹ En lo que sigue, Ω representa el volumen total del cristal; N es el número de celdas del cristal; Ω_c es el volumen de la celda unidad (de modo que $\Omega_c = \Omega/N$). Un cristal queda definido, en lo que respecta a sus propiedades de simetría, dando los tres vectores generadores de la red, \mathbf{a}_i , $i = 1, 2, 3$, así como las posiciones $\boldsymbol{\tau}_s$, $s = 1, \dots, N_c$ de los N_c átomos presentes en la celda unidad, es decir, dando la unidad fundamental cuya repetición según los vectores de traslación origina el cristal. El conjunto de vectores $\boldsymbol{\tau}$ constituye la **base** del cristal.² Los iones que forman el cristal se encuentran situados en las posiciones $\mathbf{R}_\mathbf{x} \equiv \mathbf{R}_{\mathbf{m},s} = \mathbf{R} + \boldsymbol{\tau}_s$ en donde $\mathbf{R} = \sum_i m_i \mathbf{a}_i$, $m_i \in \mathbb{Z}$ son los vectores de la red (directa). Resulta conveniente adoptar condiciones periódicas de contorno (o condiciones de Born–von Karman) de modo que las funciones de onda deben verificar $\psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \psi(\mathbf{r})$, con $N_1 N_2 N_3 = N$, $N_i \in \mathbb{N}$, $N_i \sim N^{1/3}$ y $N \rightarrow \infty$. Las propiedades de *volumen* del cristal son independientes de esta elección. Todo lo anterior constituye evidentemente una idealización, pues un cristal real tiene dimensiones finitas, así como múltiples imperfecciones que

¹Los aspectos generales relativos a la teoría de sólidos, de los cuales en esta sección sólo mencionamos algunos resultados relevantes, pueden encontrarse, por ejemplo, en el libro *Solid State Theory*, N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, (Saunders College, Philadelphia, 1976), Caps. 4–8.

²El término “base” puede tener un significado distinto del que se le asigna en este trabajo. Desde el punto de vista del grupo espacial del cristal, la base es el conjunto mínimo de “átomos” (sitios) que por aplicación de todas las operaciones de simetría del grupo espacial originan la celda unidad y el cristal. Este punto de vista suele ser el considerado por los físicos experimentales, particularmente por los cristalógrafos. En un cálculo teórico, no obstante, la principal característica de un cristal es su simetría traslacional y la base es, por lo tanto, el conjunto mínimo de átomos que originan el cristal por aplicación de las operaciones del grupo de traslación.

rompen la simetría traslacional perfecta; asimismo, los átomos en un cristal pueden moverse en torno a sus posiciones de equilibrio, lo cual no se tiene en cuenta en este punto del presente tratamiento. Este es el modelo de partida habitual en el estudio de las propiedades electrónicas de los sólidos.

En notación de Dirac, la ecuación de Kohn–Sham (3.20) para el cristal se escribe:

$$\widehat{h}_{KS}[\rho] \left\{ \widehat{t} + \widehat{v}_{eff}[\rho] \right\} |\Psi_{n,\mathbf{k}}\rangle = \varepsilon_{n,\mathbf{k}} |\Psi_{n,\mathbf{k}}\rangle \quad (4.1)$$

con $\widehat{v}_{eff}[\rho] = \widehat{v}_H[\rho] + \widehat{v}_{xc}[\rho] + \widehat{v}$, en donde $\widehat{v} = \sum_{\mathbf{R}_\alpha} \widehat{v}_\alpha[\mathbf{R}_\alpha]$ es el potencial de interacción del electrón con los iones, situados en las posiciones \mathbf{R}_α . A la suma $\widehat{v}_H[\rho] + \widehat{v}_{xc}[\rho] = \widehat{v}_{scr}[\rho]$ se la denomina habitualmente **potencial apantallador** (*screening potential*) y al potencial efectivo $\widehat{v}_{eff}[\rho]$, **potencial apantallado** (*screened potential*). Los potenciales \widehat{v} , \widehat{v}_H y \widehat{v}_{xc} y, por añadidura, el potencial efectivo \widehat{v}_{eff} , tienen la simetría traslacional del cristal y en consecuencia las autofunciones del problema de autovalores de Kohn–Sham son funciones de onda Bloch $\Psi_{n,\mathbf{k}}$ que verifican: $\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}+\mathbf{R})} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ con $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ función periódica, $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. (En lo que sigue, una función “periódica” es una función con simetría traslacional según los vectores de la red.) Los autovalores $\varepsilon_{n,\mathbf{k}} \equiv \varepsilon_n(\mathbf{k})$ forman “bandas” de energía en el espacio recíproco, que tienen la simetría del grupo puntual del cristal. El vector \mathbf{k} (*momento cristalino*) pertenece a la primera zona de Brillouin ($\Omega_{Bz} = (2\pi)^3/\Omega_c$) o celda unidad de la red recíproca (definida por los generadores $\mathbf{h}_i, i = 1, 2, 3$, con $\mathbf{b}_i \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$) y es la terna de números cuánticos asociada a la simetría traslacional del Hamiltoniano de Kohn–Sham, \widehat{h}_{KS} ,³ el número cuántico n es el índice de la banda.⁴ La densidad de carga es:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n,\mathbf{k}}^{oc.} |\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = \underbrace{\sum_{\mathbf{k}} \sum_n^{oc.} |\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2}_{\rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})} = \frac{\Omega_c}{(2\pi)^3} \int_{\Omega_{Bz}} d\mathbf{k} |\rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad (4.2)$$

donde la suma en los números cuánticos n y \mathbf{k} es a todos los niveles monoeléctricos ocupados, es decir, a los NN_e autoestados de (4.1) de energía más baja, en donde $N_e = \sum_s Z_s$ es el número de electrones (o valencia) por celda unidad, con Z_s el número de electrones del ión que ocupa la posición s .

³De acuerdo con las condiciones periódicas, ha de ser $\mathbf{k} = \sum_i (m_i/N_i) \mathbf{b}_i$, con $m_i \in \mathbb{Z}$. En la primera zona de Brillouin hay por lo tanto N vectores \mathbf{k} . Cuando $N \rightarrow \infty$ los vectores \mathbf{k} forman un cuasi-continuo.

⁴En la suposición de que no existen interacciones dependientes del spin ni polarización en el spin se omite toda referencia explícita al mismo. Cada nivel monoeléctrico debe suponerse doblemente degenerado en el spin.

En este punto es posible adoptar un esquema de pseudopotenciales para resolver el problema de Kohn–Sham (4.1) (ver Cap. 5). El *pseudopotencial* de interacción electrón–ión- α , $\widehat{v}_\alpha[\mathbf{R}_\alpha]$, es un operador no-local en representación de posiciones y habitualmente tiene la siguiente forma, denominada *semilocal*:⁵

$$\widehat{v}_\alpha[\mathbf{R}_\alpha] = \sum_l \widehat{v}_{\alpha,l}[\mathbf{R}_\alpha] \widehat{P}_l[\mathbf{R}_\alpha] = \widehat{v}_\alpha^L[\mathbf{R}_\alpha] + \overbrace{\sum_l \Delta \widehat{v}_{\alpha,l}^{NL}[\mathbf{R}_\alpha] \widehat{P}_l[\mathbf{R}_\alpha]}^{\Delta \widehat{v}_\alpha^{NL}[\mathbf{R}_\alpha]} \quad (4.3)$$

$\widehat{P}_l[\mathbf{R}_\alpha]$ en (4.3) es el operador de proyección sobre el subespacio de las autofunciones con momento angular l (respecto de \mathbf{R}_α) y actúa únicamente sobre las componentes angulares de $\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha$. [A los efectos de simplificar la formulación en lo referente a los potenciales iónicos \widehat{v}_α , la ausencia de vector \mathbf{R}_α entre corchetes indica en lo sucesivo que se considera al centro situado en el origen, $\mathbf{R}_\alpha \rightarrow 0$. Las correspondientes expresiones para $\widehat{v}_\alpha[\mathbf{R}_\alpha]$ (con centro en \mathbf{R}_α) se obtienen efectuando el cambio $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha$.] El operador \widehat{v}_α^L es local en $r = |\mathbf{r}|$ (es decir, es un potencial *central* o esféricamente simétrico, con centro en el origen), decae de forma Coulombiana ($Z_\alpha e^2 / 4\pi\epsilon_0$)($1/r$) para $r \rightarrow \infty$ y generalmente no presenta singularidad en el origen. El operador $\Delta \widehat{v}_{\alpha,l}^{NL}$ es un potencial central (local en r) y de corto alcance. El potencial de interacción \widehat{v} es entonces:

$$\widehat{v} = \widehat{v}^L + \Delta \widehat{v}^{NL} = \sum_{\mathbf{R}_\alpha} \widehat{v}_\alpha[\mathbf{R}_\alpha] = \overbrace{\sum_{\mathbf{R}_\alpha} \widehat{v}_\alpha^L[\mathbf{R}_\alpha]}^{\widehat{v}^L} + \overbrace{\sum_{\mathbf{R}_\alpha} \Delta \widehat{v}_\alpha^{NL}[\mathbf{R}_\alpha]}^{\Delta \widehat{v}^{NL}} \quad (4.4)$$

4.1. Las ecuaciones de Kohn–Sham y la energía total en la representación de posiciones

En la representación de posiciones las ecuaciones de Kohn–Sham (4.1) se escriben:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \int v_{eff}[\rho](\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \epsilon_{n,\mathbf{k}} \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.5)$$

con la densidad ρ dada por la expresión (4.2). El potencial efectivo $v_{eff}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ tiene la siguiente forma:

$$\begin{aligned} v_{eff}[\rho](\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \overbrace{\left[v_H[\rho](\mathbf{r}) + v_{xc}[\rho](\mathbf{r}) \right]}^{v_{scr}(\mathbf{r})} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \\ &= \left[v_H[\rho](\mathbf{r}) + v_{xc}[\rho](\mathbf{r}) + v^L(\mathbf{r}) \right] \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \Delta v^{NL}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \end{aligned} \quad (4.6)$$

⁵Sin embargo, la parte no-local de algunos pseudopotenciales (viz. Kleinman–Bylander) es distinta de la forma semilocal dada en (4.3), ver § 5.2.

con:

$$v_H[\rho](\mathbf{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (4.7)$$

$$v_{xc}[\rho](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \simeq v_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) \quad (4.8)$$

y para el potencial iónico:

$$v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\alpha} v_{\alpha}[\mathbf{R}_{\alpha}](\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \underbrace{\sum_{\alpha} v_{\alpha}^L[\mathbf{R}_{\alpha}](\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}_{v^L(\mathbf{r})} + \underbrace{\sum_{\alpha} \Delta v_{\alpha}^{NL}[\mathbf{R}_{\alpha}](\mathbf{r}, \mathbf{r}')}_{\Delta v^{NL}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} \quad (4.9)$$

con:

$$v_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = v_{\alpha}^L(r) \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') + \underbrace{\sum_l \Delta v_{\alpha,l}^{NL}(r) \delta(r-r')}_{\Delta v_{\alpha}^{NL}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} \underbrace{\sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}')}_{P_l(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{r}}')} \quad (4.10)$$

Las expresiones (4.7)–(4.9) en *espacio real* ponen de manifiesto explícitamente la periodicidad de la densidad de carga, ρ , y de las distintas contribuciones al potencial \hat{v}_{eff} . El potencial de interacción Coulombiana entre iones, un c-número en el espacio de los operadores sobre las funciones de onda electrónicas, no ha sido incluido en (4.6).⁶

La solución de las ecuaciones (4.5) consistente con la densidad de carga dada por (4.2) permite obtener la energía electrónica usando las expresiones (3.22) o (3.23) y sumando el término de energía de interacción entre los iones, E_{cc} :⁷

$$\begin{aligned} E &= T_s + \underbrace{E_H + E_{xc}}_{E_{ee}} + \underbrace{E_{ec}^L + E_{ec}^{NL}}_{E_{ec}} + E_{cc} = \\ &= \underbrace{\sum_{n,\mathbf{k}}^{oc} \int \Psi_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{T_s} + \\ &+ \underbrace{\frac{1}{2} \int v_H[\rho](\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{E_H} + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'}_{E_{ee}} + \underbrace{\int \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{E_{xc}} + \end{aligned}$$

⁶Comparar (4.1) con la expresión del Hamiltoniano electrónico en la aproximación de Born–Oppenheimer (3.7).

⁷En la expresión (4.11) para E_{cc} se supone que no hay solapamiento entre los cores, que son distribuciones de carga esféricamente simétricas.

$$\begin{aligned}
& + \overbrace{\int v^L(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}}^{E_{ec}^L} + \overbrace{\sum_{n,\mathbf{k}} \int \int \psi_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') \Delta v^{NL}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'}^{E_{ec}^{NL}} + \\
& + \overbrace{\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \alpha \neq \beta}} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}}^{E_{cc}} \quad (4.11)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E = \sum_{n,\mathbf{k}} \epsilon_{n,\mathbf{k}} - E_H + \underbrace{E_{xc} - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}}_{\Delta E_{xc} = \int (\epsilon_{xc}(\mathbf{r}) - v_{xc}(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}} + E_{cc} \quad (4.12)
\end{aligned}$$

En un esquema *All-Electron* las expresiones correspondientes a (4.5) y (4.11)–(4.12) se obtienen formalmente omitiendo el término no-local; $v^L(\mathbf{r})$ representa entonces la suma de los potenciales Coulombianos de los núcleos.

Las expresiones de E_{ec}^L y E_{ec}^{NL} pueden elaborarse adicionalmente teniendo en cuenta la forma específica de $v^L(\mathbf{r})$ y $\Delta v^{NL}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ [Ec. (4.9) y (4.10)]. Las sumas e integrales que aparecen en los términos repulsivos E_H y E_{cc} y en el término atractivo E_{ec}^L son individualmente divergentes, debido al largo alcance del potencial de interacción Coulombiana.⁸ Se puede demostrar no obstante que estas divergencias se cancelan mutuamente al considerar la suma total (ver § 4.2).

4.2. Las ecuaciones de Kohn–Sham y la energía total en la representación de momentos

Las ondas planas $|\mathbf{K}\rangle$, con $\langle \mathbf{r}|\mathbf{K}\rangle = (1/\sqrt{\Omega})e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}}$, incorporan de forma natural las condiciones periódicas de contorno y constituyen por lo tanto una base apropiada para el desarrollo de las autofunciones Bloch y de los distintos operadores periódicos que aparecen en las ecuaciones de Kohn y Sham para un cristal. En la mayor parte de los casos de interés, la representación de las oscilaciones en la densidad de carga y en los potenciales, asociadas a la existencia de los niveles de core, requiere un desarrollo en un número prohibitivamente elevado de ondas planas, por lo que la representación de momentos se utiliza habitualmente en combinación con el método de los pseudopotenciales (ver Cap. 5); la ventaja de la representación de momentos en el cálculo de la energía total reside, en parte, en la rapidez de la convergencia de las sumas sobre la red recíproca a las que conduce el formalismo [ver (4.22)–(4.27) mas adelante] cuando se adopta un esquema de pseudopotenciales suficientemente

⁸Los potenciales $v_H(\mathbf{r})$ y $v^L(\mathbf{r})$ en (4.7)–(4.8) son igualmente divergentes.

suaves. Adicionalmente, las ondas planas, a diferencia de otras bases (e.g. las bases de orbitales atómicos localizados), no están referidas a ningún origen particular del espacio y no existe por lo tanto la posibilidad de introducir algún error en el cálculo de la energía al modificar la posición de este origen (por ejemplo, al comprimir el cristal y variar así la posición de los iones). Por último, el formalismo resultante en la representación de momentos es relativamente simple y existen algoritmos eficientes que permiten obtener la transformada Fourier o representación de momentos de una función cuya forma se conoce en espacio real (*Fast Fourier Transform* (FFT)) y viceversa.

Los potenciales \hat{v}_H , \hat{v}_{xc} y \hat{v} , que componen el potencial efectivo, $\hat{v}_{eff} = \hat{v}_H + \hat{v}_{xc} + \hat{v}$, tienen la simetría traslacional de la red. En la base de las ondas planas, los únicos elementos de matriz no nulos de un operador de una sola partícula \hat{f} (en general, no-local) periódico en las posiciones, $f(\mathbf{r} + \mathbf{R}, \mathbf{r}' + \mathbf{R}) = f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, corresponden a sendos momentos $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ y $\mathbf{k} + \mathbf{G}'$ que difieren en un vector de la red recíproca, $\mathbf{G} - \mathbf{G}'$ (con \mathbf{k} en la primera zona de Brillouin, \mathbf{G} y \mathbf{G}' vectores de la red recíproca)⁹:

$$\begin{aligned} \underbrace{\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \hat{f} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle}_{f(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}')} &= \frac{1}{\Omega} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \underbrace{\langle \mathbf{r} | \hat{f} | \mathbf{r}' \rangle}_{f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}')\mathbf{r}'} \\ f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \int_{\Omega_{Bz}} d\mathbf{k} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} f(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}} e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}')\mathbf{r}'} \end{aligned} \quad (4.13)$$

En el caso de que el operador sea local, $f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = f(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, entonces $f(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \equiv f(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$, independiente de \mathbf{k} , donde $f(\mathbf{G})$ denota las componentes del desarrollo de Fourier de $f(\mathbf{r})$:

$$f(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad \longleftrightarrow \quad f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} f(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (4.14)$$

Proyectando las ecuaciones de Kohn–Sham (4.1) sobre la base de ondas planas y haciendo uso de las relaciones (4.13) se obtienen las siguientes expresiones en *espacio recíproco*:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \underbrace{\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 - \epsilon_{n,\mathbf{k}} \right) \delta(\mathbf{G}, \mathbf{G}') + v_{eff}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \right]}_{H_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{k}) - \epsilon_n(\mathbf{k}) \delta(\mathbf{G}, \mathbf{G}')} c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}') = 0 \quad (4.15)$$

con:

$$\begin{aligned} v_{eff}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') &= v_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + v_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + \\ &+ \underbrace{v^L(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + \Delta v^{NL}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}')}_{v(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}')} \end{aligned} \quad (4.16)$$

⁹Es decir, $\mathbf{G} = \sum_i m_i \mathbf{b}_i$ con $\{\mathbf{b}_i, i = 1, 2, 3\}$ generadores de la red recíproca y $m_i \in \mathbb{Z}$. Los vectores de la red recíproca cumplen: $\mathbf{G}\mathbf{R} = 2\pi m$ con \mathbf{R} un vector de la red directa y $m \in \mathbb{Z}$.

y donde las componentes de Fourier $c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \equiv c_n(\mathbf{k}+\mathbf{G})$ corresponden a los coeficientes del desarrollo de la autofunción de onda Bloch $\psi_{n,\mathbf{k}}$ en la base de ondas planas:

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (4.17)$$

Para cada vector \mathbf{k} en la primera zona de Brillouin, las ecuaciones (4.15) definen un sistema lineal homogéneo de dimensión infinita que tiene solución no trivial para los autovalores $\epsilon_{n,\mathbf{k}}$ que anulan el determinante secular y que forman un conjunto discreto indicado por el número cuántico n (índice de banda). En la representación matricial de (4.15), los índices de los elementos de matriz $H_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{k})$ corresponden, respectivamente, a los vectores \mathbf{G} y \mathbf{G}' .¹⁰ Si el cristal tiene simetría de inversión y el origen se toma sobre un centro de inversión, la matriz $H_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{k})$ es real (y simétrica, por tanto). El término cinético en $H_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{k})$ crece al aumentar $|\mathbf{G}|$ y el potencial apantallado decrece al aumentar $|\mathbf{G} - \mathbf{G}'|$ por lo que la matriz del sistema es diagonalmente dominante para $\mathbf{G}, \mathbf{G}' \rightarrow \infty$.

El potencial apantallador $v_{scr} = v_H + v_{xc}$ depende de la densidad electrónica, ρ , y las ecuaciones de Kohn–Sham en su versión en espacio recíproco, Ec. (4.15), deben ser resueltas autoconsistentemente. La densidad ρ es una función periódica y en términos de las componentes de las funciones de onda de los niveles ocupados, $c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G})$, los coeficientes de su desarrollo de Fourier tienen la siguiente forma:

$$\rho(\mathbf{G}) = \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}'}^{oc.} c_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{G}') c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G} + \mathbf{G}') \quad (4.18)$$

donde la suma en los números cuánticos n y \mathbf{k} es a todos los niveles monoeléctronicos ocupados. Haciendo la transformada de Fourier en la expresión (4.7) del potencial Hartree, se obtiene la siguiente relación entre las componentes de ρ y de v_H en espacio recíproco:

$$v_H(\mathbf{G}) = \frac{e^2}{\epsilon_0} \frac{\rho(\mathbf{G})}{|\mathbf{G}^2|} \quad (4.19)$$

En el caso del potencial de canje y correlación, resulta conveniente evaluar $v_{xc}(\mathbf{G})$ calculando primero $\rho(\mathbf{r})$ en una malla (*grid*) de la celda unidad (por transformación inversa de Fourier de $\rho(\mathbf{G})$), calcular seguidamente $v_{xc}(\mathbf{r})$ en la celda unidad usando la expresión (4.8) y, finalmente, efectuar la transformación de Fourier de $v_{xc}(\mathbf{r})$. El mismo procedimiento se sigue en la evaluación de $\epsilon_{xc}(\mathbf{G})$.

Las componentes del potencial iónico $v(\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}+\mathbf{G}')$ no varían en los distintos ciclos de la resolución autoconsistente de las ecuaciones de Kohn y Sham, pues no dependen de la distribución

¹⁰El conjunto de los vectores de la red recíproca \mathbf{G} (al igual que el de los de la red directa, \mathbf{R}) es numerable ya que $\mathbf{G} = \sum_i m_i \mathbf{b}_i$, $m_i \in \mathbb{Z}$ puede representarse por los tres índices m_i y se puede establecer una aplicación biunívoca entre esas ternas y los números naturales.

de carga ρ , y sólo han de evaluarse una vez al comienzo del cálculo. De acuerdo con la expresión $v^L(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R},s} v_s^L(|\mathbf{r} - (\mathbf{R} + \boldsymbol{\tau}_s)|)$ se tiene:

$$\begin{aligned} v^L(\mathbf{G}) &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} v^L(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}} = \sum_s e^{-i\mathbf{G}\boldsymbol{\tau}_s} v_s^L(\mathbf{G}), \\ v_s^L(\mathbf{G}) &\equiv v_s^L(|\mathbf{G}|) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} v_s^L(r) e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (4.20)$$

donde $v_s^L(\mathbf{G})$ es la transformada de Fourier de la componente local del potencial iónico asociado al sitio $\boldsymbol{\tau}_s$, que depende únicamente del tipo de átomo que ocupa este sitio. Para la componente no-local $\Delta v^{NL}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\mathbf{R},s} \sum_l \Delta v_{s,l}^{NL}[\mathbf{R} + \boldsymbol{\tau}_s](\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ se tiene:¹¹

$$\begin{aligned} \Delta v^{NL}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') &= \frac{1}{\Omega} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Delta v^{NL}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}')\mathbf{r}'} \\ &= \sum_s e^{-i(\mathbf{G} - \mathbf{G}')\boldsymbol{\tau}_s} \sum_l \Delta v_{s,l}^{NL}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}'), \\ \Delta v_{s,l}^{NL}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') &= \frac{1}{\Omega} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}')\mathbf{r}'} \Delta v_{s,l}^{NL}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \end{aligned} \quad (4.21)$$

en donde la componente l -ésima de la parte no-local del potencial del ión de tipo s tiene la forma semilocal $\Delta v_{s,l}^{NL}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \Delta v_{s,l}(r) \delta(r - r') P_l(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{r}}')$. La expresión (4.21) puede elaborarse adicionalmente desarrollando las ondas planas que figuran en el integrando en armónicos esféricos (ver Apéndice).

En representación de momentos, cada una de las distintas contribuciones a la energía total electrónica que aparecen en las ecuaciones (4.11) y (4.12) tiene la siguiente expresión:

$$T_s = \Omega \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 |c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G})|^2 \quad (4.22)$$

$$E_H = \Omega \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{G}} \rho^*(\mathbf{G}) v_H(\mathbf{G}) = \Omega \frac{1}{2} \frac{e^2}{\epsilon_0} \sum_{\mathbf{G}} \frac{|\rho(\mathbf{G})|^2}{|\mathbf{G}|^2} \quad (4.23)$$

$$E_{xc} = \Omega \sum_{\mathbf{G}} \rho^*(\mathbf{G}) \epsilon_{xc}(\mathbf{G}) \quad (4.24)$$

$$E_{ec}^L = \Omega \sum_{\mathbf{G}} \rho^*(\mathbf{G}) v^L(\mathbf{G}) \quad (4.25)$$

$$E_{ec}^{NL} = \Omega \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} c_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{G}) c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}') \Delta v^{NL}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \quad (4.26)$$

$$\Delta E_{xc} = \Omega \sum_{\mathbf{G}} \rho^*(\mathbf{G}) \left(\epsilon_{xc}(\mathbf{G}) - v_{xc}(\mathbf{G}) \right) \quad (4.27)$$

$$E_{cc} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \alpha \neq \beta}} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} = N \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{R},s,s'}' \frac{Z_s Z_{s'}}{|\mathbf{R} + (\boldsymbol{\tau}_s - \boldsymbol{\tau}_{s'})|} \quad (4.28)$$

¹¹El uso de una forma de tipo Kleinman–Bylander conduce a expresiones considerablemente más simples y reduce el número de operaciones necesarias para su evaluación así como los requerimientos para su almacenamiento.

El sumatorio en el último miembro de (4.28) excluye el caso $s = s'$ cuando $\mathbf{R} = 0$. Nótese que siendo la densidad de carga una magnitud real, $\rho^*(\mathbf{G}) = \rho(-\mathbf{G})$.

El carácter extensivo de los distintos términos de la energía en (4.22)–(4.28) queda explícitamente de manifiesto en el prefactor Ω (volumen total del cristal).¹² La energía por celda se obtiene dividiendo por N (número de celdas del cristal), es decir, sustituyendo $\Omega \rightarrow \Omega_c = \Omega/N$; la energía por átomo se obtiene reemplazando $\Omega \rightarrow \Omega_{at}$, donde $\Omega_{at} = \Omega/(pN) = \Omega_c/N$ es el volumen por átomo.

Cancelación de divergencias

Debe notarse que los términos E_H (energía de Hartree), E_{ec} (energía de interacción electrón–ión) y el término de repulsión interiónica, E_{cc} , en (4.11) y (4.22)–(4.28), son individualmente divergentes debido al largo alcance del potencial de interacción Coulombiana. En la representación de momentos, esto se manifiesta en la contribución divergente del término $\mathbf{G} \rightarrow 0$ en E_H [Ec. (4.23)] y E_{ec}^L [Ec. (4.25)], respectivamente. (La parte no-local del pseudopotencial iónico no presenta problemas siendo, por construcción, de corto alcance.) A estos efectos conviene separar explícitamente en el pseudopotencial local \tilde{v}^L una parte Coulombiana: $\tilde{v}^L = \tilde{v}^C + \delta\tilde{v}^L$ con $\tilde{v}^C = \sum_{\alpha} \tilde{v}_{\alpha}^C[\mathbf{R}_{\alpha}]$ y $v_{\alpha}^C(\mathbf{r}) = (Z_{\alpha}e^2/4\pi\epsilon_0)(1/r)$. La parte no-Coulombiana, $\delta\tilde{v}^L$, es de corto alcance en torno a cada ión y su contribución al término $\mathbf{G} = 0$ en la energía total [Ec. (4.25)] es:

$$\Omega \rho^*(\mathbf{G}=0) \delta v^L(\mathbf{G}=0) = \frac{\Omega}{\Omega_c} \left(\sum_s Z_s \right) \left(\sum_s \alpha_s \right) \quad \text{con:} \quad \alpha_s = \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \delta v_s^L(r) \quad (4.29)$$

Esta contribución es independiente del volumen de la celda y de las posiciones atómicas. Se puede demostrar que la suma de los términos E_H , E_{ec}^C (parte Coulombiana de E_{ec}^L) y E_{cc} (suma que formalmente corresponde a la energía clásica de una distribución de carga neutra $\tilde{\varphi} = -e\rho(\mathbf{r}) + e\sum_{\alpha} Z_{\alpha}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha})$) no presenta divergencias. El resultado final, teniendo en cuenta la contribución (4.29), es:

$$E_H + E_{ec}^L + E_{cc} = E_H' + E_{ec}^{\prime L} + N \left(\sum_s Z_s \right) \left(\sum_s \alpha_s \right) + \overbrace{N\gamma_{Ew}}^{E_{cc}'} \quad (4.30)$$

en donde las primas en E_H' y $E_{ec}^{\prime L}$ indican que las sumas en \mathbf{G} que aparecen en (4.23) y (4.25) excluyen el término $\mathbf{G} = 0$. Consistentemente con esta exclusión, las ecuaciones de Kohn–Sham deben resolverse considerando en los potenciales v_H y v^L sendas componentes de Fourier $\mathbf{G} = 0$ nulas,

¹²O volumen de la macrocelda de repetición, en condiciones periódicas de contorno.

$v_H(\mathbf{G}=0) = v^L(\mathbf{G}=0) = 0$.¹³ Similarmente, en (4.12) debe reemplazarse:

$$-E_H + E_{cc} = -E'_H + N \left(\sum_s Z_s \right) \left(\sum_s \alpha_s \right) + N\gamma_{Ew} \quad (4.31)$$

El término $E'_{cc} = N\gamma_{Ew}$ (**energía de Madelung**) corresponde a la energía de la distribución de cargas puntuales positivas asociadas a los iones, $e\sum_{\alpha} Z_{\alpha}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha})$, en un fondo de carga uniforme negativo neutralizador, $-e\rho_0 = -e\sum_s Z_s/\Omega_c$. La energía de Madelung depende únicamente de la disposición de los iones y presenta una variación simple con el volumen. Esta contribución a la energía puede calcularse eficientemente utilizando la expresión de Ewald, γ_{Ew} , que se da en el Apéndice.

Integrales en espacio recíproco

El formalismo de Kohn–Sham aplicado a cristales requiere la evaluación de integrales de funciones periódicas en espacio- \mathbf{k} , $g(\mathbf{k}) = g(\mathbf{k} + \mathbf{G})$, tales como la energía de las bandas, $\epsilon_n(\mathbf{k}) \equiv \epsilon_{n,\mathbf{k}}$ [en la Ec. (4.12)], o la densidad $\rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_n \int d\mathbf{r}' |\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}')|^2$ [en la Ec. (4.2)]. La periodicidad de la función $g(\mathbf{k})$ permite reducir la integración a la primera zona de Brillouin (o más generalmente, a una cierta celda unidad primitiva en espacio recíproco). Esta integral se aproxima seguidamente mediante una suma discreta sobre un, así llamado, *conjunto de puntos especiales*, $\{\mathbf{k}_i, w_i\}$:

$$\frac{1}{\Omega_{Bz}} \int_{\Omega_{Bz}} d\mathbf{k} g(\mathbf{k}) \approx \sum_i w_i g(\mathbf{k}_i) \quad (4.32)$$

donde w_i son los factores de peso asociados a los vectores \mathbf{k}_i , tales que $\sum_i w_i = 1$. La integral en (4.32) corresponde al término $\mathbf{R} = 0$ en el desarrollo discreto de Fourier de la función periódica $g(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} g(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$, con \mathbf{R} vectores de la red directa. Por lo tanto, si el conjunto de puntos especiales $\{w_i, \mathbf{k}_i\}$ integra de forma exacta los términos $e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$ (ondas planas en espacio recíproco) que aparecen en el desarrollo de $g(\mathbf{k})$, es decir, si $\sum_i w_i e^{i\mathbf{k}_i\mathbf{R}} = 0$ para todo \mathbf{R} excepto $\mathbf{R}_0 = 0$, la expresión (4.32) proporciona el valor exacto de la integral de $g(\mathbf{k})$. En un desarrollo infinito de Fourier, el primer vector \mathbf{R}_m para el que $\sum_i w_i e^{i\mathbf{k}_i\mathbf{R}_m} \neq 0$ da cuenta de la bondad del conjunto de puntos de integración $\{\mathbf{k}_i, w_i\}$.¹⁴

¹³El coeficiente de Fourier $\mathbf{G}=0$ corresponde a una constante aditiva en el potencial, así que esta elección -formalmente equivalente a la elección arbitraria del origen del potencial- no afecta a las soluciones de las ecuaciones de Kohn–Sham.

¹⁴El espíritu de este “método de puntos especiales” para la integración de funciones periódicas es en todo equivalente al de la cuadratura Gaussiana, en donde los conjuntos de puntos “especiales” integran exactamente *polinomios* hasta un determinado orden: en el presente caso, las funciones a considerar son las ondas planas que aparecen en el desarrollo de la función periódica y por esta razón el método ha sido apropiadamente denominado “cuadratura Fourier”.

Existen distintas formas de construir conjuntos de puntos especiales que satisfacen la condición:

$$\sum_i w_i e^{i\mathbf{k}_i \mathbf{R}} = 0, \forall \mathbf{R} / |\mathbf{R}| < |\mathbf{R}_m| \quad (4.33)$$

El requerimiento de que un *único* punto cancele tantos términos como sea posible resulta en el llamado “punto de Baldereschi”, que se encuentra en el origen de la aplicación de este método al cálculo de la energía de bandas de los sólidos. En el esquema de Monkhorst y Pack (MP) [11] utilizado en este trabajo, los puntos de integración forman un conjunto de vectores de igual peso uniformemente distribuidos en una celda unidad del espacio recíproco, de la forma $\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}_n = \mathbf{k}_0 + \sum_j ((2n_j - N_j - 1)/N_j) \mathbf{b}_j$, $n_j = 1, \dots, N_j$, donde \mathbf{b}_j son los generadores convencionales de la red recíproca, \mathbf{k}_0 es un desplazamiento rígido (arbitrario) del conjunto de puntos, $N_j \in \mathbb{N}$ y $w_i \equiv w_n = 1/N_p$ con $N_p = N_1 N_2 N_3$ el número total de puntos.¹⁵ Los parámetros N_i determinan la densidad del conjunto de puntos de integración (el espaciamiento para la componente según \mathbf{b}_j es $\delta_j = 1/N_j$) y aumentando el valor de estos parámetros se consigue mejorar sistemáticamente la aproximación a la integral (4.32). La forma habitual de indicar el reticulado de integración en este esquema es: $N_1 \times N_2 \times N_3$.

Si la función $g(\mathbf{k})$ (e.g., la energía $\epsilon_{n,\mathbf{k}}$) tiene además la simetría del grupo puntual del cristal, $g(\alpha\mathbf{k}) = g(\mathbf{k})$ con α cualquier operación del grupo puntual, y el conjunto de puntos $\{\mathbf{k}_i, i = 1, \dots, N_p\}$ en donde la función $g(\mathbf{k})$ debe ser evaluada puede restringirse a un conjunto irreducible de puntos no relacionados por simetría $\{\mathbf{k}_s, s = 1, \dots, N'_p < N_p\}$,¹⁶ cuyo peso w_s corresponde ahora al número total de puntos del conjunto original con los que \mathbf{k}_s está relacionado mediante las operaciones del grupo puntual, multiplicado por el peso original del punto en cuestión.¹⁷

En el caso de estructuras de bandas metálicas, la determinación precisa de la energía de Fermi y de la forma de la superficie de Fermi para cada banda, a los efectos de efectuar las sumas pertinentes

¹⁵El conjunto de puntos de MP cumple la condición (4.33) para todos los vectores $\mathbf{R} = \sum_k m_k \mathbf{a}_k$, $m_k \in \mathbb{Z}$ que satisfagan *al menos* una de las tres condiciones $x_k = (\mathbf{b}_k \mathbf{R})/N_k = 2\pi m_k/N_k \neq 2\pi m'_k$, $m'_k \in \mathbb{Z}$, $k = 1, 2, 3$, ya que:

$$\sum_i w_i e^{i\mathbf{k}_i \mathbf{R}} = \frac{e^{i\mathbf{k}_0 \mathbf{R}}}{N_p} \prod_{k=1}^3 \sum_{n=1}^{N_k} e^{i \frac{(2n - N_k - 1)}{2N_k} \mathbf{b}_k \mathbf{R}} \quad (4.34)$$

y es inmediato comprobar que entonces $\sum_{n=1}^{N_k} e^{i \frac{(2n - N_k - 1)}{2N_k} \mathbf{b}_k \mathbf{R}} = e^{-i \frac{(N_k + 1)}{2} x_k} \frac{1 - e^{iN_k x_k}}{1 - e^{i x_k}} = 0$.

¹⁶O vectores \mathbf{k} en la *porción irreducible de la primera zona de Brillouin* (IBz). Esta afirmación presupone que el esquema de generación conduce a un conjunto de puntos con la simetría del grupo puntual del cristal, que suele ser lo habitual; por ejemplo, en el esquema de MP con $\mathbf{k}_0 = 0$.

¹⁷Tanto las energías $\epsilon_n(\mathbf{k})$ como las densidades $\rho(\mathbf{k})$ son invariantes frente a la inversión, con independencia de que el cristal en cuestión sea o no centrosimétrico, por lo que siempre que el conjunto de puntos especiales sea invariante frente a la inversión se puede reducir por este hecho a la mitad (cuando menos) el número de los vectores \mathbf{k}_i .

sobre los estados ocupados, requiere el uso de conjuntos de puntos de integración finamente espaciados en la celda unidad. En este caso, resulta conveniente “ensanchar” los niveles de Kohn–Sham correspondientes al conjunto discreto de puntos de integración considerando una ocupación de acuerdo a una cierta función de distribución con una “temperatura” (o *smearing parameter*) pequeña, que puede ser corregida posteriormente y que suaviza el efecto de las fluctuaciones de los niveles mono-electrónicos de Kohn–Sham a un lado y otro de la energía de Fermi y permite una mejor evaluación de la misma.

Truncamiento de la base de ondas planas

Habitualmente, se adopta un truncamiento (*cutoff*) respecto de la energía cinética de las ondas planas utilizadas en la representación de momentos de modo que en el desarrollo de $\Psi_{i,\mathbf{k}}$ tan solo se incluyen ondas planas $|\mathbf{k}+\mathbf{G}\rangle$ con energía cinética inferior a E_c , $\frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2 \leq E_c$. Esto corresponde al conjunto de los vectores \mathbf{G} de la red recíproca contenidos en una esfera de radio $G_c = (\frac{2m}{\hbar^2}E_c)^{1/2}$ con centro en \mathbf{k} . El número de vectores \mathbf{G} que cumple esta condición, $N_{pw}(\mathbf{k})$, depende del vector \mathbf{k} para el que se resuelve el sistema de ecuaciones de Kohn–Sham (4.15). No obstante esto, \mathbf{k} es un vector en la primera zona de Brillouin y en la practica $|\mathbf{k}| \ll G_c$, de modo que esta dependencia no es muy acusada. N_{pw} puede estimarse multiplicando el volumen de la esfera de corte de radio G_c por la densidad de vectores de la red recíproca, $\Omega_c/(2\pi)^3$: $N_{pw} \approx \frac{1}{6\pi^2}G_c^3\Omega_c = \frac{1}{6\pi^2}(\frac{2m}{\hbar^2})^{3/2}E_c^{3/2}\Omega_c$. N_{pw} corresponde a las dimensiones de la matriz $H_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{k})$ cuya diagonalización da las energías $\epsilon_{i,\mathbf{k}}$ y la representación de momentos de las funciones $\Psi_{i,\mathbf{k}}$. De acuerdo con la expresión anterior, las dimensiones de este problema de autovalores escalan linealmente con el volumen (a *cutoff* fijo) y proporcionalmente a $E_c^{3/2}$ (a volumen fijo): el esfuerzo computacional aumenta rápidamente al incrementar el *cutoff*.

La convergencia de la energía total del cristal y de otras magnitudes relevantes con el tamaño de la base de ondas planas (básicamente, en el caso de la energía total, la convergencia de los sumatorios en la red recíproca que aparecen en las expresiones (4.22)–(4.27)) debe controlarse cuidadosamente en el cálculo. La rapidez de la convergencia depende de las características del pseudopotencial de interacción electrón–ión (de su *suavidad*, ver § 5.2) y puede por lo tanto optimizarse, limitada por la preservación de las propiedades de *transferibilidad* o reproducción de los resultados *All-Electron*.

Iteración hasta autoconsistencia

El potencial efectivo de partida en la resolución autoconsistente de las ecuaciones de Kohn–Sham suele ser el potencial iónico de los núcleos apantallado por una función dielectrica modelo. Utilizan-

do este potencial apantallado se resuelven las ecuaciones (4.15) y se obtiene la densidad de carga ρ [Ec. (4.2)], a partir de la cual se construye un nuevo potencial apantallador $v_{cr} = v_H + v_{xc} \equiv v$ [Ec. (4.19) y (4.8)]. A estos efectos, las ecuaciones de Kohn–Sham definen una función F que opera sobre un potencial apantallador “de entrada” v_{in} (o alternativamente, sobre una densidad “de entrada”, ρ_{in}) y origina un nuevo potencial o “potencial de salida”, v_{out} (respectivamente, una densidad de salida, ρ_{out}), $v_{out} = F(v_{in})$. Si el potencial apantallador de salida no coincide con el potencial de entrada, es decir, si la solución de las ecuaciones de Kohn–Sham no es consistente con el potencial efectivo, debe construirse una nueva aproximación al potencial y volver a resolver las ecuaciones de Kohn–Sham. Este proceso se repite hasta conseguir consistencia entre los potenciales de entrada y de salida, es decir, $v_{in} = v_{out} = v$ ó $F(v) = v$, un problema de punto fijo, o de solución de la ecuación multi-dimensional $\Delta(v) = F(v) - v = 0$, en donde el potencial apantallador v (o alternativamente, la densidad ρ) está representado por medio de sus coeficientes de Fourier, $v(\mathbf{G})$, en el caso de que se opte por la representación de momentos. Existen métodos eficientes para resolver iterativamente este tipo de problemas, en los que en cada iteración se construye una aproximación mejor al potencial apantallador autoconsistente a partir de los potenciales de entrada y de salida correspondientes a los pasos anteriores, $v_{in}^M = G[\{v_{in}^{M'}, v_{out}^{M'}, M' < M\}]$ donde el superíndice indica el paso del proceso de consistencia. El esquema más simple de autoconsistencia corresponde a la “mezcla simple” de los potenciales de entrada y salida del paso anterior, de modo que $v_{in}^{M+1} = \alpha v_{out}^M + (1 - \alpha)v_{in}^M$ (o, eliminando subíndices, $v^{M+1} = \alpha F(v^M) + (1 - \alpha)v^M = v^M + \alpha\Delta(v^M)$) con $0 < \alpha \leq 1$ un cierto entero, adecuadamente elegido para producir una rápida convergencia y que, opcionalmente, puede ser variado de un paso a otro del proceso de autoconsistencia. En los algoritmos más eficientes (métodos de tipo cuasi-Newton–Raphson, método de Broyden, etc), se construye una aproximación J^M al Jacobiano de $\Delta(v)$ en v^M (o, en algunos esquemas, a la inversa del Jacobiano) que es actualizada en cada paso del proceso iterativo de modo que, cerca de la solución autoconsistente, se tiene $\Delta(v) = \Delta(v^M) + J^M(v - v^M)$ y el potencial de entrada del siguiente paso se determina de acuerdo con la condición $\Delta(v^{M+1}) = 0$, es decir, $v^{M+1} = v^M - (J^M)^{-1}\Delta(v^M)$. Una exposición más detallada de estos métodos puede encontrarse, por ejemplo, en la Ref. [12] y en las referencias ahí citadas.

4.3. Fuerzas sobre los átomos y componentes del tensor de *stress*

A efectos de la relajación de las fases estructurales resulta sumamente conveniente el conocimiento de las fuerzas que, para una cierta configuración de los iones, actúan sobre cada átomo así como el

conocimiento de las componentes del tensor de *stress*. En principio, estas magnitudes pueden calcularse indirectamente, sometiendo al cristal a pequeñas deformaciones homogéneas de la celda unidad (en el caso del *stress*) o efectuando pequeños desplazamientos atómicos (en el caso de las fuerzas) y computando la variación resultante en la energía. Resulta mucho más eficiente no obstante calcular las fuerzas sobre los átomos y las componentes del tensor de *stress* directamente, utilizando para ello sendas versiones adaptadas al formalismo de Kohn–Sham de los Teoremas de la Fuerza (o Teorema de Hellmann–Feynman) y del Virial, respectivamente [68].

La fuerza sobre el ión s , \mathbf{F}_s , es el menos gradiente de la energía total electrónica por celda, E [Ec. (4.11)], respecto de las componentes del vector de la base $\boldsymbol{\tau}_s$, $\mathbf{F}_s = -\partial E / \partial \boldsymbol{\tau}_s$. La energía total depende de las posiciones atómicas $\boldsymbol{\tau}_s$ explícitamente por medio de los potenciales de interacción electrón–ión e ión–ión e implícitamente por medio de las funciones de onda $\psi_{l,\mathbf{k}}$ y de la densidad: se puede demostrar que los términos correspondientes a las derivadas implícitas de las funciones de onda se cancelan [68]. Las únicas contribuciones a la fuerza \mathbf{F}_s provienen entonces de los términos E_{ec} y E_{cc} y al efectuar las derivación tan sólo hay que considerar la dependencia explícita, respecto de los vectores $\boldsymbol{\tau}_s$, de los potenciales de interacción electrón–ión e ión–ión. La expresión de la fuerza \mathbf{F}_s en espacio recíproco se obtiene entonces derivando (4.25), (4.26) y (4.28) respecto de las componentes de $\boldsymbol{\tau}_s$, con la anterior prescripción:

$$\mathbf{F}_s = -\frac{\partial E}{\partial \boldsymbol{\tau}_s} = \overbrace{\mathbf{F}_{ec,s}^L + \mathbf{F}_{ec,s}^{NL}}^{\mathbf{F}_{ec,s}} + \mathbf{F}_{cc,s} \quad (4.35)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{ec,s}^L &= -\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\tau}_s} E_{ec}^L = -\Omega_c \sum_{\mathbf{G}} \rho^*(\mathbf{G}) \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\tau}_s} v^L(\mathbf{G}) \\ &= i\Omega_c \sum_{\mathbf{G}} \rho^*(\mathbf{G}) \mathbf{G} e^{-i\mathbf{G}\boldsymbol{\tau}_s} v_s^L(\mathbf{G}) \end{aligned} \quad (4.36)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{ec,s}^{NL} &= -\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\tau}_s} E_{ec}^{NL} = -\Omega_c \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} c_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{G}) c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}') \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\tau}_s} \Delta v^{NL}(\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}+\mathbf{G}') = \\ &= i\Omega_c \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} c_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{G}) c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}') (\mathbf{G} - \mathbf{G}') e^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\boldsymbol{\tau}_s} \times \\ &\quad \times \sum_l \Delta v_{s,l}^{NL}(\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}+\mathbf{G}') \end{aligned} \quad (4.37)$$

$$\mathbf{F}_{cc,s} = -\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\tau}_s} E_{cc} = -\Omega^{-1} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\tau}_s} \gamma_{Ew} \quad (4.38)$$

El tensor de *stress* de un sólido, σ_{ij} , es la derivada de su energía por celda con respecto al tensor de *strain*, ϵ_{ij} , dividida por el volumen de la celda: $\sigma_{ij} = (1/\Omega_c) \partial E / \partial \epsilon_{ij}$. Las expresiones analíticas para

el tensor de *stress* pueden obtenerse haciendo uso del *Teorema del stress*, que es una generalización del *Teorema del Virial* para la presión [68]. En breve, se debe considerar la transformación $\mathbf{r} \rightarrow (\mathbf{1} + \varepsilon)\mathbf{r}$ (o $x_i \rightarrow x_i + \sum_j \varepsilon_{ij}x_j$, en donde x_i denota la componente cartesiana i -ésima de \mathbf{r}) en la expresión de la energía total del sólido, y derivar respecto de ε_{ij} . En espacio recíproco, la deformación homogénea representada por el tensor simétrico ε actúa (a primer orden) transformando un vector \mathbf{K} en $(\mathbf{1} - \varepsilon)\mathbf{K}$. Aplicando esta transformación a las distintas contribuciones a la energía total en representación de momentos [Ec. (4.22)–(4.28)] y derivando se obtiene la siguiente expresión para el *stress* σ_j :

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^{kin} + \underbrace{\sigma_{ij}^H + \sigma_{ij}^{xc}}_{\sigma_{ij}^{ee}} + \underbrace{\sigma_{ij}^L + \sigma_{ij}^{NL}}_{\sigma_{ij}^{ec}} + \sigma_{ij}^{cc} \quad (4.39)$$

$$\sigma_{ij}^{kin} = \frac{1}{\Omega_c} \frac{\partial E_{kin}}{\partial \varepsilon_{ij}} = \frac{\hbar^2}{m} \sum_{n, \mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}} (\mathbf{k} + \mathbf{G})_i (\mathbf{k} + \mathbf{G})_j |c_{n, \mathbf{k}}(\mathbf{G})|^2 \quad (4.40)$$

$$\sigma_{ij}^H = \frac{1}{\Omega_c} \frac{\partial E'_H}{\partial \varepsilon_{ij}} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{\varepsilon_0} \sum_{\mathbf{G}} \frac{|\rho(\mathbf{G})|^2}{|\mathbf{G}|^2} \left(2 \frac{G_i G_j}{|\mathbf{G}|^2} - \delta_{ij} \right) \quad (4.41)$$

$$\sigma_{ij}^{xc} = \frac{1}{\Omega_c} \frac{\partial E_{xc}}{\partial \varepsilon_{ij}} = \delta_{ij} \sum_{\mathbf{G}} \rho^*(\mathbf{G}) \left(\varepsilon_{xc}(\mathbf{G}) - v_{xc}(\mathbf{G}) \right) \quad (4.42)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}^L = \frac{1}{\Omega_c} \frac{\partial E'^L_{ec}}{\partial \varepsilon_{ij}} = & - \sum_{\mathbf{G}} \rho^*(\mathbf{G}) \sum_s e^{-i\mathbf{G}\tau_s} \left(\frac{G_i G_j}{|\mathbf{G}|} \frac{\partial}{\partial(|\mathbf{G}|)} + \delta_{ij} \right) v_s^L(|\mathbf{G}|) - \\ & - \delta_{ij} \frac{1}{\Omega_c} \left(\sum_s Z_s \right) \left(\sum_s \alpha_s \right) \end{aligned} \quad (4.43)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}^{NL} = \frac{1}{\Omega_c} \frac{\partial E'^{NL}_{ec}}{\partial \varepsilon_{ij}} = & \sum_{n, \mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} c_{n, \mathbf{k}}^*(\mathbf{G}) c_{n, \mathbf{k}}(\mathbf{G}') \sum_s e^{-i(\mathbf{G} - \mathbf{G}')\tau_s} \times \\ & \times \sum_l \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{ij}} \Delta v_{s, l}^{NL}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \end{aligned} \quad (4.44)$$

$$\sigma_{ij}^{cc} = \frac{1}{\Omega_c} \frac{\partial E'_{cc}}{\partial \varepsilon_{ij}} = \frac{1}{\Omega_c} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{ij}} \gamma_{Ew} \quad (4.45)$$

(Al igual que en el caso de las fuerzas, los términos correspondientes a las derivadas implícitas de las funciones de onda Bloch se cancelan.) Las expresiones correspondientes de las fuerzas y el *stress* en representación de posiciones se obtienen derivando, bajo las mismas prescripciones, las distintas contribuciones a la energía en representación de posiciones, Ec. (4.11). Alternativamente, se puede pasar de las expresiones de la fuerza o el *stress* en espacio recíproco a las expresiones en representación de posiciones por transformación Fourier.

4.4. Apéndice: Fórmulas

Suma de Ewald para la energía de Madelung

El problema de obtener la energía electrostática (clásica) de una distribución periódica de cargas puntuales positivas, $e \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha})$, en un fondo de carga compensadora uniforme, $-e\rho_0 = -e \sum_s Z_s / \Omega_c$, puede abordarse mediante una técnica de sumación rápidamente convergente debida a Ewald. La expresión resultante es:

$$\begin{aligned} \gamma_{Ew} = & \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{s,s'} Z_s Z_{s'} \left\{ \sum_{\mathbf{R}}' \frac{\operatorname{erfc}[gx_{ss'}(\mathbf{R})]}{x_{ss'}(\mathbf{R})} - \frac{2g}{\sqrt{\pi}} \delta_{ss'} + \right. \\ & \left. + \frac{4\pi}{\Omega_c} \sum_{\mathbf{G}}' e^{-\left(\frac{|\mathbf{G}|}{2g}\right)^2} \frac{e^{i\mathbf{G}(\boldsymbol{\tau}_s - \boldsymbol{\tau}_{s'})}}{|\mathbf{G}|^2} - \frac{1}{\Omega_c} \frac{\pi}{g^2} \right\} \end{aligned} \quad (4.46)$$

con $x_{ss'}(\mathbf{R}) = |\mathbf{x}_{ss'}(\mathbf{R})| = |\mathbf{R} + (\boldsymbol{\tau}_s - \boldsymbol{\tau}_{s'})|$ y $\operatorname{erfc}(x)$ la función de error complementario:

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-y^2} dy \quad (4.47)$$

La prima en los sumatorios en \mathbf{R} y \mathbf{G} excluye los términos $\mathbf{R}=0$ si $s=s'$ y $\mathbf{G}=0$, respectivamente. El parámetro libre g controla la velocidad de convergencia de las sumas de Ewald en la red directa y en la red recíproca; la suma total de las dos series es independiente del valor de g elegido. Las derivadas de γ_{Ew} respecto de $\boldsymbol{\tau}_s$ y ϵ_{ij} que aparecen en las expresiones de la fuerza sobre el ión s y el stress $\boldsymbol{\sigma}_j$, (4.38) y (4.45) respectivamente, son [68]:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\tau}_s} \gamma_{Ew} = & \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} Z_s \sum_{s' \neq s} Z_{s'} \left\{ \sum_{\mathbf{R}}' \tilde{H}[x_{ss'}(\mathbf{R})] \frac{\mathbf{x}_{ss'}(\mathbf{R})}{x_{ss'}(\mathbf{R})} + \right. \\ & \left. + \frac{4\pi}{\Omega_c} \sum_{\mathbf{G}}' e^{-\left(\frac{|\mathbf{G}|}{2g}\right)^2} \frac{i\mathbf{G} e^{i\mathbf{G}(\boldsymbol{\tau}_s - \boldsymbol{\tau}_{s'})}}{|\mathbf{G}|^2} \right\} \end{aligned} \quad (4.48)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Omega_c} \frac{\partial}{\partial \epsilon_{ij}} \gamma_{Ew} = & \frac{1}{\Omega_c} \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{4\pi}{\Omega_c} \sum_{\mathbf{G}}' e^{-\left(\frac{|\mathbf{G}|}{2g}\right)^2} \left| \sum_s Z_s e^{i\mathbf{G}\boldsymbol{\tau}_s} \right|^2 \left[2 \frac{G_i G_j}{|\mathbf{G}|^2} \left(\left(\frac{|\mathbf{G}|}{2g} \right)^2 + 1 \right) - \delta_{ij} \right] + \right. \\ & \left. - g^2 \sum_{s,s'} Z_s Z_{s'} \sum_{\mathbf{R}}' \tilde{H}[gx_{ss'}(\mathbf{R})] \frac{(\mathbf{x}_{ss'}(\mathbf{R}))_i (\mathbf{x}_{ss'}(\mathbf{R}))_j}{x_{ss'}(\mathbf{R})} + \delta_{ij} \frac{\pi}{\Omega_c g^2} \left(\sum_s Z_s \right)^2 \right\} \end{aligned} \quad (4.49)$$

con:

$$\tilde{H}(x) = -\frac{d}{dx} \left[\frac{\operatorname{erfc}(x)}{x} \right] = +\frac{1}{x^2} \left(x e^{-x^2} + \operatorname{erfc}(x) \right) \quad (4.50)$$

Parte no-local (semilocal) del pseudopotencial iónico

La representación en la base de ondas planas de la componente l -ésima de la parte no-local (semilocal) del pseudopotencial del ión s , $\Delta v_{s,l}^{NL}$ [Ec. (4.21)], tiene la siguiente forma:

$$\Delta v_{s,l}^{NL}(\mathbf{K}, \mathbf{K}') = 4\pi(2l+1)P_l(\cos\theta) \underbrace{\int_0^\infty j_l(|\mathbf{K}|r) \Delta v_{s,l}(r) j_l(|\mathbf{K}'|r) r^2 dr}_{F_{s,l}(|\mathbf{K}|, |\mathbf{K}'|)} \quad (4.51)$$

en donde $\mathbf{K} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$, $\mathbf{K}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}'$, j_l es la función esférica de Bessel de orden l y $P_l(\cos\theta) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{K}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{K}'})$ es el polinomio de Legendre de orden l (θ es el ángulo entre \mathbf{K} y \mathbf{K}' , $\cos\theta = \mathbf{K}\mathbf{K}'/|\mathbf{K}||\mathbf{K}'|$). Para obtener la expresión (4.51) se hace uso del desarrollo:

$$e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i^l j_l(|\mathbf{K}|r) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{K}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$$

insertado en (4.21) junto con las relaciones de ortonormalidad de los armónicos esféricos. La derivada de este elemento de matriz con respecto al *strain* ε_j que aparece en la expresión del tensor de *stress* (4.44) es (con $\mathbf{K}_\varepsilon = (\mathbf{1} - \varepsilon)\mathbf{K}$):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{ij}} \Delta v_{s,l}^{NL}(\mathbf{K}, \mathbf{K}') &\equiv \left. \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{ij}} \Delta v_{s,l}^{NL}(\mathbf{K}_\varepsilon, \mathbf{K}'_\varepsilon) \right|_{\varepsilon=0} = \\ &= \frac{4\pi}{\Omega_c} (2l+1) \left\{ -\delta_{ij} P_l(\cos\theta) F_{s,l}(|\mathbf{K}|, |\mathbf{K}'|) + \right. \\ &+ \cos\theta \left(\frac{K_i K_j}{|\mathbf{K}|^2} + \frac{K'_i K'_j}{|\mathbf{K}'|^2} - \frac{K_i K'_j + K'_i K_j}{\mathbf{K}\mathbf{K}'} \right) \times \\ &\quad \times P'_l(\cos\theta) F_{s,l}(|\mathbf{K}|, |\mathbf{K}'|) + \\ &\left. + P_l(\cos\theta) \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{ij}} F_{s,l}(|\mathbf{K}|, |\mathbf{K}'|) \right\} \quad (4.52) \end{aligned}$$

con:

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon_{ij}} F_{s,l} = - \left(\frac{K_i K_j}{|\mathbf{K}|} \frac{\partial}{\partial |\mathbf{K}|} F_{s,l} + \frac{K'_i K'_j}{|\mathbf{K}'|} \frac{\partial}{\partial |\mathbf{K}'|} F_{s,l} \right) \quad (4.53)$$

Capítulo 5

Técnicas de cálculo (III): El método de los pseudopotenciales

5.1. Concepto y uso de los pseudopotenciales

El concepto actual de *pseudopotencial* corresponde a una evolución del esquema de cálculo inicialmente introducido en el ámbito de la Física del Estado Sólido a finales de la década de 1950 por Phillips y Kleinman [7]. A lo largo de este proceso evolutivo el concepto original ha ido incorporando nuevas ideas que se han demostrado enormemente útiles y que han permitido la aplicación del método de los pseudopotenciales a un conjunto cada vez más amplio de materiales y situaciones, con resultados semejantes a los obtenidos mediante otros formalismos pero con un esfuerzo de cálculo considerablemente menor.¹

El método de los pseudopotenciales se basa en la división de los electrones de los átomos en *core* (o electrones *internos* e *inertes*, ver § 3.1) y *valencia* (o electrones *externos* y *activos*) que a su vez implica una división del espacio que rodea a cada átomo en una región de core en torno a los núcleos atómicos, donde están localizados los orbitales inertes de core que no contribuyen directamente al enlace entre átomos ni, por lo tanto, a las propiedades electrónicas derivadas del estado sólido, y una región externa al core (intersticial en el caso del sólido) en donde se produce la redistribución de carga que conduce al enlace químico entre los átomos. La forma de los orbitales en la región de

¹En lo que sigue se hace referencia repetidamente a términos tales como “orbital”, “ocupación” o “configuración”, propios de un modelo de electrones independientes. Los átomos son sistemas de electrones interactuantes que requieren de suyo otro tratamiento. Sin embargo, diversas aproximaciones al uso del problema multielectrónico conducen, en la práctica, a expresiones formalmente de tipo monoeléctrico con un cierto Hamiltoniano efectivo, como las ecuaciones de Hartree–Fock o las ecuaciones de Kohn–Sham, respecto de las cuales cabe hablar en los términos anteriores. Estas ecuaciones son las que implícitamente se consideran cuando se hace uso de tales términos.

core es poco relevante desde el punto de vista de las propiedades del sólido; sin embargo, la correcta descripción de los electrones de valencia en la región externa al core es esencial. En un esquema de pseudopotenciales los electrones de core se consideran *congelados* y sólo se trata de forma *explícita* en el cálculo a los electrones químicamente activos de valencia, representando el efecto del core atómico inerte sobre los electrones de valencia por medio de un así llamado *pseudopotencial ónico* (aproximación de *core congelado*).² El pseudohamiltoniano carece de estados ligados relativos a los electrones inertes y conduce a pseudofunciones de onda para los electrones activos que reproducen correctamente el comportamiento de las funciones de onda reales en la región alejada del núcleo. El estudio de la energía total y de las propiedades estructurales de los sólidos puede en principio acometerse mediante este esquema de pseudopotenciales.

Desde el punto de vista del esfuerzo computacional, la ausencia explícita en el cálculo de los orbitales de core fuertemente localizados supone ciertamente una ventaja. Sin embargo, este es sólo uno de los beneficios del uso de pseudopotenciales: adicionalmente la descripción de los electrones de valencia resulta también simplificada. El principal problema de la representación de las funciones de onda de valencia en el sólido, usando la base habitual de ondas planas, radica en su carácter fuertemente oscilante en la región cercana a los núcleos atómicos.³ En la región intersticial la función de onda de valencia presenta una variación suave, que puede ser adecuadamente reproducida mediante un desarrollo en un número moderado de ondas planas. Por otra parte, la forma de los orbitales en la región de core es poco relevante desde el punto de vista de las propiedades del enlace químico y, por extensión, de las propiedades derivadas del estado sólido. Las oscilaciones de las funciones de onda de valencia están impuestas por la condición de ortogonalidad a los orbitales localizados de energía inferior que constituyen el core atómico. En la aproximación de core congelado, las funciones de onda de core del sólido son esencialmente idénticas a las correspondientes funciones del átomo aislado; al igual que en el átomo aislado, por lo tanto, las funciones de onda de valencia presentan una variación rápida de magnitud que es semejante a la que presentan las funciones de core y que conlleva los mismos problemas de representación. Las oscilaciones de las funciones de onda de valencia y la

²*frozen-core approximation.*

³El ejemplo clásico es el del Sodio metálico que en condiciones normales cristaliza en una estructura bcc con constante de red $a = 4,23 \text{ \AA}$. El átomo de Na tiene una configuración electrónica $[\text{Ne}]3s^1$, con un único electrón de valencia en el orbital 3s del que se derivan las propiedades metálicas del sólido. La descripción de la función de onda del electrón de valencia en la base de ondas planas requiere representar adecuadamente variaciones de magnitud (oscilaciones) que ocurren en escalas de aproximadamente $0.1\text{--}0.03 \text{ \AA}$ (el nodo más interno está a una distancia $r_{3s,1} \approx 0,04 \text{ \AA}$ del núcleo atómico) mediante funciones armónicas de período fundamental 4.23 \AA , lo cual requiere $\sim O(10^6)$ ondas planas y el esfuerzo computacional resulta prohibitivo.

existencia de orbitales de core para el potencial real están así relacionadas. Sin embargo, el pseudopotencial no da lugar a ningún estado localizado de core y en consecuencia las pseudofunciones de onda de valencia no presentan necesariamente las oscilaciones de las funciones reales.

De acuerdo con el espíritu del método de pseudopotenciales, el potencial que representa la interacción entre los electrones de valencia y el core se obtiene a partir de un cálculo para el átomo aislado en una cierta configuración electrónica de referencia, idealmente representativa de la situación del átomo en el sólido o en el entorno químico en que se quiera utilizar posteriormente. El pseudopotencial debe conducir a funciones de onda asociadas a los electrones de valencia (o pseudofunciones de onda) que no presenten oscilaciones en la región de core y puedan ser tratadas adecuadamente en el cálculo cristalino mediante una base modesta de ondas planas, reproduciendo a la vez correctamente el enlace químico y las propiedades estructurales del material. El esquema de pseudopotenciales se combina habitualmente con los cálculos cristalinos en una base de ondas planas (§ 4.2) por lo que una característica importante del pseudopotencial es su *suavidad*, que en este contexto es sinónimo de rapidez de convergencia de los resultados obtenidos para las propiedades electrónicas del sólido con respecto al tamaño de la base de ondas planas. La cualidad que permite utilizar un pseudopotencial así generado en diferentes entornos químicos se denomina *transferibilidad* y es la otra preocupación principal en la generación del pseudopotencial.

5.2. Pseudopotenciales *ab initio* conservadores de la norma

Resolución de la ecuación de Kohn y Sham atómica y pseudización

Los pseudopotenciales que actualmente se utilizan en los cálculos electrónicos basados en la DFT son generados a partir de un cálculo atómico de tipo *all-electron* para una cierta configuración orbital de referencia. Las aproximaciones efectuadas en este cálculo atómico deben ser consistentes con las del cálculo cristalino en el que los pseudopotenciales se utilizarán posteriormente (en particular, el tratamiento del potencial de canje y correlación debe ser el mismo en uno y otro caso). El punto de partida es la ecuación de Kohn–Sham (3.20) para el átomo, en donde el potencial exterior es el potencial Coulombiano del núcleo atómico, $V(\mathbf{r}) = -(\epsilon^2/4\pi\epsilon_0)Z/r$. Suponiendo un potencial efectivo con simetría esférica (apantallamiento esférico) y después de separar variables y resolver para la parte angular según el esquema habitual en el caso de potenciales centrales, la ecuación de Kohn–Sham

atómica en la coordenada radial r para la función de onda radial reducida $u_{nl}(r)$ es:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + V[\rho^{AE}](r) \right) u_{nl}^{AE}(r) = \varepsilon_{nl}^{AE} u_{nl}^{AE}(r) \quad (5.1)$$

con

$$V[\rho^{AE}](r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{r} + V_H[\rho^{AE}](r) + V_{xc}^{LDA}(\rho^{AE}(r))$$

$$\rho^{AE}(r) = \rho_c^{AE}(r) + \rho_v^{AE}(r) = \sum_{n,l,m} f_{nl} |\Psi_{nlm}^{AE}(\mathbf{r})|^2$$

$$\Psi_{nlm}^{AE}(\mathbf{r}) = R_{nl}^{AE}(r) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) = \frac{u_{nl}^{AE}(r)}{r} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$$

donde $\rho^{AE}(r)$ es la suma de las densidades electrónicas asociadas a las autofunciones de los niveles ocupados según la configuración definida por las ocupaciones orbitales f_{nl} . La ecuación (5.1) debe ser resuelta autoconsistentemente. Habitualmente se utiliza la configuración neutra correspondiente al estado fundamental en la generación de las componentes semilocales del pseudopotencial (ver más adelante en esta misma sección) con momento angular l presente entre los niveles monoeléctricos de valencia del estado fundamental y una configuración adecuada ligeramente ionizada en el caso de componentes cuyo momento angular no figure entre estos niveles.

Las autofunciones y autovalores de la ecuación *all-electron* (5.1) son los ingredientes básicos en la construcción del pseudopotencial. El procedimiento de generación consiste en una serie de manipulaciones matemáticas que transforman la función de onda AE de los electrones de valencia en la correspondiente pseudofunción de onda (en algunos esquemas las transformaciones se realizan sobre el potencial autoconsistente). En un apartado posterior se considerará brevemente el método de Kerker. En cada esquema de generación al uso el procedimiento que se sigue es diferente. Los detalles pueden diferir de un método a otro, pero cualitativamente el resultado de la pseudización es semejante: la pseudofunción de onda resultante $\Psi^{ps}(\mathbf{r})$ es igual a la función de onda de valencia $\Psi^{AE}(\mathbf{r})$ fuera del core atómico, o más generalmente fuera de una cierta esfera que contiene al core, y se extiende suavemente dentro del core sin las oscilaciones características de la función *all-electron* en esta región. Las prescripciones particulares que cada método impone son conducentes a la obtención de un pseudopotencial con propiedades óptimas de transferibilidad y suavidad.

Con independencia de cual sea el procedimiento específico seguido en cada esquema, en la construcción del pseudopotencial se imponen habitualmente las siguientes condiciones que, de forma

general, aseguran un mínimo de transferibilidad y suavidad [13, 14]⁴

1. Para cada momento angular l la función de onda de valencia normalizada, ψ_l^{AE} , y la pseudofunción de onda normalizada, ψ_l^{ps} , deben coincidir a partir de un cierto *radio de corte* $r_{c,l}$:⁵

$$u_l^{ps}(r) = u_l^{AE}(r), \quad r > r_{c,l} \quad (5.2)$$

La pseudofunción y la función AE difieren dentro de la esfera de corte, de radio $r_{c,l}$: para asegurar la normalización se debe por lo tanto exigir la siguiente condición de *conservación de la norma* en la esfera de corte:

2. La carga total contenida dentro de la esfera de corte de radio $r_{c,l}$ para la pseudofunción de onda debe ser la misma que para la función de onda AE.

$$\int_0^{r_{c,l}} |u_l^{ps}(r)|^2 dr = \int_0^{r_{c,l}} |u_l^{AE}(r)|^2 dr \quad (5.3)$$

De este modo se asegura que fuera de la esfera de corte la función real y la pseudofunción sean iguales (y no solamente proporcionales, como en el esquema precursor de Phillips y Kleinman). Esta condición tiene implicaciones importantes en la transferibilidad del pseudopotencial así generado y es la principal característica de los modernos (es decir, posteriores a 1979) esquemas de generación de pseudopotenciales.

3. Para cada momento angular l el autovalor de la pseudofunción de valencia debe ser igual al de la correspondiente función de onda *all-electron*.

$$\epsilon_l^{ps} = \epsilon_l^{AE} \equiv \epsilon_l \quad (5.4)$$

4. La pseudofunción de onda debe carecer de nodos. Las oscilaciones asociadas a la existencia de nodos en la pseudofunción de onda son indeseables si se desea que el pseudopotencial sea suave. En un potencial semilocal, cual es el pseudopotencial (ver más adelante), la ausencia de nodos en las pseudofunciones asociadas a los estados de valencia implica que no existen estados

⁴Por simplicidad se omite el número cuántico principal n , bien entendido que los orbitales que se consideran son los correspondientes a los primeros autoestados de valencia. En lo que sigue se supone que los autoestados de valencia son normalizables. Existe no obstante una formulación modificada para estados no ligados (*Generalized Norm-Conserving Pseudopotentials* (GNCPP) o pseudopotenciales generalizados conservadores de la norma) [15].

⁵La condición de igualdad estricta puede rebajarse a que el cociente de ambas funciones sea cercano a la unidad en $r_{c,l}$ y tienda rápidamente a la unidad conforme r aumenta.

ligados de energía inferior, correspondientes al core, es decir, asegura una cierta “debilidad”. La esfera de corte debe ser por lo tanto suficientemente grande como para contener a la región de core. Esto impone una restricción en el valor del radio de la esfera de corte $r_{c,l}$, que debe ser mayor que el valor del nodo más externo de la función de onda *all-electron*. Habitualmente, $r_{c,l}$ se toma entre el último nodo y el último extremo de u_l^{AE} .

Los pseudopotenciales construidos *ab initio* siguiendo las prescripciones anteriores se denominan pseudopotenciales “*conservadores de la norma*” (norm-conserving). Las premisas (1)–(4) permiten una cierta libertad con la que se puede jugar a efectos de que el pseudopotencial resultante presente las mejores características posibles: que sea altamente **transferible**, (es decir, que reproduzca los autovalores y las autofunciones de onda AE para $r > r_{c,l}$ en distintas situaciones) y suficientemente **suave** (es decir, que en el cálculo posterior en que se utilice, la convergencia con el número de elementos de la base de ondas planas sea rápida). De forma general, la suavidad aumenta si se aumenta el radio de corte $r_{c,l}$, en detrimento de la transferibilidad, que aumenta al reducir la región de pseudización. Existe no obstante un límite en cuanto a lo pequeño que se puede escoger $r_{c,l}$ si se quiere que se cumpla la condición (4), que asegura una módica suavidad. Debe por lo tanto establecerse un compromiso entre suavidad y transferibilidad, tanto en el esquema de pseudización como en la elección de los parámetros de corte. Un buen pseudopotencial es aquel para el que ambas propiedades son óptimas.

Inversión de la ecuación de Schrödinger, desapantallamiento y correcciones no lineales de core (NLCC)

Las pseudofunciones de onda de valencia verifican una ecuación radial similar a (5.1) para un cierto potencial efectivo:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{scr,l}^{ps}[\rho^{ps}](r) \right) u_l^{ps}(r) = \epsilon_l u_l^{ps}(r) \quad (5.5)$$

La ecuación (5.5) define el *pseudopotencial apantallado* $V_{scr,l}^{ps}(r)$ o componente l del pseudopotencial efectivo de tipo semilocal que actúa sobre las pseudofunciones de onda de valencia. El pseudopotencial $V_{scr,l}^{ps}(r)$ reproduce el espectro de valencia del átomo en la configuración de valencia de referencia, pero no tiene estados ligados correspondientes al core, y puede obtenerse a partir de las pseudofunciones de onda y de sus autovalores por inversión de (5.5):

$$V_{scr,l}^{ps}(r) = \epsilon_l - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\frac{d^2}{dr^2} u_l^{ps}(r)}{u_l^{ps}(r)} \quad (5.6)$$

Como la pseudofunción de onda carece de nodos [condición (4)] no hay peligro de que el potencial $V_{scr,l}^{ps}(r)$ en (5.6) sea singular en $r \neq 0$. De acuerdo con las condiciones (1)–(3), $V_{scr,l}^{ps}(r)$ coincide con el potencial efectivo $V^{AE}(r)$ fuera de la esfera de corte. La forma de $V_{scr,l}^{ps}(r)$ en el interior de la esfera de corte depende del esquema de generación del pseudopotencial y, dentro de un mismo esquema, de la elección de la configuración orbital usada, de los valores de los radios de corte etc.

El apantallamiento de los electrones de valencia en el cálculo atómico depende fuertemente de la configuración orbital (o en cualquier cálculo en el que el átomo no este aislado, del entorno en el que el átomo se encuentra): si se detrae del pseudopotencial apantallado $V_{scr,l}^{ps}(r)$ el efecto producido por los electrones de valencia, el pseudopotencial iónico “desnudo” resultante, $V_l^{ps}(r)$, puede ser utilizado en el cálculo autoconsistente que determina el apantallamiento electrónico en otros entornos. El objetivo del desapantallamiento es por lo tanto obtener un potencial iónico transferible que represente correctamente el efecto del core pero que no contenga contribuciones de la configuración de valencia usada en su generación.

El desapantallamiento de $V_{scr,l}^{ps}(r)$ es un paso delicado del proceso de generación del pseudopotencial en donde se realizan ciertas aproximaciones que tienen consecuencias importantes en la transferibilidad del producto final. Una forma habitual de proceder consiste en sustraer del pseudopotencial apantallado los potenciales de Hartree y de canje y correlación evaluados usando la pseudo-densidad de carga de valencia:

$$V_l^{ps}(r) = V_{scr,l}^{ps}[\rho_v^{ps}](r) - V_H[\rho_v^{ps}](r) - V_{xc}^{LDA}(\rho_v^{ps}(r)) \quad (5.7)$$

En el uso posterior del pseudopotencial $V_l^{ps}(r)$ se omite por completo la densidad de carga de core: toda la interacción entre el core y los electrones de valencia se transfiere al pseudopotencial. En particular, la energía total se calcula por medio de la expresión (3.22), $E_{tot} = T[\rho] + E_{ec}[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho]$, sustituyendo la densidad de carga ρ por la pseudo-densidad de carga de valencia, ρ_v^{ps} , calculada autoconsistentemente y considerando el pseudopotencial $V_l^{ps}(r)$ en el término de interacción (pseudo)-electron-core, $E_{ec}[\rho] = \int V^{ps}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$.⁶ Debido a la no-linealidad del término de canje y correlación en la densidad de carga este procedimiento produce un cierto error que afecta a la precisión de los resultados obtenidos. No obstante, si core y valencia no solapan apreciablemente, $E_{xc}^{LDA}(\rho_v^{ps}(r) + \rho_c(r)) \approx E_{xc}^{LDA}(\rho_v^{ps}(r)) + E_{xc}^{LDA}(\rho_c(r))$ y la linealización del término de canje y correlación esta justificada. (Una aproximación semejante puede en este caso aplicarse al potencial de canje y correlación.)

⁶A efectos de comparación con cálculos AE hay que sumar a esta energía la energía del core atómico.

Una opción mejor, como demuestran Louie, Froyen y Cohen en la Ref. [16], consiste en desapantallar el potencial $V_{scr,l}^{ps}(r)$ considerando la densidad de carga *total* (core + *pseudovalencia*) en el potencial intrínsecamente no lineal de canje y correlación.⁷

$$V_l^{ps}(r) = V_{scr,l}^{ps}[\rho_v^{ps}](r) - V_H[\rho_v^{ps}](r) - V_{xc}^{LDA}(\rho_v^{ps}(r) + \rho_c^{AE}(r)) \quad (5.8)$$

En cualquier cálculo posterior en donde se utilice el pseudopotencial, debe adoptarse la misma forma para el potencial de canje y correlación que en (5.8), por lo que la densidad de carga de core atómica (inerte) debe ser almacenada. En particular, en la evaluación de la energía (3.22) se utiliza la densidad de carga total y por lo tanto no se comete ningún error asociado a la linealización del término de canje y correlación en las densidades de carga de core y de pseudovalencia. El pseudopotencial iónico desapantallado según la expresión (5.8) se dice que, respecto del pseudopotencial iónico desapantallado según (5.7), incorpora correcciones no lineales de core-valencia en el canje y la correlación, o abreviadamente **correcciones no lineales de core** (NLCC).⁸

En ambos casos, NLCC (5.8) y no-NLCC (5.7), el pseudopotencial iónico resultante reproduce, por construcción, las autofunciones (para $r > r_{c,l}$) y los autovalores de valencia del cálculo *all-electron* “para la configuración de referencia”. (En la solución autoconsistente de la ecuación atómica (5.5) o de cualquier otro cálculo en el que el pseudopotencial $V_l^{ps}(r)$ se utilice, debe adoptarse, consistentemente con el desapantallamiento efectuado, el potencial de canje y correlación que corresponda: con o sin densidad de carga de core (inerte) explícita en V_{xc}^{LDA} , para (5.8) y (5.7), respectivamente.) En las aplicaciones del pseudopotencial a cálculos en sólidos o en cálculos atómicos con otras configuraciones, el potencial iónico NLCC obtenido según (5.8) presenta en general una mayor transferibilidad que el obtenido según (5.7), ya que los efectos de la valencia (es decir, de la configuración orbital de referencia empleada en la construcción del pseudopotencial) son sustraídos de forma más eficiente.

La utilización de pseudopotenciales en un esquema NLCC en el sólido conlleva el problema de la representación de la densidad de carga de core ρ_c (fuertemente centrada en torno al núcleo) mediante una base de ondas planas. Sin embargo, la forma de ρ_c sólo tiene un efecto importante en la región donde su magnitud es semejante a la de la densidad de carga de valencia: en particular, la forma de ρ_c cerca del núcleo es poco relevante. Se puede por lo tanto reemplazar la densidad de carga de core ρ_c por una *densidad parcial de carga de core*, ρ_c^{ps} que coincide con ρ_c fuera de una cierta esfera, tiene una forma conveniente (fácil de tratar en un esquema de ondas planas) dentro de ella y es continua y

⁷El potencial Hartree, lineal en la densidad de carga, no precisa este tratamiento.

⁸*Non-Linear Core-Valence Exchange-Correlation Corrections* o *Non-Linear Core Corrections* (NLCC).

tiene derivada primera continua.⁹

Transferibilidad y conservación de la norma

El pseudopotencial iónico generado a partir de un cálculo atómico para una determinada configuración se utilizará posteriormente en el estudio de las propiedades electrónicas en una variedad de situaciones correspondientes al sólido y debe por lo tanto reproducir con una precisión adecuada¹⁰ los resultados de los cálculos *all-electron* (autofunciones en $r > r_c$ y autovalores) en entornos diferentes de la situación en la que fue generado (representada por la configuración atómica de referencia) para la que, por construcción, esta propiedad se verifica [17]. Es decir el pseudopotencial, debe ser *transferible*.

La ecuación atómica radial reducida (5.1) ó (5.5) es una ecuación diferencial de segundo orden por lo que, dado el potencial apantallado, la forma de su solución $u(r, \epsilon)$ para una energía ϵ fija (no necesariamente un autovalor) queda determinada unívocamente por el valor de su derivada logarítmica en un determinado $r = r_0$:

$$D_l(r, \epsilon) = \frac{\partial}{\partial r} \ln[u_l(r, \epsilon)] = \frac{1}{u_l(r, \epsilon)} \frac{\partial u_l}{\partial r}(r, \epsilon) \quad (5.10)$$

Si el potencial apantallado *all-electron* y el pseudopotencial apantallado son idénticos en $r \geq r_{c,l}$ (lo cual ciertamente ocurre para la configuración de referencia) la condición necesaria y suficiente para que en esta región las respectivas funciones de onda tengan la misma forma es la igualdad de sus derivadas logarítmicas en $r_{c,l}$. Un test inicial de la transferibilidad del pseudopotencial *apantallado* lo proporciona por lo tanto la comparación de las derivadas logarítmicas de la pseudofunción y de la función *all-electron* para distintas energías ϵ .¹¹ Por construcción [Ec. (5.2)], éstas son iguales en la

⁹La forma habitualmente elegida para la densidad parcial (o pseudo-densidad) de core es:

$$\rho_c^{ps}(r) = \begin{cases} A \frac{\sin(Br)}{r} & r < r_0 \\ \rho_c(r) & r > r_0 \end{cases} \quad (5.9)$$

donde los parámetros A y B quedan determinados por las condiciones de continuidad. Habitualmente se toma el radio de pseudización de la carga de core, r_0 , como aquel para el que la densidad de carga de core es $\sim 1 - 2$ veces mayor que la densidad de carga de valencia.

¹⁰En particular, sería deseable que el error asociado al uso de un pseudopotencial sea menor que el error cometido al aproximar el funcional de canje y correlación, que es la aproximación fundamental realizada en la implementación de la DFT.

¹¹El concepto de *transferibilidad* se considera en detalle en la Ref. [17].

configuración de referencia y para la energía que corresponden a los autovalores atómicos ε :

$$D_l^{AE}(r_0, \varepsilon_l) = D_l^{ps}(r_0, \varepsilon_l) \quad (5.11)$$

De ser el pseudopotencial perfectamente transferible la igualdad anterior debería verificarse en todo el intervalo de energías ε relevantes en torno al autovalor ε . Dada la identidad:

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} D_l(r, \varepsilon) = \frac{1}{u_l(r, \varepsilon)} \int_0^r [u_l(r', \varepsilon)]^2 dr' \quad (5.12)$$

la condición de conservación de la norma (5.3) junto con (5.2) aseguran que esto es así a primer orden en la energía:

$$\frac{\partial D_l^{AE}}{\partial \varepsilon}(r_0, \varepsilon_l) = \frac{\partial D_l^{ps}}{\partial \varepsilon}(r_0, \varepsilon_l) \quad (5.13)$$

Forma semilocal del pseudopotencial y forma de Kleinman–Bylander

Una vez efectuado el desapantallamiento de cada componente semilocal l mediante (5.7) o (preferiblemente) (5.8), el pseudopotencial total \widehat{V}^{ps} se puede escribir del siguiente modo:

$$\widehat{V}^{ps} = \sum_l \widehat{V}_l^{ps} \widehat{P}_l \quad \equiv \quad V^{ps}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_l V_l^{ps}(r) \delta(r - r') P_l(\widehat{\mathbf{r}}, \widehat{\mathbf{r}}') \quad (5.14)$$

La práctica habitual en el uso de la forma semilocal (5.14) consiste en separar cada componente $V_l(r)$ del pseudopotencial en suma de una parte *local*, $V^L(r)$, que es independiente de l y que contiene el comportamiento *de largo alcance* Coulombiano del potencial *all-electron* desapantallado, y una parte no local (o semilocal) de corto alcance, $\Delta V_l^{NL}(r)$:¹²

$$V_l^{ps}(r) = V^L(r) + \Delta V_l^{NL}(r) \quad \equiv \quad \Delta V_l^{NL}(r) = V_l(r) - V^L(r) \quad (5.15)$$

$$V^{ps}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V^L(r) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \sum_l \Delta V_l^{NL}(r) \delta(r - r') P_l(\widehat{\mathbf{r}}, \widehat{\mathbf{r}}') \quad (5.16)$$

en donde se ha hecho uso de la relación de cierre, $\sum_l P_l(\widehat{\mathbf{r}}, \widehat{\mathbf{r}}') = \delta(\widehat{\mathbf{r}} - \widehat{\mathbf{r}}')$. En forma abreviada, el operador pseudopotencial representado por la expresión (5.16) puede escribirse $\widehat{V}^{ps} = \widehat{V}^L + \Delta \widehat{V}^{NL}$ con $\Delta \widehat{V}^{NL} = \sum_l \Delta \widehat{V}_l^{NL} \widehat{P}_l$.

En la práctica sólo se calculan componentes $V_l(r)$ hasta un cierto valor l_m , y se aproxima el comportamiento de las componentes con momento angular $l > l_m$ por $V^L(r)$ (o $\Delta V_l^{NL}(r) = 0$) de modo que

¹²El uso del término *local* puede ser origen de confusión en este caso, pues la parte *no local* $V_l^{NL}(r)$ está de hecho *localizada* en torno al núcleo y la parte *local* $V^L(r)$ presenta un decaimiento lento de tipo Coulombiano para $r \rightarrow \infty$. El adjetivo se refiere a la forma en que los dos términos de (5.16) operan sobre funciones de onda en la representación de posiciones.

la suma en (5.16) se trunca en l_m . Es decir, sólo se tratan de forma exacta las componentes de momento angular inferior o igual a l_m , que habitualmente corresponde al momento angular más elevado de los estados de valencia relevantes en el cálculo. Debido al término de barrera centrífuga $\propto l(l+1)/r^2$ los estados con momento angular l grande se acercan menos al núcleo y tienen por lo tanto pocas oportunidades de “sentir” la forma detallada del potencial localizado $\Delta V_l^{NL}(r)$, por lo que el error cometido al hacer esta aproximación es pequeño. La práctica común consiste en tomar como parte local $V^L(r)$ una de las componentes semilocales $V_l(r)$ calculadas, generalmente la correspondiente a l_m .

Una transformación adicional de la parte semilocal $\Delta \hat{V}^{NL}$ debida a Kleinman y Bylander facilita el tratamiento del pseudopotencial en la base de ondas planas. En notación de Dirac, es fácil comprobar que si se considera un pseudopotencial $\hat{V}_{KB}^{ps} = \hat{V}^L + \Delta \hat{V}^{KB}$ con una forma “verdaderamente” no local $\Delta \hat{V}^{KB}$ del tipo:

$$\begin{aligned} \Delta \hat{V}^{KB} &= \sum_{|\psi^{ps}\rangle} \frac{|\chi\rangle\langle\chi|}{\langle\chi|\psi^{ps}\rangle} \equiv \sum_{l,m} \frac{|\Delta \hat{V}_l^{NL} \psi_{l,m}^{ps}\rangle \langle \psi_{l,m}^{ps} | \Delta \hat{V}_l^{NL}|}{\langle \psi_{l,m}^{ps} | \Delta \hat{V}_l^{NL} | \psi_{l,m}^{ps}\rangle} \\ |\chi\rangle &= \Delta \hat{V}^{NL} |\psi^{ps}\rangle = \Delta \hat{V}_l^{NL} |\psi_{l,m}^{ps}\rangle \end{aligned} \quad (5.17)$$

se preservan los autoestados de valencia $|\psi^{ps}\rangle$ y los autovalores del pseudopotencial original, $\hat{V}^{ps} = \hat{V}^L + \Delta \hat{V}^{NL}$.¹³ A diferencia de la forma semilocal (5.16) que es separable sólo en su parte angular, la forma no local de Kleinman–Bylander (5.17) es *completamente separable* (suma de proyectores) y los elementos de matrix $\Delta V^{KB}(\mathbf{K}, \mathbf{K}')$ en la base de ondas planas habitual pueden factorizarse en producto de dos funciones $F(\mathbf{K})$ (ver § 4.2). Asociado a este hecho hay un considerable ahorro en el almacenamiento de los elementos de matrix del pseudopotencial y en el computo del determinante secular que se hace particularmente evidente cuando se consideran celdas unidad de gran tamaño. Sin embargo, en las aplicaciones que consideramos en esta memoria el tamaño de las celdas es sólo moderadamente grande y el uso de la forma de Kleinman–Bylander no es preceptivo, por lo que no ha sido empleado.

¹³La transformación de la parte no local según (5.17) puede no obstante conducir a estados “fantasmas” que son estados espúreos no presentes en el pseudopotencial original y que comprometen seriamente la transferibilidad de la forma de Kleinman y Bylander. Existen procedimientos para diagnosticar y curar esta patología.

Método de Kerker

Como ilustración del método de pseudización consideramos en particular el esquema de Kerker [18], que es el utilizado en este trabajo. En comparación con otros métodos de generación de pseudopotenciales, el método de Kerker tiene la propiedad de conducir a una forma analítica conveniente para el pseudopotencial apantallado y la pseudofunción de onda. En este esquema la pseudización se realiza del siguiente modo:

- Dentro de la esfera de corte la pseudofunción de onda tiene la forma:

$$u_l^{ps}(r) = r^{l+1} e^{p_4(r)} \quad \text{con} \quad p_4(r) = \sum_{n=0}^4 a_n r^n \quad (5.18)$$

- Los coeficientes del polinomio de cuarto grado $p_4(r)$ en (5.18) se determinan para cada pseudofunción de onda imponiendo, junto con las condiciones generales (1)–(3) [Ecs.(5.2)–(5.4)], que (i) el pseudopotencial resultante no presente singularidad en el origen y (ii) que la primera y segunda derivadas de la pseudofunción de onda sean continuas en la esfera de corte. De acuerdo con (5.2) esto significa que:

$$\frac{du_l^{ps}}{dr}(r_{c,l}) = \frac{du_l^{AE}}{dr}(r_{c,l}) \quad (5.19)$$

$$\frac{d^2 u_l^{ps}}{dr^2}(r_{c,l}) = \frac{d^2 u_l^{AE}}{dr^2}(r_{c,l}) \quad (5.20)$$

La forma elegida para la pseudofunción de onda radial reducida (5.18) incorpora el comportamiento asintótico correcto de la solución de Schrödinger (5.5) en el límite $r \rightarrow 0$ y asegura la ausencia de nodos de la pseudofunción de onda [condición (4)]. Usando la expresión (5.6) se comprueba que la condición necesaria y suficiente para que el pseudopotencial resultante no sea singular en el origen (*soft-core*) es $a_1 = 0$. El carácter no-singular del pseudopotencial de Kerker reduce el número de ondas planas necesarias en su descripción garantizando una cierta suavidad. La continuidad de la segunda derivada de la pseudofunción asegura la continuidad del pseudopotencial resultante, ecuación (5.6).¹⁴ Las cuatro parámetros a_n ($n = 0, 2, 3, 4$) que describen la pseudofunción de onda se obtienen resolviendo el sistema formado por las tres ecuaciones lineales provenientes de (5.2), (5.19) y (5.20) (continuidad de la pseudofunción de onda y las dos primeras derivadas en $r_{c,l}$) y por la ecuación no

¹⁴No obstante, la derivada primera del pseudopotencial generado por el método de Kerker es discontinua en $r_{c,l}$. Esta discontinuidad (*kink*) en la esfera de corte afecta a la suavidad del pseudopotencial, pero puede minimizarse escogiendo adecuadamente $r_{c,l}$.

lineal (5.3) (normalización): la forma de la pseudofunción de onda en el esquema de Kerker queda por lo tanto determinada por el valor de la función *all-electron* y sus dos primeras derivadas en ϵ_l y por el valor de la carga encerrada en la esfera de corte. En el interior de la esfera de corte el pseudopotencial apantallado (5.6) tiene la siguiente forma:

$$\begin{aligned} V_{scr,l}^{ps}(r) &= \epsilon_l + \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{l+1}{r} p_4'(r) + p_4''(r) + [p_4'(r)]^2 \right\} = \\ &= \epsilon_l + \lambda(r)(2l+2 + \lambda(r)r^2) + 12a_4r^2 + 6a_3r + 2a_2 \end{aligned} \quad (5.21)$$

con $\lambda(r) = 4a_4r^2 + 3a_3r + 2a_2$. El desapantallamiento de este potencial conduce finalmente al pseudopotencial iónico desnudo $V_l(r)$.

La suavidad del pseudopotencial obtenido según el esquema de Kerker está limitada por la discontinuidad de sus derivadas en $r_{c,l}$ y por su comportamiento para $r \rightarrow 0$.¹⁵ La suavidad puede por lo tanto mejorarse de forma simple, aumentando el orden del polinomio $p(r)$ y usando los grados de libertad adicionales para asegurar la continuidad de las derivadas en ϵ_l hasta un cierto orden y una forma adecuada de la pseudofunción de onda en el origen. En la extensión del método de Kerker efectuada por Troullier y Martins [19], por ejemplo, se considera un polinomio par de grado doce¹⁶ y las condiciones que se imponen para obtener los siete coeficientes del polinomio son: la habitual de conservación de la norma, la continuidad de la pseudofunción de onda y sus cuatro primeras derivadas en $r_{c,l}$ (que garantizan la continuidad de $V_{scr,l}^{ps}(r)$ y sus dos primeras derivadas en $r_{c,l}$), y la condición de *curvatura nula* en $r = 0$, $V_{scr,l}^{ps}{}''(0) = 0$, que se demuestra conduce a pseudopotenciales con una suavidad óptima [19]. Los pseudopotenciales generados de acuerdo a esta generalización del método de Kerker gozan de una justa fama de suavidad y permiten una rápida convergencia respecto al tamaño de la base de ondas planas, en muchos casos en donde este tamaño es de importancia primordial. No obstante, su uso en los casos no particularmente problemáticos que se consideran en esta memoria produce sólo una pequeña mejora respecto del pseudopotencial de Kerker.

¹⁵En concreto, el valor de las derivadas impares en $r = 0$ y el de las discontinuidades en $r_{c,l}$ determinan el comportamiento asintótico del pseudopotencial en el espacio recíproco y limitan la convergencia de su representación usando una base de ondas planas.

¹⁶Las derivadas impares del pseudopotencial resultante son de este modo nulas en el origen.

5.3. Ventajas y dificultades del método de los pseudopotenciales

Desde el punto de vista de la economía de cálculo las ventajas del esquema de pseudopotenciales respecto a considerar explícitamente todos los electrones (o esquema *all-electron* (AE)) son evidentes:

(i) Al ser menor el número de electrones que hay que considerar explícitamente es también menor el número de orbitales que hay que calcular (por ejemplo, al resolver el problema de autovalores que generan las ecuaciones de Kohn y Sham (3.20) en el formalismo DFT, que constituye la parte más costosa de este tipo de cálculos).

(ii) El pseudopotencial que describe la interacción entre los electrones de valencia y el core atómico es un potencial más “blando” (y generalmente *mucho* más suave) que el potencial Coulombiano que describe la interacción de los electrones con los núcleos atómicos en un esquema AE. Esta característica del pseudopotencial constituye una ventaja muy importante en lo que respecta a su representación utilizando una base de ondas planas, elección que suele ser habitual en el cálculo de las propiedades electrónicas del cristal y que presenta ventajas matemáticas (entre ellas, la sencillez de la formulación, ver Cap. 4) y numéricas. En la actualidad la combinación de pseudopotenciales y ondas planas (PWPP) es una técnica standard de cálculo de las propiedades electrónicas de los sólidos cristalinos (en particular, de cálculo de su energía total) y es el esquema de cálculo adoptado en este trabajo.

(iii) Respecto al cálculo de la energía total en particular, generalmente lo que interesa no es tanto su valor absoluto sino la comparación precisa entre energías totales correspondientes a distintas situaciones del material. Estas diferencias energéticas suelen ser muy pequeñas en comparación con el valor de las energías mismas, por lo que la energía total en cada una de las configuraciones debe ser evaluada con una gran precisión.¹⁷ En un cálculo AE la estimación de estas energías se ve complicado por la necesidad de tratar con precisión la energía de los cores atómicos, que constituye habitualmente una porción muy grande de la energía total de cada átomo (e.g. 98.7 % en Si) pero apenas presenta una dependencia con el volumen o la estructura del sólido y puede efectivamente considerarse constante en estos cálculos.¹⁸ En tal situación, el cálculo de la diferencia de energías totales es más eficiente

¹⁷Por ejemplo, en las aplicaciones que presentamos en este trabajo concernientes al estudio de la estabilidad estructural de un material, se requiere la comparación precisa entre las entalpías (o energías, a presión nula) de las distintas fases. En el caso arquetípico del Si estas diferencias son del orden de varias centenas de eV por átomo. La diferencia de energías o entalpías varía dependiendo de la situación y las condiciones que se consideren: no obstante, en los casos de interés la diferencia de energías relevantes es inferior a la décima de eV por átomo y la precisión requerida en el estudio de la estabilidad relativa es $\delta E \sim 10 - 20$ meV por átomo.

¹⁸Siempre, naturalmente, que el core atómico sea verdaderamente inerte tal como se supone en el método de pseudopo-

en un esquema de pseudopotenciales donde, de acuerdo con el espíritu del método, se omite por completo la energía asociada al core y por lo tanto la relación *señal–ruido* es mayor.

Una evidencia de esta última ventaja la proporciona la comparación de los órdenes de magnitud de la energía de cohesión del sólido y de su energía total. Para el Silicio (Si: [Ne]3s²3p²), por ejemplo, la energía total que se obtiene en un cálculo AE es $E_{tot}^{AE} \approx -7842$ eV. La energía de cohesión (que corresponde a la diferencia de energías entre el sólido y los átomos aislados) es $E_{coh} \approx 4,6$ eV, y su cálculo en un esquema AE requiere por lo tanto una precisión extraordinariamente alta. Por el contrario, la energía total que se obtiene utilizando un esquema de pseudopotenciales (considerando a los cuatro electrones más externos 3s²3p² en la valencia) es $E_{tot}^{PS} \approx -104$ eV, y la precisión requerida para la determinación de la energía de cohesión es dos ordenes de magnitud inferior. Naturalmente, si se consideran átomos pesados y con un core constituido por muchos electrones la balanza se inclina más pronunciadamente hacia el lado de los pseudopotenciales (a lo que también contribuye el punto (i)). Del mismo modo se puede argumentar en lo que se refiere al estudio de la estabilidad relativa entre distintas fases estructurales de un sólido.

El grado de éxito del método de pseudopotenciales y ondas planas no es sin embargo el mismo en todos los materiales y situaciones posibles y algunos casos son particularmente problemáticos. Por ejemplo, el procedimiento de pseudización sujeto a las condiciones generales (1)–(4) de § 5.2 conduce a componentes semilocales del pseudopotencial que son, indefectiblemente, demasiado duras (y como consecuencia la convergencia con el tamaño de la base de ondas planas en los cálculos en los que estos pseudopotenciales se utilizan es muy lenta) si existen orbitales químicamente activos más o menos localizados cerca del núcleo atómico.

Estos casos en donde la pseudización es de poco efecto ocurren típicamente cuando parte de los electrones de valencia en el estado fundamental del átomo ocupan orbitales cuyo momento angular l no está presente en ninguno de los orbitales que constituyen el core (e.g. orbitales de valencia 2p, 3d etc). Dichos orbitales carecen de nodos, dado que no hay ortogonalización a orbitales de menor energía correspondientes al mismo momento angular, y penetran cerca del núcleo. En estos casos es preceptiva la utilización de esquemas optimizados (e.g. Troullier–Martins) pero hay un límite a la suavidad que se puede conseguir con los métodos tradicionales de generación de pseudopotenciales conservadores de la norma. En particular, la condición de normalización (5.3) hace que la forma de la función de onda localizada (y por extensión también la forma del potencial) resulte sólo ligeramente

tenciales.

modificada por la pseudización. Esta situación se presenta en el caso de los elementos de la primera fila de los grupos IIIa a VIIa (B, C, N, O y F) que llenan orbitales 2p (e.g. C: $[\text{He}]2s^2 2p^2$), en los elementos de transición con orbitales 3d semillenos (e.g. Fe: $[\text{Ar}]3d^6 4s^2$), o en las tierras raras con orbitales 4f semillenos (e.g. Gd: $[\text{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$): las componentes semilocales V_p , V_d y V_f (respectivamente en cada caso) son demasiado duras y el pseudopotencial resultante es comparativamente poco suave.

Otra situación problemática corresponde a los elementos cercanos a la región de transición Cu, Zn o Ga, en orden decreciente de dificultad (e.g. Ga: $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^1$). En estos átomos los orbitales 3d, completamente llenos, solapan apreciablemente con los orbitales de valencia 4s y/o 4p y pueden sufrir una pequeña relajación, pese a lo cual los orbitales 3d no son estrictamente orbitales de valencia ni son demasiado importantes para el enlace (en el sentido en el que *sí* lo son los orbitales 4s o 4p): este carácter intermedio se denomina de “*semicore*”. Hay dos opciones en este caso: considerar a los orbitales 3d en la valencia o considerarlos en el core. Si son considerados orbitales de valencia conducen a una componente dura V_d en el pseudopotencial que dificulta la convergencia en la base de ondas planas. El cálculo se complica además debido al número relativamente elevado de electrones que hay que tratar explícitamente (13 en el caso del Ga). Considerados como parte del core, es decir, inertes en el esquema de pseudopotenciales, se eliminan los posibles efectos de relajación de estos orbitales, pero se facilita enormemente el cálculo. Esta es la opción elegida por nosotros en el presente trabajo, en el tratamiento del Ga. Debido al solapamiento entre los orbitales d en el core y las funciones de onda de valencia 4s y 4p, las correcciones no lineales de core (NLCC) (5.8) aumentan notablemente la transferibilidad del pseudopotencial resultante, tal como se ha explicado en § 5.2, y conducen en general a mejores resultados.

Una opción relativamente nueva especialmente diseñada para producir pseudopotenciales suaves y altamente transferibles en los casos problemáticos antes comentados es la propuesta por Vanderbilt, que pasa por alterar sustancialmente el esquema tradicional de generación y uso de los pseudopotenciales [20]. En particular, la condición limitante en estos casos es la de conservación de la norma: relajándola se pueden conseguir pseudopotenciales a la vez suaves (o utilizando la terminología imperante, *ultrasuaves*) y, no obstante, altamente transferibles. Este planteamiento, relativamente nuevo, exige sin embargo adoptar un formalismo distinto y mucho más complicado que el que actualmente se utiliza de forma standard, por lo que aun cuando en los casos testeados las mejoras son espectaculares su uso es limitado.

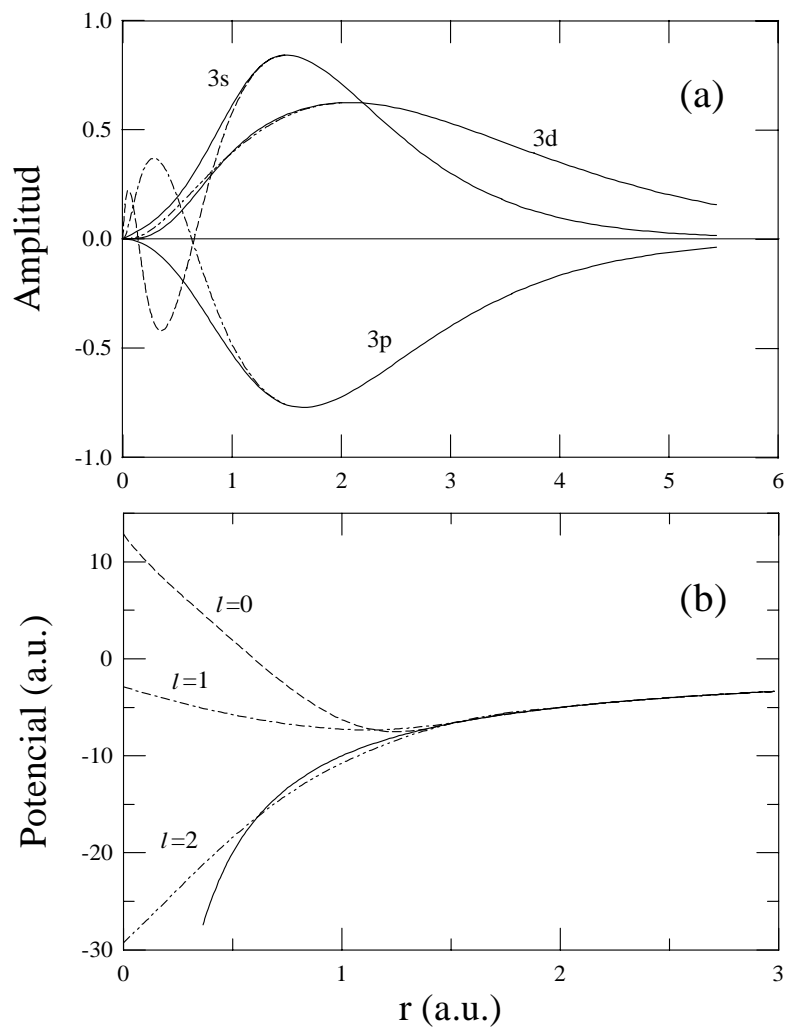


Figura 5.1: (a) Funciones de onda *all electron* (curvas discontinuas) y pseudofunciones de onda (curvas continuas) 3s, 3p y 3d para el átomo de fósforo. (b) Componentes $l=0$, 1 y 2 del pseudopotencial del átomo de fósforo (distintas curvas discontinuas). El potencial Coulombiano del core desnudo se representa con trazo continuo. El esquema de pseudización utilizado corresponde al método de Kerker.

Parte II

Capítulo 6

Detalles del estudio de las fases estructurales

6.1. Relajación de las fases estructurales

El problema que se afronta en la determinación del diagrama de fases de un material es el de obtener su configuración de equilibrio estable en ciertas condiciones de presión y de temperatura. En particular, considerando una temperatura constante e igual a cero, la determinación de la configuración de equilibrio a una cierta presión hidrostática p exige identificar la configuración de mínima entalpía $H = E + pV$ a esa presión. En esta configuración las fuerzas sobre los átomos son cero y el *stress* interno del cristal iguala a la presión hidrostática aplicada.

Microscópicamente, la energía es una función de las posiciones de los átomos del sólido y presenta multitud de mínimos locales; es decir, es una función con un número excesivo de variables o grados de libertad y tiene una estructura tremendamente compleja. Una búsqueda directa de la configuración de mínima entalpía *absoluta* dentro de un formalismo *ab initio* es una labor formidable que excede las posibilidades actuales de cálculo. La labor de búsqueda del mínimo absoluto se afronta habitualmente de forma metódica, considerando distintas *clases* de configuraciones definidas mediante un cierto número de condiciones que pueden ser convenientemente tratadas en el cálculo y estudiando los posibles mínimos de la entalpía en cada uno de estos subconjuntos del espacio total de las configuraciones del material. Las minimizaciones que se efectúan están por esta razón sujetas a ciertas restricciones estructurales y conducen a mínimos locales de la entalpía, que pueden o no corresponder con el mínimo absoluto.

De acuerdo con el tipo de cálculo descrito en el Cap. 4, la principal restricción que se adopta

es la de que el sólido tenga una determinada periodicidad traslacional, representada de la manera habitual por medio de tres vectores generadores linealmente independientes, $\mathbf{a}_i, i = 1, 2, 3$, de modo que la unidad básica de repetición (o celda unidad) definida por los vectores generadores contiene un cierto número fijo N_c de átomos inicialmente en las posiciones $\tau_s, s = 1, \dots, N_c$ (ver § 4.1). Esta elección corresponde al primer nivel en la acotación de la configuración de equilibrio. A su vez, se pueden introducir restricciones adicionales, por ejemplo imponiendo que las configuraciones del cristal pertenezcan a un cierto grupo espacial, lo cual reduce el número de grados de libertad independientes, o *parámetros estructurales* que pueden ser modificados libremente preservándose la simetría del cristal. Comúnmente se designa con el nombre de *parámetros internos* a los distintos parámetros estructurales que especifican los elementos de la base; su número y relación con los vectores τ_s dependen del grupo espacial del cristal.¹ Las variables que describen los vectores generadores \mathbf{a}_i son comúnmente llamadas *parámetros de celda* y dependen del sistema cristalino al que pertenece el cristal;² por ejemplo, los tres parámetros de red independientes en el caso de un cristal ortorrómbico, habitualmente designados por a, b y c , o el ángulo que forman los tres vectores generadores de la red en un cristal romboédrico. La elección de los parámetros estructurales de una determinada fase cristalina no es única aunque la simplicidad habitualmente sugiere la elección más conveniente. *En el estudio de la estabilidad bajo presión realizado en este trabajo se han considerado clases de configuraciones estructurales definidas por medio de un determinado número de átomos en la celda unidad que ocupan posiciones compatibles con un cierto grupo espacial, a las que nos referimos bajo el nombre de fases estructurales.* Las configuraciones posibles quedan definidas por medio de los parámetros estructurales de la fase en cuestión. La descripción de las distintas fases estructurales se da en el Apéndice C. La elección de la celda unidad y de los generadores no es única y distintos conjuntos $(\mathbf{a}_i, i = 1, 2, 3; \tau_s, s = 1, \dots, N_c)$ pueden conducir a la misma disposición tridimensional de átomos o, en nuestro lenguaje, a la misma estructura cristalina.³

¹Más concretamente, del tipo de posiciones que los átomos de una misma clase ocupan en la celda. Las distintas posiciones atómicas compatibles con un grupo espacial se especifican habitualmente por medio de las llamadas *posiciones Wyckoff*. Los posibles conjuntos de posiciones Wyckoff correspondientes a un determinado grupo espacial aparecen catalogados en las Tablas Internacionales de Cristalografía [21]. Todos los átomos correspondientes a un mismo conjunto de posiciones Wyckoff están relacionados entre sí (y con ningún otro átomo perteneciente a otro conjunto) por medio de las operaciones de simetría del grupo espacial del cristal.

²El número máximo de parámetros de celda es 6 (sistema triclinico): 9 (componentes de \mathbf{a}_i) - 3 (grados de libertad rotacionales irrelevantes); o equivalentemente, los 6 parámetros del tensor de *strain* simétrico e_{ij} en el caso más general.

³A estos efectos, no se consideran “distintas” las estructuras cristalinas obtenidas por rotación o desplazamiento rígidos (que corresponden a una elección distinta del sistema de referencia); ni por reflexiones especulares, intercambio de ejes o cualquier otra operación que deje inalteradas las distancias relativas entre sitios atómicos. En este último sentido nuestro uso del término *estructura* es algo más laxo que, por ejemplo, su estricto uso en el ámbito cristalográfico.

El procedimiento que se sigue es el siguiente: de acuerdo con algún argumento de plausibilidad⁴ se considera un cierto conjunto de fases estructurales candidatas a corresponder a la fase de equilibrio del sistema en el intervalo de presiones de interés. Seguidamente se obtiene la configuración de mínima entalpía (local) respecto de los parámetros estructurales de cada una de estas fases, lo cual implica minimizar una función con un número generalmente no demasiado elevado de grados de libertad: especificados el grupo espacial y el tipo de posiciones que ocupan los átomos, estos son los r parámetros internos (en general $r \ll 3N_c$) y los $n_c \leq 6$ parámetros de celda de la estructura. El conocimiento de las fuerzas que actúan sobre los átomos y el de las componentes del tensor de *stress* es de la máxima importancia a la hora de efectuar esta minimización o *relajación estructural* (ver § 4.3). Por último se comparan los valores de los mínimos correspondientes a las distintas fases consideradas: la configuración con menor entalpía de entre todas ellas corresponde a la fase *relativamente* más estable y representa el mejor candidato a ser la configuración con mínima entalpía absoluta y por lo tanto la configuración de equilibrio del sistema a la presión considerada.

En los cálculos realizados en este trabajo la configuración de equilibrio correspondiente a una determinada fase estructural y a un determinado volumen V se obtuvo minimizando, a volumen fijo, la energía respecto del resto de los parámetros estructurales.⁵ La relajación de la celda y la de las posiciones atómicas, en los casos en donde fueron necesarias, se efectuaron simultáneamente, empleándose un esquema de gradientes conjugados para dirigir las sucesivas minimizaciones de línea (monodimensionales) en el procedimiento de minimización multidimensional [22]. De forma general, las fuerzas *generalizadas* asociadas a los parámetros internos (las (menos) derivadas de la energía respecto de los parámetros internos) están relacionadas de manera sencilla con las componentes de las fuerzas que actúan sobre los átomos de la base; a su vez, las fuerzas generalizadas asociadas a los parámetros de celda están relacionadas con las distintas componentes del tensor de *stress*. El cálculo de las fuerzas generalizadas para cada configuración del proceso de relajación se efectuó así de forma sencilla a partir de las fuerzas sobre los átomos y las componentes del tensor de *stress* calculadas dentro del esquema DFT-LDA-PWPP con arreglo a lo expuesto en § 4.3. En la configuración final correspondiente al mínimo de la energía, las fuerzas sobre los átomos son cero y el tensor de *stress* es diagonal e isótropo, como corresponde a una configuración de equilibrio del material en condi-

⁴Por ejemplo, la observación experimental de la fase en el material considerado o en materiales afines; su semejanza estructural con fases positivamente reconocidas como estables en regiones cercanas de presión; o argumentos energéticos simples.

⁵Obviamente, si la fase estructural carece de parámetros libres (e.g., la estructura diamante o zincblenda), las posiciones atómicas y la forma de la celda están determinadas enteramente por simetría y no hay que realizar minimización alguna.

ciones de presión hidrostática. El proceso se repite para distintos volúmenes en la región de interés, obteniéndose la curva de energía–volumen $E(V)$ para la fase en cuestión: la configuración de equilibrio (definida por medio de los valores de los parámetros estructurales) es distinta a cada volumen. La presión correspondiente a la configuración de equilibrio de la fase al volumen V , $p = -\frac{\partial E}{\partial V}$, se calcula *a posteriori*, derivando la curva $E(V)$.⁶ A partir de aquí se puede obtener la entalpía, $H = E + pV$.

A efectos de ilustrar el procedimiento de relajación se puede considerar como ejemplo el caso de un cristal ortorrómbico con dos parámetros internos, u_1 y u_2 , como puede ser la estructura Cmcn estudiada en los Cap. 9 y 10 (ver el Apéndice C.3). En este caso la energía $E = E(\mathbf{X}) \equiv E(\mathbf{x}, V)$ es una función de los parámetros estructurales $\mathbf{X} \equiv (\mathbf{x}, V) = (u_1, u_2, b/a, c/a, V)$. La relación entre los parámetros internos u_1 y u_2 y las componentes de los vectores de la base $\tau_s, s = 1, \dots, 4$ es la que se da en la Tabla C.5. Para las deformaciones ortorrómbicas permitidas por simetría se tiene:

$$b/a = (b_0/a_0) \frac{1 + \varepsilon_2}{1 + \varepsilon_1} \simeq b_0/a_0(1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_1) + O(\varepsilon^2) \quad (6.1)$$

$$c/a = (c_0/a_0) \frac{1 + \varepsilon_3}{1 + \varepsilon_1} \simeq c_0/a_0(1 + \varepsilon_3 - \varepsilon_1) + O(\varepsilon^2) \quad (6.2)$$

$$V = \frac{1}{2}abc = \frac{1}{2}a_0b_0c_0(1 + \varepsilon_1)(1 + \varepsilon_2)(1 + \varepsilon_3) \quad (6.3)$$

$$\simeq \frac{1}{2}a_0b_0c_0(1 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) + O(\varepsilon^2) \quad (6.4)$$

en donde a_0 , b_0 y c_0 son los parámetros de red de la configuración para la que se calculan las fuerzas. Es fácil comprobar que las fuerzas generalizadas $\mathbf{F} = -\partial E / \partial \mathbf{X} = (f_1, f_2, \Delta\sigma_b, \Delta\sigma_c, \pi)$ tienen la forma:

$$f_1 = -\frac{\partial E}{\partial u_1} = \frac{1}{2}(c/a)f_3^A \quad (6.5)$$

$$f_2 = -\frac{\partial E}{\partial u_2} = \frac{1}{2}(c/a)f_3^B \quad (6.6)$$

$$\Delta\sigma_b = -\frac{\partial E}{\partial(b/a)} = \frac{V}{3(c/a)}(2\sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_1) \quad (6.7)$$

$$\Delta\sigma_c = -\frac{\partial E}{\partial(c/a)} = \frac{V}{3(b/a)}(2\sigma_3 - \sigma_2 - \sigma_1) \quad (6.8)$$

$$\pi = -\frac{\partial E}{\partial V} = \frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \quad (6.9)$$

en donde f_3^A y f_3^B son, respectivamente, las componentes z de las fuerzas (únicas no nulas para esta fase) sobre los átomos de especie A y B que ocupan posiciones τ_1 y τ_3 , y se ha omitido el subíndice

⁶Por diferenciación directa de la curva de ajuste de los valores calculados $E(V)$ obtenidos para un número discreto de volúmenes, utilizando como función de ajuste la relación $E(V)$ proveniente de la ecuación de estado de Murnaghan o bien una serie de polinomios de Chebyshev (ver § 6.3).

correspondiente a la configuración. Nótese que las fuerzas generalizadas asociadas a los cocientes axiales b/a y c/a están relacionadas con la anisotropía en las componentes diagonales del tensor de *stress*. A volumen fijo, $V = V_0$, la relajación estructural respecto de las variables $\mathbf{x} = (u_1, u_2, b/a, c/a)$ se efectúa según sucesivas minimizaciones de línea (es decir, minimizaciones según una dirección prefijada en el espacio \mathbf{x}) de modo que el punto de partida de cada una de ellas es el mínimo de la minimización de línea anterior. La configuración del mínimo en cada línea se obtiene de forma sencilla, imponiendo que la componente de la fuerza según la dirección de minimización sea cero.⁷ La dirección de la primera minimización de línea viene dada por la dirección de la fuerza \mathbf{F}_0 en la configuración inicial; en las sucesivas minimizaciones se adoptan direcciones *conjugadas* construidas a partir de la fuerza calculada en la configuración de partida y de las direcciones de minimización previas, según el esquema de gradientes conjugados (ver la Ref. [22], Cap. 5). Este esquema asegura la minimización de la energía en un número de minimizaciones de línea igual al de variables, en el caso ideal (es decir, si la energía tiene exactamente forma cuadrática, una situación que se cumple de forma sólo aproximada en la región del espacio de configuraciones no muy alejada del mínimo). En la configuración final correspondiente al mínimo ($\mathbf{F}=0$), las fuerzas sobre los átomos son nulas y $\Delta\sigma_b = \Delta\sigma_c = 0$, de donde $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$ (*stress* isótropo).

En esta memoria se presentan también resultados de cálculos en donde se relajó únicamente la forma de la celda a un cierto volumen, manteniéndose fijas las posiciones atómicas. En este caso, la minimización se efectuó de forma en todo similar, considerando (en el ejemplo anterior de un cristal ortorrómbico) un espacio reducido ($b/a, c/a$) y fuerzas generalizadas ($\Delta\sigma_b, \Delta\sigma_c$).

6.2. Parámetros usados en los cálculos

Todos los cálculos presentados en esta memoria se realizaron dentro del marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT), adoptando la aproximación de la densidad local (LDA) para la energía de canje y correlación y usando un esquema de ondas planas y pseudopotenciales *ab initio* que representan el efecto de los cores iónicos sobre los electrones de valencia químicamente activos, de acuerdo con el formalismo expuesto en los Cap. 3–5. Este esquema de cálculo, cuya capacidad predictiva y precisión han sido ampliamente demostradas en multitud de trabajos (ver por ejemplo la Ref. [12]), constituye en la actualidad una implementación standard sumamente *robusta* del formalis-

⁷Suficientemente cerca del mínimo, un cálculo en la configuración inicial \mathbf{x}_0 más otro en la configuración $\mathbf{x}_0 + \lambda\mathbf{u}$, con \mathbf{u} la dirección de minimización y λ un cierto “desplazamiento” de prueba, son normalmente suficientes para localizar la posición de este mínimo por interpolación (supuesta variación lineal de las componentes de las fuerzas).

mo DFT–LDA que permite reducir notablemente el esfuerzo computacional respecto de los métodos de tipo *all electron*. En todos los casos se consideró $T=0$ K y se omitió la pequeña contribución a la energía del cristal del punto cero de las vibraciones de los iones (modelo de red estática).

La forma de la energía de canje y correlación del gas de electrones homogéneo usada en la LDA es la debida a Ceperley y Alder según parametrización de Perdew y Zunger [8] [Ec. (3.26)]. En la resolución autoconsistente de las ecuaciones de Kohn y Sham se utilizó una base de ondas planas con energía cinética (*cutoff*) menor o igual a 24 Ry para representar los potenciales y las funciones de ondas. La diagonalización del sistema de ecuaciones lineales en el que resulta la versión en espacio recíproco de las ecuaciones de Kohn y Sham [Ec. (4.15)] se efectuó por medio de un esquema de diagonalización iterativa [23].

Los pseudopotenciales no locales y conservadores de la norma [13] de los distintos iones se construyeron según el esquema de Kerker [18]. En cada uno de los elementos de las columnas IIIa, IVa, y Va, los electrones de valencia considerados explícitamente en el cálculo corresponden a los que en el estado fundamental del átomo ocupan los orbitales s y p más externos: tres en los elementos del grupo IIIa, cuatro en los del grupo IVa y cinco en los del grupo Va. Las configuraciones electrónicas utilizadas en la generación de los potenciales s, p y d son las que aparecen en Ref. [14]. En el desapantallamiento de los pseudopotenciales de los elementos de los grupos IIIa (que actúan como cationes en los compuestos IIIa–Va) y IVa, así como en todos los cálculos posteriores con estos pseudopotenciales, se tuvieron en cuenta las correcciones no lineales de core en el potencial de canje y correlación (NLCC), según el esquema original de Louie, Froyen y Cohen [16].

Con el fin de resolver las diferencias de energía (en ocasiones muy pequeñas) entre las distintas fases consideradas se efectuó una cuidadosa integración sobre la zona de Brillouin (ver § 4.2). El esquema utilizado en la generación de los conjuntos especiales de puntos de integración es el de Monkhorst y Pack [11] con los reticulados que se muestran en la Tabla 6.1. A efectos de obtener una precisión similar en la energía total de las distintas estructuras consideradas, el número de puntos \mathbf{k} debe ser aproximadamente proporcional al volumen de la zona de Brillouin, que es inversamente proporcional (aproximadamente) al número de átomos en la celda unidad. En el caso de las fases semiconductoras se requiere un número relativamente pequeño de puntos de integración, pero en el caso de las estructuras metálicas la resolución del nivel de Fermi obliga a utilizar conjuntos de puntos especiales mucho más densos junto con un esquema de ocupación gaussiana de los orbitales de Kohn–Sham, con un ensanchamiento de 0.05 eV [24, 25]. El criterio seguido es el de usar aproximadamente 8000 puntos \mathbf{k} para las estructuras metálicas con un solo átomo por celda unidad; 4000 puntos para

Cuadro 6.1: Reticulado de Monkhorst–Pack utilizado en las integraciones en la primera zona de Brillouin para las distintas estructuras consideradas en este trabajo. El reticulado se refiere al conjunto de generadores convencional de cada estructura (ver el Apéndice C).

Estructura	No. de átomos en la celda	Dimensiones del reticulado	No. de puntos \mathbf{k} en la IBZ
cd/zb	2	$8 \times 8 \times 8$	60
bc8	8	$10 \times 10 \times 10$	64
r8	8	$6 \times 6 \times 6$	42
sc16	16	$4 \times 4 \times 4$	4
st12	12	$4 \times 4 \times 4$	6
“Cinabrio” (P6 ₂ 22)	6	$8 \times 8 \times 4$	1155
β -Sn	2	$16 \times 16 \times 16$	344
d - β -Sn	2	$16 \times 16 \times 16$	344
sh	1	$18 \times 18 \times 24$	1080
Immm	2	$16 \times 16 \times 16$	620
Imma	2	$16 \times 16 \times 16$	620
Imm2	2	$16 \times 16 \times 16$	620
hcp	2	$18 \times 18 \times 12$	540
dhcp	4	$18 \times 18 \times 6$	270
fcc	1	$20 \times 20 \times 20$	770
bcc	1	$20 \times 20 \times 20$	250
sc	1	$20 \times 20 \times 20$	220
bct	1	$20 \times 20 \times 20$	1155
Cmca	8	$10 \times 10 \times 10$	150
NaCl	2	$16 \times 16 \times 16$	408
CsCl	2	$16 \times 16 \times 16$	120
NiAs	4	$14 \times 14 \times 10$	280
Cmcm	4	$12 \times 12 \times 14$	1155

estructuras con dos átomos etc. La incertidumbre en la diferencia de energías entre las distintas fases (que es la magnitud relevante en el estudio de la estabilidad relativa) debida a las distintas aproximaciones numéricas efectuadas (elección de la base, integraciones en la zona de Brillouin, relajación estructural etc.) se estima en <5 meV por pareja de átomos. Existen por supuesto aproximaciones adicionales cuya precisión resulta mucho más difícil de acotar, relativas al uso de la LDA, el esquema de pseudopotenciales, la omisión del movimiento vibracional de los iones etc.

Salvo mención explícita en otro sentido, todas las magnitudes extensivas (energía, volumen, entalpía etc) se dan “por fórmula unidad” (pfu); es decir, “por átomo” en el caso de los compuestos del grupo IVa, considerados en el Cap. 7, o “por molécula” (o por pareja de átomos, uno de cada especie⁸) en el caso de los compuestos binarios de tipo IIIa–Va considerados en el Cap. 9. La comparación de estas magnitudes en uno y otro caso requiere multiplicar por 2 los resultados relativos a los elementos del grupo IVa.

6.3. La ecuación de estado de Murnaghan

Dada su sencillez y la plausibilidad de la condición de la cual se deduce, la ecuación de estado (EOS) de Murnaghan [26] es una de las EOS modelo más frecuentemente utilizadas en la modelización del comportamiento de los sólidos frente a la compresión. El uso de esta ecuación abarca tanto el ajuste de datos provenientes de experimentos de alta presión como el tratamiento de los resultados teóricos obtenidos mediante cálculos *ab initio* de la energía total (por ejemplo, a efectos de obtener la entalpía $H(p)$ a partir de la curva $E(V)$ para una determinada fase).

La ecuación de Murnaghan puede obtenerse a partir de la suposición de variación lineal del módulo de volumen B (el inverso del módulo de compresibilidad isotérmica, K) con la presión, p :

$$B(p) = -V \frac{dp}{dV} = B_0 + B'_0(p - p_0) \quad (6.10)$$

con $B_0 = B(p_0)$ el módulo de volumen a la presión p_0 y $B'_0 = \frac{dB}{dp}(p_0)$ la derivada del módulo de volumen respecto de la presión en p_0 ; condición que ciertamente verifica cualquier sólido cristalino en un cierto intervalo de presiones en torno a la presión de referencia p_0 , intervalo que se supone abarca la región de presiones de interés. Usualmente (aunque no necesariamente) se toma $p_0 = 0$ kbar; B_0 y B'_0 representan entonces el módulo de volumen y la derivada con la presión del módulo de volumen

⁸El término “molécula”, aunque frecuentemente utilizado en este contexto, no es realmente apropiado.

en condiciones normales. Integrando sucesivamente la ecuación (6.10) se obtiene:

$$p(V) = -\frac{dE}{dV} = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-B'_0} - 1 \right] \quad (6.11)$$

$$E(V) = \frac{B_0}{B'_0} V \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] + \overbrace{E(V_0) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1}}^{\tilde{E}_0} \quad (6.12)$$

La Ec. (6.11) es la *EOS de Murnaghan de primer orden*. (V_0 en (6.11) y (6.12) es el volumen de equilibrio, o volumen a presión cero; $E(V_0)=E_0$ en (6.12) es la energía correspondiente a este volumen, es decir, la del mínimo de la curva $E(V)$.) Una ventaja de esta ecuación frente a otras ecuaciones de estado modelo es que resulta fácilmente invertible:

$$V(p) = V_0 \left(1 + p \frac{B'_0}{B_0} \right)^{-1/B'_0} \quad (6.13)$$

Habitualmente se emplea la ecuación (6.11) como función de ajuste de datos experimentales o teóricos. Así, por ejemplo, es habitual representar los valores obtenidos en un experimento de alta presión para la presión, p , y el volumen, V , de una fase utilizando la expresión (6.11). Del mismo modo, los resultados del cálculo teórico de la energía total de una fase, E , a distintos volúmenes, V , se representan ordinariamente mediante la función analítica (6.12), lo cual facilita su tratamiento posterior.⁹ En estos casos B_0 , B'_0 y V_0 (y \tilde{E}_0 si se trata de un ajuste a los resultados de un cálculo teórico de la energía total del cristal y se emplea la ecuación (6.12)) son considerados parámetros de ajuste cuyo valor óptimo se determina por medio de un algoritmo de mínimos cuadrados.

En nuestro caso hemos utilizado la EOS de Murnaghan al objeto de evaluar V_0 , $E_0 = E(V_0)$, B_0 y B'_0 , magnitudes todas ellas a $p = 0$, ajustando la expresión (6.12) a los valores teóricos provenientes del cálculo de la energía total, E , frente al volumen, V . En el ajuste hemos utilizado un número

⁹Aun cuando se puede tomar cualquier presión en el intervalo de datos a ajustar como presión de referencia p_0 y lo propio, de acuerdo con el espíritu de la condición de Murnaghan (6.10), es tomar p_0 aproximadamente en la mitad de dicho intervalo de presiones, la práctica habitual en el ajuste a datos experimentales consiste en tomar $p_0 = 0$ kbar incluso en el caso de que el intervalo de presiones para el que existen datos $p(V)$ esté muy alejado de la presión normal (por ejemplo, al considerar el caso típico de una fase que sólo es estable en condiciones de alta presión, en un intervalo de presiones (p_1, p_2) con $p_2 > p_1 \gg 0$). Una justificación de este procedimiento es la de *standardizar* el uso del ajuste de tipo Murnaghan eliminando la necesidad de proveer adicionalmente el valor del parámetro p_0 . Los valores de B_0 , B'_0 y V_0 evaluados en este caso en el que, de hecho, la presión normal no es accesible y, en todo caso, la validez de la aproximación de Murnaghan (6.10) sería sospechosa a esta presión, deben considerarse como meros parámetros de ajuste capaces de reproducir óptimamente el comportamiento experimental en el intervalo de interés una vez introducidos en la ecuación (6.11). Naturalmente, si el comportamiento del módulo de volumen es perfectamente lineal con la presión en todo el intervalo de presiones (incluyendo $p = 0$ kbar) la elección de p_0 es irrelevante.

reducido de puntos en un pequeño intervalo de volúmenes en torno a la posición estimada del mínimo de la curva $E(V)$.

Si el intervalo de volúmenes o presiones en el que se realiza el ajuste es demasiado amplio, la condición de linealidad (6.10) cae en defecto. En este caso, el uso de la ecuación (6.11) o (6.12) en el ajuste a los datos experimentales o teóricos tiende a producir valores para el módulo de volumen B_0 incorrectos y, en general, la calidad del ajuste se resiente. Por esta razón hemos creído preferible utilizar un ajuste polinomial (tipo Chebyshev) para representar los valores calculados $E(V)$ en intervalos más amplios de presión/volumen, con un orden adaptado al número de datos disponibles, ya que la posibilidad de mejorar la calidad del ajuste variando el orden del desarrollo permite una mejor representación de la función $E(V)$.¹⁰

El ajuste polinomial se ha empleado también para comprobar alternativamente los resultados de los valores obtenidos mediante la EOS de Murnaghan para E_0 , V_0 , B_0 y B'_0 , considerando para ello un reducido número de puntos en torno al mínimo de la curva $E(V)$ y un orden del ajuste polinomial adaptado a esta situación (tercer o cuarto orden, habitualmente). En todos los casos considerados el acuerdo entre los valores obtenidos mediante uno y otro procedimiento es satisfactorio.¹¹

Tanto en el ajuste de tipo Murnaghan en un intervalo de volúmenes reducido en torno a V_0 como en el ajuste de tipo Chebyshev en intervalos más amplios, la función de ajuste permite reproducir los resultados teóricos $E(V)$ directamente obtenidos en el cálculo con una precisión del orden de 10^{-4} meV pfu: la precisión en los parámetros de ajuste B_0 y B'_0 es de aproximadamente 0.01 Mbar y 0.5 (adimensional) respectivamente.

¹⁰Se puede sin embargo considerar la ecuación de Murnaghan de segundo orden, que se obtiene incluyendo un término cuadrático en p en la expresión (6.10), $B(p) = B_0 + B'_0(p - p_0) + B''_0(p - p_0)^2$, y que permite representar la variación del módulo de volumen con la presión en un intervalo de presiones más amplio. Sin embargo, la EOS a la que conduce esta expresión no resulta fácilmente invertible, y se pierde así uno de los principales atractivos de la Ecuación de Murnaghan de primer orden.

¹¹El ajuste mediante una EOS de tipo Murnaghan, basado en una suposición razonable del comportamiento del módulo de volumen $B = -V dp/dV = V d^2 E/dV^2$ en torno a $p = 0$ kbar, es preferible a un ajuste polinomial en el caso de que el número de puntos calculados sea muy reducido, ~ 6 .

Capítulo 7

Fases estructurales de alta presión de los elementos del grupo IVa Silicio y Germanio

7.1. Introducción

El Silicio es un material de un elevado interés tecnológico y fundamental y su forma diamante, que corresponde a la fase estable de este elemento en condiciones normales, es posiblemente la fase semiconductora más exhaustivamente estudiada hasta la fecha. Existe asimismo un respetable número de trabajos experimentales y teóricos relativos a las distintas fases del Silicio obtenidas en condiciones de alta presión. Los trabajos experimentales de Jamieson y colaboradores en Silicio y Germanio, a principios de la década de 1960, se sitúan en el origen de los estudios estructurales a alta presión en materiales semiconductores de tipo $A^N B^{8-N}$ (en donde el superíndice indica la columna de la tabla periódica a la que pertenecen las especies químicas). Asimismo, el estudio teórico de estos compuestos realizado por Yin y Cohen a principios de la década de 1980 constituye el primer cálculo *ab initio* de la estabilidad de fases a alta presión. De los esfuerzos comunes de estos trabajos ha surgido una imagen detallada del comportamiento bajo presión del Silicio, si bien es de notar que sólo recientemente se han resuelto algunas incógnitas pendientes concernientes al diagrama de fases de este material. El esfuerzo experimental puesto en el estudio del Germanio a alta presión es sin embargo muy inferior al aplicado en el caso del Silicio, y la incertidumbre no sólo en los valores de las presiones de transición sino en la secuencia misma de las transiciones es considerablemente mayor.

En este capítulo presentamos los resultados de un estudio teórico de las fases estructurales del Silicio y el Germanio, que incluye en particular todas las fases cristalinas observadas hasta la fecha en los experimentos de alta presión realizados en estos materiales. Los resultados para estos materiales sirven asimismo para ilustrar algunos aspectos de los cálculos efectuados.

7.1.1. Secuencia observada de transiciones al aumentar la presión

Silicio

Tanto el Silicio como el Germanio cristalizan en condiciones normales en la fase diamante. Al comprimir el Silicio en la estructura diamante, fase que es conocida como Si-I, se observa una transición a una fase Si-II con la misma estructura que la fase β del Estaño (β -Sn) a una presión de ~ 100 – 125 kbar [28, 29, 30, 31]. La primera evidencia de la existencia de esta transición se remonta a los estudios pioneros de Minomura y Drickamer [27] y de Jamieson y colaboradores [28]. Inicialmente se pensó que la estructura β -Sn se transformaba directamente en una fase con estructura hexagonal simple (Si-V) a una presión de ~ 130 – 165 kbar [29, 30, 31], pero recientemente se ha descubierto la existencia de una fase intermedia designada por medio de su grupo espacial, *Imma*, que de acuerdo con la evidencia experimental actual es favorecida respecto de las fases β -Sn y sh en este intervalo de presiones [34]; el intervalo de estabilidad de la fase tipo β -Sn es bastante reducido. La fase hexagonal simple es estable hasta una presión de ~ 380 kbar, por encima de la cual se observa una transición a una nueva fase denominada Si-VI [29, 33] cuya estructura sólo ha sido resuelta en fechas recientes. Originalmente se sugirió que Si-VI podría consistir en un apilamiento de capas de tipo hexagonal compacto, como en la estructura doble-hexagonal-compacta (dhcp, ver el Apéndice C.9) [29], intermedio entre el apilamiento propio de la estructura (mono) hexagonal compacta (hcp) y el de la estructura cúbica centrada en las caras (fcc). posteriormente se descartó esta asignación estructural y se sugirió una estructura semejante a la de la denominada fase X de la aleación $\text{Pb}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}$ [33], pero esta asignación también se demostró incorrecta. La fase Si-VI desafió todos los intentos de elucidación y permaneció como un misterio hasta que en 1999 Hanfland y colaboradores la identificaron conclusivamente como una estructura con grupo espacial *Cmca* (ortorrómbica centrada en las bases) y 8 átomos en la celda unidad primitiva [35], a raíz de la identificación de una estructura semejante en Cesio (Cs-V [36]). La fase Si-VI se transforma en la estructura hexagonal compacta (hcp, Si-VII) a ~ 420 kbar [29, 32, 33], fase que a su vez se transforma en la estructura cúbica centrada en las caras (fcc) a una presión de ~ 790 kbar [32, 33]. Los experimentos realizados hasta la fecha a ultra

alta compresión muestran que esta fase no sufre ninguna transición adicional hasta las presiones más elevadas que se han alcanzado en este material, de ~ 2500 kbar [33].¹

Germanio

Al igual que en el caso del Silicio, la aplicación de presión a la forma semiconductora diamante del Germanio (Ge-I), estable en condiciones normales, produce una transición a una fase metálica de estructura tipo β -Sn (Ge-II) a una presión de ~ 100 kbar [61], que a su vez se transforma en una fase con estructura sh vía la fase intermedia Imma [87]. A diferencia del Silicio sin embargo, el intervalo de estabilidad de la fase β -Sn-Ge es muy amplio: la transición a la estructura intermedia Imma ocurre a una presión de ~ 750 kbar, fase que experimentalmente se estima que es estable hasta ~ 850 kbar.² Al aumentar la presión aplicada a esta fase sh se ha observado una transición a la estructura doble hexagonal compacta (dhcp) a ~ 1020 kbar [75]; sin embargo este resultado no ha sido reproducido y se plantean dudas acerca de la estructura de una tal fase [86]. No se ha observado ninguna otra transición hasta la máxima presión alcanzada en este material de ~ 1250 kbar.

El estudio de las fases mencionadas del Silicio y el Germanio se considera en § 7.2 y 7.3.

7.1.2. Fases metaestables obtenidas en descompresión

Además de las fases nombradas, que según la evidencia experimental existente son estables en distintos intervalos de alta presión en el Silicio y el Germanio, se han obtenido también varias fases metaestables al descomprimir en distintas condiciones las fases de alta presión

Al reducir la presión de la fase β -Sn se recupera una fase tetracoordinada con una celda unidad tipo cúbica-centrada en el cuerpo que contiene ocho átomos, y que por esta razón es conocida con el nombre de bc8 (Si-III) [30, 31, 51, 52, 53]. Una fase en todo semejante ha sido obtenida en el caso de Germanio (Ge-IV), siguiendo el mismo procedimiento que en Silicio [69].³ Recientemente se ha descubierto que la fase β -Sn del Silicio no se transforma directamente en la fase bc8, sino que la transformación ocurre vía una fase romboédrica intermedia denotada r8 cuya celda unidad contiene 8

¹Los autores de Ref. [34] han propuesto que las fases fcc e Imma sean nombradas Si-X y Si-XI, respectivamente. Este "etiquetado" de las fases no parece haber sido usado regularmente en la literatura sobre el tema.

²Estos valores están sin embargo sujetos a una elevada incertidumbre experimental; en la Ref. [86] los autores de los mismos mencionan la posibilidad de que tal vez deban de ser "revisados a la baja un poco" a la luz de trabajos posteriores no publicados.

³La numeración de las fases es particularmente desafortunada en este caso. Con anterioridad al estudio de Nelmes y colaboradores [69], quienes identificaron conclusivamente la fase Ge-IV, un único estudio realizado por Bates y colaboradores sugería la posibilidad de formación de la estructura bc8 en Ge [88].

átomos y de la cual la fase bc8 es un caso particular [55].⁴ La fase romboédrica r8 sufre una transición completamente reversible hacia la fase bc8-Si a una presión de ~ 20 kbar [55]. No existe que sepamos ningún estudio experimental que afirme haber encontrado una fase semejante en el caso del Germanio, aunque las semejanzas existentes en el comportamiento a alta presión del Silicio y el Germanio hacen pensar que tal pudiera ser el caso. Otra estructura tetraédrica, que tiene una celda unidad primitiva cúbica simple con 12 átomos en la base, ha sido observada al disminuir la presión de la fase β -Sn en el caso del Germanio (Ge-III) [69, 59, 61, 62]. Las fases st12-Ge y bc8-Si fueron observadas y descritas por primera vez casi simultáneamente, a principios de la década de 1960 [51, 59, 52]. Aun siendo una estructura tetracoordenada, los ángulos de enlace de st12 están muy distorsionados respecto del ángulo tetraédrico ideal, y la estructura presenta rasgos topológicos específicos e inusuales, como son la presencia de anillos formados por un número impar de átomos. La formación de st12-Ge o bc8-Ge al disminuir la presión de la fase β -Sn-Ge depende de las condiciones en las que se reduzca la presión. Los estudios efectuados indican que cuando el Germanio se trae rápidamente (< 1 s) a presión ambiente desde una presión de aproximadamente 140 kbar la fase formada es bc8, mientras que la formación de la fase st12 se ve favorecida por una despresurización mas lenta [69]. En el caso del Silicio, la fase bc8 se obtiene por descompresión lenta de la fase β -Sn-Si [30, 31, 51, 55]. En un único experimento en el que la descompresión se efectuó bruscamente [54] se obtuvieron otras dos fases de estructura no resuelta, presumiblemente también tetraédricas.⁵ Sin embargo, hasta la fecha la fase st12 no ha sido observada en Silicio.⁶ El calentamiento y posterior recristalización de la fase bc8 en Silicio origina una fase (Si-IV) que ha sido identificada como tipo diamante hexagonal [53, 51] o lonsdalita, y que presenta la misma secuencia de apilamiento de planos hexagonales (ocupados en este caso por una misma especie química) que la estructura wurtzita, si bien existen ciertas dudas acerca de esta asignación [86]. Una fase similar ha sido observada en el caso del Germanio. Pequeñas regiones de apilamiento de tipo wurtzita se pueden crear igualmente en Silicio mediante nanoindentación de la fase diamante [63]. Se sabe que la estructura diamante hexagonal en Silicio es ligeramente superior en energía que la estructura diamante (cúbica) (la diferencia de energías calculadas en las Ref. [44, 64] es de aproximadamente 0.01 eV por átomo.)

⁴Los autores de Ref. [55] han propuesto que la fase r8 sea nombrada Si-XII.

⁵Estas fases han sido nombradas Si-VIII y Si-IX. Aunque las posiciones atómicas en la celda unidad no fueron determinadas, los autores de la Ref. [54] encontraron que el patrón de difracción era consistente con los grupos espaciales $P4_12_1$ y $P4_22$, respectivamente. No obstante, estos resultados no han sido reproducidos, que sepamos.

⁶La disposición de los átomos de Silicio en el polimorfo del SiO_2 conocido como *keatita* es prácticamente idéntica que la de los átomos de germanio en la fase st12; el grupo espacial y las posiciones Wyckoff son iguales y los valores de los parámetros estructurales son muy similares.

Las fases complejas st12, bc8 y r8, en el caso de ser observadas, son según toda la evidencia experimental disponible, metaestables a presión ambiente respecto de las respectivas formas diamante. Están principalmente compuestas de tetraedros distorsionados que presentan una cierta diversidad de longitudes y ángulos de enlace, y poseen una densidad de empaquetado notablemente mayor que la de las respectivas fases diamantes a la misma presión. La complejidad de la fase st12 en lo que respecta a la variación de longitudes de enlace (o distancias entre primeros vecinos), la existencia de átomos en diferentes entornos químicos y la presencia en esta estructura de anillos de átomos compuestos de cinco y siete miembros, características todas ellas de los materiales amorfos, ha hecho de esta estructura un modelo cristalino utilizado en el estudio de las propiedades electrónicas y ópticas de las fases sólidas amorfas del Silicio y del Germanio [66, 67]. La descripción detallada de estas fases se da en los Apéndices C.1 y C.2. Los resultados de nuestro estudio de las mismas se presentan en el Cap. 8.

7.2. Curvas de energía-volumen y construcción del diagrama de fases

En las Figuras 7.1–7.4 se representa la energía, E , frente al volumen, V , para las distintas fases estructurales del Silicio y el Germanio consideradas en este trabajo: diamante (cd), β -Sn, hexagonal simple (sh), hexagonal compacta (hcp), doble hexagonal compacta (dhcp), cúbica centrada en las caras (fcc), cúbica centrada en el cuerpo (bcc), simple cúbica (sc), Cmca, tetragonal centrada en el cuerpo (bct), bc8, r8 y st12. (ver § 7.1).⁷ Varias de estas fases presentan grados de libertad estructurales; las curvas $E(V)$ mostradas en las Figuras 7.1-7.4 corresponden a las estructuras completamente relajadas según se explico en § 6.1. Debido a la cercanía de las curvas $E(V)$ en la región de volúmenes pequeños (presiones altas) resulta difícil discernir usando la escala de las Figuras 7.1 y 7.3 la disposición relativa de dichas curvas en esta región. En beneficio de la claridad, en las Figuras 7.2 y 7.4 se da una representación aumentada de esta región. Figuras como estas se presentan normalmente en los trabajos teóricos de las fases de alta presión, por lo que es posible efectuar comparaciones precisas con otros estudios teóricos aparecidos en la literatura reciente sobre estos materiales vía las Figuras 7.1–7.4.

La presión fue calculada por diferenciación de las curvas de los ajustes de tipo Chebyshev representadas en las Figuras 7.1–7.4. Se comprueba que los valores obtenidos de este modo se encuentran en excelente acuerdo con los que se obtienen del cálculo directo de la presión por medio de la ex-

⁷La energía de la fase Imma (fase que será considerada separadamente en § 7.7) no aparece representada en esta figura, dado que en la escala de la misma es difícilmente distinguible de las fases β -Sn y sh en la región de interés.

presión del teorema del *stress* (ver § 4.3) [68]. La estabilidad relativa de las fases se puede obtener también directamente de las Figuras 7.1–7.4. A presión nula, la fase con menor entalpía de entre todas las consideradas es la que tiene menor energía; el volumen de equilibrio V_e corresponde al del mínimo de la curva $E(V)$ para dicha fase. La presión de coexistencia p_e entre dos fases I y II, es decir, la presión a la cual sus entalpías son iguales, de modo que a presiones superiores la fase II tiene menor entalpía que la fase I y viceversa, corresponde a la pendiente (cambiada de signo) de la tangente común entre sus curvas $E^I(V)$ y $E^{II}(V)$, y los volúmenes de transición, V_e^I y V_e^{II} , son los correspondientes a los de los puntos de tangencia en estas las dos curvas. Es inmediato comprobar que para estos dos puntos se cumple $p_e = -\Delta E/\Delta V = (E^{II}(V_e^{II}) - E^I(V_e^I))/(V_e^{II} - V_e^I)$, es decir, $H^I(p_e) = E^I + p_e V_e^I = E^{II} + p_e V_e^{II} = H^{II}(p_e)$.⁸ La estabilidad relativa entre dos fases queda así delimitada en las Fig. 7.1–7.4 por la presión p_e de su tangente común; al aumentar la presión, el volumen de la fase I disminuye hasta llegar al punto de tangencia. A la presión correspondiente a este punto las dos fases tienen la misma entalpía. Un ligero aumento de la presión conduce a que la fase II tenga menor entalpía que la fase I, e idealmente (en ausencia de cualquier barrera energética) se produciría una transición I→II con una cierta variación de volumen, $\Delta V = V_e^I - V_e^{II}$, y de energía interna, $\Delta E = E^{II}(V_e^{II}) - E^I(V_e^I)$.

Aunque es posible extraer toda la información necesaria acerca de la estabilidad relativa de las fases de las Figuras 7.1–7.4 mediante esta construcción, esta estabilidad queda mejor ilustrada representando las curvas de entalpía–presión, $H(p)$, que se muestran en las Figuras 7.5 y 7.6 y que serán discutidas en detalle en las secciones siguientes. Por claridad, en estas figuras se representa la *diferencia* de entalpías ΔH entre cada fase y la fase bcc (que se toma a estos efectos como referencia). De otro modo, la pequeña variación con la presión de la *diferencia* de entalpías entre fases, que es la magnitud relevante para establecer la estabilidad relativa entre las mismas, en comparación con la variación *absoluta* de la entalpía de cada fase, dificulta la discusión de los resultados. La fase termodinámicamente más estable a una cierta presión es aquella que a esa presión tiene una menor entalpía absoluta; en las figuras 7.5 y 7.6, la fase con menor entalpía de entre todas las consideradas es también la que tiene una menor diferencia ΔH .

⁸Esta construcción se denomina habitualmente “criterio de la tangente común” o “de la doble tangente”.

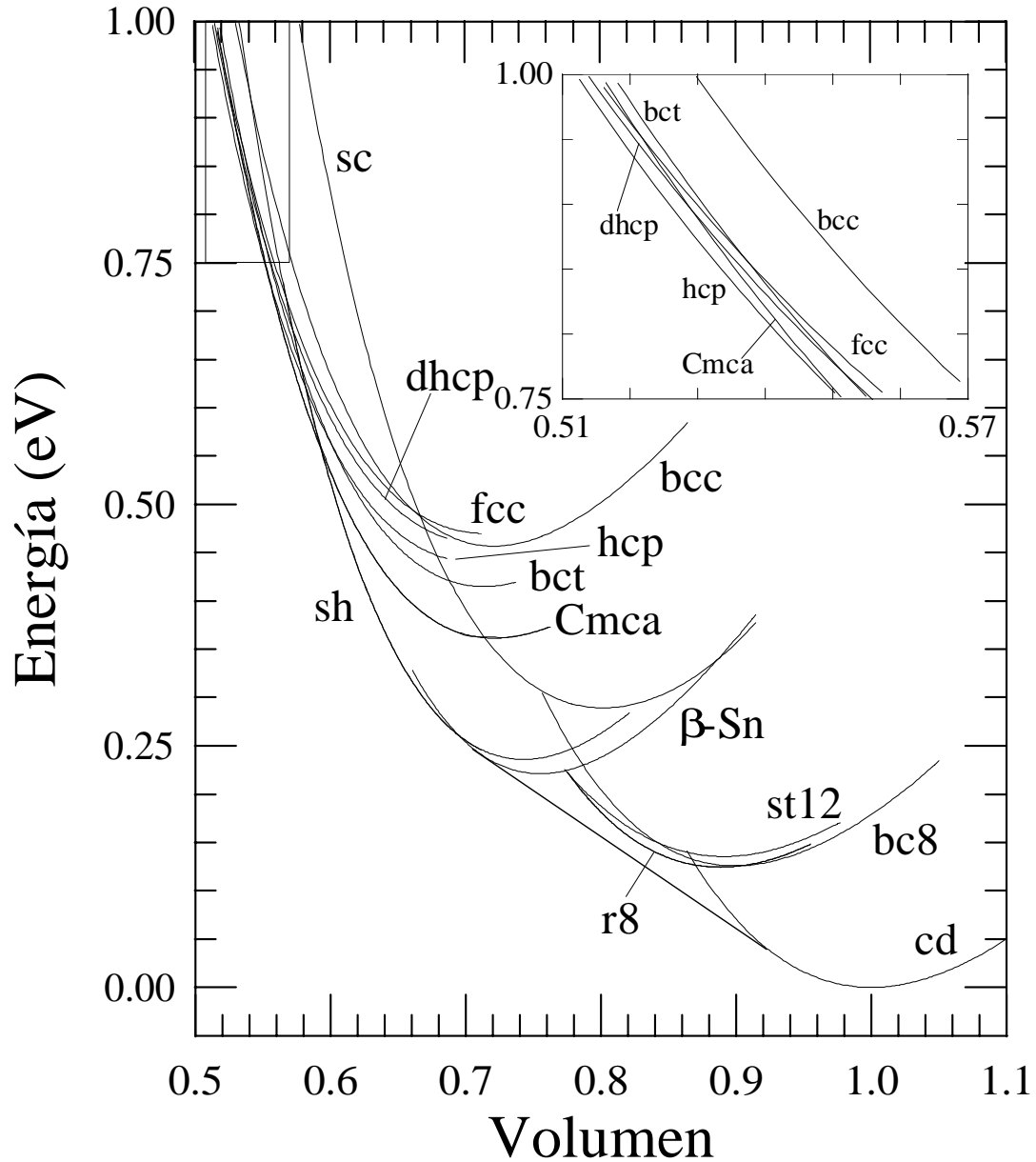


Figura 7.1: Curvas de energía-volumen para distintas fases estructurales del Silicio. El volumen se da normalizado al volumen de equilibrio teórico de la fase cd, $V_0^{teo} = 19,686 \text{ \AA}^3$ pfu. El area recuadrada en la figura principal se muestra aumentada en el gráfico interior. Se ha dibujado asimismo la tangente común entre las curvas $E(V)$ de las fases β -Sn y cd.

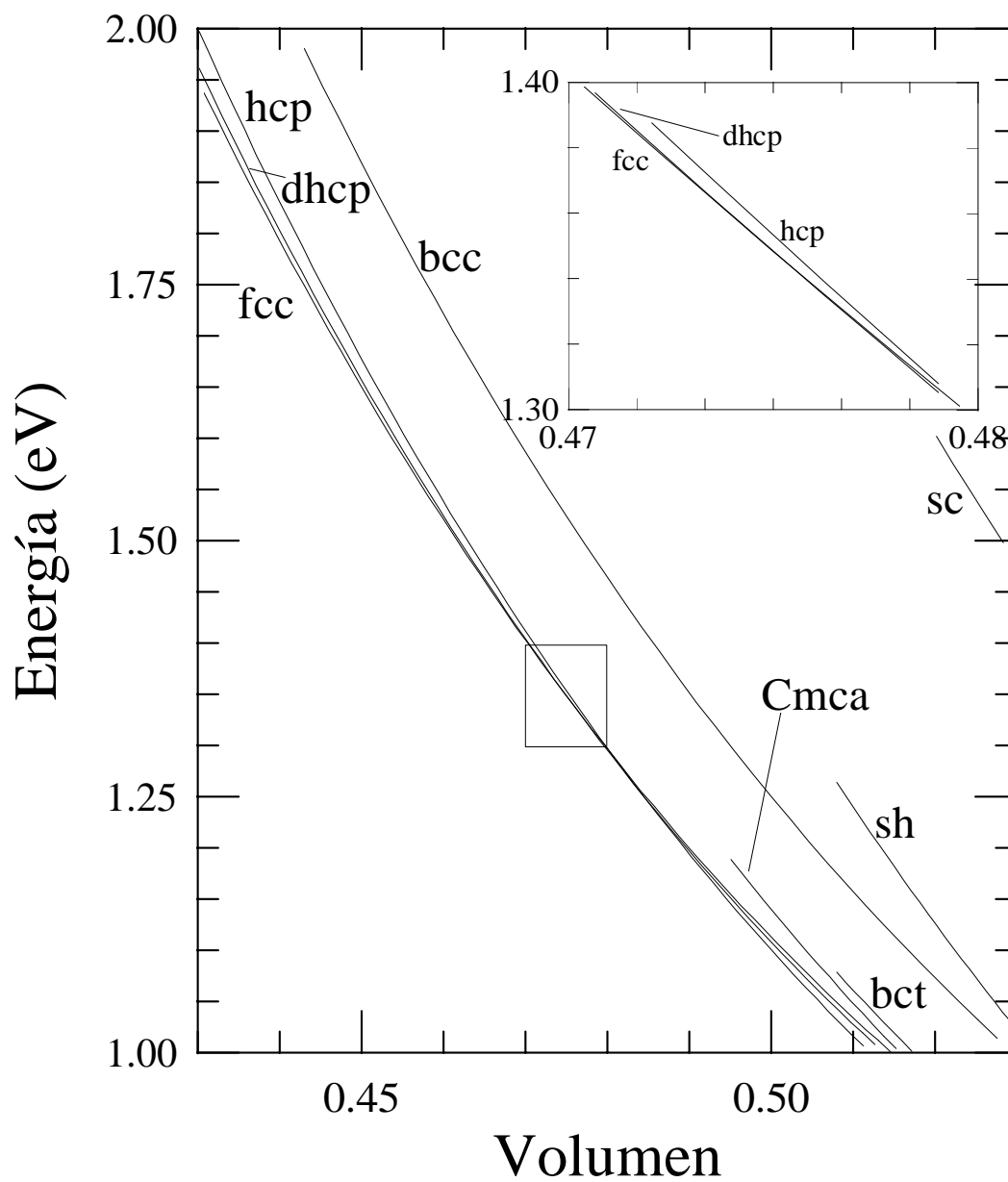


Figura 7.2: Igual que la Fig. 7.1, en la región de muy alta compresión.

Los tests efectuados durante los cálculos indican que la diferencia de energías entre fases está convergida dentro del margen de ~ 0.003 eV por átomo. También hemos comprobado el efecto de la inclusión de correcciones no lineales de canje y correlación para el core (NLCC, ver § 5.2). En Silicio, el efecto más señalado de estas correcciones es que a un volumen dado la presión aumenta en unos 10 kbar aproximadamente al incluir NLCC, lo cual, por ejemplo, cambia el valor estimado de la constante de red de la fase diamante de 5.382 \AA (sin correcciones de core) a 5.400 \AA (con correcciones de core), es decir, desplaza (ligemente) este valor hacia el valor experimental de 5.429 \AA [65]. Un efecto similar se observa en el caso del Germanio. Aunque la incorporación de correcciones no lineales de core sin duda mejora la calidad de los resultados teóricos no creemos que su inclusión sea particularmente importante en Silicio, incluso a los volúmenes reducidos considerados en nuestro estudio. El efecto de la inclusión de NLCC en los cálculos de la estabilidad relativa de las fases ha sido considerado anteriormente [95].

En el caso del Silicio, los valores calculados para las diferencias de energías entre las fases cd, sc, bcc y fcc son más cercanos a los resultados obtenidos por Methfessel y colaboradores usando un esquema LMTO [50] que a los resultados de los cálculos pioneros de Yin y Cohen [39] usando un esquema de pseudopotenciales formalmente idéntico al empleado en nuestros cálculos (PWPP). Por ejemplo, la diferencia de energías a presión cero entre las fases cd y bcc que resulta de nuestros cálculos es de 0.46 eV por átomo, un valor significativamente más cercano al resultado FP-LMTO de 0.43 eV por átomo [50] que al valor citado por Yin y Cohen de 0.53 eV por átomo [39].⁹ Una situación similar ocurre en el caso del Germanio. Nuestros resultados están sin embargo en buen acuerdo con los cálculos (LDA)-PWPP más recientes en las fases cd y β -Sn del Silicio (Moll *et al.* en Ref. [72], y Boyer *et al.* en Ref. [45]) y del Germanio (Kresse y Hafner en Ref. [73]). En sus cálculos, Yin y Cohen tomaron un valor de la energía cinética de corte de la base de ondas planas de 11.5 Ry y un conjunto especial de puntos para la integración en la zona de Brillouin de las fases metálicas considerablemente menor que el usado por nosotros. Adicionalmente, Yin y Cohen emplearon la fórmula de Wigner [80] en la aproximación LDA a la energía de canje y correlación: en nuestros cálculos hemos empleado la forma de Ceperley–Alder [8], según la parametrización de Perdew y Zunger, que es una expresión más precisa de la densidad de energía de canje y correlación del gas de electrones homogéneo en

⁹Sin embargo nuestros cálculos sitúan a la fase β -Sn a una energía significativamente menor que la obtenida en los cálculos FP-LMTO [50]. A la vista del buen acuerdo entre nuestros resultados y los resultados FP-LMTO para otras fases (a volúmenes más comprimidos) no es probable que esta discrepancia sea debida al uso de un pseudopotencial. Hacemos notar que debido a su estructura cristalina la fase β -Sn es particularmente difícil de tratar con el método FP-LMTO [81], y es muy posible que éste sea el origen de las discrepancias entre ambos cálculos en lo tocante a esta estructura.

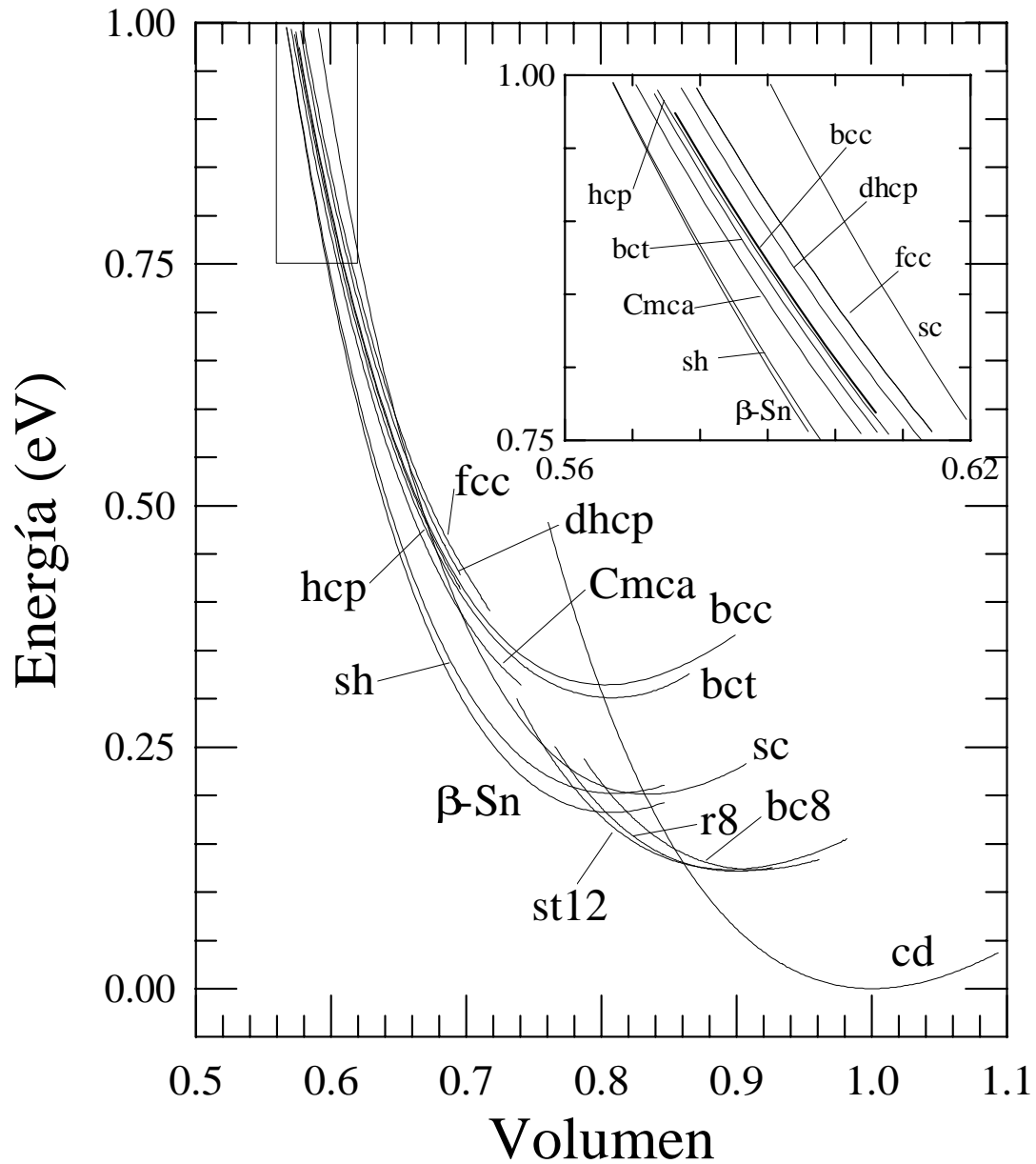


Figura 7.3: Curvas de energía-volumen para distintas fases estructurales del Germanio. El volumen se da normalizado al volumen de equilibrio teórico de la fase cd, $V_0^{teo} = 22,317 \text{ \AA}^3$ pfu. El area recuadrada en la figura principal se muestra aumentada.

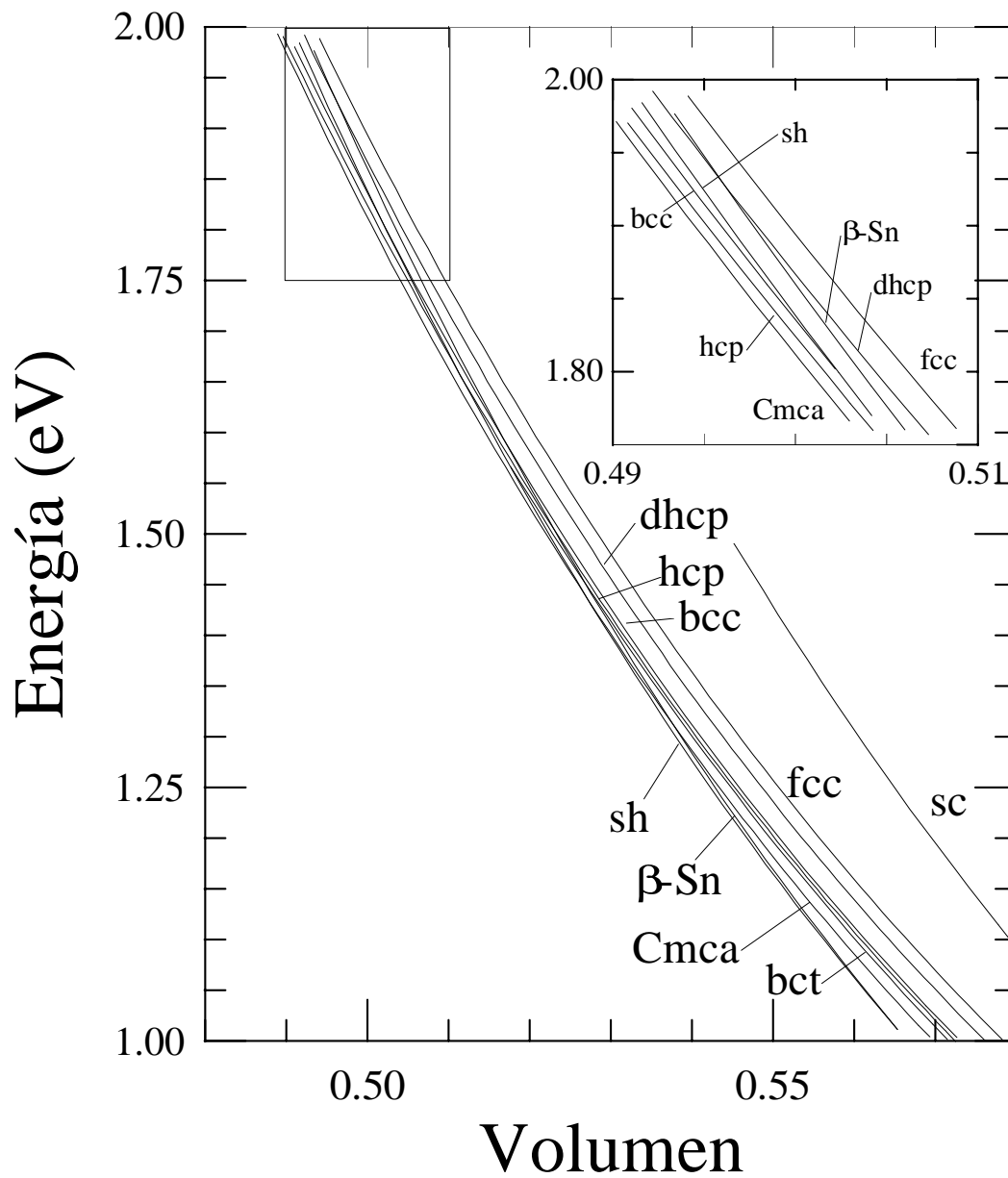


Figura 7.4: Igual que la Fig. 7.3, en la región de muy alta compresión.

un amplio intervalo de densidades. La energía disminuye al aumentar el *cutoff*, de acuerdo con el principio variacional en el que se fundamenta la DFT, y, para una determinada fase, esta disminución es ligeramente mayor para los volúmenes mayores. Una consecuencia de este desplazamiento de las curvas $E(V)$ es que el volumen de equilibrio de la fase diamante aumenta ligeramente al aumentar el *cutoff*. El efecto del *cutoff* de 11.5 Ry usado en los trabajos pioneros de Yin y Cohen [39] es el de introducir un *bias* sistemático en la energía de modo que la diferencia de energías con respecto a los resultados mejor convergidos obtenidos con *cutoff* mayores es mayor cuanto mayor es el volumen. Adicionalmente creemos que los errores introducidos por el truncamiento de la base y la resolución finita del conjunto de puntos \mathbf{k} utilizados en el caso de las estructuras metálicas han sido subestimados en algunos estudios teóricos previos.

Cuadro 7.1: Parámetros estructurales a presión nula para las estructuras de tipo diamante, st12, bc8 y r8 de Si y Ge; volumen (V_0 , en \AA^3 pfu), módulo de volumen (B_0 , en Mbar) y derivada con la presión del módulo de volumen (B'_0 , adimensional). Se da también la energía de las estructuras a presión nula con respecto a la de la fase zincblenda ($\Delta E = E_0 - E_0^{zb}$, en meV pfu). Los valores entre paréntesis corresponden a resultados experimentales.

Material	Fase	V_0 (\AA^3)	B_0 (Mbar)	B'_0	ΔE (meV)
Si	cd	19.686 (20.024 ^a)	0.96 (0.98 ^a)	4.3 (4.24 ^a)	
	bc8	17.76 (18.26 ^a)	0.91 -	4.1 -	126
	r8	17.49	0.89	4.0	125
	st12	17.541	0.82	4.1	136
Ge	cd	22.317 (22.640 ^a)	0.73 (0.77 ^a)	4.4 ($\sim 4 \pm 1.0$ ^a)	
	bc8	20.43 (20.82 ^a)	0.70 -	4.2 -	120
	r8	20.08	0.68	4.0	121
	st12	19.964 (20.024 ^a)	0.63 -	4.3 -	123

^aReferencia [133]

7.3. Estabilidad relativa de las fases y secuencia de transiciones

7.3.1. Silicio

Las curvas de entalpía–presión de la Fig. 7.5 muestran la siguiente secuencia de transiciones de fase predicha por nuestros cálculos (sujeta a las consideraciones de § 7.9):¹⁰

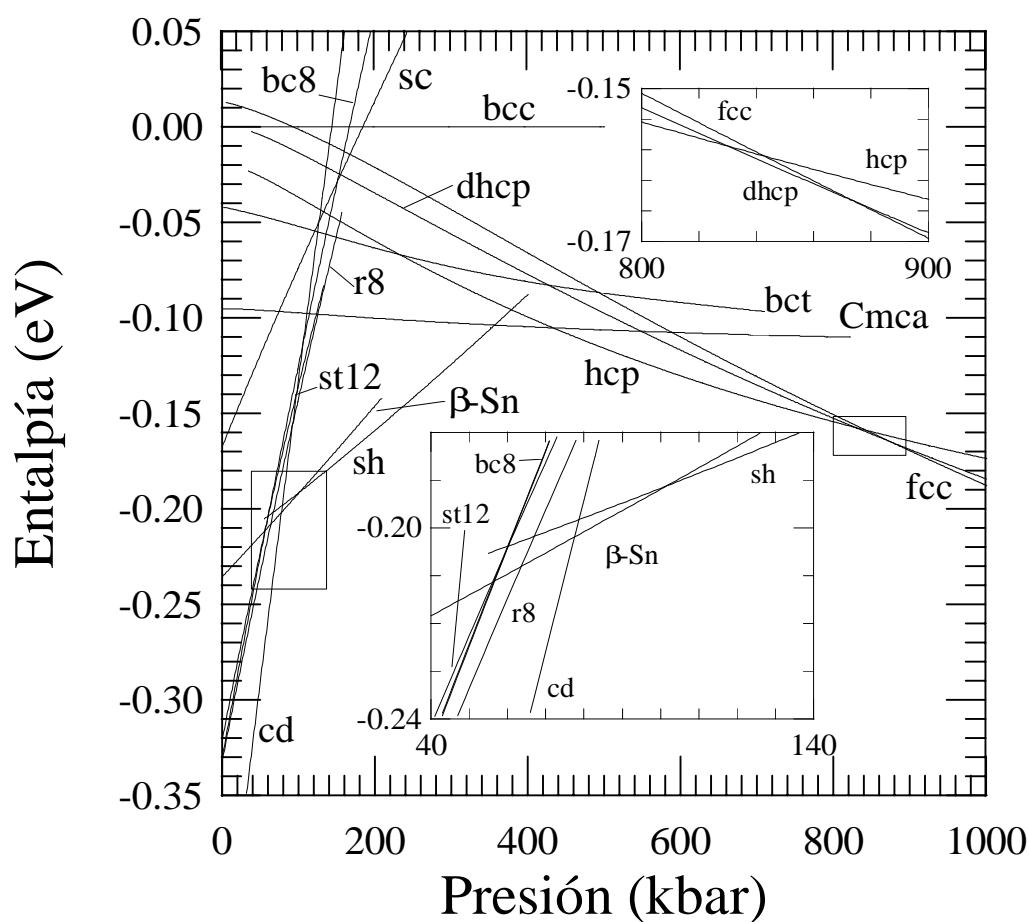


Figura 7.5: Curvas de entalpía–presión para distintas fases estructurales del Silicio. A cada presión, la entalpía se da respecto de la entalpía de la fase bcc. Las áreas recuadradas en torno a las regiones donde se producen las transiciones $cd \rightarrow \beta\text{-Sn} \rightarrow \text{sh}$ y $\text{hcp} \rightarrow \text{fcc}$ aparecen ampliadas en las figuras interiores.

¹⁰Ver § 7.7 para el caso de la fase Imma.

Cuadro 7.2: Presiones de coexistencia calculadas entre las fases, p_e , para cada una de las transiciones I→II observadas experimentalmente en Silicio y volúmenes correspondientes a cada una de las dos fases, V_e^I y V_e^{II} . Adicionalmente se incluyen resultados para las transiciones no observadas sh→hcp, hcp→dhcp y dhcp→fcc (vet texto).

I→II	p_e (kbar)	V_e^I (Å ³)	V_e^{II} (Å ³)
cd→β-Sn	78	18.361	14.013
β-Sn→sh ^a	102	13.796	13.581
sh→Cmca	360	11.965	11.345
Cmca→hcp	435	11.006	10.765
hcp→fcc	843	9.545	9.404
sh→hcp	377	11.877	10.999
hcp→dhcp	830	9.575	9.476
dhcp→fcc	874	9.374	9.332

^aPara la transición β-Sn→Imma→sh ver § 7.7.

Las presiones de coexistencia y los volúmenes correspondientes a la secuencia calculada se muestran en la Tabla 7.2. Esta secuencia difiere de la experimentalmente observada en un único punto: en nuestros cálculos existe una región de presiones muy pequeña en donde la estructura dhcp es estable entre las estructuras hcp y fcc. De hecho, las curvas de entalpía de las fases fcc, hcp y dhcp son tan cercanas en la región de ~800–850 kbar que la pequeña región de estabilidad de la fase dhcp puede perfectamente atribuirse a pequeñas imprecisiones residuales de los cálculos (ver § 7.3.3).

La transición cd→β-Sn

Para el Silicio, la presión de coexistencia calculada entre las fases cd y β-Sn es de 78 kbar, que es significativamente inferior a los resultados experimentales para la presión de transición cd→β-Sn de ~103 kbar obtenido por McMahon y Nelmes [34], 113 ± 2 kbar debido a Hu *et al.* [31], 117 kbar de McMahon *et al.* [70] y el valor original de ~125 kbar obtenido por Jamieson [28].¹¹ El valor calculado es sin embargo cercano a la presión de transición experimental de 88 kbar obtenida por Olijnyk *et al.* [29]. Es difícil juzgar la calidad de los diferentes resultados experimentales, si bien los estudios más recientes, que hacen pleno uso de las nuevas aportaciones técnicas en difracción de polvo de tipo ADX, sugieren un valor de la presión de transición ligeramente superior a 100 kbar y, por lo tanto, unos 20 kbar mayor (al menos) que el valor calculado para la presión de coexistencia cd–

¹¹Para la forma de considerar la presión de transición experimental, ver § 7.9.

β -Sn. Las razones para esta discrepancia no son del todo claras en el momento presente; en § 7.9 se consideran distintas posibilidades. Los autores de Ref. [31] han sugerido que el valor de la presión de transición más bajo obtenido por Olijnyk es indicativo de condiciones no-hidroestáticas en la cámara de presión. La presión de transición es sensible a las condiciones de hidrostaticidad en la cámara, aunque esta dependencia no ha sido suficientemente estudiada. Según un estudio experimental, en el caso del Silicio la transición $cd \rightarrow \beta$ -Sn ocurre a una presión de ~ 85 kbar cuando se llena toda la cámara con muestra y se prescinde del fluido transmisor de la presión. De forma general, la regla parece ser que las presiones de transición medidas se vean reducidas al aplicar *stress* no hidroestático sobre la muestra.¹²

Los diversos trabajos teóricos aparecidos en la literatura sobre la transición $cd \rightarrow \beta$ -Sn en el Silicio muestran una cierta dispersión en lo relativo a la presión de coexistencia de estas dos fases, aunque los cálculos más modernos y precisos apoyan un valor próximo al obtenido en nuestro trabajo. En el estudio pionero efectuado por Yin y Cohen se obtuvo un valor de ~ 96 kbar usando el método PWPP, en excelente acuerdo con los resultados experimentales disponibles a la fecha para la presión de transición $cd \rightarrow \beta$ -Sn, lo cual en su momento estimuló enormemente este tipo de estudios [39]. Recientemente, Boyer *et al.* [45] han obtenido mediante cálculos PWPP un valor de 84 kbar. En un cálculo posterior PWPP efectuado por Moll *et al.* [72] la presión de coexistencia obtenida fue de 80 kbar. Creemos que el valor inferior de ~ 80 kbar está ahora firmemente establecido como la predicción dentro de la LDA para la presión de coexistencia $cd \rightarrow \beta$ -Sn en Silicio. Una situación similar ocurre con el Germanio (ver § 7.3.2).

La transición β -Sn \rightarrow Imma \rightarrow sh

De nuestros cálculos se desprende la existencia de un cierto intervalo de estabilidad para la fase de tipo Imma entre las fases β -Sn y sh (ver § 7.7 y la Fig. 7.5), en buen acuerdo con la evidencia experimental previa [34, 70] y con los resultados de otro cálculo teórico PWPP [46]. Dado que la fase Imma permite conectar de forma continua las fases previamente observadas β -Sn y sh mediante una deformación cuasienergética, su reciente identificación en Silicio y Germanio no fue completamente inesperada.¹³ Aunque el hecho de que la transición entre las fases β -Sn y sh no ocurre directamente está hoy plenamente aceptado, resulta no obstante ilustrativa la comparación entre los distintos valores

¹²Este efecto no ha merecido suficiente atención experimental o teórica. Para una exposición de las observaciones experimentales *crudas* relativas al mismo, véanse por ejemplo las Ref. [62] y [74].

¹³Asimismo, se ha creído ver indicios de una fase semejante (Imm2) en el diagrama de fases de alta presión de InSb y GaAs (si bien esta asignación no está actualmente fuera de toda duda, ver el Cap. 9) [69, 128].

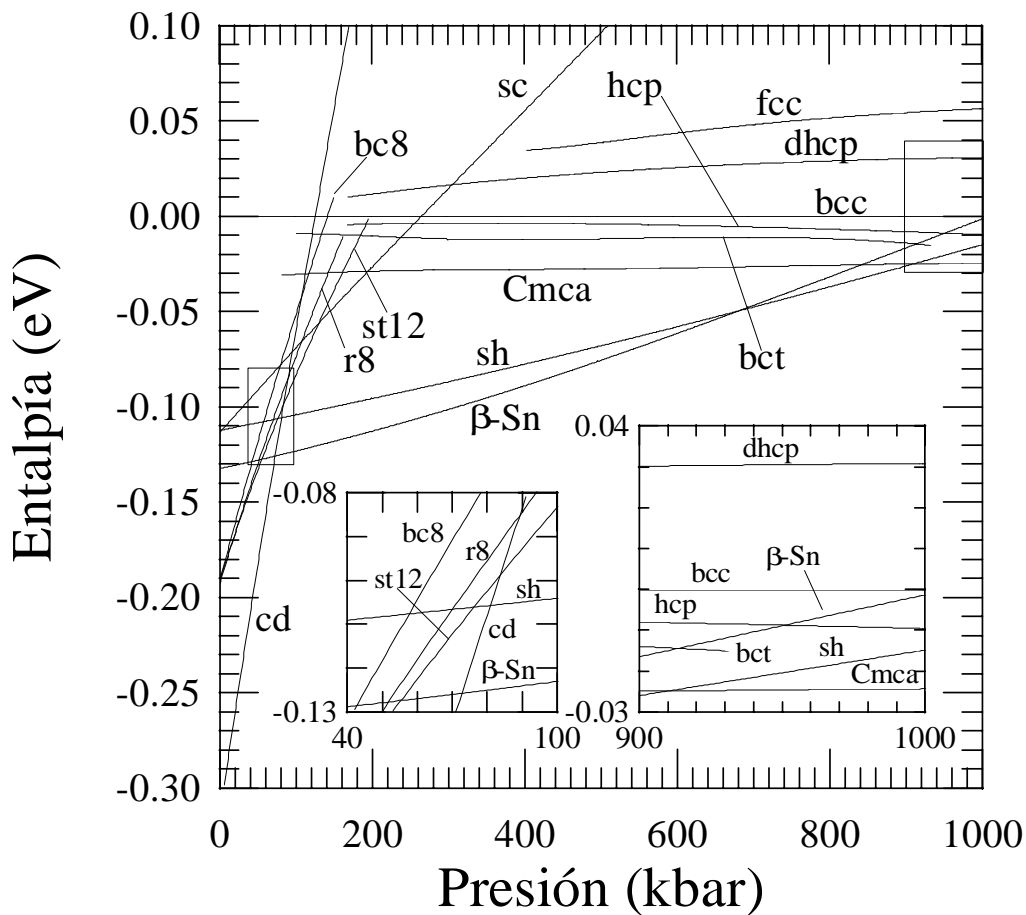


Figura 7.6: Curvas de entalpía-presión para distintas fases estructurales del Germanio. A cada presión, la entalpía se da respecto de la entalpía de la fase bcc. Las áreas recuadradas se muestran aumentadas.

teóricos para esta transición y los resultados experimentales previos al descubrimiento de la fase Imma. El estudio detallado de esta fase se efectúa en § 7.7.

La presión calculada para la transición $\beta\text{-Sn} \rightarrow \text{sh}$ es de 102 kbar, que es un valor menor que el resultado experimental obtenido por Hu *et al.* de 132 ± 2 kbar [31] y el obtenido por Olijnyk y colaboradores de ~ 160 kbar [29] para el umbral de formación de la estructura sh. Es de notar la gran diferencia entre estos dos valores experimentales. Este valor calculado es también menor que el previamente obtenido en el estudio teórico de Needs y Martin de 143 kbar [41], pero está en razonable buen acuerdo con el más reciente de 120 kbar obtenido por Chang y Cohen [40, 44]. Como puede verse en la Fig. 7.1, las curvas de energía de las fases $\beta\text{-Sn}$ y sh son muy cercanas y paralelas en

un intervalo bastante amplio de volúmenes y presiones y pequeños errores en las energías pueden resultar en una variación significativa de la presión de transición. La existencia de la fase intermedia Imma aumenta adicionalmente la presión de formación de la estructura sh (ver § 7.7).

Las transiciones sh→Cmca→hcp

La fase Cmca (intermedia entre las fases sh y hcp), cuya estructura sólo ha sido resuelta en fechas recientes, será considerada en detalle en § 7.8. Las presiones de coexistencia calculadas entre las fases sh y Cmca, y Cmca y hcp son respectivamente de 360 kbar y de 435 kbar, que están en excelente acuerdo con los resultados experimentales para la presión de transición sh→Cmca de 380 kbar y Cmca→hcp de 425 kbar. Recientemente han aparecido dos cálculos *ab initio* que consideran igualmente la posible estabilidad de esta fase en Silicio y que independientemente obtienen resultados similares a los presentados en este trabajo. Christensen y colaboradores obtienen sendos valores de 330 ± 20 kbar y 450 ± 50 kbar para las presiones de coexistencia sh→Cmca y Cmca→hcp usando el método *all-electron* FP-LMTO [37]. Ahuja *et al.* obtienen a su vez valores de 340 kbar y 415 kbar usando el mismo método [38]. Nuestros resultados son los únicos, de los que tengamos noticias, obtenidos usando un esquema PWPP, y el acuerdo con los resultados *all-electron* de Christensen *et al.* y Ahuja *et al.* constituye una muestra más de la validez de este esquema en los estudios energéticos a alta compresión. La estabilidad de la fase “intermedia” con estructura Cmca entre las fases sh y hcp está por lo tanto fuera de dudas en base tanto a los resultados experimentales como teóricos. Las características estructurales de la fase Cmca–Si obtenidas experimentalmente y las que resultan de nuestro cálculo se encuentran también en perfecto acuerdo (ver § 7.8).

La transición hcp→fcc

El valor calculado para la presión de coexistencia entre las fases hcp y fcc es de 843 kbar, que es cercano al valor experimental de 790 ± 20 kbar [33] para la presión de transición hcp→fcc y es igualmente cercano a los resultados de los cálculos *all-electron* de la Ref. [48]. En un estudio teórico PWPP previo efectuado por Chang y Cohen [44] se obtuvo la presión de coexistencia considerablemente mayor de 1160 kbar. La discrepancia entre este valor, de una parte, y los resultados *all-electron* y experimentales, de otra, condujo a Duclos y colaboradores [33] a sugerir que los efectos de relajación del core, que no se incluyen en los cálculos de pseudopotenciales, son importantes en Silicio a estos volúmenes reducidos. Los resultados presentados en este trabajo sugieren no obstante que incluso a estos volúmenes la aproximación de core congelado es válida en el caso del Silicio.

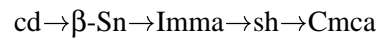
Cuadro 7.3: Presiones de coexistencia calculadas entre las fases, p_e , para cada una de las transiciones I→II observadas experimentalmente en Germanio y volúmenes correspondientes a cada una de las dos fases, V_e^I y V_e^{II} .

I→II	p_e (kbar)	V_e^I (Å ³)	V_e^{II} (Å ³)
cd→β-Sn	74	20.524	16.74
β-Sn→sh ^a	680	12.64	12.57
sh→Cmca	910	11.85	11.68

^aPara la transición β-Sn→Imma→sh ver § 7.7.

7.3.2. Germanio

Las curvas de entalpía–presión de la Fig. 7.6 muestran la siguiente secuencia de transiciones de fase predicha de nuestros cálculos en el Germanio:¹⁴



Las presiones de coexistencia y los volúmenes correspondientes a la secuencia calculada se muestran en la Tabla 7.3. Esta secuencia difiere de la experimentalmente observada en un único punto: hemos encontrado que a altas presiones (~900-1000 kbar) Cmca es la fase con menor entalpía, de modo que predecimos una transición sh→Cmca; sin embargo existe cierta evidencia experimental acerca de una transición sh→dhcp [75]. De hecho, nuestros resultados invitan a la reconsideración del diagrama de fases del Germanio en la región de presiones superiores a ~1000 kbar, en la que existe ahora mismo un cierto vacío experimental.

La transición cd→β-Sn

En el caso del Germanio, el valor calculado de la presión de coexistencia cd→β-Sn es de 74 kbar. Hacemos notar que este valor es muy cercano a la presión de coexistencia de 75 kbar obtenida recientemente por Kresse y Hafner [73] y de 80 kbar obtenida Moll *et al* [72], quienes usaron un método de cálculo similar al usado en este trabajo (PWPP). Todos estos valores son en cualquier caso significativamente inferiores al valor experimental actualmente aceptado para la presión de transición cd→β-Sn en Germanio, que se sitúa en torno a 105 kbar [74, 75]. El valor calculado es también

¹⁴Para la entalpía de la fase Imma, ver § 7.7.

inferior al de los primeros estudios teóricos que consideraron esta transición (e.g., 96 kbar en el estudio pionero de Yin y Cohen [39]), de forma en todo análoga a la situación encontrada en el caso del Silicio. Al igual que en el caso del Silicio, los experimentos de alta presión que prescindan de fluido transmisor en la cámara obtienen resultados para la presión de transición sensiblemente inferiores (80 kbar en la Ref. [83] y 67 kbar en la Ref. [62]).

La transición β -Sn \rightarrow Imma \rightarrow sh

Al igual que en el caso del Silicio, también en el Germanio existe un cierto intervalo de estabilidad para la fase de tipo Imma entre las fases β -Sn y sh, lo cual está de acuerdo con la evidencia experimental [87] y con los resultados de otro cálculo teórico [47]. El estudio detallado de esta fase se efectúa en § 7.7. A título meramente comparativo, indicamos aquí que la presión de coexistencia calculada β -Sn-sh es de 680 ± 40 kbar. En un estudio teórico previo se obtuvo el valor de 840 ± 100 kbar [85]. Al igual que en el caso del Silicio, las curvas de energía (entalpía) de las fases β -Sn y sh son muy cercanas y paralelas en un amplio intervalo de volúmenes (presiones) y pequeños errores en el cálculo pueden resultar en una variación significativa de la presión de coexistencia.¹⁵ En los primeros estudios experimentales, en los que no se consideró la existencia de la fase intermedia Imma, se estimó la presión de transición β -Sn \rightarrow sh en 750 ± 30 kbar [75]. En estos primeros estudios de la transición β -Sn \rightarrow sh se atribuyeron las características del patrón de difracción de la fase intermedia Imma a una mezcla de las fases de baja presión (<750 kbar) y de alta presión (>850 kbar) β -Sn y sh, respectivamente, razón por la cual la fase Imma pasó desapercibida hasta la realización de los experimentos ADX de alta resolución de Nelmes y colaboradores [87].

Predicción de una transición sh \rightarrow Cmca

Del resultado de nuestros cálculos se infiere que la fase Cmca tiene una entalpía menor que la del resto de las fases consideradas a presiones por encima de ~ 900 kbar. La presión de coexistencia con la fase sh, estable según la evidencia experimental actual en la franja de ~ 800 a ~ 1000 kbar, es de 910 kbar. Este hecho está en desacuerdo con el resultado del único estudio experimental publicado hasta la fecha relativo al comportamiento del Germanio a tan elevadas presiones, en donde se concluye la existencia de una transición sh \rightarrow dhcp que tiene lugar a una presión de 1020 ± 50 kbar [75]. Sin embargo, este resultado experimental ha sido recientemente cuestionado [86]. La observación de una

¹⁵Por ejemplo, un error de 3 meV desplaza la la presión de coexistencia en 70 kbar.

transición $sh \rightarrow Cmca$ en Silicio y la semejanza en el comportamiento a alta presión del Silicio y el Germanio sugieren igualmente la posibilidad de la transición $sh \rightarrow Cmca$ predicha en Germanio.

La fase $Cmca-Ge$ será considerada en más detalle en § 7.8. Como se verá en esa sección, las características estructurales son semejantes a las de la fase $Cmca$ observada en Silicio. Sin embargo, en el caso del Germanio, la transición predicha $sh \rightarrow Cmca$ tendría lugar, de ocurrir, a una presión considerablemente mayor que a la que ocurre la misma transición en Silicio; una situación similar a la que ocurre en el caso de la transición $\beta-Sn \rightarrow Imma \rightarrow sh$ observada en ambos materiales.

7.3.3. Observaciones acerca de la secuencia de transiciones

¿Es estable la fase $dhcp$?

Del resultado de nuestros cálculos se desprende la existencia de una región de estabilidad muy pequeña para la fase $dhcp$ en Silicio, en el intervalo de presiones 830–874 kbar entre las fases hcp y fcc . El enlace en las fases hcp , $dhcp$ y fcc (y, de hecho, en cualquier otro apilamiento politépico compacto de capas hexagonales de átomos, ver el Apéndice C.9) es muy similar y por lo tanto las curvas $H(p)$ para estas estructuras muestran una dependencia semejante con la presión. En el intervalo de presiones $\sim 800-900$ kbar las curvas $H(p)$ son casi paralelas (ver Fig. 7.6) y, en particular, las entalpías de las fases hcp , $dhcp$ y fcc son prácticamente idénticas a una presión de ~ 850 kbar. Las diferencias de entalpías entre estas fases se mantienen dentro del intervalo estimado del error de nuestros cálculos en un entorno de esta presión. No es posible precisar por tanto si el pequeño intervalo de presiones en el que, según nuestros cálculos, la fase $dhcp$ es más estable que las otras fases mencionadas es una consecuencia de la incertidumbre inherente al cálculo, aunque la ausencia experimental de la fase $dhcp$ así parece sugerirlo.

Las energías de los diferentes apilamientos politépicos compactos de capas hexagonales pueden expresarse de forma aproximada en términos de interacciones entre capas [78]. Un modelo de este tipo que incluya *únicamente* interacciones entre primeras y segundas capas vecinas permite distinguir entre las energías de las estructuras hcp , $dhcp$ y fcc . Se ha demostrado que este modelo produce una excelente descripción de las energías de los polítipos observados de SiC [79]. Una propiedad del modelo a segundos vecinos es que cuando las energías de los apilamientos politépicos hcp , $dhcp$ y fcc son iguales cualquier otro politipo de tipo hexagonal compacto tiene también la misma energía. La consecuencia inmediata de esta observación en el caso del Silicio es que a presiones de ~ 850 kbar la energía requerida para crear un “stacking fault” en los polítipos de capas de tipo hexagonal compacto

es cero. A esta presión por lo tanto debería ser posible obtener experimentalmente distintos politipos de tipo hcp en el Silicio.

En nuestros cálculos en el Germanio, las fases Cmca, bct, hcp, bcc, dhcp y fcc tienen curvas de entalpía-presión relativamente paralelas y cercanas, siendo la fase Cmca la que tiene una menor entalpía. La entalpía de la fase dhcp es superior en ~ 0.055 eV a la de la fase Cmca; las fases bct, hcp y bcc tienen de hecho una entalpía inferior a la de la fase dhcp aunque superior a la de la fase Cmca. Esta diferencia relativamente grande en las entalpías nos lleva a concluir que la estructura dhcp *no* es candidata a ser la estructura de una fase estable en estos intervalos de presiones. Hacemos notar asimismo que en un estudio previo en Germanio (en donde no se consideraron no obstante las fases Cmca ni bct) se obtuvieron resultados semejantes a los presentados aquí para la ordenación relativa de las fases hcp, fcc, bcc y dhcp, siendo la fase hcp la de menor entalpía de entre todas las consideradas a altas presiones [85].¹⁶ La presión de coexistencia sh-hcp obtenida en dicho estudio es de 1050 ± 20 kbar, que está en buen acuerdo con la que resulta de nuestros cálculos de ~ 1040 kbar.¹⁷ Hacemos notar asimismo que en el caso del Silicio se sugirió inicialmente que la estructura de la fase VI (Cmca) podría corresponder a un apilamiento compacto de capas hexagonales semejante al de la estructura dhcp [29], si bien esta propuesta fue rechazada posteriormente a la luz de datos experimentales más precisos [32]. Una situación semejante podría haber ocurrido con esta fase en el caso del Germanio. En cualquier caso, la confirmación de la predicción de una fase Cmca estable en el Germanio requiere sin duda un mayor esfuerzo experimental en la región cercana al Mbar.

La fase tetragonal propuesta por Boyer *et al.*

En un reciente estudio teórico efectuado por Boyer y colaboradores en Silicio se consideró en detalle una fase metálica penta-coordinada tetragonal centrada en el cuerpo que los autores sugirieron podría ser metaestable e, hipotéticamente, obtenible mediante un proceso consistente en la aplicación de *stress* anisótropo sobre la fase diamante [45]. Hacemos notar que la fase bct estudiada por estos autores no es la misma que la fase bct considerada en el presente estudio teórico, que es esencialmente deca-coordinada. Boyer *et al.* [45] encontraron que la fase diamante del Silicio deviene inestable frente a esta fase bct penta-coordinada a una presión de 126 kbar. Sin embargo, una inspección

¹⁶Esquema de cálculo PWPP con un *cutoff* de 11.5 Ry; fórmula interpolativa de Wigner para la densidad de canje y correlación; y reticulados de integración en general algo menos densos de los empleados en el presente trabajo.

¹⁷A volúmenes inferiores a ~ 0.48 (en unidades del volumen de equilibrio de la fase diamante) el solapamiento entre cores de átomos vecinos empieza a ser apreciable, debido a la extensión de los orbitales 3d del Germanio. A estos volúmenes comprimidos, a los que no hemos accedido, habría posiblemente que incluir los electrones 3d en la valencia.

de la Fig. 7.5 muestra que cd-Si es inestable frente a muchas otras fases a presiones similares e incluso menores que la mencionada: β -Sn (78 kbar), bc8 (106 kbar), st12 (98 kbar), sh (79 kbar), sc (127 kbar), bct (125 kbar), hcp (129 kbar), dhcp (136 kbar), fcc (140 kbar). Las barreras cinéticas entre algunas de estas fases metálicas son posiblemente menores que las que existen entre las fases semiconductoras y otras fases y no parece haber por tanto una razón por la que se pudiera esperar que una vez en esta fase bct la misma podría ser estable en condiciones ambientales [45].

Semejanza del comportamiento estructural bajo presión del Silicio y el Germanio

De confirmarse la existencia de la transición sh \rightarrow Cmca, resultaría que las secuencias de transiciones al aumentar la presión en Silicio y Germanio son idénticas, si bien los intervalos de estabilidad de cada una de las fases *metálicas* difieren notablemente. Este hecho ha sido atribuido a un efecto de los orbitales de core 3d del Ge (ver la Ref. [75]).

7.4. Estabilidad elástica local de las fases diamante

Las estructuras diamante y β -Sn se pueden representar simultáneamente mediante una misma celda unidad primitiva de tipo tetragonal en la que la estructura diamante se obtiene tomando una razón $c/a = \sqrt{2}$ y la estructura β -Sn experimentalmente observada en Silicio y Germanio corresponde a $c/a \approx 0,55$ (ver el Apéndice C.8). Se puede por lo tanto deformar continuamente una estructura en la otra comprimiendo la celda tetragonal según el eje c , sin que haya reajuste interno en las posiciones de los átomos de la celda. Esta observación sugiere que la transición observada en Silicio y Germanio entre las fase cd y β -Sn podría estar asociada a una inestabilidad elástica local (frente a deformaciones homogéneas) de las respectivas estructuras diamante. Naturalmente, son concebibles otros mecanismos de transición. De hecho, el mecanismo de la transición β -Sn \rightarrow sh no está suficientemente estudiado.

Hemos efectuado un estudio de la estabilidad elástica local de la fase diamante, cuyo fundamento teórico se da en el Apéndice B. Tal y como ahí se explica, en un cristal cúbico, la estabilidad elástica en condiciones de *stress* isotropo y homogéneo (presión hidrostática) queda determinada por los signos de los “módulos” $M_1 = (C_{11} + 2C_{12})/3 + 2p/3$, $M_2 = (C_{11} - C_{12})/2 - p/2$ y $M_3 = C_{44} - p/2$, cuya variación calculada con la presión en el caso de las fases de tipo diamante de Silicio y Germanio aparece representada en las Figuras 7.7. En estas figuras se representa también la dependencia con la presión de las constantes elásticas C_{11} , C_{12} y C_{44} (que son las únicas constantes elásticas independi-

entes en un cristal cúbico), definidas en términos de las derivadas segundas de la energía respecto de las componentes del tensor de *strain*, $C_{ij} = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j}$.¹⁸ La estabilidad local frente a pequeñas deformaciones homogéneas del cristal requiere que los tres módulos sean positivos en la configuración de equilibrio considerada (condición de mínimo en la entalpía). Las distintas constantes elásticas fueron calculadas evaluando la variación en las componentes del tensor de *stress* al aplicar pequeñas deformaciones homogéneas ($|\varepsilon| \leq 0,01$) en la estructura diamante según una de las componentes del tensor de *strain*.¹⁹ Los valores calculados de las constantes elásticas obtenidos a presión nula representados en la Fig. 7.7 pueden compararse con los resultados experimentales para estas magnitudes (Si: $C_{11}=1658$ kbar, $C_{12}=639$ y $C_{44}=796$; Ge: $C_{11}=1240$ kbar, $C_{12}=413$ kbar y $C_{44}=683$ kbar[133]). El acuerdo entre los valores experimentales y teóricos es bueno (e.g. para el Germanio, los valores calculados correspondientes al volumen experimental de equilibrio son: $C_{11}=1193$ kbar, $C_{12}=433$ kbar y $C_{44}=629$ kbar).

Según se desprende de las Fig. 7.7, el comportamiento frente a la compresión de las constantes elásticas así como el de los distintos módulos es muy semejante en ambos materiales. El módulo M_2 , asociado con la distorsión tetragonal de la celda, decrece al aumentar la presión y se anula a una presión ligeramente superior a 600 kbar. Este valor de la presión, que señala el umbral de la inestabilidad mecánica local de la estructura diamante, es muy superior al valor calculado para la presión de equilibrio termodinámico entre las fases cd y β -Sn, de aproximadamente 80 kbar en ambos casos, o al de la presión de transición experimental (ver secciones precedentes). Los efectos relacionados con la temperatura pueden reducir notablemente el valor calculado para el límite de la estabilidad elástica de la fase diamante, pero no creemos que hasta el punto de hacerlo comparable con el valor experimental de la presión de transición. Este resultado descarta por tanto que el mecanismo de la transición cd \rightarrow β -Sn esté relacionado con una inestabilidad elástica local de la fase diamante.

El módulo M_3 , asociado con una deformación de cizalla de la celda cúbica (ver el Apéndice B), aumenta inicialmente al aumentar la presión y posteriormente disminuye y se anula a una presión de

¹⁸Para el convenio (Voigt) utilizado en la contracción de subíndices del tensor de *strain* o del tensor de constantes elásticas etc, ver el Apéndice B.

¹⁹En todos los casos se consideró $C_{ij} = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \tilde{\sigma}_i}{\partial \varepsilon_j}$ con $\tilde{\sigma}_j = \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_j}$; $\tilde{\sigma}_j(\varepsilon)$ fue calculada *ab initio* a partir del teorema del *stress* (ver § 4.3) y C_{ij} se obtuvo a partir de la variación lineal de $\tilde{\sigma}_i$ frente a $\varepsilon_j = \varepsilon$. A estos efectos se calculó $\tilde{\sigma}_i$ para cinco valores de ε en el intervalo $-0.01 < \varepsilon < +0.1$ (incluyendo $\varepsilon=0$) y se extrajo la parte antisimétrica de $\tilde{\sigma}_i(\varepsilon)$. Una deformación $\varepsilon_1 = \varepsilon$ permite el cálculo de C_{11} y C_{12} a partir de las relaciones $\tilde{\sigma}_1(\varepsilon)$ y $\tilde{\sigma}_2(\varepsilon)$, respectivamente. Para la constante C_{44} se consideró un *strain* $\varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_6 = \varepsilon$. En este caso la deformación de la celda conlleva una cierta relajación interna de los átomos de la base, según la dirección (111), que se efectuó de forma sencilla a partir del cálculo de las fuerzas sobre los átomos originadas por la deformación. La relación $\tilde{\sigma}_4(\varepsilon)$ para las configuraciones relajadas a cada deformación de la celda permiten el cálculo de C_{44} .

~720 kbar en el caso del Silicio y de ~900 kbar en el caso del Germanio. A esta presión sin embargo, ambas fases diamante son ya elásticamente inestables frente a la deformación tetragonal asociada al módulo M_2 . Resulta interesante que este estudio de la estabilidad elástica local de la fase diamante prediga correctamente el tipo de distorsión que experimenta el material.

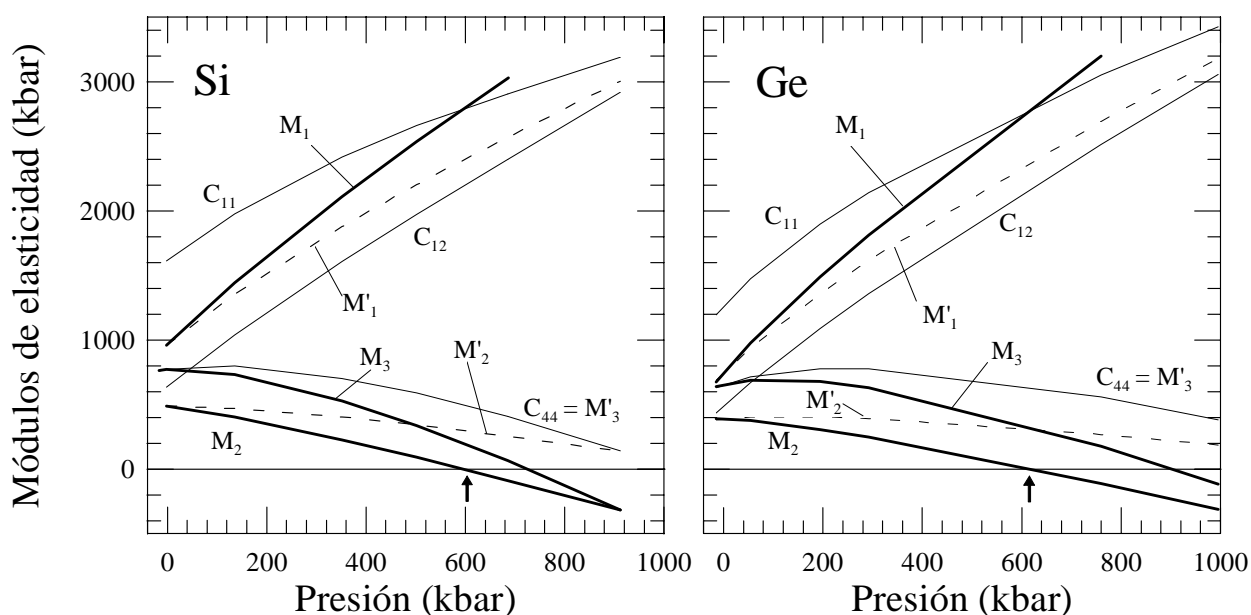


Figura 7.7: Variación con la presión de las constantes elásticas C_{11} , C_{12} y C_{44} de la fase diamante en Silicio (izquierda) y Germanio (derecha), así como de las magnitudes $M'_1 = (C_{11} + 2C_{12})/3$, $M_1 = M'_1 + 2p/3$, $M'_2 = (C_{11} - C_{12})/2$, $M_2 = M'_2 - p/2$, $M'_3 = C_{44}$ y $M_3 = M'_3 - p/2$; relacionadas con la estabilidad elástica local de la fase diamante. La flecha indica la presión a la que la fase diamante deviene localmente inestable frente a deformación homogénea.

Las curvas de las Figuras 7.7 pueden compararse con los resultados obtenidos en un estudio semejante realizado por Mizushima *et al.* en Silicio [141], quienes utilizaron un potencial de interacción a pares de tipo Tersoff. Las conclusiones son semejantes, si bien el intervalo de estabilidad obtenido utilizando este potencial modelo es notablemente mayor que el obtenido en el presente estudio.

7.5. Ecuaciones de Estado

Aunque comúnmente se comparan sólo las presiones y volúmenes de transición calculados con los valores experimentales de estas magnitudes, los datos experimentales contienen mucha más información que ésta. Adicionalmente, esta comparación no es directa debido a los complejos factores

cinéticos presentes en la mayor parte de las transiciones por lo que un análisis basado únicamente en la termodinámica del equilibrio puede ser inapropiado a efectos de estimar el umbral de la transición, que es la magnitud medida en los experimentos. Sin embargo un tratamiento teórico preciso de los factores cinéticos presentes en la transición no ha sido, hasta la fecha, posible. Una comparación más completa entre los resultados calculados y los experimentales, que es válida incluso cuando los mencionados factores cinéticos son importantes en la transición, puede efectuarse mediante la comparación de las curvas de presión-volumen o ecuaciones de estado, $p(V)$, experimentales y teóricas para cada una de las fases observadas en los experimentos. En la Fig. 7.8 representamos el volumen reducido de las distintas fases del Silicio frente a la presión, en el intervalo de presiones de 0 a 2500 kbar. En la Fig. 7.9 se hace lo mismo para el Germanio en el intervalo de 0 a 1500 kbar.

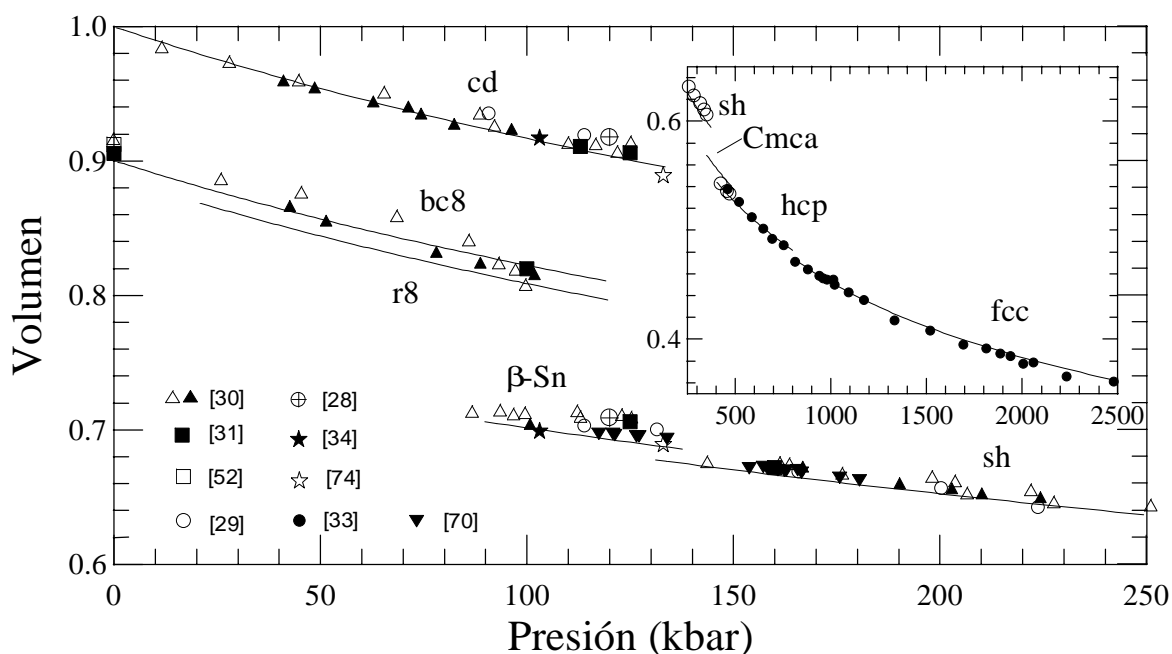


Figura 7.8: Variación del volumen con la presión para las fases observadas del Silicio. En la gráfica interior se muestra la región de muy altas presiones. Las curvas corresponden a los resultados del presente estudio teórico y los símbolos corresponden a los resultados de distintos estudios experimentales. El volumen se da normalizado al volumen de equilibrio experimental de la fase diamante del Silicio, $V_0^{exp}=20.024 \text{ \AA}^3$, y todas las curvas $V(p)$ teóricas se han desplazado rigidamente una cantidad $\Delta p = 16 \text{ kbar}$ a efectos de tomar en consideración la subestimación del volumen de equilibrio y posibilitar una mejor comparación con los datos experimentales (ver texto).

La aproximación de la densidad local (LDA) suele producir una cierta subestimación del volumen de equilibrio de las fases, o volumen a presión cero, V_0 (ver por ejemplo la Tabla 7.1). Con el fin de

tomar en consideración este efecto en la comparación de las ecuaciones de estado teórica y experimental, en las figuras 7.8 y 7.9 se han desplazado rígidamente todas las curvas $V(p)$ según el eje de abscisas una cierta magnitud Δp correspondiente a la presión calculada correspondiente al volumen de equilibrio experimental.²⁰ El volumen de las figuras 7.8 y 7.9 se da en unidades del volumen de equilibrio *experimental* de la fase diamante (ver la Tabla 7.1).

Incluso en el caso de los resultados obtenidos por un mismo autor o grupo de investigación, se observa una cierta dispersión en los datos experimentales representados en las dos Figuras 7.8 y 7.9, posiblemente debido a la distinta resolución asociada a diferentes condiciones experimentales. Todos los datos experimentales provienen de estudios de difracción de polvo de rayos X, de tipo ADX y EDX. A efectos de no recargar excesivamente estas figuras no se han incluido en las mismas las barras de error en los datos experimentales: esta información así como otros detalles acerca de las condiciones en las que se efectuaron los experimentos, que permiten juzgar la calidad de los datos experimentales representados en la Fig 7.8 (algo por otra parte difícil de evaluar con objetividad), pueden encontrarse en las referencias originales citadas. La única concesión en este sentido ha sido representar mediante símbolos “llenos” los datos provenientes de experimentos que usan radiación sincrotrónica y mediante símbolos “huecos” los datos obtenidos usando otras fuentes convencionales de rayos X, por juzgar que el uso de radiación sincrotrónica permite una determinación más precisa de la estructura cristalina y de los parámetros de la celda. En relación con este último punto, tampoco hemos distinguido los datos medidos al aumentar la presión de aquellos obtenidos al disminuirla una vez acaecida la transición, y por tanto sobre una muestra posiblemente pulverizada y generalmente más defectuosa que la de partida.

El punto más obvio que se debe de hacer notar acerca de las Figuras 7.8 y 7.9 es que el acuerdo entre los resultados calculados y los experimentales es generalmente bueno en la totalidad del intervalo de presiones estudiado. Por construcción, la curva $V(p)$ teórica debería coincidir con los datos experimentales para la estructura diamante a presión cero, pero de hecho este acuerdo es notoriamente bueno, tanto en el caso de las fases diamantes como del resto de las fases, en todo el intervalo de presiones que abarcan las Fig. 7.8 y 7.9. En particular, la reducción calculada en el volumen para cada una

²⁰Otras prácticas habituales consisten en representar el volumen de los resultados teóricos en unidades del volumen de equilibrio *teórico* y el volumen de los datos experimentales en unidades del volumen de equilibrio *experimental*; o en desplazar las curvas $E(V)$ teóricas según el eje de ordenadas una cierta cantidad ΔV correspondiente a la diferencia entre el volumen de equilibrio teórico y el experimental a presión cero. No existe por supuesto ninguna justificación física para estos procedimientos. En todos los casos, por construcción, las curvas $V(p)$ teórica y experimental de la fase estable en condiciones normales (cd) coinciden a $p=0$ kbar.

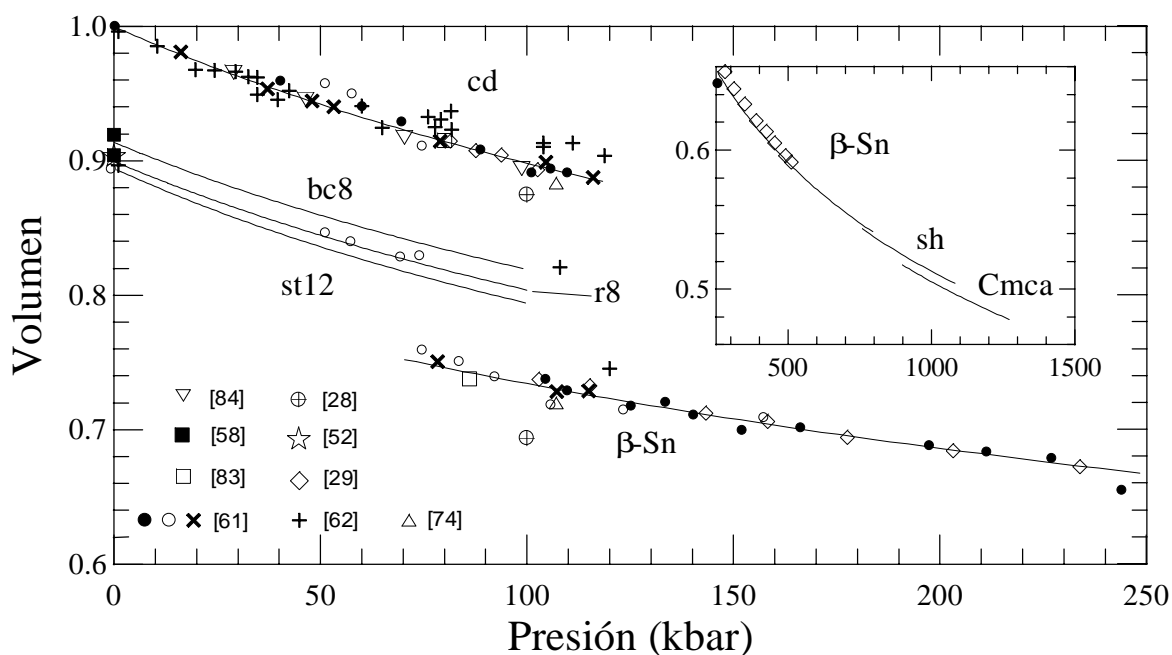


Figura 7.9: Igual que Fig. 7.8, para las fases del Germanio. ($V_0^{exp}=22.640 \text{ \AA}^3$, $\Delta p = 10,5 \text{ kbar}$.)

de las transiciones observadas se encuentra en muy buen acuerdo con los resultados experimentales.

7.6. Estructura de las fases y variación de los parámetros estructurales con la presión

En esta sección se comenta la variación de los parámetros estructurales con el volumen para distintas fases estructurales, y su comparación con los valores experimentales, en el caso de que tal comparación sea posible. La evolución estructural con la presión de las fases Imma, Cmca, bc8, st12 y r8 se considerará por separado en § 7.7 (Imma) y 7.8 (Cmca) y en el Cap. 8 (bc8, st12 y r8).

β -Sn

Para la fase β -Sn encontramos que la razón c/a decrece al aumentar la presión (disminuir el volumen). Los valores calculados en Silicio (ver la Fig. 7.10) son cercanos a los previamente calculados de 0.55 [40] y 0.551 [44] a un volumen de 16.0 \AA^3 por átomo, y están en particular en muy buen acuerdo con el valor experimental de 0.550 ± 0.002 a un volumen de aproximadamente 14.2 \AA^3 por átomo [31], y 0.550 a un volumen de 14.0 \AA^3 por átomo [70]. Creemos que el valor de 0.525 obtenido

por Needs y Martin [41] a un volumen de 13.5 \AA^3 por átomo es incorrecto, probablemente debido al uso de un conjunto de puntos especiales inadecuado al efectuar las integraciones en la primera zona de Brillouin (ver § 4.2): hemos comprobado que el valor de la razón c/a es bastante sensible a la calidad de esta integración. La incertidumbre en el valor de c/a para la fase β -Sn calculado usando el conjunto de puntos especiales considerado en este trabajo es de ~ 0.002 . El comportamiento observado en la dependencia con la presión del cociente c/a está en buen acuerdo con los resultados de los cálculos de la Ref. [46]. La fase β -Sn-Si es estable sólo en un reducido intervalo de presiones en torno a ~ 100 kbar. El valor experimental para la fase β -Sn del Germanio a $p \sim 120$ kbar es $c/a = 0.554$ [62]; el valor calculado es $c/a = 0.542$ (a $p \sim 120$ kbar, $V = 16.161 \text{ \AA}^3$).

sh

Para la fase sh encontramos que la razón c/a aumenta al disminuir el volumen, en buen acuerdo con el comportamiento observado experimentalmente [31]. Este acuerdo es considerablemente mejor que en otros cálculos anteriores, en donde los valores calculados para la constante c/a eran indefectiblemente demasiado grandes. Por ejemplo, para el Silicio Chang y Cohen [44] obtuvieron un valor de 0.955 a un volumen de 13.5 \AA^3 por átomo, que es significativamente mayor que nuestro valor calculado de 0.940 y que los valores experimentales publicados de 0.937 ± 0.005 [30] y de 0.936 ± 0.005 [31]. Needs y Martin [41] obtuvieron una dependencia frente al volumen similar a la que encontramos en este trabajo, pero con valores absolutos de la razón c/a que son mayores en ~ 0.015 (ó $\sim 10\%$) respecto de los resultados obtenidos en el presente trabajo. Los resultados concernientes a la dependencia con la presión de la razón c/a están también en buen acuerdo con los resultados teóricos de la Ref. [46]. Para sh-Ge, el valor calculado de la razón c/a a $p \sim 850$ kbar ($V = 12.029 \text{ \AA}^3$) es de 0.926.

bct

La fase bct no ha sido observada experimentalmente en Silicio o en Germanio, aunque sí ha sido obtenida experimentalmente en otro elemento del grupo IVa, el Estaño, en donde aparece como fase estable a alta presión con una razón $c/a \sim 0,91$ [82]. En el presente caso hemos obtenido una razón $c/a \sim 0.80$ para el Silicio y $c/a \sim 0.90$ para el Germanio, que aumentan ligeramente al disminuir el volumen. Para este valor de la razón c/a cada átomo es aproximadamente deca-coordinado. A los volúmenes más grandes considerados la estructura es muy blanda frente a cambios en la razón c/a , lo cual dificulta la determinación precisa de este parámetro.

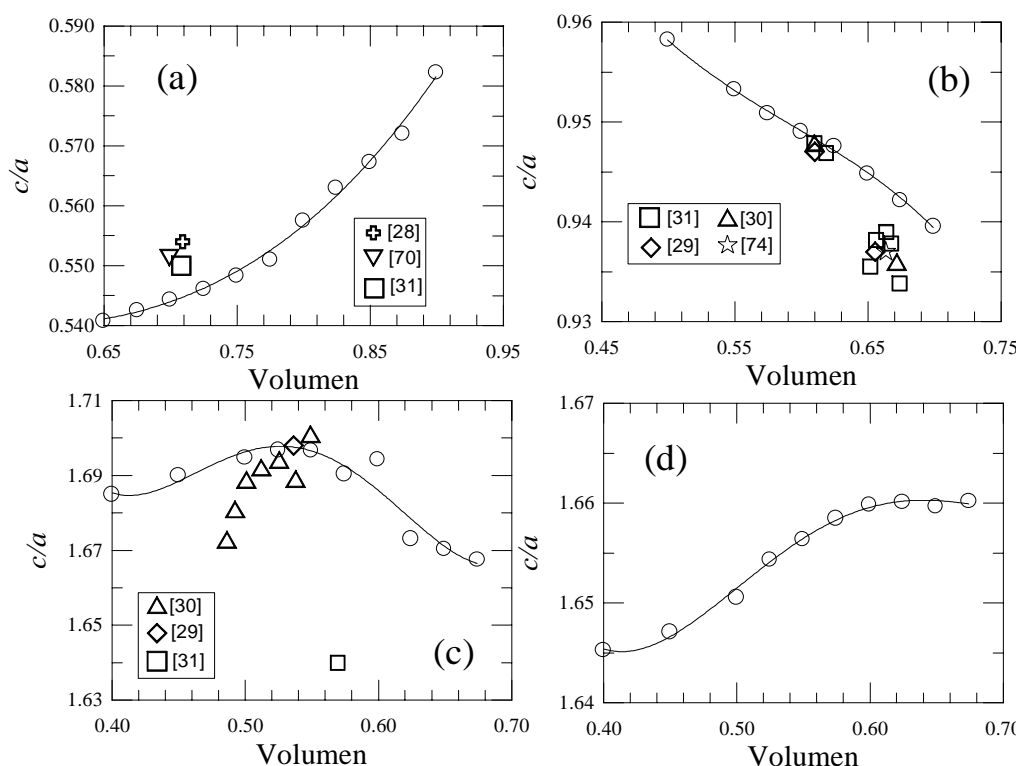


Figura 7.10: Evolución de la razón c/a con la compresión para las fases (a) β -Sn, (b) sh, (c) hcp y (d) dhcp del Silicio y comparación con resultados experimentales. Los círculos representan los valores calculados de los cocientes axiales a cada volumen y los demás símbolos representan los distintos resultados experimentales para las fases observadas β -Sn, sh y hcp. El volumen se da en unidades del volumen experimental de equilibrio de la fase diamante, $V_0^{exp} = 20.024 \text{ \AA}^3$.

hcp

Para la fase hcp-Si hemos encontrado que la razón c/a inicialmente aumenta ligeramente al disminuir el volumen mientras que a volúmenes inferiores a $\sim 11.0 \text{ \AA}^3$ por átomo dicha razón disminuye ligeramente. La fase hcp-Si aparece experimentalmente a un volumen ligeramente inferior a 11.0 \AA^3 por átomo. A este volumen, el valor calculado $c/a \sim 1.697$ está en excelente acuerdo con el valor experimental de 1.700 [29, 33]. Los datos experimentales de Duclos *et al.* [33] indican que al disminuir posteriormente el volumen, la razón c/a decrece mucho más rápidamente que lo que predicen nuestros valores calculados, aunque hay que advertir que las barras de error en los resultados experimentales son significativas y de hecho comparables a la variación experimental observada en este parámetro. El valor experimental de Hu *et al.* [31] $c/a \sim 1.64 \pm 0.02$ a $\sim 11.0 \text{ \AA}^3$ por átomo es mu-

cho menor que los valores calculados así como que los demás resultados experimentales disponibles para esta fase. Los autores de la Ref. [33] han sugerido que este valor experimental es de hecho dudoso y que el origen del mismo corresponde a una sobre-estimación del parámetro de red a obtenido experimentalmente por parte de Hu y colaboradores. El presente trabajo apoya esta sugerencia y hacemos notar asimismo que existe un desacuerdo semejante concerniente a la ecuación de estado $p(V)$ medida por Hu *et al.* [31] para las fases sh-Si y hcp-Si, mientras que para la fase β -Sn-Si el acuerdo de los resultados de estos autores con los de otros estudios experimentales es notablemente mejor. El valor calculado de la razón c/a a 11.0 \AA^3 está igualmente en excelente acuerdo con el resultado teórico de Chang y Cohen [44], $c/a \sim 1.695$. La fase hcp no ha sido observada en Germanio; la razón c/a calculada es aproximadamente constante y cercana al valor ideal.

dhcp

La fase dhcp no ha sido observada experimentalmente en Silicio y no existe tampoco que sepamos ningún otro estudio teórico de la dependencia de su razón axial c/a con la presión. Esta magnitud decrece al disminuir el volumen, con una cierta tendencia hacia el valor ideal de 1.633. En el caso del Germanio, esta razón es aproximadamente constante y cercana al valor ideal.

7.7. Las fases Imma en Silicio y Germanio

La descripción detallada de la estructura ortorrómbica denominada Imma (de acuerdo con su grupo espacial) se da en el Apéndice C.8. En la Figura C.8 se muestra una representación de esta estructura, que a volumen fijo tiene tres grados de libertad estructurales: el parámetro interno v y los dos cocientes axiales de la celda ortorrómbica, b/a y c/a . La estructura Imma incluye como casos particulares a las estructuras de tipo β -Sn ($v=1/4$, $b/a = c/a$) y sh ($v=1/2$, $b/a = \sqrt{3}c/a$). La coordinación de la fase Imma (metálica) varía entre 4+2 (β -Sn) y aproximadamente 8 (sh).

Hemos realizado un estudio detallado de la estructura Imma en Silicio y Germanio, similar al que se presenta en § 9.6 para la fase Imm2 (que es el análogo binario de la fase Imma) en compuestos IIIa-Va. La semejanza estructural de las fases sh, β -Sn e Imma permite un cálculo muy preciso de sus diferencias energéticas. El procedimiento seguido fue el siguiente: a cada volumen fijo y para cada valor del parámetro interno v se relajó la forma de la celda ortorrómbica de tal modo que en el equilibrio el *stress* interno es hidrostático.²¹ Se consideraron volúmenes en un amplio intervalo que

²¹La anisotropía en las componentes diagonales del tensor de *strain* está relacionada con las fuerzas generalizadas aso-

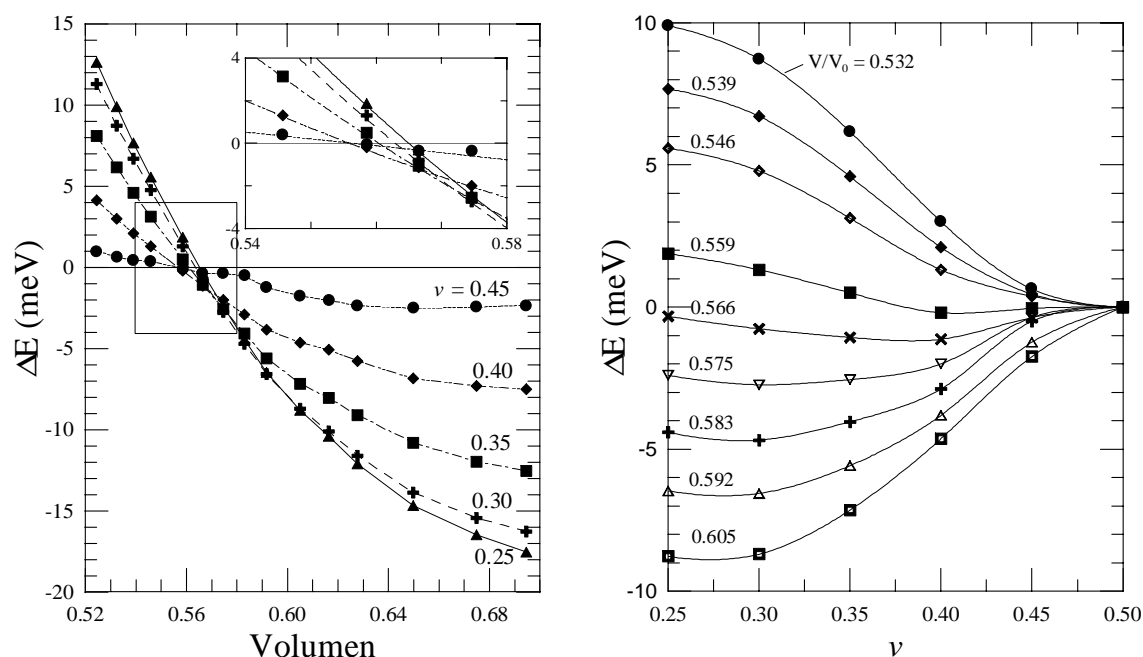


Figura 7.11: (a) Diferencia de energía entre las curvas $E(V)$ para la estructura Imma en Germanio en función del volumen. Cada curva representada corresponde al valor del parámetro interno ν de la fase Imma que aparece indicado en el dibujo. La fase sh ($\nu=0.5$) se toma como referencia para la diferencia de energías. La porción recuadrada corresponde a la región en donde se produce la transición β -Sn \rightarrow Imma \rightarrow sh y se muestra aumentada en la figura interior. (b) Diferencia de energías entre las estructuras Imma y sh ($\nu=0.5$) en función del parámetro interno ν , para distintos volúmenes. Cada curva corresponde al valor del volumen indicado en la gráfica. En ambas gráficas el volumen se da en unidades del volumen teórico de equilibrio de la fase diamante, $V_0^{teo} = 22.317 \text{ \AA}^3$.

abarca la región de interés correspondiente a la transición β -Sn \rightarrow Imma \rightarrow sh, y valores de ν equiespaciados iguales a 0.50, 0.45, 0.40, 0.35, 0.30 y 0.25. Aunque requiere un mayor esfuerzo de cálculo, este procedimiento es preferible, en nuestra opinión, a la minimización directa respecto del grado de libertad ν (conjuntamente con la relajación de la forma de la celda), en donde las pequeñísimas diferencias de energía entre las configuraciones correspondientes a diferentes valores de ν originan fuerzas atómicas muy pequeñas que dificultan la relajación y pueden conducir a configuraciones de equilibrio erróneas. La representación de las curvas $E(\nu)$ (a volumen fijo) o $E(V)$ (para los distintos valores de ν considerados) permite identificar la configuración de equilibrio de entre las correspondientes a la estructura Imma. En los casos $\nu=0.25$ y $\nu=0.5$, en los que consideraciones de simetría dictan que la

ciadas a los grados de libertad b/a y c/a , de una forma semejante a cómo ocurre en el caso de la estructura ortorrómbica Cmcn (ver el Cap. 10). Las componentes no diagonales del tensor de stress se anulan por simetría (sistema ortorrómbico).

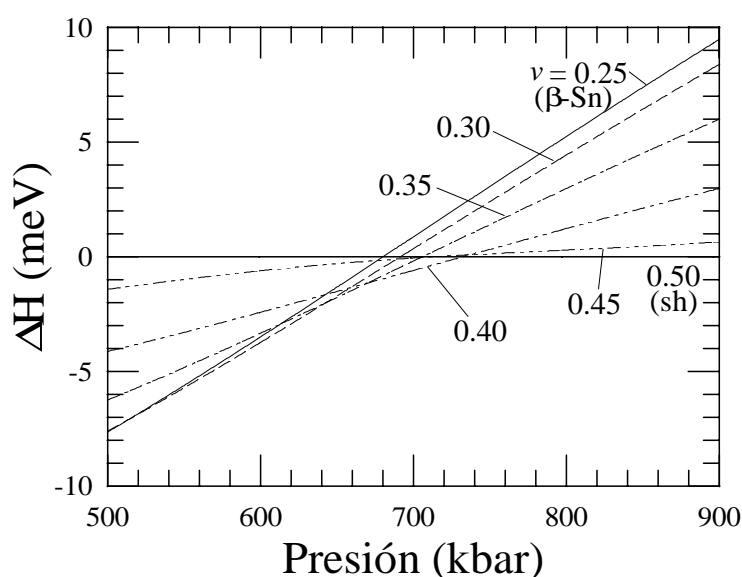


Figura 7.12: Diferencias de “entalpía”, $H = E + pV$, respecto de la correspondiente a la estructura sh para Imma-Ge, en función de la presión. Cada curva corresponde al valor del parámetro interno ν entre 0.25 (β -Sn) y 0.5 (sh) que aparece indicado en la figura.

forma de la celda en el equilibrio corresponda, respectivamente, a $b/a=c/a$ (β -Sn) y $b/a = \sqrt{3}c/a$ (sh), se llegó no obstante a estos resultados por relajación de la celda, no imponiéndose *a priori* dichas relaciones entre cocientes axiales.

Los resultados de este estudio energético, para el caso del Germanio, aparecen representados en las figuras 7.11, en donde se muestra la variación de la energía con el volumen para distintos valores del parámetro ν [Fig. 7.11(a)] así como la variación de la energía con el parámetro ν para distintos volúmenes [Fig. 7.11(b)]. (Aunque la información que contienen las figuras 7.11(a) y (b) es la misma, ésta queda más claramente expuesta dando ambas representaciones.) En ambos casos se representa la diferencia de energías con respecto a la configuración (relajada en la forma de la celda) correspondiente a $\nu=0.5$ (sh). (La variación *absoluta* de la energía para las configuraciones $\nu=0.5$ (sh) y $\nu=0.25$ (β -Sn) se muestra en las Fig. 7.1 y 7.2.) En la Fig. 7.12 se representa la “entalpía” $H = E + pV$ para las distintas curvas $E(V)$ correspondientes a los diferentes valores de ν considerados. Nótese que en las Fig. 7.11(a) y (b) y en la Fig. 7.12 la escala de energías es realmente pequeña, del orden de la decena de meV. Curvas similares a estas se obtienen en el caso del Silicio.

De las Fig. 7.11 se sigue que, a los volúmenes más grandes representados, la configuración energéticamente más favorable de entre todas las de la clase Imma corresponde a la estructura β -Sn

($\nu=0.25$); a volúmenes comprimidos es la estructura sh la que resulta favorecida. A volúmenes intermedios se atisba la existencia de un mínimo en las curvas $E(\nu)$ de la Fig. 7.11 para un ν intermedio entre 0.25 (β -Sn) y 0.5 (sh), si bien este mínimo es extraordinariamente somero y resulta difícil de ubicar. La representación de $\Delta H(p)$ mostrada en la Fig. 7.12 muestra más claramente la existencia de un intervalo de presiones en donde una fase Imma con $0,25 < \nu < 0,5$ es estable frente a las estructuras β -Sn y sh. Este comportamiento está en buen acuerdo por lo tanto con la secuencia experimentalmente observada β -Sn \rightarrow Imma \rightarrow sh.

Dada la escasa definición del mínimo en la energía en las curvas de la Fig. 7.11 correspondientes a volúmenes en torno a la transición no resulta posible dar la evolución del parámetro interno ν con la presión aplicada o el volumen del cristal. Identificando a cada presión el valor de ν para el que la entalpía es mínima, la interpretación estricta de las curvas $\Delta H(p)$ en la Fig. 7.12, sugiere una evolución continua o casi continua de este parámetro desde el valor de 0.25 (en el umbral de la transición) hacia valores intermedios entre 0.25 y 0.5; y posteriormente un cierto cambio discontinuo una vez el parámetro ν alcanza un valor de ~ 0.40 . Un comportamiento similar ocurriría para los cocientes axiales b/a y c/a que dan la forma de la celda relajada asociada a los distintos valores (V, ν) . Sin embargo, hay que tener en cuenta la pequeñez de las diferencias de entalpías en la que se apoya esta descripción de la evolución de los parámetros estructurales. No sólo las pequeñas imprecisiones de los propios cálculos de la energía total y de los ajustes y demás manipulaciones que conducen a las curvas de Fig. 7.12 sino también factores no tenidos en cuenta en los cálculos pueden afectar esta el comportamiento de la estructura intermedia Imma, desplazando su intervalo de estabilidad y modificando su evolución con la presión; por ejemplo, la existencia de una pequeña anisotropía en el *stress* aplicado a la muestra (algo que resulta muy difícil de controlar experimentalmente, y que ciertamente existe por encima de ~ 120 kbar, presión a la cual el fluido transmisor habitual, la mezcla metanol:etanol, deja de ser hidrostático) podría ser determinante en la estabilización de la configuración con estructura Imma. Las contribuciones iónicas no tenidas en cuenta en el presente cálculo pueden tener igualmente un papel importante en esta estabilización, tanto a la temperatura ambiente en la que transcurren los experimentos como a $T = 0$ K (efecto del punto zero vibracional). Los resultados de los estudios experimentales en la fase Imma sugieren sin embargo una cierta discontinuidad de los parámetros estructurales en el umbral de la transición β -Sn \rightarrow Imma e Imma \rightarrow sh, con una evolución intermedia continua. Un comportamiento similar se obtiene en el caso del Silicio. Hacemos notar que Lewis y Cohen, quienes primero estudiaron teóricamente la fase Imma en Germanio y Silicio con métodos similares a los empleados en el presente trabajo, obtienen una evolución continua de los parámetros

estructurales [46, 47]. Sin embargo estos investigadores encuentran que una pequeña distorsión Imma de la fase β -Sn es siempre favorable, incluso a los volúmenes mas grandes considerados.

En cualquier caso, lo que sí es claro de los resultados mostrados en las Fig. 7.11–7.12 es que conforme se procede en la compresión de la estructura β -Sn ésta deviene mecánicamente inestable frente a una deformación de tipo Imma, adopta una configuración intermedia en un cierto intervalo de presiones, el cual podría ser sensible a las condiciones experimentales, y finalmente adopta la estructura sh. Es decir, el mínimo de las curvas $\Delta E(v)$ de la Fig. 7.11(b) en $v = 0,25$ se transforma en máximo al proceder en la compresión (inestabilidad de la fase β -Sn) y el máximo en $v = 0,5$ se transforma a su vez en mínimo (estabilización de la estructura sh), existiendo un intervalo de volúmenes en torno a $V/V_0 \approx 0,56$ ($p \sim 700$ kbar) en donde ambos extremos en $v = 0,25$ y $v = 0,5$ son inestables y la configuración de equilibrio estable corresponde a una estructura Imma con $0,25 < v < 0,5$. Esta transición podría ser de segundo orden o débilmente de primer orden. Nuestros resultados apoyan por lo tanto la existencia de una fase Imma estable, intermedia entre las fases β -Sn y sh.

El mecanismo de la transición β -Sn \rightarrow Imma \rightarrow sh es interesante. Tanto en Silicio como en Germanio se comprueba la existencia de un modo óptico blando en el centro de zona para la fase β -Sn, cuyo patrón de desplazamientos atómicos en la celda unidad corresponde a la variación del parámetro v de la representación Imma (desplazamiento relativo de las subredes según el eje c , ver la Tabla C.11 en el Apéndice C). Esta observación concuerda con la existencia de un continuo de estructuras Imma cuasienergéticas que permiten la deformación de β -Sn en sh. A las presiones a las que ocurre la inestabilidad de la fase β -Sn, la frecuencia de este modo disminuye ligeramente, aunque no se anula. De hecho, la inestabilidad requiere la deformación de la celda, es decir, resulta del acoplamiento del modo óptico blando con los parámetros de *strain*. Por otro lado, si no se permite la relajación interna de las posiciones atómicas, la estructura β -Sn resulta estable frente a deformaciones homogéneas de la celda. Nótese que la forma de la celda sufre un cambio importante en la secuencia de transiciones β -Sn \rightarrow Imma \rightarrow sh.

7.8. La estructura Cmca de la fase Si-VI

Aunque en los primeros trabajos experimentales se creyó ver pruebas de la existencia de una transición directa sh \rightarrow hcp [31], está actualmente bien establecido que esta transición no ocurre directamente, y que la fase intermedia Si-VI es estable en un intervalo de presiones de ~ 380 a ~ 420 kbar

Cuadro 7.4: Parámetros internos y cocientes axiales calculados y experimentales para la estructura Cmca en Silicio (Si-VI) y Germanio. Los valores relativos a la fase Si-VI corresponden a un volumen $V = 11,308 \text{ \AA}^3$; los valores calculados en el caso del Germanio corresponden a un volumen $V = 11,454 \text{ \AA}^3$. [35]);

	Calc.		Exp.
	Ge	Si	Si
$x(8d)$	0.218	0.216	0.218
$y(8f)$	0.172	0.173	0.172
$z(8f)$	0.323	0.326	0.328
b/a	0.5929	0.5953	0.5990
c/a	0.5922	0.5949	0.5967

[29, 33].

La estructura de la fase Si-VI fue preliminarmente identificada como dhcp [32] pero posteriormente esta asignación se demostró incompatible con los datos experimentales obtenidos en experimentos de difracción de rayos X de mayor precisión [33]. Nuestros resultados confirman que la estructura dhcp tiene una entalpía superior en $\sim 0.02 \text{ eV}$ por átomo a la de la fase hcp y *no* es por lo tanto termodinámicamente estable en este intervalo de presiones. Este valor para la diferencia de entalpías está en buen acuerdo con el resultado del estudio PWPP de la Ref. [77]. En un estudio experimental posterior se sugirió que Si-VI podría tener la misma estructura que la denominada “fase X” de la aleación $\text{Bi}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}$ (sistema monoclinico); esta asignación fue sin embargo también descartada. En el intervalo de presiones de 380–420 kbar en el que Si-VI es estable, según la evidencia experimental aceptada previa a su correcta identificación, nuestros cálculos muestran que las fases sh (octo-coordinada), bct (esencialmente deca-coordinada con una razón c/a de aproximadamente 0.8) y hcp, dhcp y fcc (dodeca-coordinadas) tienen, todas ellas, entalpías muy semejantes. Esta observación es interesante dado que sugiere que la fase Si-VI, que se sabía debía tener una celda unidad relativamente grande, podría contener átomos de Silicio con una cierta variedad de números de coordinación. Sin indicaciones más precisas acerca de la estructura de la fase Si-VI el valor de 377 kbar para la transición $\text{sh} \rightarrow \text{hcp}$ debe considerarse como un límite superior a la estabilidad de la fase sh-Si, el cual es consistente con los hechos experimentales mencionados.

La caracterización cristalográfica de la fase estructural VI del Silicio fue finalmente efectuada por Hanfland y colaboradores [35], quienes la identificaron como una estructura ortorrómbica centrada en las bases, de grupo espacial Cmca y 8 átomos en la celda unidad primitiva. La descripción de esta

estructura se da en el Apéndice C.10. A volumen fijo, la estructura $Cmca$ queda caracterizada por tres parámetros internos y los valores de los dos cocientes axiales b/a y c/a de la celda ortorrómbica.

Los resultados de nuestros cálculos confirman la estabilidad de una fase con estructura $Cmca$ en la región de 360 kbar a 435 kbar (ver § 7.3.1. La relajación estructural completa de la fase $Cmca$ resulta asimismo en valores de los parámetros internos en buen acuerdo con los obtenidos experimentalmente (Tabla 7.4). La evolución con la presión de estos parámetros se da en la Fig. 7.13. El número de vecinos cercanos es de 11, para los átomos que ocupan sitios de tipo 8(f), y de 10, para los átomos que ocupan los sitios de tipo 8(d). Estas coordinaciones son intermedias entre las de la fase sh (8) y hcp (12), que preceden y siguen (respectivamente) a la estructura $Cmca$ en la secuencia de transiciones. Se cumple así la regla simple de que conforme aumenta la presión la coordinación de las estructuras sucesivamente adoptadas por el material aumenta monótonamente. Los átomos de tipo 8(f) se disponen en capas planas según la dirección [100]; alternando con estas capas planas se intercalan los átomos de tipo 8(d), que se disponen también en forma de capa pero con una cierta corrugación (ver el Apéndice C.10). Estas características estructurales son semejantes en el caso del Germanio, para el que los parámetros internos y su evolución con la presión guardan un evidente paralelismo con el Silicio (ver la Fig 7.13). La elevada coordinación de la estructura $Cmca$ en Silicio y Germanio resulta en una distribución más uniforme de carga en comparación con la de las fases estructurales de más baja presión y en una estructura de bandas (no mostrada) de tipo NFE.

7.9. Discusión crítica de los resultados

A la vista de los resultados obtenidos se concluye que el método de cálculo DFT-LDA-PWPP empleado reproduce correctamente la secuencia de transiciones observadas en Silicio y en Germanio, si bien las presiones de coexistencia calculadas tienden a ser ligeramente inferiores que las presiones de transición obtenidas experimentalmente. La reducción calculada en el volumen para las distintas transiciones está en buen acuerdo con los resultados experimentales y, como se ha visto en las correspondientes secciones, los parámetros estructurales calculados para las distintas fases muestran también un buen acuerdo con los valores de estas magnitudes obtenidos experimentalmente.

Comparación de presiones de transición teóricas y experimentales

Las razones para la discrepancia entre las presiones de coexistencia calculadas y las presiones de transición obtenidas experimentalmente en Si y Ge no son claras en el momento presente. Aunque la

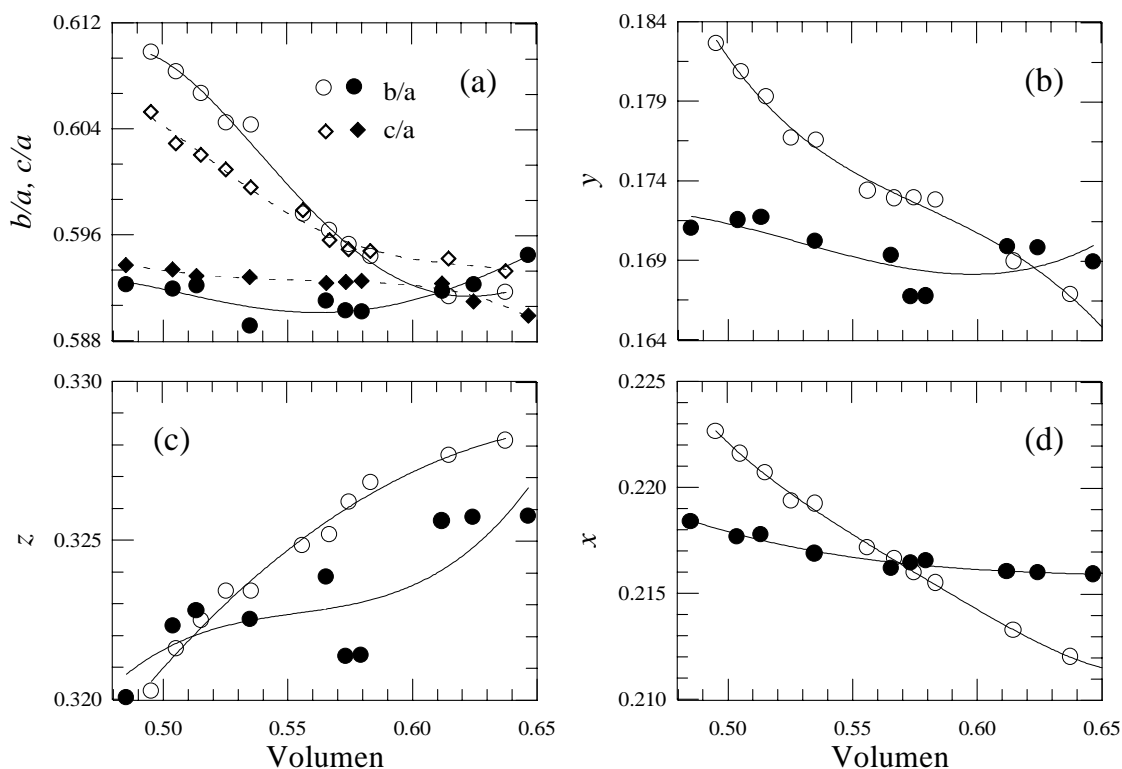


Figura 7.13: Variación con el volumen de los parámetros estructurales de la estructura Cmca [(a) b/a y c/a ; (b) y ; (c) z ; y (d) x] en Silicio (símbolos vacíos) y Germanio (símbolos llenos). Para cada elemento, el volumen se da en unidades del volumen teórico de equilibrio de la fase diamante (ver la Tabla 7.1). Las curvas son sólo una ayuda para la visualización.

práctica habitual ha consistido en comparar directamente las presiones de coexistencia teóricas con las presiones de transición observadas en los experimentos, el hecho de que ambas magnitudes no han de coincidir necesariamente se ha impuesto poco a poco tanto entre los grupos teóricos como entre los grupos experimentales: la existencia de barreras energéticas puede por sí sola explicar por qué, en las condiciones en las que se efectúa el experimento, una fase puede permanecer en forma metaestable a presiones superiores a la presión de coexistencia con la fase que le sigue en la secuencia de transiciones experimentadas por el material.

A efectos de centrar la discusión consideraremos el caso de la transición $cd \rightarrow \beta$ -Sn. La consistencia entre los valores teóricos calculados dentro de la LDA en un esquema PWPP obtenidos por los diferentes investigadores para la presión de coexistencia $cd \rightarrow \beta$ -Sn en Si y Ge muestra que los resultados de los cálculos bien convergidos respecto del tamaño de la base de ondas planas y del conjunto de

puntos especiales de integración no son demasiado sensibles a los detalles precisos del cálculo. Tanto en Silicio como en Germanio, la diferencia entre el valor calculado para la presión de coexistencia y el valor de la presión de transición obtenido experimentalmente es de unos 30–40 kbar.

En un experimento típico, se incrementa en pequeños pasos la presión aplicada a la muestra y se registra cada vez el patrón de difracción de rayos X. La existencia de una nueva fase se manifiesta en un cambio significativo en el patrón de difracción. *El valor que experimentalmente se da para la presión de transición (en aumento de presión) corresponde a la presión más baja a la que se observa un indicio de la nueva fase.* La mayor parte de las transiciones estructurales transcurren de forma lenta, de modo que no se observa una transición súbita entre las fases de baja y alta presión sino que normalmente existe un intervalo de presiones más o menos amplio en donde ambas coexisten. El patrón de difracción es una “mezcla” de picos correspondientes a cada una de las fases (con un cierto peso en proporción a sus fracciones relativas), lo cual dificulta la obtención de cualquier información estructural acerca de las fases. En el umbral de la transición, la proporción formada de la nueva fase puede ser tan pequeña que pase inadvertida, lo que resultaría en una sobre-estimación de la presión de transición.

La reducción de volumen asociada a las transiciones de primer orden se acomoda generalmente mediante la formación de un elevado número de defectos en la muestra (algunos de los cuales pueden incluso alterar el patrón de difracción). Adicionalmente, las transiciones observadas presentan una elevada histéresis de modo que, al descomprimir la fase de alta presión, la presión de transición observada (en el sentido de primer indicio de la fase de baja presión) es inferior a la que se obtiene en aumento de presión; en algunos casos sin embargo la fase que se recupera no es tan siquiera la fase de partida. En los casos en donde es posible completar un ciclo de histéresis, la práctica habitual consiste en tomar como mejor estimación de la presión de equilibrio o coexistencia de fases la mitad del intervalo de histéresis. Esta práctica no está sin embargo rigurosamente fundamentada.

Experimentalmente, la transición directa de la fase diamante a la fase β -Sn transcurre de forma lenta (“*sluggish*”) con un amplio intervalo de coexistencia de ambas fases, lo cual es indicativo de la existencia de una cierta barrera energética entre ellas. La transición $cd \rightarrow \beta$ -Sn implica una rotura considerable de enlaces, y la transición inversa β -Sn \rightarrow cd está severamente impedida por factores cinéticos, que hacen imposible cualquier estimación experimental precisa de la presión de equilibrio entre las dos fases: dependiendo de cuales sean las condiciones en las que se reduce la presión se obtienen como productos finales sendas fases tetraédricas metaestables con estructuras conocidas como r8 (ó bc8) y st12 (ver el Cap. 8). Como consecuencia de esto, los valores superiores de la

presión de transición obtenidos en los estudios experimentales para la transición $cd \rightarrow \beta\text{-Sn}$ pueden ser debidos a la existencia de elevadas barreras cinéticas entre ambas fases. Besson y colaboradores han considerado los problemas inherentes a la determinación de los valores de las presiones de transición a partir de los datos experimentales y han sugerido que las presiones de transición aceptadas para la transición $I \rightarrow II$ con $I \equiv$ fase semiconductor de baja presión (cd/zb) y $II \equiv$ fase metálica de alta presión ($(d)\text{-}\beta\text{-Sn/NaCl/Cmcm}$) en los materiales de los grupos IVa y IIIa-Va deberían ser revisadas “a la baja” [76]. Aunque estos investigadores no consideraron explícitamente el caso de la transición $cd \rightarrow \beta\text{-Sn}$ en Si y Ge, la reducción obtenida en el caso de la transición $I \rightarrow II$ en GaAs es de unos 30–40 kbar. Una reducción similar en el presente caso produciría la coincidencia del valor experimental con el valor calculado LDA-PWPP.

Efecto de la aproximación en el funcional de canje y correlación (LDA)

Por otro lado es igualmente posible que la LDA no sea suficientemente precisa para determinar las diferencias de energía entre fases semiconductoras y metálicas, o que sea imprecisa cuando la diferencia de volúmenes entre ambas fases sea demasiado grande, como invariablemente ocurre en la transición de primer orden entre las fases I y II de los materiales considerados en este estudio. Debido a las diferencias en la distribución de la densidad de carga, es de esperar que cualquier corrección a las energías obtenidas dentro de la aproximación LDA afecte de distinta forma a las fases metálicas de alta presión que a las fases semiconductoras de baja presión, produciendo un desplazamiento relativo de las curvas $E(V)$ de unas y otras. Por ejemplo, un desplazamiento de aproximadamente +0.11 eV por átomo en la curva $E(V)$ correspondiente a la fase $\beta\text{-Sn}$ respecto a la de la fase diamante de Silicio (Fig. 7.1) tendría como efecto que la presión de coexistencia calculada para ambas fases coincidiera con el valor experimental.²² Moll *et al.* [72] han calculado la presión de coexistencia entre las fases cd y $\beta\text{-Sn}$ en Silicio utilizando una aproximación de gradientes generalizados (GGA) para el funcional de canje y correlación, que, en el caso de superficies y átomos, es decir, sistemas en donde existe una gran variación de la densidad de carga entre distintas regiones, permite una descripción energética más precisa que la de la LDA. La eficacia de esta aproximación en los cálculos de energía total en sólidos es sin embargo menos clara. Moll *et al.* encuentran un desplazamiento relativo de las curvas $E(V)$ que produce un aumento de la presión de coexistencia entre estas fases, en el sentido de aproximar el valor calculado al valor experimental de la presión de transición. La aproximación GGA no ha

²²Sin embargo, este desplazamiento rígido resultaría en que la estructura $r8$ fuera estable en un cierto intervalo de presiones, una estabilidad que no está respaldada por ninguna observación experimental efectuada hasta la fecha, ver § 8.2.

sido sin embargo aplicada de forma general al estudio de la estabilidad relativa entre fases y, respecto de otras propiedades estructurales, no parece haber, en muchos casos, una mejora significativa sobre la LDA, por lo que este punto está a la fecha sujeto a debate. La respuesta última podría provenir de cálculos de tipo Monte-Carlo cuántico, pero la precisión requerida en la energía para permitir la evaluación de la presión de coexistencia con una precisión que permita su comparación con los resultados experimentales es superior a la que actualmente se puede obtener en este tipo de esquema.

Efecto del movimiento iónico

Una fuente adicional de incertidumbre en la comparación de los resultados teóricos con los datos experimentales proviene del hecho de que la mayor parte de los experimentos de alta presión concernientes a la estabilidad de fases se efectúan a temperatura ambiente, mientras que la mayor parte de los cálculos teóricos (y, en particular, todos los presentados en esta memoria) corresponden a $T=0$ K y se omite adicionalmente el efecto del punto cero vibracional. La correcta incorporación de ambos efectos pasa por el cálculo *ab initio* del espectro de fonones de las fases en cuestión. Hacemos notar que si bien existen numerosos estudios experimentales concernientes al espectro de fonones en monocristales de las fases estables a baja presión en condiciones de presión nula o moderada, ese mismo estudio se ve notablemente complicado cuando se consideran presiones elevadas o fases de alta presión en donde la muestra se encuentra en forma policristalina.

En particular, en lo que respecta al efecto sobre la presión de coexistencia entre dos fases, lo que interesa no es tanto la magnitud absoluta de esta corrección sino la diferencia de la misma entre las fases de baja y alta presión, de forma análogo a lo que ocurre con la energía total electrónica. En términos generales es de esperar una cancelación elevada (al igual que pasa con la energía electrónica de las distintas fases) pero no se puede descartar que esta corrección tenga un efecto importante en algunos casos en donde las fases estructurales tienen energías muy próximas (por ejemplo, en la secuencia de transiciones $\beta\text{-Sn} \rightarrow \text{Imma} \rightarrow \text{sh}$, ver § 7.7).

7.10. Conclusiones

En este capítulo se han presentado los resultados de un estudio *ab initio* usando un esquema de pseudopotenciales de trece fases del Silicio y del Germanio: diamante (cd), cúbica centrada en el cuerpo (bcc), cúbica centrada en las caras (fcc), tetragonal centrada en el cuerpo (bct), $\beta\text{-Sn}$, Imma, hexagonal simple (sh), hexagonal compacta (hcp), doble hexagonal compacta (dhcp), cúbica simple

(sc), bc8, r8, st12 y Cmca. Para cada estructura y para cada volumen considerados hemos minimizado la energía con respecto a todos los grados de libertad estructurales. Hemos usado bases con un elevado número de ondas planas y hemos efectuado una cuidadosa integración en la primera zona de Brillouin a efectos de resolver las pequeñas diferencias de energía entre las diferentes estructuras. Nuestros pseudopotenciales incorporan correcciones no lineales de canje y correlación en el core, lo que produce resultados más precisos que los obtenidos en cálculos previos. Encontramos un buen acuerdo con los experimentos y comparamos detalladamente con los resultados de cálculos previos, no obstante lo cual, se constatan algunas discrepancias. De esta forma conseguimos un mejor entendimiento del diagrama de fases a alta presión de estos materiales. Predecimos que la entalpía requerida para crear un stacking fault en politipos de capas de tipo “close-packed” para el Silicio se anula a una presión de 850 kbar y la existencia de una fase Cmca en Germanio. Confirmamos asimismo la existencia de un cierto intervalo de estabilidad para la fase Imma en ambos compuestos y para la fase Cmca–Si. A diferencia de los resultados de un estudio de pseudopotenciales previo, nuestro valor calculado para la presión de coexistencia hcp→fcc en Silicio está en excelente acuerdo con los resultados experimentales. El acuerdo entre las curvas $V(p)$ calculadas y los datos experimentales es notablemente bueno.

Capítulo 8

Las fases metaestables tetracoordinadas st12, bc8 y r8

En este capítulo se consideran las propiedades estructurales, la estabilidad relativa y la estructura de bandas del Silicio y del Germanio en las formas estructurales tetraédricas st12, bc8 y r8. Sendas fases bc8 han sido obtenidas en Silicio y (más recientemente) en Germanio; la fase st12 ha sido observada únicamente en Germanio, mientras que la fase r8 sólo ha sido descrita en Silicio. Según toda la evidencia experimental disponible, estas fases existen únicamente como fases metaestables a presiones bajas y moderadas.

Las estructuras bc8, r8 y st12 son relativamente complejas y una explicación detallada de las mismas se presenta en los Apéndices C.1 y C.2. A volumen fijo, st12 (sistema tetragonal, 12 átomos por celda) presenta cinco grados de libertad estructurales (cuatro parámetros internos y la razón c/a); r8 (sistema romboédrico, 8 átomos por celda) tiene también cinco grados de libertad (cuatro parámetros internos y el ángulo de la celda romboédrica); bc8 (cúbica centrada en el cuerpo, 8 átomos en la celda bcc) tiene un único parámetro interno. La estructura bc8 puede considerarse un caso particular de la estructura r8. Las Fig. C.1 y C.2 muestran las posiciones atómicas en st12 y bc8, respectivamente. (Para la representación de la estructura r8, ver por ejemplo la Ref. [57].) Pese a que todas estas estructuras presentan una coordinación tetraédrica, los ángulos de enlace en bc8, r8 y (especialmente) en st12 se encuentran significativamente distorsionados respecto del ángulo tetraédrico ideal, y las densidades de empaquetado son todas ellas mayores que en la estructura diamante a la misma presión, que es la fase tetraédrica adoptada por estos compuestos en condiciones normales.

Los primeros trabajos teóricos consideraron únicamente la estructura electrónica de bandas (y las propiedades ópticas asociadas) de las fases st12 y bc8 del Silicio y del Germanio, tomando es-

Cuadro 8.1: Parámetros internos y cociente axial c/a calculados y experimentales para la estructura st12 en Ge (Ge-III) y Silicio. En ambos casos, los valores de los parámetros estructurales corresponden a la configuración de equilibrio a presión nula. En el caso del Silicio, material en el que la estructura st12 no ha sido observada, los valores experimentales corresponden a las posiciones de los átomos de Si en el polimorfo de SiO₂ keatita.

	Ge		Si	
	Calc.	Exp. ^a	Calc.	Exp. ^b
x	0.1715	0.1730	0.1672	0.174
y	0.3711	0.3784	0.3714	0.38
z	0.2465	0.2486	0.2534	0.252
α	0.0872	0.0912	0.0824	0.09
c/a	1.179	1.17707	1.193	-
a (Å)	5.890	5.930	5.620	-

^aReferencia [52]

^bCitado en la Ref. [86]

Cuadro 8.2: Parámetro interno y constante de red en el equilibrio (presión nula) calculados y experimentales para la estructura bc8 en Ge (Ge-IV) y Silicio (Si-III).

	Ge		Si	
	Calc.	Exp. ^a	Calc.	Exp. ^b
x	0.1016	0.1004	0.1003	0.1024
a (Å)	6.889	6.932	6.574	6.636

^aReferencia [58]

^bReferencia [55]

Cuadro 8.3: Parámetros internos calculados y experimentales para la estructura r8 en Si (Si–XII) y Germanio. Los valores calculados corresponden a una presión de ~ 80 kbar.

	Calc.		Exp.	
	Ge	Si	Si	
$u(2c)$	0.270	0.271	0.2922(9) ^a	0.2836 ^b
$x(6f)$	0.450	0.455	0.4597(8) ^a	0.4620 ^b
$y(6d)$	-0.045	-0.041	-0.0353(7) ^a	-0.0322 ^b
$z(6f)$	0.260	0.262	0.2641(7) ^a	0.2667 ^b

^aReferencia [55], a ~ 82 kbar

^bReferencia [86], a ~ 63 kbar

tas estructuras como símiles cristalinos en la modelización de las propiedades electrónicas y ópticas de las redes tetraédricas de átomos constitutivas de las fases amorfas. Este estudio fue realizado por Joannopoulos y Cohen quienes utilizaron un método de pseudopotenciales empíricos (EPM) [66]. Posteriormente, Biswas y colaboradores [43] e independientemente Yin [42] efectuaron sendos cálculos energéticos desde primeros principios en un esquema PWPP para la fase bc8 del Silicio. Biswas *et al.* realizaron también un estudio limitado de la fase st12 en Silicio. En el momento de efectuar los cálculos presentados en esta memoria para las fases st12–Ge, bc8–Ge y st12–Si la estabilidad y el comportamiento a alta presión de estas fases no habían sido objeto de investigación teórica previa. Simultánea e independientemente, Crain *et al.* efectuaron cálculos similares para las fases bc8 y st12 en Silicio y Germanio [97]. La fase r8–Si, recientemente descubierta [55], ha sido estudiada primero por Piltz *et al.* [56] y posteriormente también por Pfrommer *et al.* [57], quienes encontraron algunas diferencias respecto del trabajo de Piltz *et al.* [56].¹ Que sepamos, no existe ningún estudio previo al que presentamos en esta memoria para la fase r8–Ge. A efectos de dar una imagen lo más completa posible del diagrama de fases de estos materiales hemos efectuado cálculos para las tres fases bc8, r8 y st12, incluyendo el estudio de la estructura de bandas de las fases st12 y bc8.² Que sepamos, la estructura de bandas de estas fases no ha sido obtenida experimentalmente, si bien ha sido considerada en otros estudios teóricos con los que es posible hacer comparaciones. Hacemos notar que existen

¹En el caso del Germanio, la precisión de los cálculos efectuados inicialmente para las fases bc8 y st12 [126] es ligeramente inferior a la obtenida con la base y reticulados de integración especificados en § 6.2. Posteriormente se repitieron estos cálculos exigiendo la misma precisión que para el resto de las fases. Los resultados son ligeramente diferentes pero las conclusiones son en ambos casos las mismas.

²La estructura de bandas de la fase r8–Si ha sido recientemente estudiada en la Ref. [57] y no se considera aquí.

algunas discrepancias entre los distintos estudios teóricos.

8.1. Características estructurales

Parámetros estructurales

Como punto de partida del proceso de relajación de las estructuras a los distintos volúmenes considerados, tanto en Silicio como en Germanio se tomaron valores de los parámetros estructurales cercanos a los correspondientes valores experimentales en los casos en donde una estructura del tipo en cuestión ha sido observada. Para la estructura st12, este conjunto de valores iniciales corresponde a una estimación preliminar de la estructura st12 efectuada a partir de los datos de difracción de rayos X obtenidos por los autores de la Ref. [59], en donde los valores de los distintos parámetros internos fueron estimados de manera muy aproximada en forma de razones exactas simples. Los valores relajados de los parámetros estructurales de las distintas fases, así como su comparación con los valores experimentales más precisos se da en las Tablas 8.1–8.3. El acuerdo con los resultados experimentales (donde estos existen) es, como se ve, notablemente bueno en todos los casos. Los volúmenes a presión cero obtenidos a partir de las curvas $E(V)$ para las distintas fases así como otras propiedades en el equilibrio se muestran en la Tabla 7.1.

Por ejemplo, para bc8–Si el volumen de equilibrio de 17.724 \AA^3 está en buen acuerdo con los valores experimentales de $18.26 \pm 0.04 \text{ \AA}^3$ [52] y de $18.13 \pm 0.08 \text{ \AA}^3$ [31], y con el valor calculado en la Ref. [97] de 17.48 \AA^3 . Nuestro valor calculado para el parámetro interno x de 0.1022 a presión cero está también en buen acuerdo con el valor experimental primeramente obtenido para este parámetro de 0.1003 ± 0.0008 [52] y en un acuerdo excelente con el más reciente de 0.1025 [55]. El acuerdo con otros valores teóricos para este parámetro es igualmente bueno [42, 43, 97]. Nuestra predicción para el valor de x en bc8–Ge de ~ 0.0995 a presión nula está en perfecto acuerdo con la posterior observación experimental ($x=0.1004$ [58]). Para las fases st12–Ge y r8–Si el acuerdo con los resultados experimentales publicados es similarmente bueno (ver las Tablas 7.1, 8.1 y 8.3). Las características estructurales de estas fases para los valores calculados de los parámetros estructurales se indican en los Apéndices C.1 y C.2.

Evolución de los parámetros estructurales

La variación de los parámetros estructurales con la presión se muestra en la Fig. 8.1 en el caso de las fases st12 y bc8 y en la Fig. 8.2 en el caso de la fase r8, en Silicio y Germanio. El parámetro interno

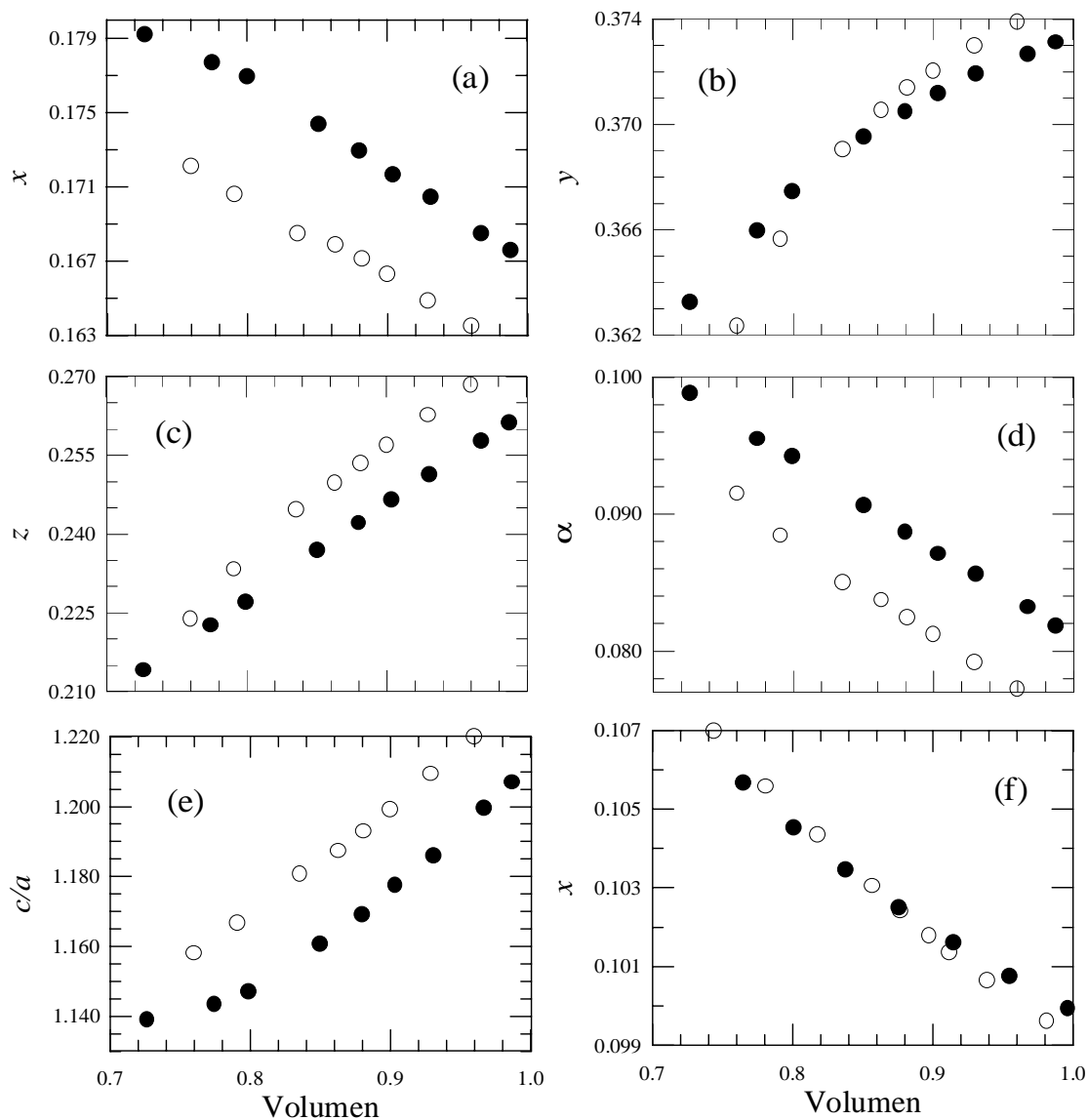


Figura 8.1: Variación con el volumen de los parámetros estructurales de st12 [(a) x ; (b) y ; (c) z ; (d) α ; y (e) c/a] y bc8 [(f) x] en Silicio (●) y Germanio (○). Para cada material, el volumen se da en unidades del volumen teórico de equilibrio de la fase diamante (ver la Tabla 7.1)

x de las fases bc8–Si y bc8–Ge aumenta al disminuir el volumen, lo cual es también confirmado por los resultados de otro estudio PWPP [97]. Aunque el valor calculado de x a presión cero se encuentra en un acuerdo excelente con los distintos resultados experimentales en condiciones normales no existen desafortunadamente datos experimentales concernientes a la variación de x con la presión; tampoco en el caso de st12–Ge existe un estudio experimental semejante con la presión.

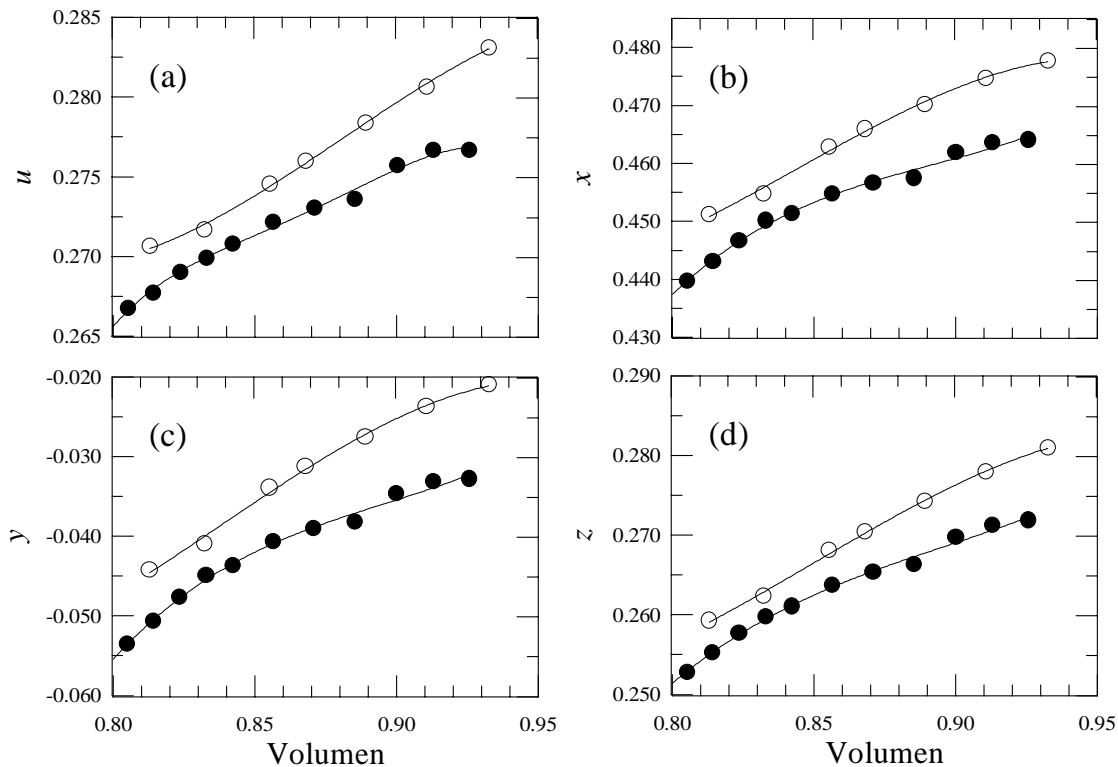


Figura 8.2: Variación con el volumen de los parámetros estructurales de la estructura r8 [(a) u ; (b) x ; (c) y ; y (d) z] en Silicio (\circ) y Germanio (\bullet). Para cada elemento, el volumen se da en unidades del volumen teórico de equilibrio de la fase diamante (ver la Tabla 7.1). Las curvas son sólo una ayuda para la visualización.

El efecto de la presión en la estructura st12 se pone más claramente de manifiesto mediante la representación de las longitudes de enlace frente a la presión, que se muestran en la Fig. 8.3 para el caso del Germanio. En esta figura se representan tanto las longitudes de enlace no relajadas, tomando como referencia la configuración correspondiente al volumen (experimental) de equilibrio (curvas discontinuas), como las longitudes de enlace correspondientes a la estructura completamente relajada a cada volumen (curvas continuas). La relajación reduce el efecto de la compresión (o extensión, en

disminución de la presión) uniforme de los enlaces asociada a la compresión (o dilatación) del material, de modo que las longitudes finales de los enlaces son más cercanas a las que corresponden a la configuración a presión cero que se toma como referencia. Es decir, debido a la relajación estructural, en la compresión de la estructura las longitudes de los enlaces aumentan en relación a sus valores no relajados. Un comportamiento similar se aprecia en el caso de las estructuras bc8 y r8.

Efecto de la relajación interna

Con el fin de estudiar el efecto de la relajación interna en la energía y en las propiedades estructurales de las fases st12, bc8 y r8 se efectuaron una serie de cálculos adicionales de la energía total a cada volumen, pero con los mismos parámetros internos que los calculados para la estructura completamente relajada correspondiente al volumen de equilibrio de las fases en cuestión; los resultados se compararon seguidamente con los valores completamente relajados correspondientes a cada volumen. La Fig. 8.4 representa las curvas $E(V)$ con y sin relajación estructural para las fases st12 y bc8 del Germanio. El efecto de la relajación en las curvas $E(V)$ es muy importante para la fase st12. La relajación tiende a reducir el módulo de volumen para cada una de las fases, lo cual es perfectamente razonable ya que reduce la energía a cada volumen considerado en torno al volumen de equilibrio, cuya configuración es la que se toma como referencia. Para la estructura st12 esta reducción es de aproximadamente un 20%, que es mucho mayor que la reducción obtenida para las estructuras bc8 ó β -Sn (de $\sim 2\%$ en ambos casos). Lo mismo se cumple, aunque con variaciones menores, para la derivada con la presión del módulo de volumen, para la que en todos los casos la reducción debido a relajación es de aproximadamente un 10%, si bien la precisión que se puede obtener en el cálculo de esta magnitud física es considerablemente inferior que para el módulo de volumen B (y comparable de hecho a la reducción obtenida). Es interesante comprobar que el módulo de volumen calculado para la estructura st12-Ge no relajada (de 0.81 Mbar) es notablemente mayor que el obtenido para la estructura diamante (0.73 Mbar). La relajación reduce el módulo de volumen de st12-Ge a 0.63 Mbar, que es un valor menor que el obtenido para esta magnitud en cualquiera otra de las fases tetraédricas consideradas. El módulo de volumen calculado para la fase st12-Si es de 0.82 Mbar, que es considerablemente menor que el valor de 0.96 Mbar para cd-Si (cf. el valor experimental de 0.98 Mbar [133]) y está en línea con lo observado para el Germanio. El módulo de volumen calculado para bc8-Si es de 0.91 Mbar, que es un valor intermedio entre los de las fases cd-Si y st12-Si.

Previamente se había sugerido, de acuerdo con un modelo simple en donde se calcula la variación de energía asociada a la compresión o extensión de los enlaces (*bond-stretching*), que el módulo de

volumen de esta fase debería ser mucho menor que el correspondiente a la fase diamante, debido a que la variación del elevado número de grados de libertad internos que presenta la estructura permite mantener aproximadamente constantes las longitudes de enlace y reduce por lo tanto la variación de energía asociada a la compresión o extensión de los mismos [60]; nuestros resultados muestran sin embargo que esta expectativa sólo se cumple, en la práctica, de forma parcial.

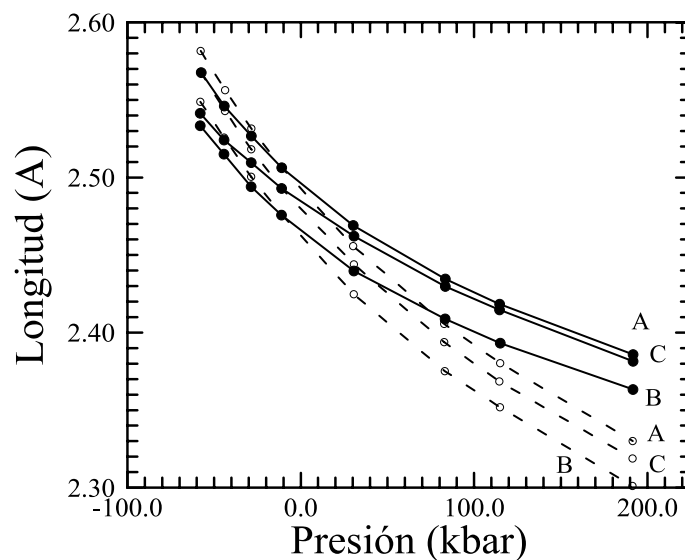


Figura 8.3: Evolución con la presión de las longitudes de enlaces de la fase st12-Ge. las curvas continuas corresponden al caso de la estructura relajada y las curvas discontinuas el de la compresión uniforme, sin relajación estructural.

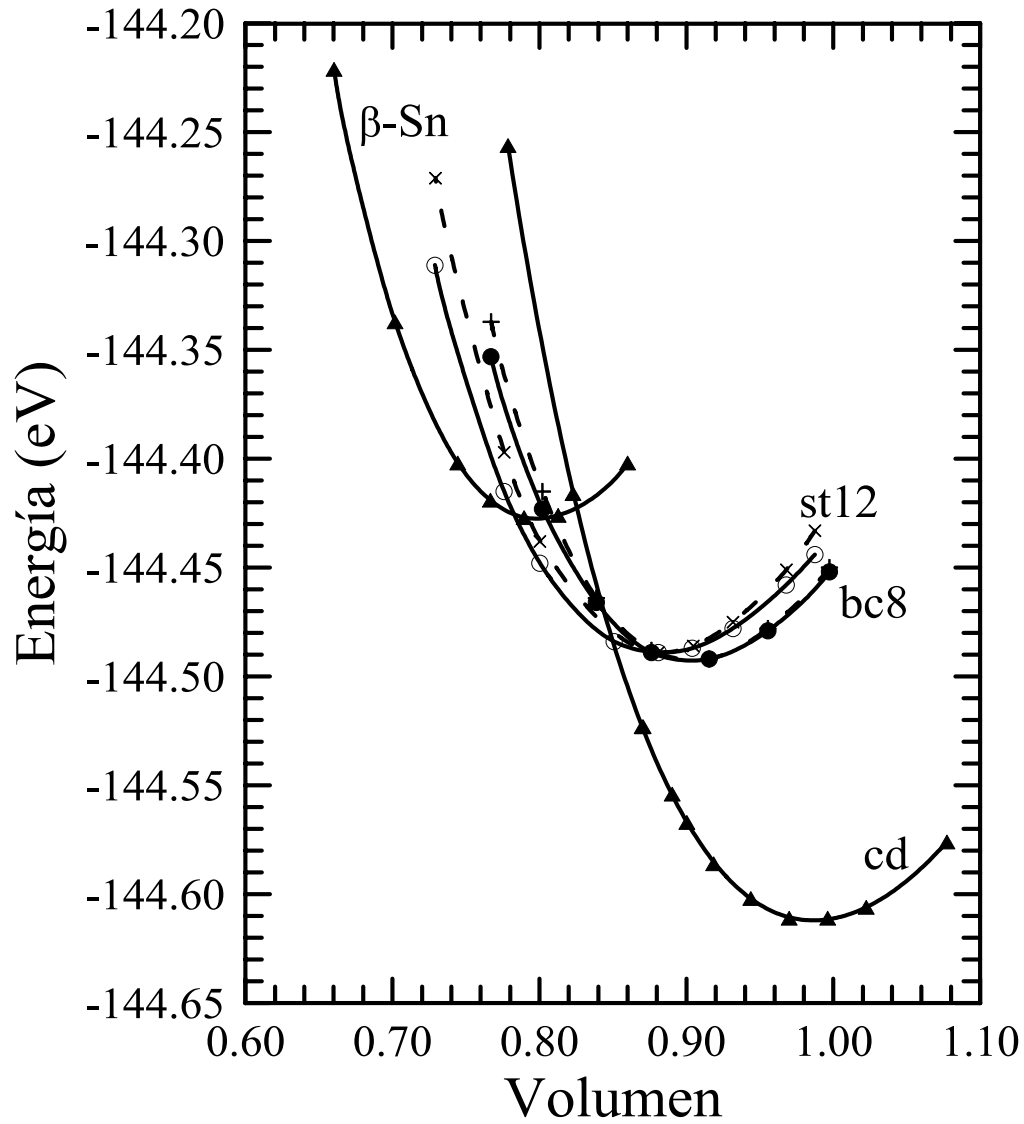


Figura 8.4: Curvas $E(V)$ para las fases st12-Ge y bc8-Ge sin relajación estructural (curvas discontinuas) y completamente relajadas (curvas continuas). Las curvas $E(V)$ para las fases cd-Ge y β -Sn-Ge se muestran también como referencia.

8.2. Metaestabilidad de las fases

En las Fig. 7.1 y 7.3 del Cap. 7 se muestran las energías totales para las fases bc8, r8 y st12 completamente relajadas en función del volumen normalizado al volumen a presión cero de la estructura diamante; en la Tabla 7.1 se dan el volumen, módulo de volumen y derivada con la presión del módulo de volumen a $p=0$ kbar. Como se puede ver en las Fig. 7.1–7.3 y en la Tabla 7.1, las tres fases tienen una energía mínima muy cercana y el valor calculado del volumen de equilibrio está en buen acuerdo con el volumen experimental a presión cero (dentro de la precisión habitual de la LDA) en el caso de las fases observadas experimentalmente en estas condiciones. La diferencia entre volúmenes teóricos y experimentales es similar a la obtenida en el caso de la fase diamante. Nuestros resultados para la fase r8–Si están en buen acuerdo con los de Pfrommer *et al.* [57] pero la forma de las curvas $E(V)$ difiere notablemente de la obtenida por Piltz *et al.* [56]. Una discrepancia similar existe en el caso de las fases bc8–Ge y st12–Ge [97]. En el caso de las fases bc8–Si y st12–Si el acuerdo entre los distintos trabajos teóricos es notablemente bueno.

En las Fig. 7.5 y 7.6 del Cap. 7 se puede apreciar que no existe ningún intervalo de presiones en donde las fases bc8, r8 y st12 del Silicio y el Germanio tengan una entalpía menor que el resto de las fases consideradas y por lo tanto estas fases sólo pueden existir, a lo sumo, de forma metaestable. Esto es consistente con el hecho experimental de que las fases bc8–Si, r8–Si, bc8–Ge y st12–Ge hayan sido obtenidas al proceder en la descompresión de las respectivas fases β –Sn, y que en ningún caso se haya observado la transición directa a partir de la fase diamante (ver § 7.1.2). Su formación estaría condicionada a que la transformación inversa β –Sn \rightarrow cd fuera inhibida debido a mecanismos cinéticos. A presión cero, las fases bc8–Si y r8–Si tienen una energía superior en $\sim+0.126$ eV a la de la fase cd–Si, mientras que la diferencia de energías entre las fases st12–Si y cd–Si es de $\sim+0.136$ eV. Estas diferencias en energías pueden compararse con los valores obtenidos por Crain *et al.* [97] de 0.110 (bc8–Si) y 0.118 eV (st12–Si). El resultado para la fase bc8–Si está también en buen acuerdo con el previamente obtenido por Biswas *et al.* de 0.120 eV vía un esquema PWPP similar al utilizado en este trabajo [43]. En el caso del Germanio, la diferencia de energías con la fase cd–Ge es de ~ 120 eV (bc8/r8–Ge) y 123 eV (st12–Ge). Hacemos notar que estas energías deben considerarse iguales dentro de la precisión de los cálculos. Crain *et al.* [97] encuentran diferencias de energías con la fase cd–Ge mucho menores; las diferencias son tan pequeñas que de hecho, según los cálculos de estos investigadores, la estructura st12–Ge presentaría un cierto intervalo de estabilidad. Los estudios

experimentales efectuados hasta la fecha no avalan sin embargo la estabilidad de la fase Ge–St12³

Las diferencias de energías entre los mínimos de las curvas $E(V)$ de st12, bc8 y r8, pese a bordear el límite de precisión que permiten los cálculos, muestran cierta consistencia con el comportamiento experimentalmente observado. De una parte, en el caso del Germanio (material para el que es posible obtener ambas fases bc8 y st12 descomprimiendo la fase β -Sn rápida o lentamente, respectivamente) se encuentra que ambos mínimos son prácticamente idénticos; sin embargo, en el caso del Silicio, para el que la fase st12 no ha sido observada, la estructura bc8 es ligera pero claramente inferior en energía que la estructura st12, por lo que es de esperar que a $p=0$ kbar la fase bc8 sea favorecida frente a la fase st12. En el caso del Germanio, las fases st12 y r8 tienen curvas $E(V)$ y $H(p)$ muy cercanas, siendo la energía y entalpía de la fase st12 ligeramente inferior a la de la fase r8 en compresión; la fase bc8 deviene rápidamente desfavorable frente a las fases st12 y r8 al aumentar la presión. En el caso del Silicio, la fase r8 deviene rápidamente favorecida frente a la fase bc8 al aumentar la presión y la fase st12 es energéticamente desfavorable frente a la fase r8 excepto a las compresiones más elevadas consideradas para estas fases. Nuevamente, esta situación está de acuerdo con el hecho de que al descomprimir la fase β -Sn en Silicio ocurre primero la transición a la fase r8, de aquí a la fase bc8 (que tiene menor entalpía a las presiones más bajas), y que la fase st12 no haya sido observada. En Silicio, la transición de β -Sn a r8 ocurre experimentalmente en el intervalo 82–101 kbar; el valor que calculamos para la presión de coexistencia β -Sn–r8 en este material es de ~ 65 kbar (cf. el valor de 74 kbar obtenido en el estudio teórico de la Ref. [57]).⁴ Los experimentos demuestran que la transición r8→bc8 en Silicio es completamente reversible y ocurre a una presión de unos 20 kbar. Del resultado de nuestros cálculos, resulta difícil situar con precisión la presión de coexistencia entre las fases bc8 y r8 en Silicio, dado que las curvas $E(V)$ presentan mínimos muy cercanos; una interpretación literal de las curvas $E(V)$ de la Fig. 7.1 sugiere un valor próximo a cero o ligeramente negativo. Sin embargo,

³El origen de las discrepancias en el caso del Germanio no es claro (tanto menos porque en el caso del Silicio existe un acuerdo razonable con los resultados de Crain y colaboradores) pero hacemos notar que en un estudio posterior efectuado por estos autores para la fase sc16 (análogo binario de la fase bc8) en varios compuesto binarios IIIa–Va (ver el Cap. 9) la razón de una discrepancia similar fue atribuida a la falta de convergencia de los resultados de Crain y colaboradores [106], lo que da pie a suponer que en el caso del Germanio la razón pueda ser la misma.

⁴El enlace interatómico en las fases st12, bc8, r8 y diamante es semejante y se podría esperar que cualquier corrección a las energías obtenidas dentro de la aproximación LDA para estas fases afectara de igual manera a cada una de ellas. La corrección a la energía LDA para la fase metálica β -Sn podría ser sin embargo significativamente diferente de la corrección para las fases tetracoordinadas st12, bc8 y diamante, lo cual podría modificar la situación descrita originando un cierto intervalo de estabilidad para las fases r8 ó st12. Aunque esta situación podría ser compatible con la no formación de estas fases al aumentar la presión aplicada a la fase diamante si se apela a la existencia de barreras energéticas elevadas que impidan la transformación directa desde la fase diamante, no existe de hecho evidencia experimental alguna que apoye la estabilidad termodinámica absoluta de estas fases en algún intervalo de presiones.

el comportamiento en un intervalo de presiones es claro y está de acuerdo con las observaciones experimentales; a las presiones (moderadas) más elevadas la fase r8 es favorecida mientras que a las presiones más bajas es bc8 la fase favorecida. En el caso del Germanio, el comportamiento $r8 \leftrightarrow bc8$ es en todo semejante al del Silicio, por lo que en aumento de presión cabe esperar la desestabilización de la fase bc8–Ge (experimentalmente observada en condiciones normales) y la formación de la fase r8–Ge. Esta predicción podría ser confirmada experimentalmente de forma sencilla.

Pese a la posibilidad de representar a la estructura bc8 utilizando la descripción r8 (o de que la estructura r8 pueda obtenerse a partir de bc8 mediante distorsión continua con disminución de la simetría) debe notarse que, de acuerdo con los datos experimentales obtenidos para la transición $r8 \leftrightarrow bc8$ en Si, ambas fases son, de hecho, distintas y el paso de una a otra implica rotura y formación de enlaces: los valores de los parámetros internos varían abruptamente en la transición y la rotura de simetría al pasar de bc8 a r8 no puede considerarse gradual. En particular, la fase r8 presenta, para los valores de los parámetros experimentales obtenidos en el caso del Silicio, una mayor dispersión de valores de ángulos y longitudes de enlace que la fase bc8, pese a preservar, al igual que bc8, una coordinación tetraédrica distorsionada. Experimentalmente, la transición $r8 \leftrightarrow bc8$ en Si apenas presenta histéresis, lo cual se puede relacionar con el hecho de que implica la rotura y reformación de un número muy pequeño de enlaces [57], con un desplazamiento atómico mínimo.

Experimentalmente, las fases st12–Ge y bc8–Si permanecen de forma metaestable a $p=0$ kbar durante largos períodos de tiempo; bc8–Ge sin embargo tiene una vida media bastante corta [86]. Las diferencias topológicas entre las estructuras st12, bc8 y r8, de un lado, y la estructura diamante, de otro, no permiten la identificación de una ruta sencilla de deformación entre ellas; esta misma disimilitud entre las estructuras podría condicionar la existencia de barreras energéticas elevadas que darían cuenta de la metaestabilidad observada de las fases st12 y bc8 a presión nula. Crain y colaboradores han encontrado valores positivos para los fonones ópticos en el punto Γ [97]. Sin embargo, dado el tamaño de la celda unidad de estas fases estructurales, un estudio completo de la estabilidad frente a pequeñas deformaciones es muy costoso. No tenemos noticia de ningún trabajo que asegure la estabilidad local de estas fases, si bien su observación experimental sugiere que tal debe ser el caso en bc8–Si, bc8–Ge y st12–Ge.

8.3. Estructura de bandas

En las Figuras 8.5 y 8.6 se muestran las estructuras de bandas (ver § 3.5) calculadas para las fases observadas st12 y bc8 en Silicio y Germanio, representadas según las direcciones de más alta simetría de cada estructura. En cada caso, los cálculos fueron realizados al volumen de equilibrio de la estructura en cuestión.

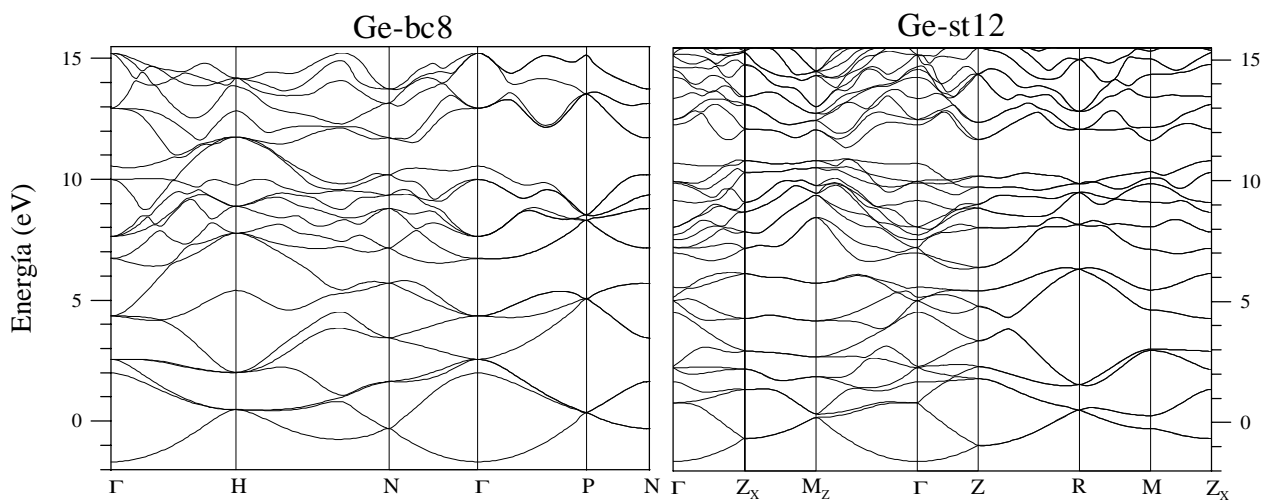


Figura 8.5: Estructuras de bandas de las fases Ge-bc8 (izquierda) y Ge-st12 (derecha), ambas calculadas al volumen de equilibrio de la correspondiente fase. La notación de los puntos \mathbf{k} de alta simetría es: $\Gamma=(0,0,0)$, $H=(0,0,1)$, $N=(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ y $P=(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ (bc8, todas las componentes en unidades de $2\pi/a$), y $\Gamma=(0,0,0)$, $Z_x=(\frac{1}{2},0,0)$, $M_z=(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$, $Z=(0,0,\frac{1}{2})$, $R=(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ y $M=(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$ (st12, en unidades de $(2\pi/a,2\pi/a,2\pi/c)$).

En el caso de la fase Ge-st12, la estructura de bandas calculada presenta un gap fundamental directo de ~ 0.7 eV correspondiente a un vector \mathbf{k} que está localizado aproximadamente a ~ 0.7 del camino al borde de zona según la dirección Γ - M . La estructura de bandas para esta fase es similar a la obtenida por Joannopoulos y Cohen (JC) usando un método de pseudopotenciales semiempíricos (EPM) [66], sólo que la banda de conducción obtenida en nuestro cálculo se encuentra desplazada verticalmente (en el sentido negativo del eje de energías) en relación a la obtenida por estos autores (ver la Fig. 9 de la Ref. [66]), lo cual resulta en un gap que es aproximadamente la mitad del valor obtenido por JC de ~ 1.4 eV. Las características fundamentales de las bandas de valencia y de conducción son por otra parte marcadamente similares. Es de notar el carácter bastante plano de la última banda de valencia en una gran parte de la BZ, particularmente en las direcciones Γ - Z_x - M_z - Γ , lo cual hace difícil la localización precisa del máximo de esta banda.

Para las fases Ge–bc8 y Si–bc8 encontramos una estructura de bandas semimetálica, con la banda de conducción penetrando por debajo de la banda de valencia en torno al punto H y (muy ligeramente) también en una región cercana al punto N . Los cálculos efectuados por JC usando el método EPM indican que bc8–Ge es un semiconductor de gap cero en el punto H (ver la Fig. 6 en la Ref. [66]) y que bc8–Si es un semiconductor de gap directo de ~ 0.43 eV en el punto H (Fig. 8 en la Ref. [66]). De forma semejante a lo obtenido en el caso de la fase st12, las bandas de conducción de las Fig. 8.5 y 8.6 se encuentran desplazadas verticalmente hacia energías negativas respecto de las de Ref. [67], lo cual resulta en ambos casos en una estructura de bandas semimetálica. Excepto en lo relativo a la deformación de las bandas en la región de interpenetración, las estructura de bandas mostradas en estas figuras y las estructuras de bandas calculadas por JC en el esquema EPM son muy similares. La estructura de bandas de la fase r8 en Si es semiconductor y ha sido estudiada en detalle en la Ref. [57]. Esta estructura de bandas no se considera en el presente trabajo.

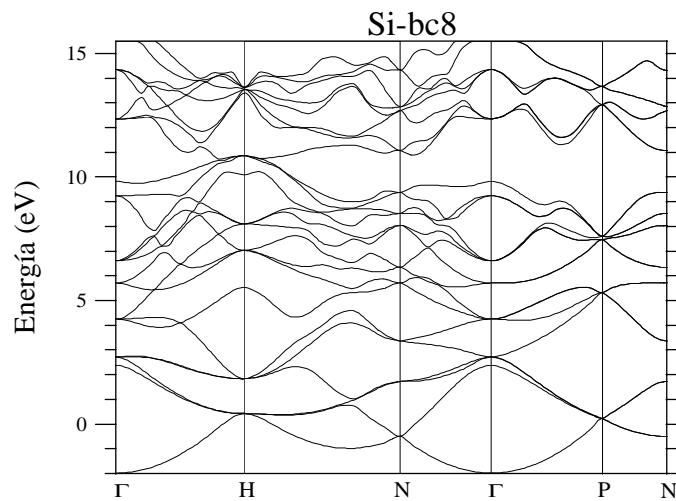


Figura 8.6: Estructura de banda de la fase Si-bc8 correspondiente al volumen de equilibrio, con la misma notación que en la Fig. 8.5.

El pseudopotencial empírico utilizado en los cálculos de JC en Ref. [66] fue obtenido mediante un ajuste a la estructura de bandas experimental de la fase diamante y reproduce correctamente por lo tanto el gap de energía experimental para esta fase. Considerando a modo de ejemplo el caso del Germanio, para cada una de las estructuras tetraédricas diamante, bc8 y st12 la banda de conducción obtenida de nuestro cálculo es aproximadamente 0.7 eV inferior en energía que la correspondiente al cálculo con potenciales semiempíricos de JC. En el caso de la fase diamante del Germanio encon-

tramos un gap fundamental cercano a cero, que debe compararse con el valor experimental de ~ 0.7 eV [133]. Ciertamente en el caso de la estructura diamante y muy probablemente también en los casos de las fases st12 y bc8, los gaps de banda mayores calculados usando el método EPM son más precisos que los obtenidos en nuestros cálculos LDA desde primeros principios. De forma similar ocurre en el caso del Silicio. La subestimación de los gaps de bandas es el resultado normal de los cálculos de la estructura de bandas de semiconductores y aislantes usando un esquema DFT-LDA. Este efecto es bien conocido y se entiende si se tiene en cuenta que los autovalores de las ecuaciones de Kohn y Sham no corresponden exactamente a energías de excitación del sistema (§ 3.5) Los valores precisos de los gaps de banda pueden obtenerse *ab initio* como soluciones de las ecuaciones de las cuasi-partículas en las cuales los efectos del canje y la correlación entre electrones son descritos mediante el operador de auto-energía, que es un potencial efectivo no-local y dependiente de la energía. Este cálculo no ha sido abordado en el presente estudio.

Sin embargo, la subestimación de los gaps de energía conlleva una dificultad cuando se considera la estabilidad de la fase bc8, para la que nuestros cálculos LDA dan una estructura de bandas semimetálica, mientras que los resultados de los cálculos usando pseudopotenciales semiempíricos predicen un semiconductor de gap cero. Dado que la aproximación LDA para la energía de canje y correlación es una función suave de la densidad de carga, el teorema de Janak es aplicable (§ 3.5), el cual establece que la derivada de la energía total con respecto al número de ocupación de un orbital es igual al autovalor de Kohn y Sham de ese orbital. Se sigue que la energía total más baja resulta de llenar los orbitales de Kohn y Sham de más baja energía. En nuestros cálculos para la estructura bc8 hemos llenado los orbitales de Kohn y Sham de energía más baja, y cualquier otro esquema de llenado de los orbitales aumentaría la energía y desestabilizaría ligeramente la estructura bc8 con respecto a la estructura st12 a presión nula. Sin embargo, no podemos descartar completamente la posibilidad de que la aproximación LDA en sí misma o la técnica de pseudopotenciales empleada sean inadecuadas al efecto de determinar la pequeña diferencia de energías entre las fases st12 y bc8/r8 a presión cero. Por esta misma razón, otros efectos no tenidos en cuenta (ver §7.9) pueden resultar en la estabilización de una u otra estructura.

8.4. Conclusiones

Los resultados de nuestro estudio de las fases bc8, r8 y st12 en Silicio y Germanio corroboran el carácter metaestable de estas fases; asimismo encontramos un acuerdo satisfactorio entre la es-

tabilidad relativa calculada y su formación o no en los experimentos de descompresión de las fases β -Sn. Para las fases observadas en los experimentos, encontramos volúmenes a presión cero y valores de los parámetros estructurales en muy buen acuerdo con los resultados experimentales. El comportamiento de r8-Ge frente a compresión es semejante al obtenido en el caso de r8-Si, lo que permite suponer que esta fase (hasta la fecha no observada en el Germanio) podría ser obtenida comprimiendo moderadamente la fase bc8-Ge, que es metaestable en condiciones normales. La naturaleza y el efecto de la relajación con respecto a los grados de libertad internos de cada estructura han sido también investigados. La relajación de los grados de libertad internos es importante en el caso de la fase st12, en donde tiende a disminuir la variación de las longitudes de enlace que se seguiría de ser la compresión uniforme (es decir, sin modificación de los parámetros internos). Este efecto reduce a su vez el módulo de volumen de la fase st12, que a presión nula es menor que el de la fase diamante. Esta reducción del módulo de volumen, predicha con anterioridad, es mucho más modesta de lo que previamente se pensaba. Las estructuras de bandas calculadas guardan un buen acuerdo general con las obtenidas mediante el esquema EPM, excepto por el desplazamiento de las bandas de conducción hacia energías negativas.

Capítulo 9

Fases estructurales de alta presión en compuestos binarios de la familia IIIa–Va

9.1. Introducción

Uno de los resultados de los recientes avances en la adquisición y tratamiento de datos provenientes de experimentos de difracción ADX ha sido la re-escritura casi completa de los diagramas de alta presión de varios compuestos de tipo IIIa–Va [93, 107] y, sin duda, quedan aún muchas predicciones teóricas y descubrimientos experimentales por hacer en este campo.

Una de las características del cuadro que empieza a emerger es que la fase altamente simétrica de tipo NaCl, en el caso de estar presente en el diagrama de fases, presenta un intervalo de estabilidad mucho menor que lo que anteriormente se creía, y que la estructura de tipo β -Sn diatómica (d - β -Sn), que en su momento se pensó podía ser una ocurrencia común en estos compuestos, se cree ahora que es inexistente o extraordinariamente infrecuente. La asignación correcta de las fases de alta presión, de acuerdo con toda la evidencia experimental y teórica disponible en este momento, se cree que es o bien una estructura ortorrómbica a la que se nombra usualmente como Cmcm (de acuerdo con su grupo espacial) o bien una estructura relacionada con la estructura de tipo d - β -Sn y conocida como Imm2 (también de acuerdo a su grupo espacial); o bien los análogos desordenados de estas estructuras (Imma, en el caso de Imm2). La estructura Cmcm puede considerarse como una distorsión de la estructura NaCl que, según se verá, resulta energéticamente favorable a presiones suficientemente altas. Siendo una distorsión de la estructura NaCl, es probable que la fase Cmcm sea estable en aquellos compuestos en los que previamente se ha observado o predicho teóricamente una fase NaCl estable o cercana a la estabilidad. Es por lo tanto muy deseable el investigar más detenidamente todos los casos

de observación de fases NaCl estables en los compuestos IIIa–Va así como en compuestos afines. Recientemente han sido observadas varias fases Cmcm estables en distintos compuestos IIb–VIa y IIIa–Va [120]. El primer tratamiento teórico de una fase Cmcm corresponde a nuestro estudio de Cmcm–GaAs [108, 109], que la identificó como la estructura de la fase experimentalmente observada conocida como GaAs-II. Más recientemente ha aparecido un estudio teórico en ZnTe [123] que corrobora el hallazgo experimental [93] de una fase estable Cmcm en este compuesto. Trabajos experimentales y teóricos recientes han conducido asimismo a otras muchas cuestiones concernientes a los diagramas de fase de estos compuestos. Por ejemplo, los resultados del reciente estudio teórico de Crain *et al.* [97] indican que al aumentar la presión aplicada a la fase zincblenda de GaAs, InAs y AlSb, éstas devendrían inestables frente a la así llamada estructura sc16, que es el análogo binario de la estructura bc8 observada en Silicio [52, 104] y Germanio [69, 126] en donde ocurre como fase metastable al descomprimir las fases de alta presión (ver el Cap. 8). La evidencia experimental acerca de la existencia de una fase sc16 en GaAs ha sido obtenida posteriormente a su predicción teórica; aún falta por determinar experimentalmente si esta fase puede obtenerse en otros compuestos IIIa–Va para los que también ha sido predicha teóricamente.

En este capítulo presentamos nuestros resultados acerca de las propiedades estructurales a alta presión y la secuencia de transiciones de fase de los compuestos AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, InP e InAs. El presente estudio incluye la fase Cmcm que es una distorsión de la estructura NaCl inicialmente identificada en compuestos de la familia IIb–VIa; las fases de tipo Imm2 (que incluyen a las fases d - β -Sn e Immm) y sc16, que han sido sugeridas como posibles candidatas a ser fases estables en el diagrama de fases de los compuestos IIIa–Va; y la fase de tipo cinabrio, recientemente observada en GaAs así como en varios compuestos IIb–VIa y que sugerimos podrían obtenerse igualmente en otros compuestos IIIa–Va. Junto con estas fases “noveles” hemos considerado las fases zincblenda (estables a baja presión en cada uno de los compuestos observados), NaCl, CsCl y NiAs (observada en AlP y AlAs). La descripción de estas estructuras se da en el Apéndice C (ver también la Ref. [91]).

9.2. Curvas de Energía-Volumen

Los cálculos energéticos en los compuestos IIIa–Va considerados en este capítulo siguen el mismo patrón que los presentados anteriormente para Silicio y Germanio (ver § 6.2 y 7.2), por lo que los detalles no serán repetidos. En las Figuras 9.1–9.14 se representan los resultados para la energía

Cuadro 9.1: Parámetros estructurales a presión nula para las estructuras de tipo zincblenda, cinabrio y sc16 de AlP y AlAs (en el caso de AlAs también se incluye también la estructura wurtzita); volumen (V_0 , en \AA^3 pfu), modulo de volumen (B_0 , en Mbar) y la derivada con la presión del modulo de volumen (B'_0 , adimensional). Se da también la energía de las estructuras a presión nula con respecto a la de la fase zincblenda ($\Delta E = E_0 - E_0^{(zb)}$, en meV pfu). Los valores entre paréntesis corresponden a resultados experimentales.

Compuesto	Fase	V_0 (\AA^3)	B_0 (Mbar)	B'_0	ΔE (meV)
AlP	zb	39.91 (40.77 ^c)	0.90 -	4.1 -	
	cin	35.44	0.97	4.6	288
	sc16	36.45	0.89	4.1	286
AlAs	zb	44.52 (45.33 ^c)	0.75 (0.74 \pm 0.04 ^a) (0.781 ^b)	4.0 (5.0 \pm 1.0 ^a)	
	wur	44.51	0.75	4.6	10
	cin	39.37	0.81	4.4	246
	sc16	40.76	0.73	4.3	250
AlSb	zb	56.34 (57.74 ^c)	0.58 (0.58 ^c)	4.5	
	cin	50.17	0.63	4.1	184
	sc16	56.34	0.58	4.5	187

^aReferencia [89]

^bReferencia [103]

^cReferencia [133]

frente al volumen de las distintas estructuras estudiadas en cada uno de los materiales considerados.¹ Los valores del volumen de equilibrio, el módulo de volumen y la derivada con la presión del modulo de volumen (todos a $p=0$ kbar) computados a partir de las curvas $E(V)$ para las fases zincblenda y otras fases que podrían observarse a baja presión se dan en las Tablas 9.1–9.3. La comparación con los valores experimentales disponibles se muestra también en las Tablas 9.1–9.3. Experimentalmente, sólo se han medido los valores de estas magnitudes (ya sea a partir de la determinación de la ecuación de estado $V(p)$ en estudios de alta presión o por medición de las constantes elásticas) para las fases

¹En el caso de las fases Imm2 se han representado únicamente las curvas $E(V)$ correspondientes a los casos $\nu=0.25$ (d- β -Sn) y $\nu=0.5$ (Immm) (ver § 9.6). La cercanía de las curvas $E(V, \nu)$ para distintos valores de ν impide su correcta representación en la escala utilizada en las Fig. 9.1–9.14. Sólo se han efectuado cálculos en las estructuras de tipo cinabrio de InP e InAs para un número muy reducido de volúmenes, lo que impide su representación en estas figuras. Lo mismo ocurre con las fases Imm2 en los compuestos AlX.

Cuadro 9.2: Parámetros estructurales a presión nula para las estructuras de tipo zincblenda, cinabrio y sc16 de GaP y GaAs (en el caso de GaAs también se incluye la estructura wurtzita); volumen (V_0 , en \AA^3 pfu), modulo de volumen (B_0 , en Mbar) y la derivada con la presión del modulo de volumen (B'_0 , adimensional). Se da también la energía de las estructuras a presión nula con respecto a la de la fase zincblenda ($\Delta E = E_0 - E_0^{(zb)}$, en meV pfu). Los valores entre paréntesis corresponden a resultados experimentales.

Compuesto	Fase	V_0 (\AA^3)	B_0 (Mbar)	B'_0	ΔE (meV)
GaAs	zb	44.135	0.74	4.1	
		(45.168 ^c)	(0.75 ^a)	(4.49 ^a)	
	cin	37.779	0.79	5.0	339
	wur	44.114	0.74	4.6	22
	sc16	40.549	0.73	4.8	244
GaP	zb	39.607	0.90	4.5	
		(40.403 ^c)	(0.91 ^c)	-	
	cin	35.741	0.97	4.8	402
	sc16	36.310	0.91	4.4	290

^aReference [102]

^bReference [103]

^cReference [133]

Cuadro 9.3: Parámetros estructurales a presión nula para las estructuras de tipo zincblenda y sc16 de InP e InAs; volumen (V_0 , en \AA^3 pfu), modulo de volumen (B_0 , en Mbar) y la derivada con la presión del modulo de volumen (B'_0 , adimensional). Se da también la energía de las estructuras a presión nula con respecto a la de la fase zincblenda ($\Delta E = E_0 - E_0^{(zb)}$, en meV pfu). Los valores entre paréntesis corresponden a resultados experimentales.

Compuesto	Fase	V_0 (\AA^3)	B_0 (Mbar)	B'_0	ΔE (meV)
InP	zb	52.449	0.68	4.9	
		(50.540 ^a)	(0.71 ^a)	-	
	sc16	47.70	0.68	4.7	207
InAs	zb	57.361	0.56	4.6	
		(55.581 ^a)	(0.58 ^a)	-	
	sc16	52.12	0.57	4.5	166

^aReferencia [133]

zincblenda de estos compuestos. Encontramos un buen acuerdo entre los resultados teóricos y los experimentales. La diferencia entre los volúmenes de equilibrio experimental y teórico es del orden de 1–3 %, que es la discrepancia usual en los cálculos *ab initio* basados en la LDA para estos semiconductores. Los valores del módulo de volumen a presión cero tienden también a ser ligeramente inferiores que los valores experimentales (sin embargo hay que hacer notar que el error en la determinación experimental del módulo de volumen B_0 es mucho mayor que el error en el volumen de equilibrio V_0 , lo cual añade una incertidumbre adicional en esta comparación). Al igual que se hizo en los resultados correspondientes a Si y Ge en el Cap. 7, el volumen en las gráficas 9.1–9.14 se da en unidades del volumen teórico de equilibrio (o volumen a presión cero) de la fase zincblenda (ver las Tablas 9.1–9.3) y la energía se da con respecto a la energía de la fase zincblenda a presión cero, E_0^{zb} .

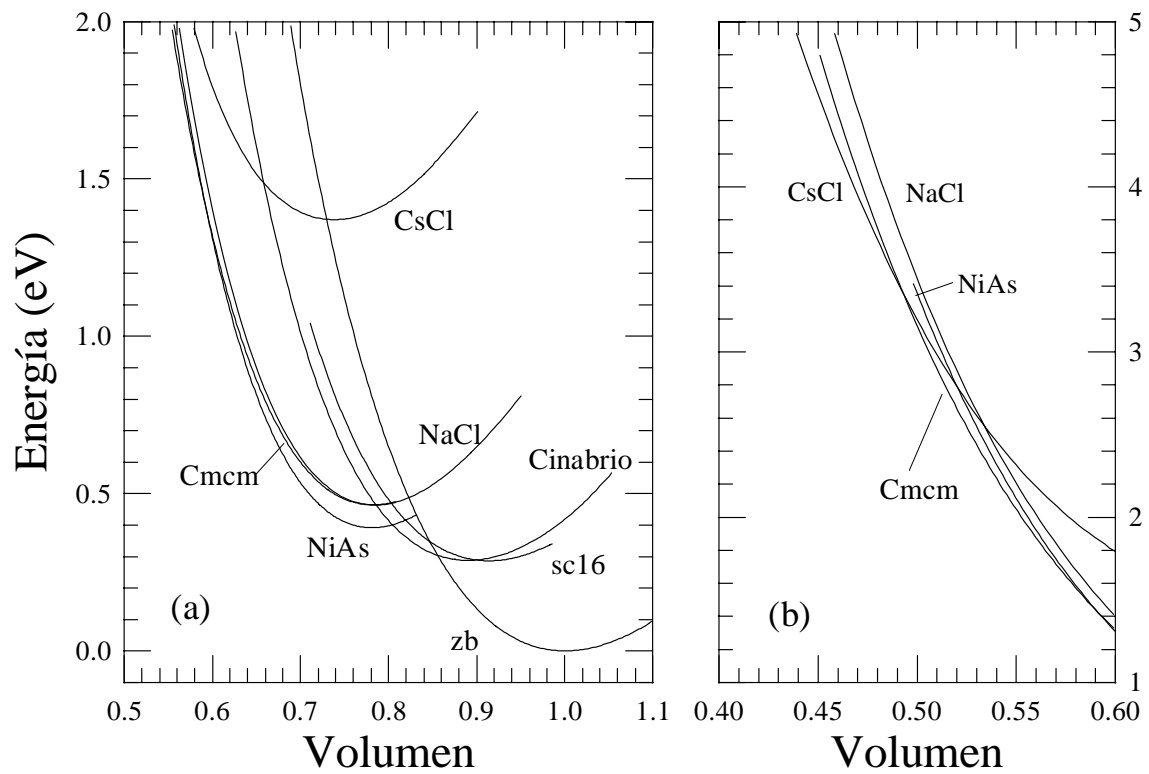


Figura 9.1: Curvas de Energía–Volumen para las distintas estructuras estudiadas en AIP.

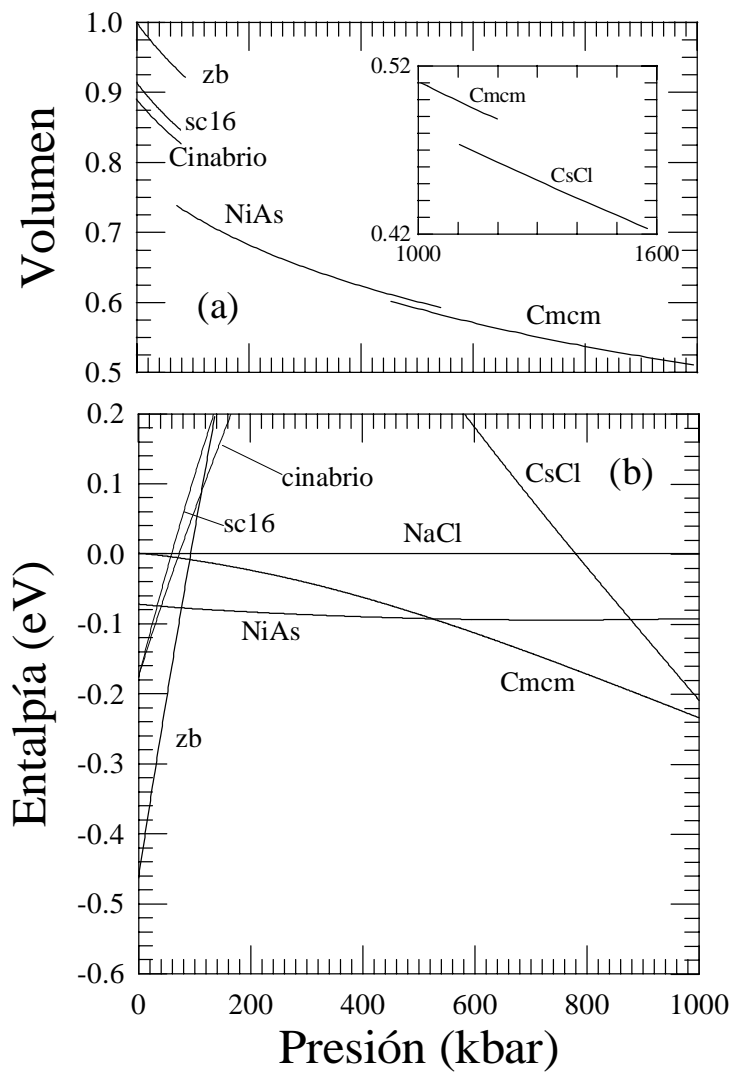


Figura 9.2: Curvas de Entalpía–presión y ecuación de estado para las distintas estructuras estudiadas en AIP.

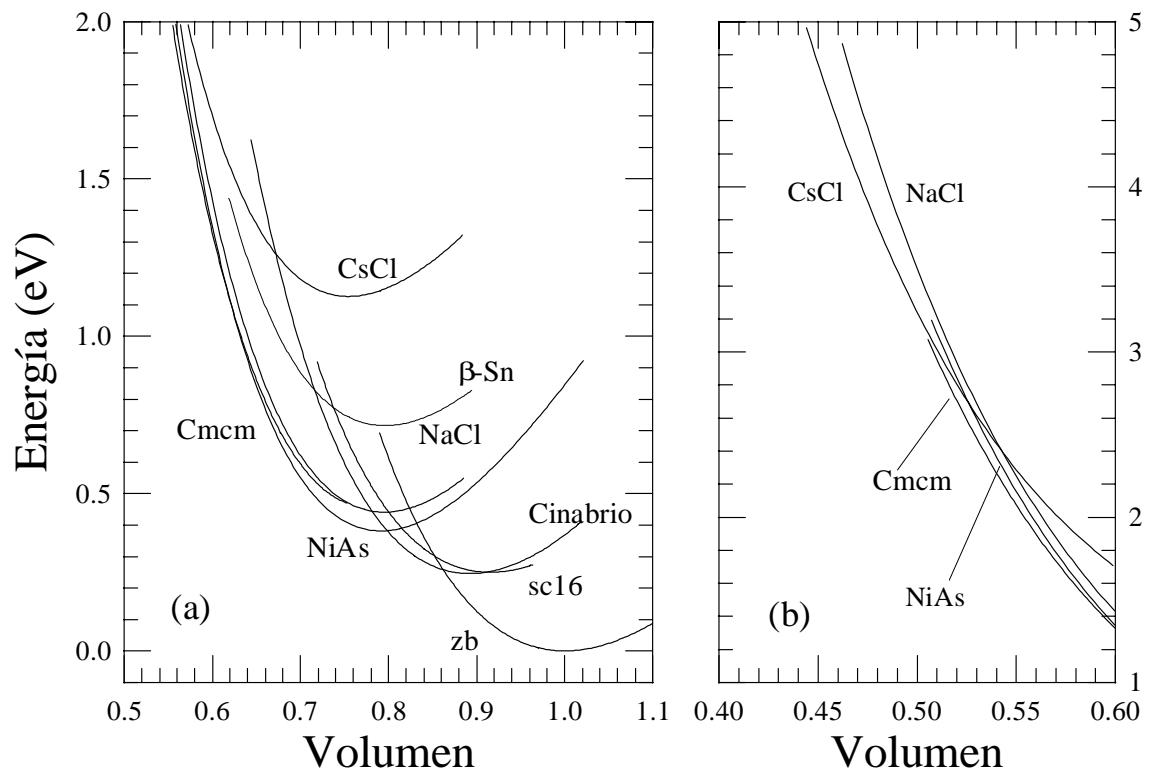


Figura 9.3: Curvas de Energía–Volumen para las distintas estructuras estudiadas en AlAs.

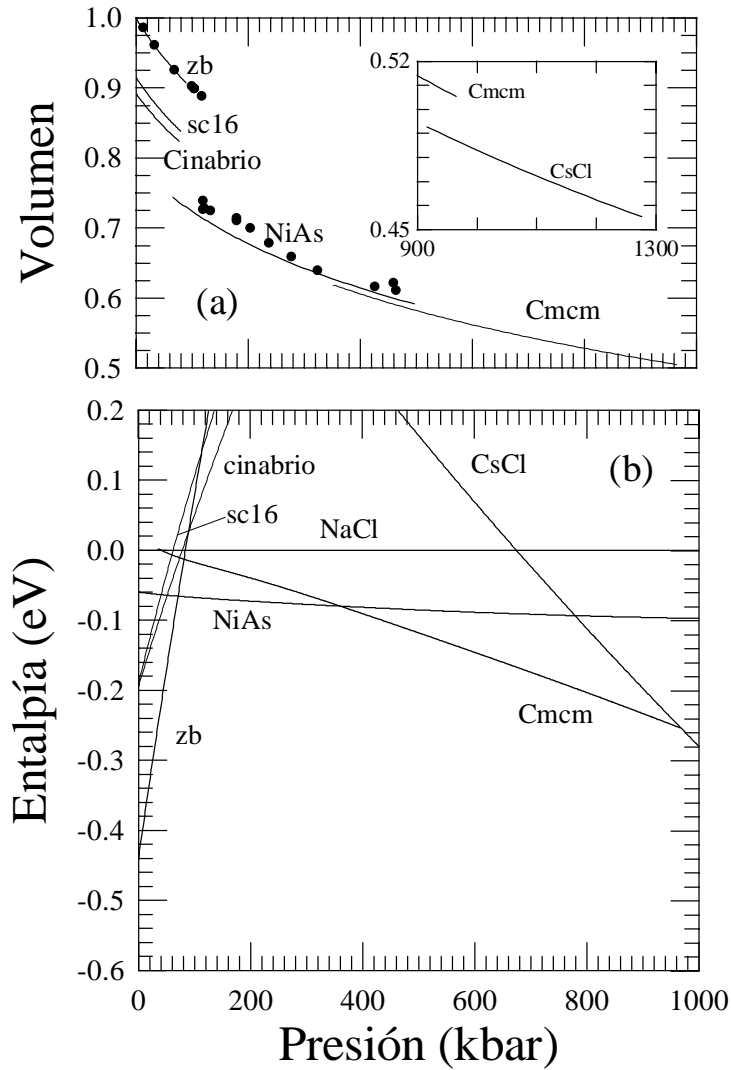


Figura 9.4: Curvas de Entalpía–presión y ecuación de estado para las distintas estructuras estudiadas en AIAs. Los círculos corresponden a los datos experimentales de la Ref. [89] (ver texto).

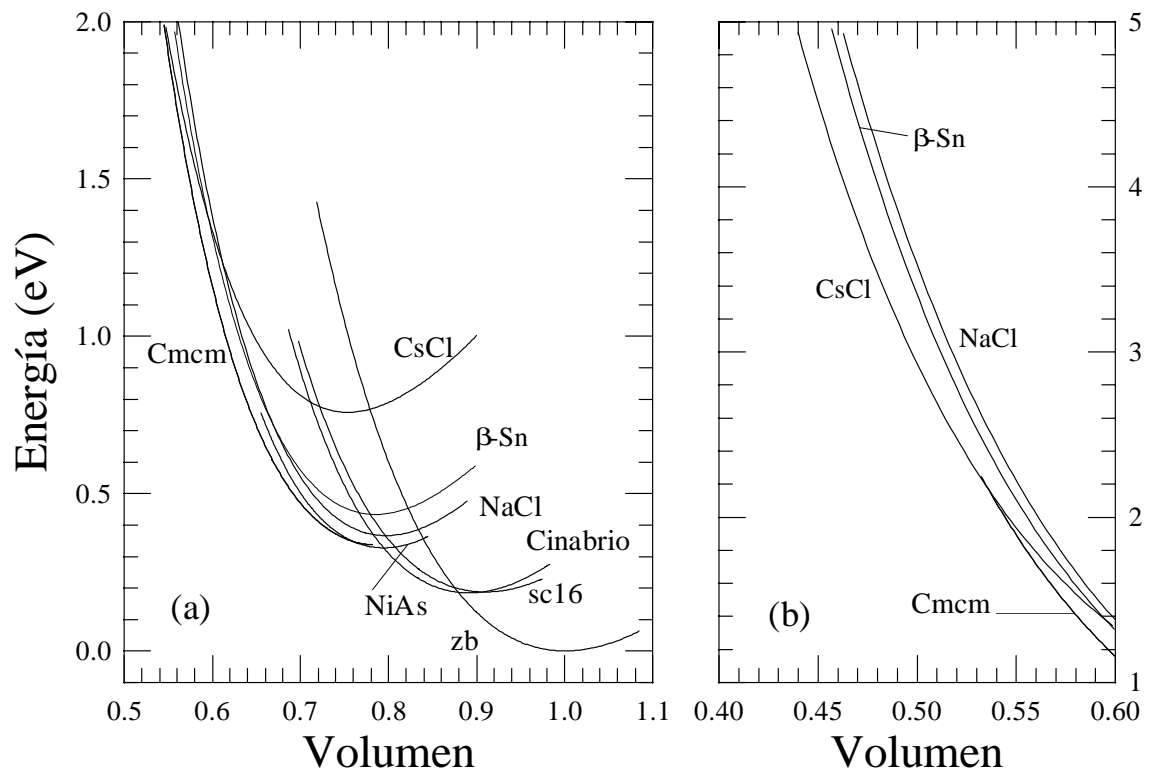


Figura 9.5: Curvas de Energía–Volumen para las distintas estructuras estudiadas en AlSb.

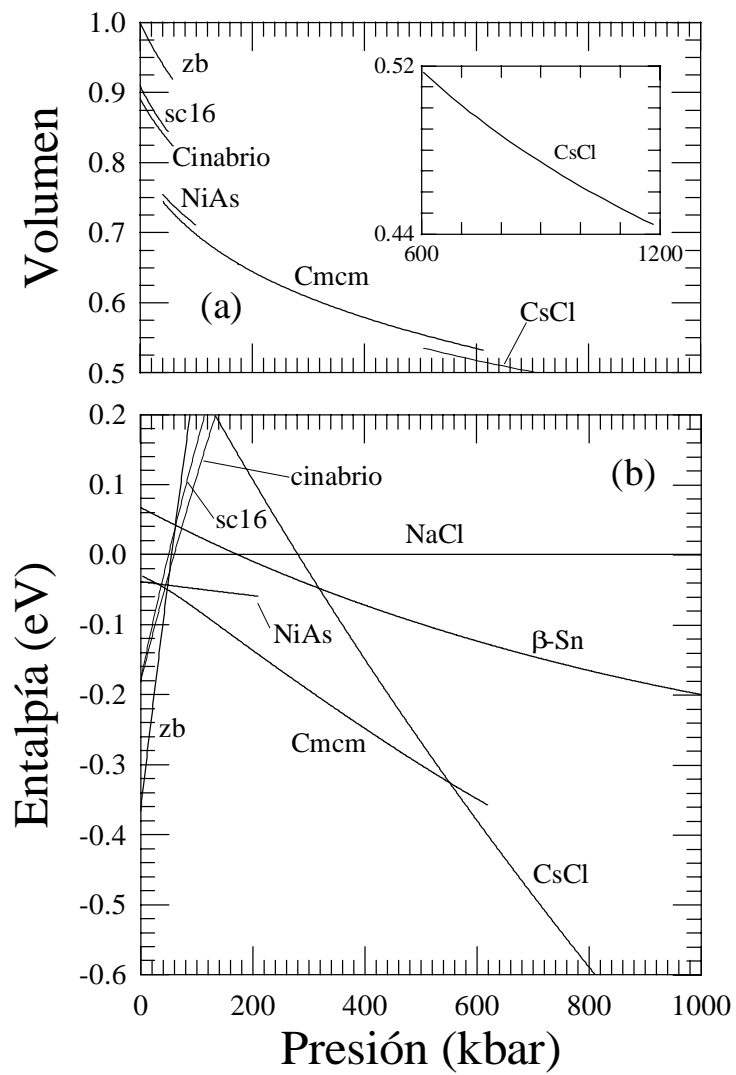


Figura 9.6: Curvas de Entalpía–presión y ecuación de estado para las distintas estructuras estudiadas en AlSb.

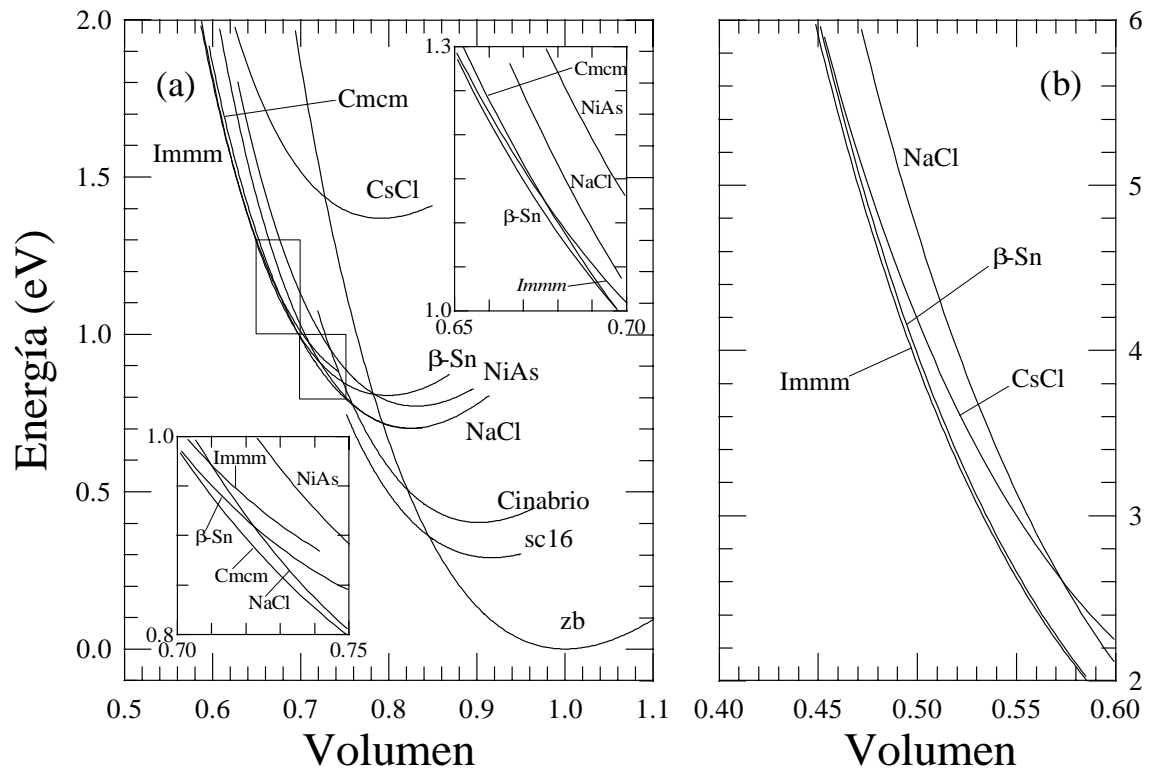


Figura 9.7: Curvas de Energía–Volumen para las distintas estructuras estudiadas en GaP.

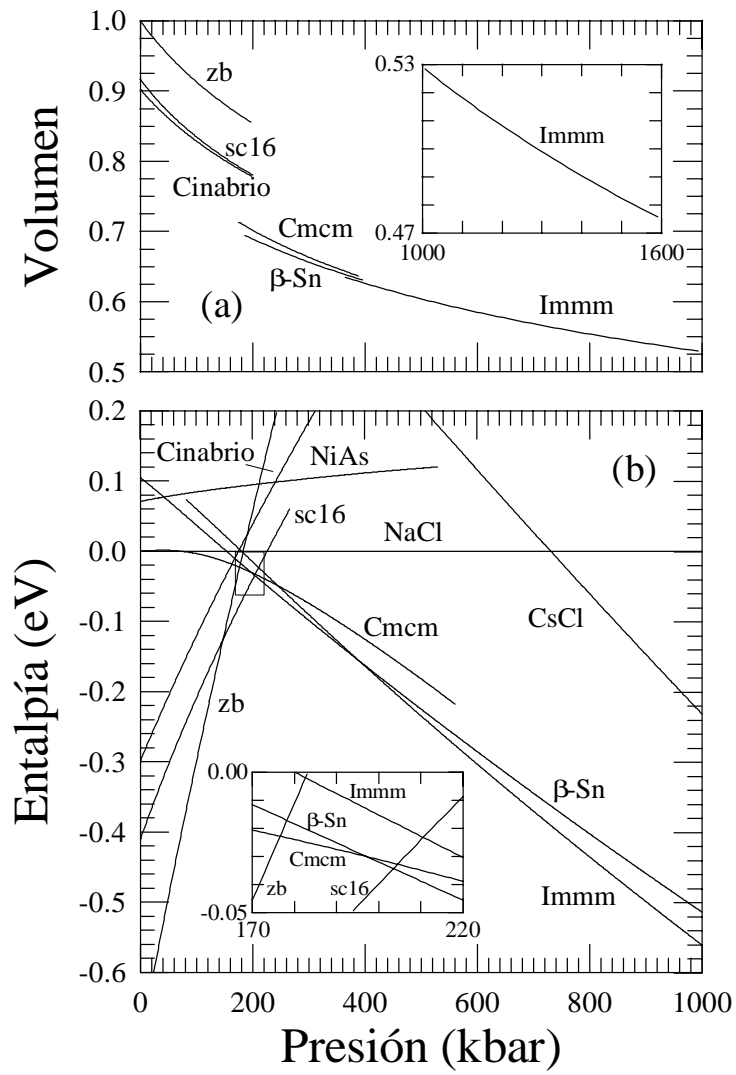


Figura 9.8: Curvas de Entalpía–presión y ecuación de estado para las distintas estructuras estudiadas en GaP.

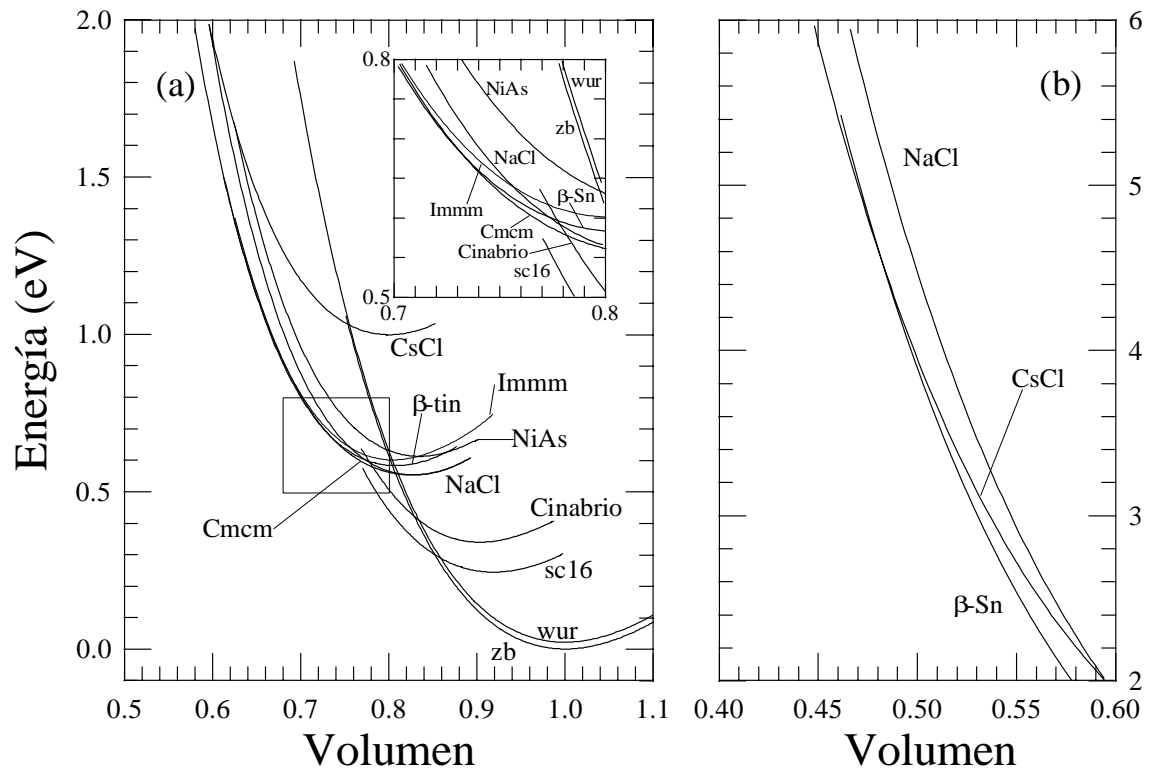


Figura 9.9: Curvas de Energía–Volumen para las distintas estructuras estudiadas en GaAs.

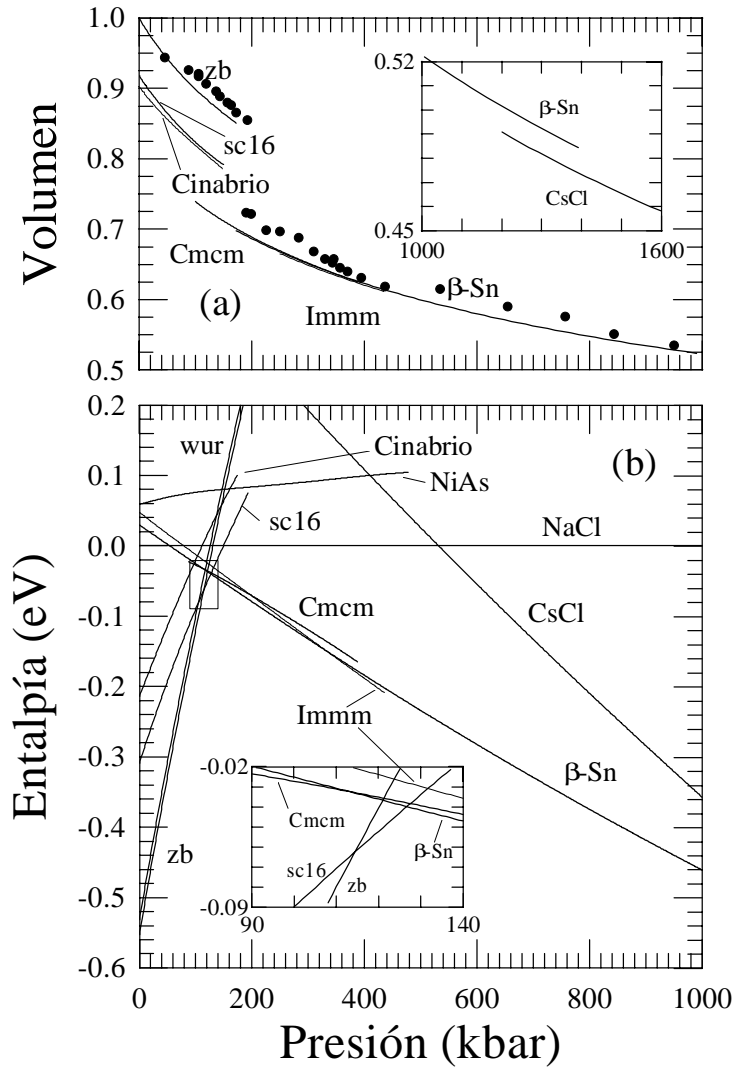


Figura 9.10: Curvas de Entalpía–presión y ecuación de estado para las distintas estructuras estudiadas en GaAs. Los círculos corresponden a los datos experimentales de la Ref. [128] (ver texto).

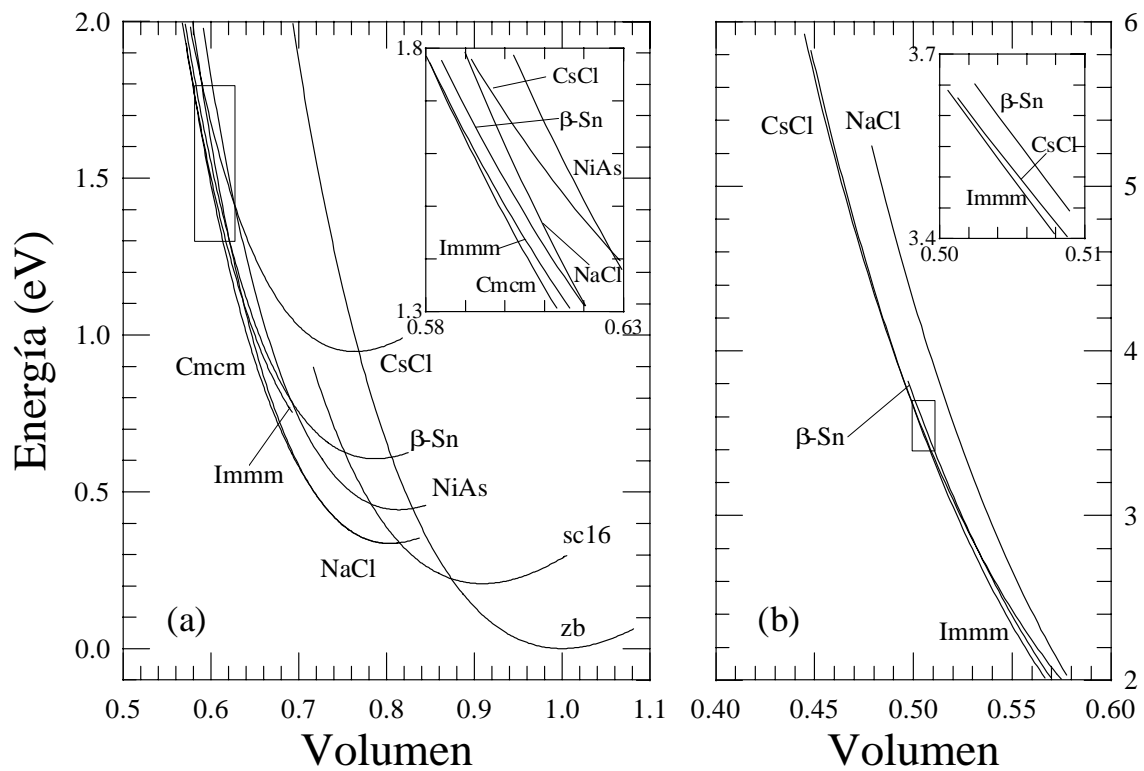


Figura 9.11: Curvas de Energía–Volumen para las distintas estructuras estudiadas en InP.

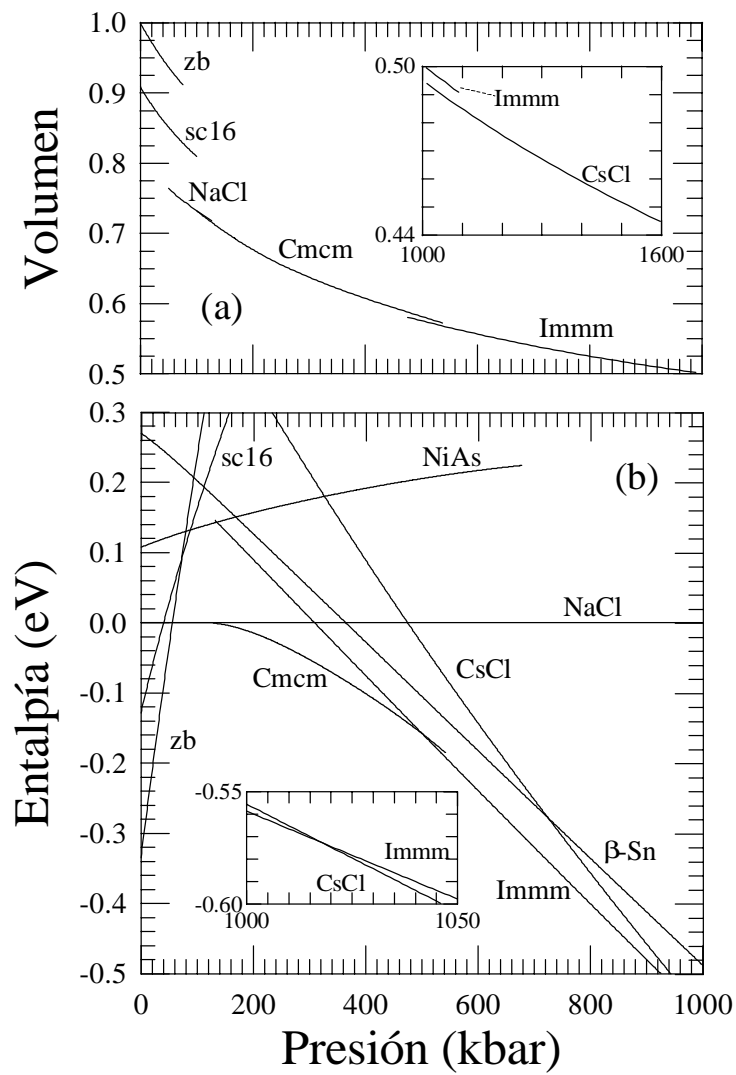


Figura 9.12: Curvas de Entalpía–presión y ecuación de estado para las distintas estructuras estudiadas en InP.

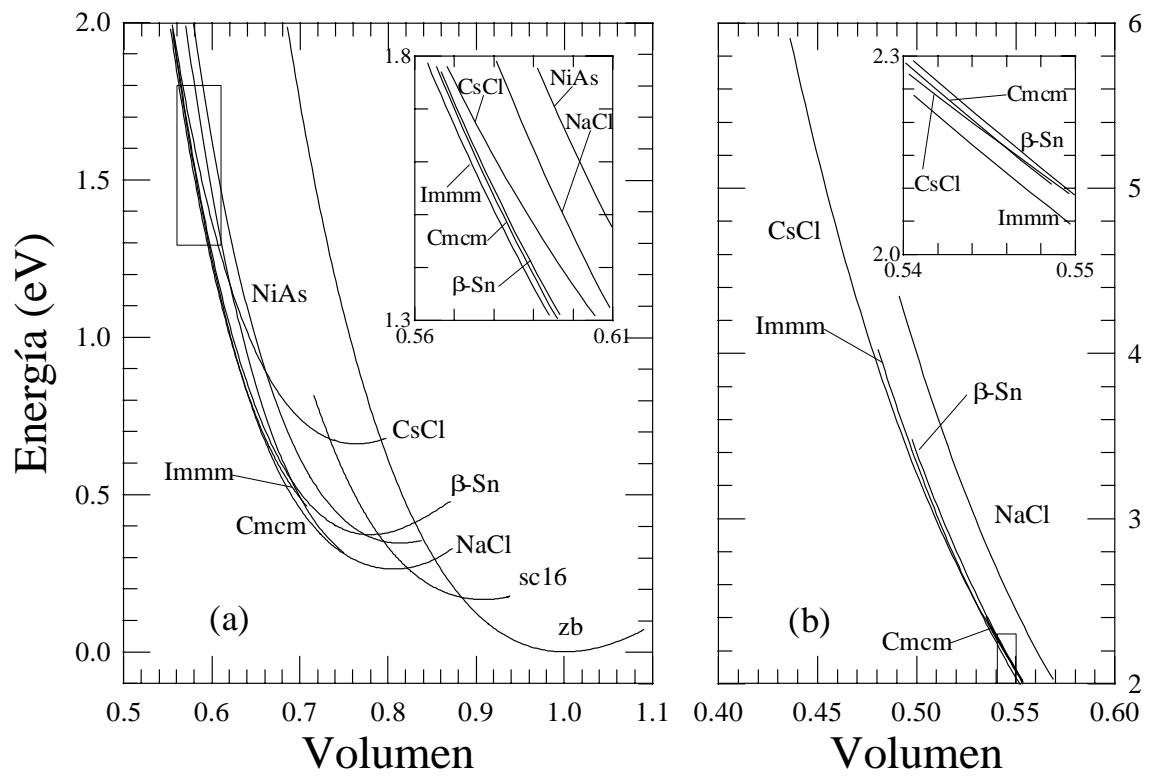


Figura 9.13: Curvas de Energía–Volumen para las distintas estructuras estudiadas en InAs.

Estas figuras pueden compararse directamente con otras semejantes correspondientes a resultados teóricos obtenidos por diversos autores para algunas de las fases que hemos considerado en este trabajo. Por ejemplo, existe un buen acuerdo general entre los resultados mostrados en la Fig. 9.9 y los correspondientes a las estructuras zincblenda, NaCl, d- β -Sn y CsCl de GaAs obtenidos por García y Cohen [95], quienes usaron un esquema de cálculo similar al empleado por nosotros. Las fases NaCl y d- β -Sn de GaAs son en ambos casos muy cercanas en energía y la fase de tipo NiAs tiene una energía ligeramente superior a la de aquellas. La energía mínima de la fase NaCl es, respectivamente, unos 30 meV y 60 meV inferior a la energía mínima de las fases d- β -Sn y NiAs. Las diferencias de energías entre las respectivas fases metálicas NaCl, CsCl, d- β -Sn y NiAs son también aproximadamente similares a las obtenidas en un estudio muy anterior de Froyen y Cohen [96], en donde no se emplearon NLCC y que adolece de una precisión numérica menor. Tal y como han puesto de manifiesto García y Cohen [95], el uso de NLCC en los casos examinados por estos autores conduce a un decrecimiento en la diferencia de energías entre la fase semiconductor zincblenda y las fases metálicas. Esta reducción de la diferencia de energías tiene un efecto importante en el intervalo calculado de estabilidad termodinámica de la fase zincblenda en el caso de GaAs. En el caso de AlAs las diferencias de energía entre las fases metálicas NaCl, d- β -Sn y NiAs representadas en la Fig. 9.3 son también similares a las obtenidas por Froyen y Cohen [96]. La diferencia de energías entre las fases metálicas y la fase zincblenda son en este caso semejantes a las obtenidas sin incluir NLCC, dado que los efectos de solapamiento core-valencia y la pérdida de transferabilidad de los pseudopotenciales asociada a este hecho no son especialmente importantes en el caso de AlAs: la inclusión de NLCC tiene un efecto menor por tanto en la energía total del cristal.

La Fig. 9.9 pone de manifiesto sin embargo algunas diferencias entre nuestros resultados y los inicialmente obtenidos por Crain *et al.* [97] para GaAs. En esta figura el mínimo de la curva $E(V)$ para wur-GaAs es 22 meV pfu mayor que el mínimo correspondiente a la fase zb-GaAs, que es un valor mucho menor que la diferencia de energías entre estos dos mínimos dada por Crain *et al.* en la Ref. [97] de 168 meV. Asimismo, el mínimo de la curva $E(V)$ de sc16-GaAs es superior en 244 meV al mínimo correspondiente a la fase zb-GaAs, valor éste muy por encima de los 55 meV citados en la Ref. [97].²

²A raíz de la publicación en la Ref. [108] de los resultados presentados en esta memoria concernientes a sc16-GaAs, Crain *et al.* rehicieron sus cálculos exigiendo una mayor precisión numérica (*viz.* aumentando el número de puntos especiales usado en la integración en la BZ) obteniendo de este modo resultados semejantes a los nuestros [106]. Hacemos notar que existen discrepancias similares entre nuestros resultados y los de Crain y colaboradores en el estudio de las fases metaestables tetracoordinadas st12 y bc8 en Ge, ver § 8.2.

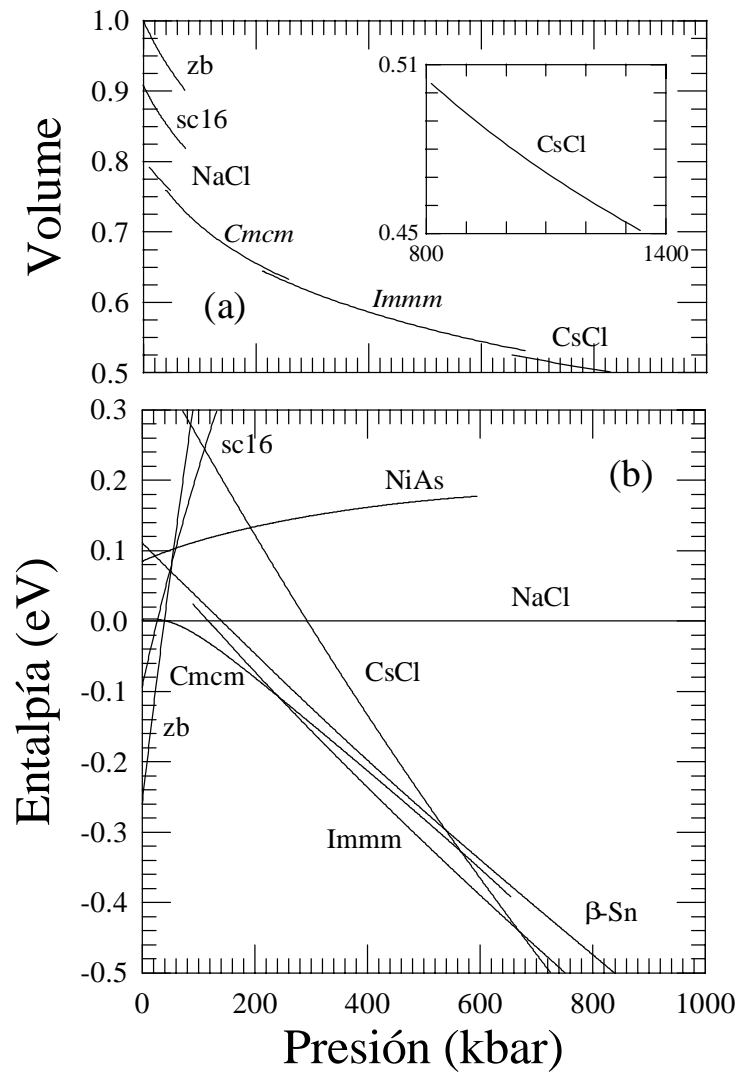


Figura 9.14: Curvas de Entalpia–presión y ecuación de estado para las distintas estructuras estudiadas en InAs.

En esta memoria se incluyen también resultados para la estructura wurtzita, limitados a los compuestos GaAs y AlAs. Yeh *et al.* [64] han realizado una cuidadosa investigación de las diferencias energéticas entre las fases wurtzita y zincblenda para una gran variedad de semiconductores, incluyendo varios compuestos de tipo IIIa–Va. La diferencia de energías wur–zb encontrada por estos autores para el caso de GaAs es de 24.04 meV que está en excelente acuerdo con nuestro valor de 22 meV. En el caso de AlAs esta diferencia de energía es de 11.6 meV según Yeh *et al.*, también en excelente acuerdo con nuestro resultado de 10 meV. Estos valores son significativamente inferiores a los obtenidos por Crain y colaboradores en la Ref. [97].

9.3. Relaciones Presión-Volumen

Las curvas $V(p)$ de las distintas fases fueron obtenidas por diferenciación de las curvas $E(V)$ que aparecen en las Fig. 9.1–9.13 (ver § 6.3 y 7.5). La representación de las distintas EOS para fases seleccionadas (por ser estables o cercanas a la estabilidad en algún intervalo de presiones) se muestra en las Fig. 9.2–9.14. Para algunas fases de alta presión es posible la comparación directa entre las curvas $V(p)$ (EOS) experimentales y teóricas. La subestimación del volumen de equilibrio obtenido en los cálculos fue tratada en estas representaciones de modo semejante a como se hizo en § 7.5.

En el caso de GaAs, por ejemplo, la variación del volumen con la presión para la fase zincblenda, que es termodinámicamente estable a bajas presiones, junto con las correspondientes curvas $V(p)$ para las estructuras sc16, Cmcn, d-β-Sn y CsCl, que son posibles candidatas a fases estables a altas presiones (tal como se discute más adelante), se muestran en la Figura 9.10. En esta figura mostramos también varios datos experimentales $V(p)$ tomados de la Ref. [128] para las fases I (zincblenda), II, III y IV de GaAs, según la asignación utilizada en dicho trabajo experimental. En el presente caso, los resultados experimentales para las fases de alta presión deben considerarse con cautela, dado que la identidad supuesta para estas fases por los autores de la Ref. [128] es incorrecta o sumamente dudosa; en concreto, la existencia de las fases III y IV ha sido recientemente cuestionada [86]. La determinación correcta de la estructura de una fase es esencial en la obtención experimental de su volumen, por lo que los resultados experimentales mostrados en la Fig. 9.10 deben considerarse como meramente indicativos del posible comportamiento a alta presión de este material, aun cuando muy posiblemente sujetos a revisión.

La Figura 9.10 muestra un acuerdo razonable en la evolución con la presión entre los datos teóricos y los experimentales para la fase zincblenda de GaAs. Sin embargo, teniendo en cuenta el ex-

celente acuerdo entre los valores calculados para B_0 y B'_0 (que contienen información acerca de las derivadas de las curvas $V(p)$ en $p=0$ kbar) y los valores experimentales de estas magnitudes (ver Tabla 9.2), el grado de acuerdo con la relación $V(p)$ experimental no es particularmente bueno. Los valores experimentales de B_0 y B'_0 están bien establecidos en el caso de GaAs, y por lo tanto el problema debe encontrarse en los datos experimentales dados en la Ref. [128]. Finalmente, hacemos notar que la relación $V(p)$ para Cmcm y d-β-Sn-GaAs son similares a aquellas experimentalmente obtenidas para GaAs-II, -III y -IV aunque parece existir la misma sobreestimación de la presión que en el caso de la fase zincblenda.

Las relaciones $V(p)$ calculadas para las fases zincblenda y NiAs de AIAs, que tanto a partir de la evidencia experimental disponible como de nuestros resultados teóricos son termodinámicamente estables en distintos intervalos de presión, se muestran en la Figura 9.4, junto con las curvas correspondientes a las fases Cmcm, sc16, cinabrio y CsCl, que son candidatas, según nuestros cálculos, a ser fases estables o metaestables de AIAs en algún intervalo de presión. También mostramos en esta figura varios datos experimentales tomados de la Ref. [89]. La figura 9.4 muestra un buen acuerdo entre los resultados teóricos y experimentales para zb-AIAs. Por construcción, la curva teórica debe coincidir con los datos experimentales a presión cero para la estructura zincblenda. Encontramos además que este buen acuerdo se extiende a todo el intervalo de presiones para el cual existen datos experimentales para esta fase (aproximadamente hasta 460 kbar). Para la fase NiAs encontramos una mayor desviación respecto de los correspondientes resultados experimentales, con los valores teóricos para el volumen a cada presión algo por debajo de los valores experimentales. Por ejemplo, de nuestros cálculos obtenemos una reducción de volumen relativa $\delta V/V \sim 0.198$ a la presión de transición (ver § 9.4 y la Tabla 9.4) que debe ser comparada con el valor citado en el trabajo experimental de Greene *et al.* de 0.17 ± 0.01 [89]. Hacemos notar aquí que a efectos de determinar la estructura de la nueva fase (NiAs) los autores de la Ref. [89] usaron la ecuación de estado de la fase zb-AIAs y supusieron que el volumen decrece en la transición a la nueva fase en aproximadamente un 17%, de acuerdo con la experiencia de estos autores en el caso de otros compuestos. Este procedimiento (que parece poco justificado) podría explicar en este caso la discrepancia existente entre los resultados teóricos y experimentales.

9.4. Estabilidad relativa de las fases

Las curvas de entalpía–presión de las Fig. 9.4–9.14, obtenidas a partir de las correspondientes curvas $E(V)$, ilustran la estabilidad relativa de las distintas fases y la secuencia de transiciones calculada para cada material. (Similarmente a como se hizo en el estudio de Si y Ge, la entalpía se da en estas figuras respecto de la entalpía de la fase NaCl.) En las Tablas 9.4–9.6 se presentan las presiones a las que ocurren los cortes más relevantes entre las curvas $H(p)$ correspondientes a distintas fases estructurales de cada material (presión de coexistencia o de equilibrio entre las dos fases) así como el valor del volumen de dichas estructuras a esta presión (volumen de transición). A partir de esta información se puede extraer la reducción de volumen en la transición, definida habitualmente como $\delta V(p_e)/V(p_e)$. Cada uno de los compuestos considerados adopta la estructura zincblenda a presiones bajas y moderadas. A continuación comentamos la secuencia de transiciones predicha según nuestros cálculos para cada material.

La comparación con los resultados experimentales se ve complicada por las siguientes tres consideraciones (ver discusión en § 7.9): (1) muchas transiciones de primer orden muestran una elevada histéresis debido a efectos cinéticos, de modo que el umbral de la transición no corresponde a la presión de coexistencia de las dos fases; (2) si las barreras cinéticas son muy grandes una transición puede verse completamente suprimida; y (3) algunas de las diferencias de entalpía entre las fases consideradas son realmente minúsculas en ciertas regiones relevantes del diagrama $H(p)$ y se encuentran de hecho en el límite de resolución de nuestros cálculos. Las secuencias en la estabilidad de fase calculadas deben entenderse con estos hechos en la mente.

9.4.1. Compuestos AlX

Aunque la estabilidad estructural de los compuestos binarios de tipo IIIa–Va ha sido el objeto de una intensa investigación durante más de veinte años, los diagramas de fases de los compuestos de tipo AlX sólo son en el momento presente parcialmente conocidos. Esto es en parte debido a los problemas específicos de manipulación de las muestras que conlleva tratar con estos compuestos.³ Al aumentar la presión aplicada, las fases zb–AlP y zb–AlAs sufren sendas transiciones hacia una estructura que ha sido identificada como NiAs [111, 112, 113]. En el caso de AlSb, un estudio experimental reciente [114] ha encontrado una transición (que exhibe una considerable histéresis) hacia la estructura d- β -Sn y una segunda transición que ocurre a una presión mucho mayor hacia una estructura diferente

³AlP es inestable, AlAs es tóxico y AlSb es altamente higroscópico.

todavía no determinada. Estudios experimentales previos habían propuesto sin embargo una estructura de tipo NaCl o una estructura ortorrómbica correspondiente a una distorsión de la estructura de tipo NaCl para la primera fase de alta presión de AlSb. Sin embargo, el estudio experimental más reciente en AlSb indica que la fase de alta presión de este compuesto es en realidad Cmcm [115]. Este hecho lleva de forma natural a preguntarse si la estructura Cmcm es también estable en algún intervalo de presiones en AIP y AIAs.

AIP

En el caso de AIP encontramos que la fase zincblenda deviene termodinámicamente inestable con respecto a la fase de tipo NiAs a una presión de 77 kbar. La fase NiAs deviene a su vez inestable respecto de la fase Cmcm a una presión de $\sim 525 \pm 25$ kbar que a su vez deviene inestable respecto de la fase CsCl a presiones superiores a 1000 kbar. Experimentalmente, la fase de alta presión de este compuesto ha sido identificada como NiAs, en concordancia con nuestros resultados,⁴ y sería interesante comprobar si la fase de tipo Cmcm predicha de acuerdo con nuestros cálculos se puede obtener a presiones aún más elevadas. La presión de equilibrio estimada en los experimentos para la transición $zb \rightarrow NiAs$ es de $\sim 95 \pm 50$ kbar: la histéresis de la transición es demasiado elevada como para poder situar este valor con precisión aceptable. No se ha encontrado ninguna transición adicional hasta la presión de 430 kbar alcanzada en los experimentos.

AIAs

Para el caso de AIAs nuestros resultados son, en líneas generales, similares a los de Froyen y Cohen [96], quienes estudiaron las estructuras zincblenda, $d\text{-}\beta\text{-Sn}$, NaCl, CsCl y NiAs, pero no consideraron las estructuras wurtzita, sc16 y Cmcm o cinabrio. Las curvas $H(p)$ de Fig. 9.2 indican una transición desde la estructura zincblenda a la estructura NiAs a 70 kbar, que es consistente con los datos experimentales obtenidos por Greene *et al.* [89]. Estos autores observaron una transición con un alto grado de histéresis que se inició a aproximadamente 120 kbar al aumentar la presión, mientras que al disminuir la presión (desde la fase de alta presión) la transición inversa a la fase zincblenda se completó entre 45 y 20 kbar: la fase de alta presión fue identificada como NiAs. Un ciclo de histéresis tan elevado (~ 100 kbar) no permite la identificación precisa de la presión de coexistencia entre las fases pero tomando la presión a mitad del ciclo (70 kbar) como representativo de esta magnitud, el

⁴Sin embargo, Nelmes y McMahon han expresado en la Ref. ?? algunas dudas acerca de esta identificación.

Cuadro 9.4: Valores de la presión de coexistencia, p_e , a la que las curvas de entalpía para las diferentes estructuras mostradas en las Figuras 9.2, 9.4 y 9.6 para AIP, AIAs y AISb (respectivamente) se cruzan. La estructura a la derecha de la flecha (II) es más estable a presiones por encima de la presión de coexistencia. Sólo se consideran los cruces más relevantes para cada compuesto. Se da también el volumen por fórmula unidad para cada una de las fases a la presión de coexistencia.

I→II	p_e (kbar)	V_e^I (Å ³)	V_e^{II} (Å ³)
AIP			
zb→NiAs	77	37.02	29.33
NiAs→Cmcm	525	23.78	23.41
Cmcm→CsCl	~1040	20.18	19.18
zb→NaCl	93	36.56	29.12
AIAs			
zb→NiAs	70	41.14	32.99
NiAs→Cmcm	360	27.83	27.47
Cmcm→CsCl	~960	22.52	21.70
zb→NaCl	84	40.59	32.71
AISb			
zb→Cmcm	47	52.52	41.58
zb→NiAs	48	52.43	42.12
Cmcm→CsCl	550	30.71	29.70

acuerdo con la presión de coexistencia calculada es bueno. Nuestros cálculos indican una transición posterior a la estructura Cmcm a una presión de 360 kbar. A muy altas presiones la estructura CsCl resulta energéticamente favorable. Las fases de tipo $d\text{-}\beta\text{-Sn}$ e Immm, y más generalmente Imm2, (no mostradas) son demasiado elevadas en energía y no resultan posibles candidatas a ninguna presión. Nuestros resultados para las estructuras zb, NaCl y NiAs están en buen acuerdo con los del reciente estudio teórico de Liu *et al.* [105] acometido simultánea e independientemente del nuestro y de una precisión similar. Experimentalmente no se ha observado ninguna transición adicional por debajo de 460 kbar, que es la presión máxima alcanzada en AIAs.

AlSb

En el caso de AlSb la primera transición según nuestros cálculos es de la fase zincblenda a la fase Cmcm; la presión de coexistencia calculada entre las dos fases es de 47 kbar. Este resultado confirma el descubrimiento del estudio experimental más reciente y detallado de Nelmes y colaboradores [115], en donde se identificó a la fase de alta presión como Cmcm; la presión de transición en aumento de presión obtenida en este experimento es de 78 kbar [114, 115]. La estructura $d\text{-}\beta\text{-Sn}$ (previamente propuesta en base a resultados experimentales) o la estructura NaCl (observada en otros compuestos IIIa–Va) son energéticamente desfavorables a cualquier presión y nuestros cálculos las descartan completamente. Sin embargo, a la presión de coexistencia calculada la estructura NiAs está también muy cercana a la estabilidad (de hecho, la presión de coexistencia calculada entre las fases zb–NiAs es de 48 kbar, que dentro del error del cálculo no podemos considerar diferente de la presión de coexistencia correspondiente a las fases zb–Cmcm). Sería posiblemente más seguro no descartar completamente para este compuesto la existencia de una fase estable de tipo NiAs en un pequeño intervalo de presiones, lo cual estaría en consonancia con lo que a la fecha parece sólidamente establecido en el caso de los compuestos AIAs y AIP. En cualquier caso, corresponde a los experimentadores el arrojar más luz sobre esta posibilidad. No obstante la posible existencia de un pequeño intervalo de estabilidad para NiAs–AlSb, es claro de nuestros cálculos que al aumentar la presión (y, en particular, a la presión a la que *experimentalmente* ocurre la transición) la fase Cmcm es claramente favorecida frente a la fase NiAs.⁵ La existencia de una fase Cmcm termodinámicamente estable parece por tanto bien establecida a partir de nuestros resultados, en buen acuerdo con los resultados experimentales

⁵Es interesante comprobar como en este compuesto donde la estructura NaCl no es siquiera cercana a la estabilidad la distorsión Cmcm de la misma es de hecho estable en un amplio intervalo de presiones. Nótese asimismo que la inestabilidad de la estructura NaCl frente a la distorsión Cmcm ocurre a presiones negativas.

más precisos. Como en los casos de AlAs y AlP, la fase CsCl se ve favorecida sobre las otras fases consideradas a presiones muy altas (por encima de ~ 500 kbar).

9.4.2. Compuestos GaX

GaP

Para GaP la fase zincblenda deviene termodinámicamente inestable frente a la fase sc16 a una presión de 147 kbar. La fase sc16-GaP deviene a su vez inestable, de acuerdo con nuestras predicciones, frente a la estructura d- β -Sn a una presión de 203 kbar, y frente a la estructura Cmcm a una presión muy cercana, de 204 kbar. Esta dos presiones son la misma, dentro del error de nuestro cálculo, y por lo tanto debemos concluir que a estas presiones ambas fases son igualmente estables. Al aumentar la presión por encima de este valor la estructura d- β -Sn deviene sin embargo más estable que la estructura Cmcm. Al aumentar aún más la presión aplicada a la fase d- β -Sn se predice una transición a la estructura Immm a 388 kbar (posiblemente mediada por la estructura de tipo Imm2, similarmente a lo que ocurre en la transición d- β -Sn \rightarrow sh en Si y Ge, ver § 9.6) y posteriormente de Immm a la estructura CsCl a presiones muy altas, por encima de 2500 kbar.

Aunque las estructuras Cmcm y Immm en GaP no fueron consideradas en cálculos previos es no obstante posible una comparación limitada entre nuestros resultados y los de otros cálculos teóricos anteriores. Por ejemplo, García y Cohen [95] obtuvieron que zb-GaP deviene inestable frente a NaCl-GaP a la presión de 188 kbar, que es similar a nuestro valor calculado de 183 kbar.

Deben no obstante tenerse en cuenta las dificultades mencionadas en el comienzo de esta sección a la hora de considerar estos resultados. En primer lugar, hasta fecha reciente no existió evidencia experimental alguna acerca de la formación de una fase sc16 en algún compuesto binario IIIa-Va. En la actualidad, se ha observado una fase sc16 en GaAs, pero ésta se obtiene sólo después de calentar a alta presión la fase Cmcm de este compuesto (ver más adelante) y se ha arguido que la transición directa zb \rightarrow sc16 está fuertemente impedida, si no completamente suprimida, por consideraciones cinéticas [97]. Si la transición a una fase sc16 estuviera efectivamente prohibida por factores cinéticos entonces nuestros cálculos predicen que la fase zb-GaP deviene inestable frente a la fase Cmcm-GaP a una presión de 177 kbar. La reducción de volumen predicha es elevada (aproximadamente del 18%). Cmcm-GaP sería entonces una fase metastable en el intervalo calculado de 177 kbar a 197 kbar, y posteriormente devendría inestable frente a la fase d- β -Sn. En segundo, lugar, las fases Cmcm y d- β -Sn son muy cercanas en entalpía en el intervalo de presiones de 150–250 kbar, así que no podemos

Cuadro 9.5: Valores de la presión de coexistencia, p_e , a la que las curvas de entalpía para las diferentes estructuras mostradas en las Figuras 9.8 y 9.10 para GaP y GaAs se cruzan. La estructura a la derecha de la flecha (II) es más estable a presiones por encima de la presión de coexistencia. Sólo se consideran los cruces más relevantes para cada compuesto. Se da también el volumen por fórmula unidad para cada una de las fases a la presión de coexistencia.

I→II	p_e (kbar)	V_e^I (Å ³)	V_e^{II} (Å ³)
GaP			
zb→sc16	147	34.96	31.97
zb→Cmcm	177	34.30	28.21
zb→d-β-Sn	178	34.28	27.64
zb→NaCl	183	34.17	28.65
zb→NiAs	211	33.59	28.38
zb→CsCl	302	32.01	25.50
sc16→Cmcm	204	30.84	27.73
sc16→d-β-Sn	203	30.85	27.24
Cmcm→d-β-Sn	197	27.85	27.33
d-β-Sn→Immm	388	25.06	24.94
Immm→CsCl	≫2500	16.76	16.48
GaAs			
zb→Cmcm	121	39.01	32.09
zb→d-β-Sn	121	39.01	31.92
zb→NaCl	130	38.75	32.57
zb→sc16	115	39.20	35.89
zb→cin	145	38.25	34.80
cin→Cmcm	100	36.16	32.62
sc16→Cmcm	127	35.55	31.94
Cmcm→d-β-Sn	112± 40	32.32	32.12
sc16→d-β-Sn	127	35.55	31.76

descartar la existencia de una fase $Cmcm$ *termodinámicamente* estable entre las fases $sc16$ y $d-\beta-Sn$ (ver el *inset* de la Figura 5(b)). En tercer lugar, no descartamos la existencia de una fase $Imm2$ con v entre 0.25 ($d-\beta-Sn$) y 0.5 ($Immm$). En § 9.1 comentaremos más extensamente acerca de la transición $d-\beta-Sn \rightarrow Immm$ y de la posible estabilidad de una fase $Imm2$ intermedia. Esta situación es idéntica a la existente en el caso de $GaAs$, lo cual indica una cierta similitud en el comportamiento de ambos compuestos bajo presión.

En los primeros trabajos experimentales en GaP a alta presión se creyó ver pruebas de la existencia de una transición de la fase zincblenda a una fase $d-\beta-Sn$ desordenada que ocurriría a 215 kbar [129]. Sin embargo los estudios preliminares efectuados por Nelmes y colaboradores [86] indican que la fase $d-\beta-Sn$ no es estable en GaP , y que el patrón de difracción de la hipotética fase de alta presión es de hecho notablemente similar al de la fase $Cmcm$ en muchos otros compuestos. Nuestros resultados apoyan por lo tanto la evidencia experimental preliminar acerca de la posibilidad de formación de una fase estable de tipo $Cmcm$. Asimismo, Besson y colaboradores [137] han observado una opacidad irreversible en GaP a aproximadamente 180 kbar indicativa de una transición hacia una fase metálica; este valor de la presión es cercano al calculado por nosotros para la presión de coexistencia $zb \rightarrow Cmcm$, de aproximadamente 177 kbar. Adicionalmente predecimos la estabilidad de $d-\beta-Sn$ e $Immm$ a presiones superiores. La presión de coexistencia calculada para $Cmcm \rightarrow d-\beta-Sn$ se sitúa en torno de los 197 kbar, aunque este valor está sujeto a una incertidumbre de ± 15 kbar debido a la cercanía de las curvas de entalpía–presión de las dos fases en un amplio intervalo de presiones lo cual hace muy difícil situar con precisión el punto de corte de ambas curvas. El valor calculado de la presión de coexistencia de las fases $d-\beta-Sn$ e $Immm$ es de 388 ± 20 kbar. Finalmente, la fase $Immm$ resulta inestable frente a la fase $CsCl$ a presiones muy altas, por encima de los 2500 kbar. Hasta la fecha sin embargo no se han realizado estudios experimentales en GaP a presiones tan elevadas.

GaAs

Dada su importancia tecnológica así como su carácter paradigmático entre los compuestos IIIa–Va, $GaAs$ es posiblemente el material que más atención ha concitado de entre los integrantes de esta familia. Experimentalmente se observa que al aumentar la presión aplicada a la fase zincblenda ($GaAs-I$) se produce una transformación a una cierta fase ortorrómbica denominada $GaAs-II$ [128, 76]. La estructura de esta fase ha sido objeto de un cierto debate y hasta fechas recientes no ha sido correctamente establecida. Una discusión más extensa acerca de su caracterización estructural se da en § 10.2. Los primeros estudios experimentales sobre la transición $I \rightarrow II$ situaron la presión de transición

en 170 kbar [128]. Estudios posteriores llevados a cabo por Besson *et al.* [76], quienes investigaron detalladamente el comienzo de la transición directa e inversa (es decir, tanto al aumentar la presión aplicada a la fase I como al disminuir la presión aplicada a la fase II) usando distintas técnicas han llevado a estos autores a concluir que, de hecho, GaAs-I (zincblenda) se hace inestable respecto de GaAs-II a una presión de 120 ± 15 kbar, que es muy inferior al valor de la presión de transición de 170 kbar citado por otros autores. Experimentalmente, el intervalo de presiones en el que las fases I y II de GaAs coexisten es bastante grande. La transición I→II es reversible, según los distintos estudios experimentales, pero exhibe un elevado grado de histéresis. Dependiendo de las condiciones de la presurización previa la transición inversa de GaAs-II a GaAs-I muestra un comportamiento diferente, con formación de gran número de defectos e incluso distintos grados de amorfización [76]. Eventualmente, dependiendo de las condiciones experimentales, se observa la formación de una fase cinabrio que será discutida con más detalle en el Cap. 9.1.

Según Weir *et al.* [128], la aplicación adicional de presión a la fase GaAs-II produce una transformación gradual en el patrón de difracción de GaAs-II que sugirió a estos autores la existencia de una transición a otra fase ortorrómbica, GaAs-III, con estructura de tipo Imm2. En posterior aumento de presión, Weir *et al.* encontraron una transformación gradual del patrón de difracción de la fase III hacia el de una estructura que parece ser hexagonal simple (pero que de hecho no puede tener simetría hexagonal, de ser ordenada, ver el Apéndice C.8) y que aparentemente correspondería a la estructura Immm. La distorsión de la fase III (Imm2 con $v \sim 0.5$) respecto de esta estructura (Immm, ó $v \sim 0.5$) desaparece en el intervalo de 600–800 kbar [128]. La fase *pseudo*-hexagonal simple, GaAs-IV, sería estable hasta las presiones más altas obtenidas para este compuesto, de unos 1080 kbar, de acuerdo con el estudio experimental de Weir *et al.* [128]. Esta situación experimental en lo tocante a las fases III y IV ha sido sin embargo recientemente cuestionada [86] y sin duda será necesario un mayor esfuerzo experimental antes de su total esclarecimiento.

En el caso de GaAs nuestros resultados se encuentran en un remarcable acuerdo con las observaciones experimentales más recientes. Nuestros cálculos muestran que zb-GaAs deviene inestable frente a d-β-Sn-GaAs a una presión de 121 kbar, que es aproximadamente la misma presión a la que la fase zincblenda deviene inestable respecto de Cmcm-GaAs. La fase zb-GaAs deviene inestable frente a NaCl-GaAs a la presión más elevada de 130 kbar. García y Cohen [95] han encontrado que la fase zincblenda es inestable frente a la estructura NaCl a 117 kbar, que es un valor muy cercano al calculado por nosotros. La Figura 9.10 muestra que zb-GaAs es inestable frente a la estructura sc16 a 115 kbar y esta fase es a su vez inestable frente a las estructuras d-β-Sn y Cmcm a aproximada-

mente 127 kbar. Por lo tanto predecimos una cierta región de estabilidad termodinámica, si bien muy pequeña, para la fase sc16 (115–127 kbar).⁶ Hay que tener en cuenta sin embargo que la diferencia de entalpías entre las fases mencionadas es extremadamente pequeña en esta región y se encuentra de hecho próxima a la precisión numérica de nuestros cálculos en un intervalo de presiones bastante extenso, por lo que resultaría arriesgado asegurar con rotundidad la estabilidad termodinámica de sc16-GaAs en algún intervalo de presiones, basada solamente en el resultado de nuestro estudio. En el momento de realizar estos cálculos ningún trabajo experimental había obtenido evidencia alguna acerca de la formación de sc16-GaAs en experimentos de alta presión. Recientemente sin embargo, Nelmes y colaboradores han conseguido identificar una fase con esta estructura en GaAs [92]. El procedimiento seguido por estos investigadores consistió en calentar la fase GaAs-II (Cmcm) a una temperatura de ~ 450 kbar y a una presión de ~ 140 kbar. Basados en un cuidadoso análisis de las transiciones directa e inversa entre Cmcm y sc16, Nelmes y colaboradores concluyen que sc16-GaAs *no* es la fase de equilibrio en GaAs por encima de 145 kbar o por debajo de 130 kbar; este intervalo de estabilidad se encuentra en excelente acuerdo con nuestras predicciones. La fase sc16 será considerada con algo más de detalle en § 9.7. El procedimiento experimental seguido en la obtención de la fase sc16-GaAs sugiere la existencia de barreras energéticas entre esta fase y las fases Cmcm y zinblenda.

Encontramos que la estructura tipo CsCl en GaAs deviene más estable que cualquier otra de las estructuras consideradas a presiones sobre ~ 1350 kbar, que está en buen acuerdo con el resultado teórico previo encontrado por García and Cohen [95] (cf. su valor calculado de ~ 1250 kbar). En el momento presente no tenemos constancia de la existencia de experimentos en GaAs a presiones por encima de 1080 kbar. El único compuesto de tipo IIIa-Va para el que la estructura CsCl (o una versión desordenada de la misma) ha sido obtenida a altas presiones es InSb [98]. El pequeño valor de la energía de Ewald para esta estructura, que es el término dominante en la energía total en la región de volúmenes pequeños, hace sin embargo de esta fase una firme candidata a la estabilidad en la región de presiones muy altas.

Cuadro 9.6: Valores de la presión de coexistencia, p_e , a la que las curvas de entalpía para las diferentes estructuras mostradas en las Figuras 9.12 y 9.14 para InP e InAs se cruzan. La estructura a la derecha de la flecha (II) es más estable a presiones por encima de la presión de coexistencia. Sólo se consideran los cruces más relevantes para cada compuesto. Se da también el volumen por fórmula unidad para cada una de las fases a la presión de coexistencia.

I→II	p_e (kbar)	V_e^I (Å ³)	V_e^{II} (Å ³)
InP			
zb→NaCl	56	48.87	39.87
zb→sc16	73	48.05	43.60
zb→NiAs	80	47.64	39.45
zb→d-β-Sn	94	47.02	37.45
zb→CsCl	138	45.27	35.28
NaCl→Cmcm	110–120	38.1–37.9	38.1–37.9
Cmcm→Immm	503	30.51	30.20
Immm→CsCl	1020	26.15	25.86
InAs			
zb→NaCl	39	54.02	43.94
zb→sc16	53	53.03	48.16
zb→NiAs	56	52.83	43.64
zb→CsCl	86	51.05	39.76
zb→d-β-Sn	51	53.20	42.05
NaCl→Cmcm	30–45	44.2–43.7	44.2–43.7
Cmcm→Immm	240	36.65	36.38
Immm→CsCl	670	30.56	30.00
Cmcm→CsCl	560	31.72	31.04

9.4.3. Compuestos InX

InP

Para InP la secuencia de transiciones predicha en base a nuestros cálculos es:



(Los valores numéricos sobre las flechas corresponden a las presiones de coexistencia calculadas, a las que las entalpías de las dos fases son iguales.)

La presión de coexistencia para la transición $\text{zb} \rightarrow \text{NaCl}$ de 56 kbar es significativamente inferior al valor de 128 kbar obtenido en el estudio teórico de Zhang y Cohen [127]. Hacemos notar no obstante que estos autores no incluyeron correcciones NLCC. Los cálculos de García and Cohen [95] indican que la inclusión de estas correcciones reduce el valor de la presión de coexistencia teórica (calculada dentro del formalismo DFT-LDA) $\text{zincblenda} \rightarrow \text{NaCl}$ en aproximadamente unos 60 kbar en el caso del GaP y unos 40 kbar en el caso de GaAs. Experimentalmente se ha observado una transición de la fase zincblenda a la fase NaCl, que ocurre a unos 105 kbar [130], una presión que es superior a la presión de coexistencia obtenida en este trabajo. Sin embargo, hacemos notar nuevamente que Besson *et al.* [76, 137] han sugerido que la mayor parte de las presiones de transición experimentales en compuestos de tipo IIIa-Va publicadas hasta la fecha deberían ser revisadas “a la baja”. La fase sc16 mo es termodinámicamente estable en InP.

Predecimos una transición $\text{NaCl} \rightarrow \text{Cmcm}$ de segundo orden o debilmente de primer orden, que ocurre en el intervalo de 110 kbar a 120 kbar. La “blandura” de la estructura en esta región hace muy difícil localizar la presión de transición con precisión (ver § 9.5). Menoni y Spain [130] han observado experimentalmente una transición de la fase NaCl a la fase $\text{d-}\beta\text{-Sn}$ a aproximadamente 190 kbar. Hacemos notar que según los resultados preliminares obtenidos por Nelmes *et al.* [93] no se encuentran signos de ninguna transición a 190 kbar, pero que estos autores han encontrado indicios de una fase “tipo Cmcm” a aproximadamente unos 280 kbar. Esta observación experimental está de acuerdo con nuestra predicción de una transición $\text{NaCl} \rightarrow \text{Cmcm}$, aunque la fase Cmcm ha sido observada a presiones considerablemente superiores a la presión de transición calculada por nosotros.

⁶El valor calculado para la presión de coexistencia $\text{zb} \rightarrow \text{sc16}$ es mucho mayor que el valor de 20 kbar obtenido inicialmente en el estudio teórico de Crain *et al.* [97], que implica una región muy amplia de estabilidad para la fase sc16-GaAs ; el valor corregido obtenido por estos autores [97] es sin embargo notablemente superior a 20 kbar, siendo la nueva región de estabilidad de sc16-GaAs más reducida que la inicialmente propuesta y comparable a la obtenida en nuestros cálculos.

La razón de la discrepancia no es clara.

Al aumentar la presión la fase Immm deviene más estable que la fase Cmcm a aproximadamente 500 ± 20 kbar; a muy altas presiones (1020 ± 30 kbar) la estructura CsCl resulta favorecida. Desafortunadamente, al igual que ocurre en el caso de GaAs, no existen por el momento resultados experimentales en este material en un régimen de presiones tan elevadas.

InAs

El diagrama de fases de InAs es similar al de InP y la secuencia calculada de fases *más estables* (de entre todas las consideradas) es la misma. La presión de coexistencia calculada $zb \rightarrow \text{NaCl}$ se sitúa en torno a los 39 kbar. La distorsión de tipo Cmcm de la estructura NaCl aparece en el intervalo de presiones de 30–45 kbar, y por lo tanto resulta difícil afirmar con rotundidad la existencia de una región de estabilidad para la estructura NaCl (estos resultados deben considerarse no obstante con las prevenciones hechas al comienzo de esta sección). Como en el caso de InP, el carácter de la transición de la estructura NaCl a la estructura Cmcm es de segundo orden o, tal vez, primer orden si bien extremadamente débil.

Experimentalmente existe cierta constancia de una transición de la fase zincblenda a una fase NaCl, con una presión de transición estimada por Vohra *et al.* en aproximadamente unos 70 kbar [131]. Nelmes *et al.* [121] han observado una transición al aumentar la presión a 70 kbar hacia una fase que aparenta ser una mezcla de una fase con estructura NaCl y otras fases estructurales no identificadas. Estos autores sitúan la presión de transición inversa en torno a los 30 kbar. Una aproximación razonable para la presión de coexistencia consiste en tomar por tal el valor medio de este intervalo de histéresis (50 kbar). Este valor está en muy buen acuerdo con nuestro valor calculado para la presión de coexistencia $zb \rightarrow \text{NaCl}$ de aproximadamente 40 kbar. Un cálculo teórico previo para esta transición realizado por Zhang y Cohen [127] arrojó el valor de 84 kbar, aunque hacemos notar una vez más que estos autores no incluyeron correcciones no lineales de canje y correlación en su cálculo PWPP, por lo que este resultado teórico es casi con certeza demasiado elevado. No hemos encontrado una fase sc16 termodinámicamente estable en InAs. Vohra *et al.* concluyen de su estudio experimental que existe una transición de la fase NaCl a una fase d- β -Sn desordenada que tiene lugar a unos 170 kbar [131]. No hemos investigado estructuras desordenadas, pero nuestros resultados indican que la estructura d- β -Sn ordenada es inestable frente a la estructura Immm en este material (ver § 9.6).

A presiones superiores predecimos sendas transiciones de la estructura Cmcm a la estructura Immm a aproximadamente 240 ± 25 kbar, y posteriormente de esta estructura Immm a la estructura

CsCl a 670 ± 12 kbar. No tenemos constancia de la existencia de resultados experimentales con los que poder comparar nuestros resultados teóricos en este régimen de presiones ultra-altas.

9.4.4. Observaciones generales acerca de la estabilidad de fase

Es difícil extraer reglas generales acerca del comportamiento a alta presión de los materiales IIIa–Va, dado que la excepción parece ser la regla en muchos casos en cuanto a la sistematización de las similitudes y diferencias encontrados en la disposición relativa de las curvas $E(V)$ y $H(p)$. En lo tocante a los compuestos considerados en este trabajo, encontramos un comportamiento similar para AlP y AlAs; para GaP y GaAs; y para InP e InAs. Por ejemplo, AlP y AlAs experimentan la misma transición hacia la fase NiAs, que no es tan siquiera cercana a la estabilidad en GaP, GaAs, InP o InAs; a su vez, InP e InAs experimentan una transición a la fase NaCl y de aquí a la fase Cmcn; para GaP y GaAs existe una región de estabilidad de la fase sc16 etc. Esto sugiere una mayor importancia del catión en la determinación del diagrama de fases de alta presión. Sin embargo, los nitruros escapan definitivamente de esta regla, y lo mismo podría ocurrir con otros compuestos de la familia no estudiados. A muy altas presiones, la estructura CsCl es energéticamente favorecida sobre cualquiera otra de las consideradas en todos los compuestos considerados.

Adicionalmente, hacemos notar que la situación experimental es marcadamente más confusa en esta familia de compuestos que, por ejemplo, en el caso de los materiales del grupo IVa estudiados en el Cap. 7. Un elemento de complejidad adicional en el caso de los compuestos binarios lo constituye la posibilidad de estructuras desordenadas en un modo u otro, que escapan a las posibilidades actuales de los cálculos *ab initio* tradicionales. El número de fases correctamente caracterizadas en la familia de los IIIa–Va es muy inferior al de las de los elementos del grupo IVa. En muchos casos, incluso la primera fase estructural a alta presión en la secuencia adoptada por el material está sujeta a una elevada incertidumbre; es significativo que en la mayor parte de los compuestos IIIa–Va considerados en esta memoria, la segunda transición, de ser observada, sea hacia una fase de estructura no bien resuelta experimentalmente.

Fases sc16 estables o cercanas a la estabilidad en intervalos limitados de presión.

Hemos encontrado una cierta región de estabilidad termodinámica para sc16–GaP y sc16–GaAs (en este último caso muy marginal, pero no obstante confirmado por los resultados experimentales más recientes). En el resto de los compuestos no se han encontrado fases sc16 estables, pero sí cer-

canas a la estabilidad en una cierta región de presiones inferiores a la presión de coexistencia entre la fase zincblenda y la primera fase de alta presión en la secuencia de transiciones. Esta es una situación semejante a la que ocurre con la fase bc8 en Si y Ge. Se ha sugerido que la transición desde la fase zincblenda a la fase sc16 está fuertemente impedida [97]. La posibilidad de obtener experimentalmente una fase sc16 estable o metaestable en estos compuestos, ya sea mediante aplicación de presión a la fase zincblenda, ya sea mediante disminución de la presión de las fases de alta presión, tal vez mediante el calentamiento de la muestra a efectos de superar las posibles barreras energéticas, es una cuestión interesante que deberá ser considerada experimentalmente.

Fases Cmc_m estables o cercanas a la estabilidad a alta presión

Hemos encontrado fases Cmc_m estables en cada una de los compuestos InP, InAs, AlP, AlAs, AlSb y una fase Cmc_m marginalmente estable en el caso de GaP y GaAs, en competencia con fases de tipo Imm2. Aunque los primeros estudios experimentales no avalaban la existencia de fases Cmc_m, nuestros resultados están en buen acuerdo con las investigaciones experimentales más recientes efectuadas por Nelmes y colaboradores [86]. De acuerdo con nuestros cálculos y con los resultados de experimentos recientes [120], tanto en InP como en InAs, al aumentar la presión la estructura zincblenda deviene inestable frente a la estructura NaCl, que a su vez deviene inestable frente a la estructura Cmc_m. En el caso de GaP y GaAs, la estructura NaCl tiene una entalpía algo mayor que la de la estructura d-β-Sn, en el intervalo de presiones donde la estructura zincblenda deviene inestable, y por lo tanto no es de esperar una estructura NaCl termodinámicamente estable. Sin embargo, la entalpía disminuye al considerar una distorsión de tipo Cmc_m de la estructura NaCl, y la estructura Cmc_m resultante es efectivamente favorecida frente al resto de las estructuras consideradas. En el caso de AlP y AlAs, la transición a la fase Cmc_m se produciría a partir de la fase NiAs; en AlSb esta transición se produce directamente a partir de la fase de baja presión zincblenda.

Las curvas $E(V)$ correspondientes a las fases Imm2 y Cmc_m son cercanas a presiones altas en los compuestos GaX e InX, lo cual resulta sorprendente dado que estas estructuras son muy diferentes y no existe la posibilidad de deformación de una en la otra por mecanismos simples.

La estabilidad y las características estructurales de las fases Cmc_m se considera en más detalle en el Cap. 10.

Fases cinabrio

Pese a que la fase cinabrio no resulta termodinámicamente estable en GaAs (según los resultados de nuestros cálculos), se ha constatado experimentalmente su formación en descompresión de la fase Cmcm–GaAs. De hecho, en ninguno de los compuestos considerados se observa un intervalo de estabilidad para esta fase. Las disposiciones relativas de las curvas $E(V)$ de las fases cinabrio respecto de las fases zincblenda y de las fases de alta presión (y en particular, respecto de la fase Cmcm en aquellos compuestos en donde esta fase ha sido observada) son sin embargo similares en todos los casos, por lo que es razonable esperar la formación de una fase Cmcm metaestable en otros integrantes de la familia IIIa–Va, mediante un proceso similar al seguido en GaAs (ver el Cap. 11). En el caso de GaP en particular, material que presenta por todo lo visto una cierta semejanza con GaAs, la fase cinabrio está más cerca de la estabilidad (en el sentido de que su curva $H(p)$ es más cercana a ser la de mínima entalpía en un cierto intervalo de presiones) que en GaAs, por lo que este material es un prometedor candidato para la búsqueda de una tal fase.

Acerca de las estructuras d- β -Sn, Imm2 e Immm

Los resultados del presente estudio indican que la estructura d- β -Sn, largamente estudiada en el pasado, es mecánicamente inestable a alta presión frente a una distorsión de tipo Imm2 (ver § 9.6). En particular, para InP e InAs, d- β -Sn *no* es mecánicamente estable en ningún intervalo de presiones positivas considerado: sólo a presiones negativas resulta estable frente a la clase más general de estructuras Imm2, y en particular frente a la estructura Immm. A la vista de estos resultados es oportuno sugerir que la estabilidad de esta estructura sea re-evaluada en todos los restantes compuestos binarios para los cuales ha sido propuesta como fase estable o cercana a la estabilidad. Encontramos asimismo que la fase Immm es energéticamente favorable a alta presión en varios de los compuestos estudiados, con una entalpía comparable a la de las fases Cmcm en estos casos. El único estudio teórico previo al presentado en esta memoria acerca de la estructura Imm2 en algún compuesto IIIa–Va lo constituye el realizado por Guo *et al.* en InSb [132], en donde se encuentra que la fase d- β -Sn es inestable frente a la fase Imm2, con un parámetro ν muy cercano a 0.5 a todas las presiones consideradas. Experimentalmente se ha observado una fase de tipo Immm ($\nu=0.5$) en InSb [58]. Una fase de tipo Imm2 había sido también experimentalmente propuesta con anterioridad en el caso de GaAs [128]. En el momento presente, y de acuerdo con nuestros resultados, sólo es posible esperar que se realicen más investigaciones experimentales con el objetivo de identificar la posible existencia de fases de tipo

Immm en otros compuestos de tipo IIIa-Va.

9.5. Estructura microscópica de las fases y parámetros estructurales

En esta sección presentamos los valores calculados de los parámetros estructurales para las estructuras relajadas NiAs, wurtzita, Immm y d- β -Sn. Las características estructurales de las fases sc16, Cmcm y cinabrio serán consideradas separadamente. En muchos de estos casos no existen, que sepamos, datos experimentales con los que poder comparar los valores calculados de los parámetros estructurales. Sin embargo los resultados que presentamos pueden ser de utilidad en la identificación (o exclusión) de fases a partir de datos experimentales. El grado de precisión que actualmente se puede obtener en los experimentos de difracción de rayos X [93] podría permitir en ciertos casos estudiar experimentalmente la evolución de estos parámetros estructurales con la presión, lo cual conduciría a una comparación muy detallada entre la teoría y el experimento.

Fases wurtzita en GaAs y AlAs

Hemos efectuado un estudio de la fase wurtzita limitado a los compuestos GaAs y AlAs. Nuestros valores calculados para la razón c/a de la estructura wurtzita en GaAs y AlAs a presión cero son 1.651 y 1.645, respectivamente. Estos valores son mayores que el valor ideal (ver el Apéndice C.6) de $(c/a)_0 \approx 1.63299$, lo cual esta de acuerdo con la regla empírica de Chelikowsky y Phillips [101] que establece que las estructuras wurtzitas que son inestables frente a la estructura zincblenda tienen un valor de la razón c/a mayor que el ideal, mientras que por el contrario las estructuras wurtzitas estables tienen un valor de c/a menor que el ideal. Yeh *et al.* [64] han publicado un estudio teórico de las estructuras zincblenda y wurtzita para un gran número de semiconductores, en el que han empleado metodos de primeros principios exigiendo una alta presición. Este estudio demuestra que esta regla empírica funciona bien en todos los casos considerados. Estos autores encontraron valores de la razón c/a de 1.647 para GaAs y de 1.633 para AlAs, que son cercanos a los valores calculados por nosotros.

NiAs

El valor de la razón c/a calculado para la estructura de tipo NiAs en AlAs es aproximadamente de 1.593 a 180 kbar, muy cercano al valor experimental obtenido por Greene *et al.* [89] de 1.594 a 180 kbar. Ambos valores son inferiores al valor ideal de 1.63299 (ver el Apéndice C.5). En un

estudio teórico anterior Froyen y Cohen [96] mencionan que su valor calculado para la razón c/a es “un poco superior a la razón ideal”, si bien los valores de los parámetros empleados en este cálculo hacen pensar que la precisión alcanzada es menor. Experimentalmente se encuentra que la razón c/a de la estructura tipo NiAs de AlAs tiene un valor casi constante de 1.597 ± 0.008 en el intervalo de presiones investigados para esta fase de $\sim 120\text{--}460$ kbar (que corresponde aproximadamente a $V/V_{0,exp} \sim 0.70\text{--}0.59$), lo cual está de acuerdo con el comportamiento que hemos observado. En el caso de AlP el valor experimental de la razón c/a a $p \sim 190$ kbar es de ~ 1.607 [90]. El valor calculado para este cociente a $p \sim 180$ kbar ($V \sim 27.65 \text{ \AA}^3$) es de ~ 1.608 , que está en perfecto acuerdo con el resultado experimental. La fase NiAs no ha sido observada en ningún otro de los compuestos considerados.

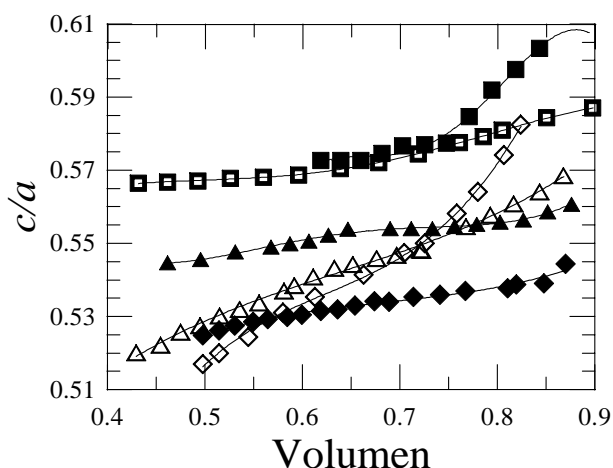


Figura 9.15: Cociente axial c/a de la estructura $d\text{-}\beta\text{-Sn}$ en función del volumen. Los símbolos corresponden a GaP (triángulos), GaAs (triángulos llenos), InP (diamantes), InAs (diamantes llenos), AlAs (cuadrados llenos) y AlSb (cuadrados semillenos).

Fases $Immm$ y $d\text{-}\beta\text{-Sn}$

La variación con el volumen de las razones c/a y b/a para la estructura $Immm$ se muestra en las Fig. 9.18 y la variación de la razón c/a para la estructura $d\text{-}\beta\text{-Sn}$ se muestra en la Fig. 9.15, para algunos compuestos seleccionados. En todos los materiales considerados las razones c/a tienden a disminuir al aumentar la presión, mientras que las razones b/a tienden a aumentar con la presión. Es de notar que a una presión de aproximadamente 250 kbar el valor calculado de la razón $b/c = (b/a)/(c/a)$ para $Immm\text{-GaP}$ es aproximadamente igual a $\sqrt{3} \approx 1.732$, para el que la disposición

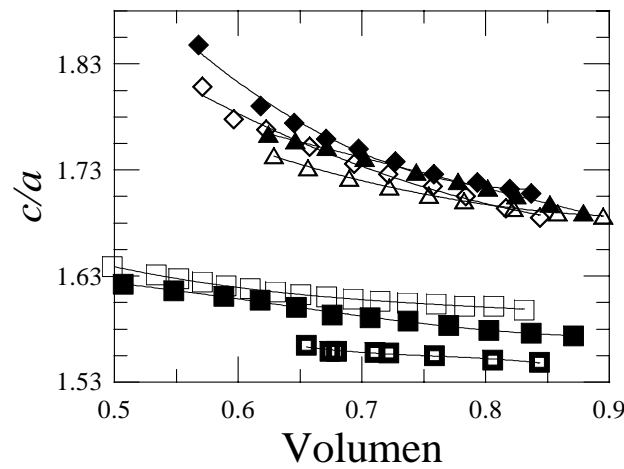


Figura 9.16: Cociente axial c/a de la estructura NiAs en función del volumen. Los símbolos corresponden a Gap (triángulos), GaAs (triángulos llenos), InP (diamantes), InAs (diamantes llenos), AlAs (cuadrados llenos), AlP (cuadrados) y AlSb (cuadrados semillenos).

de los *sitios* atómicos (sin consideración acerca del tipo de átomo que ocupa cada sitio) es la misma que en la estructura monoatómica hexagonal simple (Apéndice C.8). En el intervalo de presiones 160–700 kbar ($\sim 0.70\text{--}0.55V_{o,the}^{GaP}$) la razón b/c de Immm–GaP aumenta desde aproximadamente 1.70 hasta aproximadamente 1.77 y por lo tanto el cociente b/c difiere de este valor especial únicamente en un pequeño porcentaje.

9.6. Estabilidad de la fase Imm2

La estructura Imm2 (ortorrómbica centrada en cuerpo, 2 átomos por celda unidad primitiva, 1 parámetro interno v), que en algunos de los compuestos estudiados tiene una entalpía relativamente pequeña a alta presión y podría corresponder a una fase estable, se describe detalladamente en el Apéndice C.8.

Al efecto de investigar la estabilidad de la estructura Imm2 hemos realizado una serie de cálculos en esta estructura a diferentes volúmenes, manteniendo fijo el valor del parámetro interno v de la estructura dentro de su intervalo de variación, 0.25–0.50, y relajando la forma de la celda ortorrómbica a volumen y v fijos. Este estudio es semejante al efectuado en el caso de la estructura Imma en Silicio y Germanio (ver § 7.7), de la cual la estructura Imm2 puede considerarse como el análogo binario.

Los valores de las energías obtenidos de este modo en el caso de GaP, material que tomamos a título de ejemplo, se representan en la Fig. 9.17(a), en donde los diferentes símbolos represen-

tan nuestros valores calculados a ciertos volúmenes fijos (que aparecen indicados en la gráfica). En la Fig. 9.17(b) representamos la diferencia de energías entre las estructuras Immm ($\nu=0.5$) y d- β -Sn ($\nu=0.25$ y $b/a=1$) en función del volumen. (A efectos comparativos, también se ha representado la diferencia de energías entre las estructuras Cmcm y d- β -Sn.) Finalmente, en la Fig. 9.17(c) mostramos las razones axiales b/a y c/a correspondientes a las estructuras con forma de la celda relajada, como función del parámetro interno ν , para el caso de un volumen $V=0.629 V_{o,the}^{Gap}$.

La Figura 9.17(c) es ilustrativa de nuestros resultados concernientes a la relajación de la forma de la celda ortorrómbica de Imm2/Imma. Nótese que para $\nu=0.25$ la estructura de mínima energía corresponde, en todos los casos investigados, a la estructura d- β -Sn; esto es, al relajar las razones axiales de la estructura Imm2 con $\nu=0.25$, encontramos $b/a=1$ en todos los casos. La mayor simetría de la estructura con $b/a=1$ (y $\nu=0.25$) ciertamente exige que a este valor de b/a exista un extremo (ya sea mínimo o máximo) en la energía como función de b/a y c/a . Constatamos que se trata de un mínimo, es decir, que la estructura tetragonal de tipo d- β -Sn es estable frente a distorsiones puramente ortorrómbicas de la celda. Sin embargo, la estructura d- β -Sn no siempre es estable frente a una distorsión de tipo Imm2 más general (con variación tanto de la forma de la celda como del parámetro interno ν), tal como se discutirá a continuación. Nótese también que las propiedades de invarianza de la estructura Imm2 discutidas en el Apéndice C.8 dan cuenta de las pendientes (no nulas) de ambas curvas $(b/a)-\nu$ y $c/a-\nu$ en $\nu=0.25$, así como de la pendiente nula de dichas curvas en $\nu=0.5$.⁷

Para cada volumen fijo, la simetría de la estructura Imm2 exige que las curvas $E-\nu$ representadas en la Fig. 9.17(a) tengan máximos o mínimos en cada uno de los dos extremos del intervalo de variación de ν , $\nu_1=0.25$ y $\nu_2=0.5$. A volúmenes relativamente grandes, el extremo en $\nu=0.25$ corresponde a un mínimo en la energía y el extremo en $\nu=0.5$ corresponde a un máximo, tal y como muestra la Fig. 9.17(a). Por tanto, la estructura d- β -Sn es, de entre todas las estructuras de tipo Imm2, la estructura mecánicamente estable a volúmenes grandes (y correspondientes presiones bajas). La diferencia de energías entre el máximo en $\nu=0.5$ y el mínimo en $\nu=0.25$ decrece al decrecer el volumen. A un cierto volumen crítico ($\sim V_c=0.630 V_{o,the}^{Gap}$) ambas estructuras, d- β -Sn e Immm, tienen la misma energía (ver la Fig. 9.17(b)). En torno a este volumen, las curvas $E-\nu$ representadas en la Fig. 9.17(a) son esencialmente planas, es decir, las distintas configuraciones Imm2 son isoenergéticas. Al reducir aun más el volumen, la energía de la estructura Immm deviene menor que la de la estructura d- β -Sn.

⁷La configuración Imm2 definida por $\nu=0.25+\epsilon$, a , b y c es la misma que la definida por $\nu=0.25-\epsilon$, $a'=b$, $b'=a$ y $c'=c$.

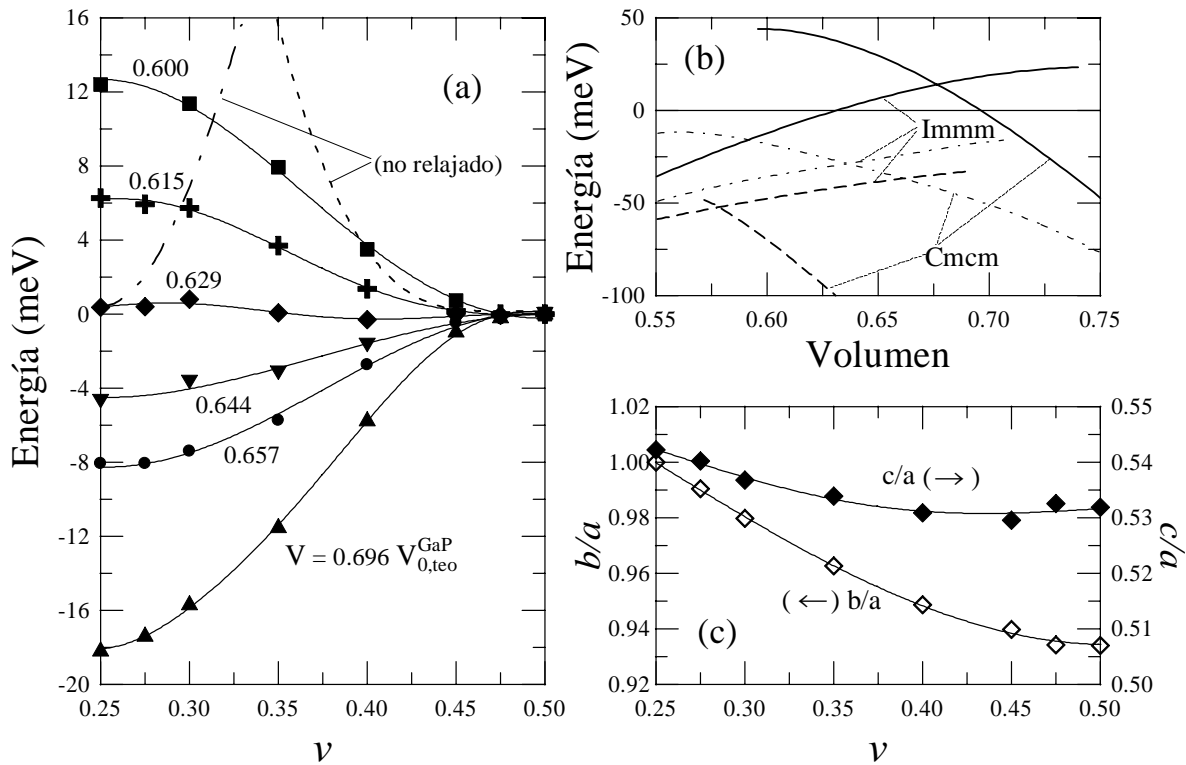


Figura 9.17: (a) Energía de la estructura Imm2 de GaP en función del parámetro interno ν . Cada curva continua corresponde a un volumen fijo diferente, indicado en la figura. La estructura Imm2 fue relajada respecto de b/a y c/a a cada volumen y valor de ν fijos. Los diferentes símbolos representan las energías calculadas (en meV pfu, con respecto a la energía de la estructura Immm ($\nu=0.5$)). Las dos curvas con la etiqueta “no relajado” corresponden respectivamente a fijar los valores de b/a y c/a a los de las estructuras (relajadas) d- β -Sn (curva izquierda) e Immm (curva derecha). (b) Energías de las estructuras Immm y Cmcm con respecto a las de las estructuras d- β -Sn en función del volumen para GaP (curva continua), InP (curva discontinua) e InAs (curva de puntos). (c) Los cocientes b/a y c/a de la estructura Imm2 (relajada en la forma de la celda) en el caso de GaP al volumen comprimido de $V=0.629V_{0,theo}^{GaP}$, en función del parámetro interno ν .

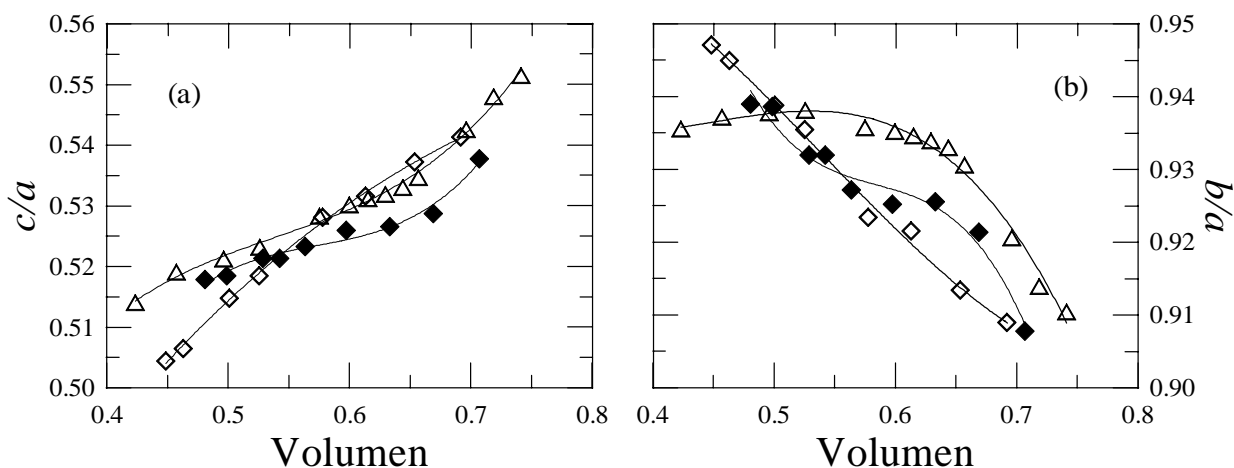


Figura 9.18: Variación con la presión de los cocientes axiales b/a y c/a de la estructura Imm2 relajada. Los símbolos corresponden a Gap (triaángulos), InP (diamantes) e InAs (diamantes llenos).

La estructura Imm ($\nu=0.5$) corresponde ahora a un mínimo en la curva $E-\nu$ y es la estructura estable de tipo Imm2. El extremo en $\nu=0.25$ ($d-\beta$ -Sn) se ha transformado en un máximo de la curva $E-\nu$. En resumen, por tanto, la estructura $d-\beta$ -Sn es mecánicamente inestable a volúmenes pequeños, a los cuales la estructura de tipo Imm2 estable es de hecho Imm ($\nu=0.5$).

No se pudo encontrar ningún máximo o mínimo, aparte de los que aparecen en $\nu=0.25$ y en $\nu=0.5$, para ninguna de las curvas $E-\nu$ que se muestran en la Fig. 9.17(a), cada una de las cuales corresponde a un volumen diferente. No obstante, para volúmenes cercanos al volumen V_c (al cual los extremos en $\nu=0.5$ y $\nu=0.25$ son equienergéticos) las curvas $E-\nu$ son muy planas, y no es posible descartar por completo la existencia de un extremo localizado en un cierto valor de ν entre 0.25 y 0.5, pero de existir un tal extremo éste debería ser extraordinariamente somero (por debajo de 1 meV por formula unidad). Dada la diferencia de energías tan pequeña que existe entre las configuraciones correspondientes a distintos ν cerca del umbral de la inestabilidad mecánica de la estructura $d-\beta$ -Sn, los grados de libertad vibracionales del cristal podrían tener un papel importante en la estabilización de la configuración estable de tipo Imm2. *Por tanto podría existir una pequeña región de presiones cerca de la presión de coexistencia de las estructuras $d-\beta$ -Sn e Imm (~ 390 kbar) en donde la estructura Imm2 fuera estable, con ν en el intervalo 0.25–0.5.*

Hacemos hincapie en la importancia de la relajación de la forma de la celda en la estructura Imm2. Esto se muestra por medio de las dos curvas discontinuas de la Fig. 9.17(a), las cuales representan la energía que se obtiene al variar el parámetro interno ν manteniendo fija la forma de la celda a

aquella que corresponde a la estructura Imm2 completamente relajada para los dos casos $\nu=0.25$ (curva de la izquierda) y $\nu=0.5$ (curva de la derecha), todo ello al volumen fijo de $V=0.629 V_{0,the}^{GaP}$. El rápido crecimiento de la energía de estas curvas respecto de los valores correspondientes a $\nu=0.25$ y $\nu=0.5$, en cada caso, contrasta con el comportamiento esencialmente plano de la curva de energía que corresponde a la celda relajada a este mismo volumen.

En los casos de InP e InAs (ver la Fig. 9.17(b)) encontramos que en los intervalos de presiones positivas investigadas las curvas $E-\nu$ de Imm2 tienen, en todos los casos, un único mínimo en $\nu=0.5$ y un único máximo en $\nu=0.25$, es decir, encontramos que Immm es siempre favorecida frente a una estructura de tipo Imm2 más general, y que la estructura $d\text{-}\beta\text{-Sn}$ no es mecánicamente estable a ninguna presión positiva. Estos resultados están en la misma línea de los obtenidos en cálculos previos para el caso de InSb [132].

9.7. Las fases sc16

La estructura sc16 (simple cúbica, 16 átomos en la celda unidad, dos parámetros internos) es el análogo binario de la estructura bc8, descubierta hacia principios de la década de 1960 en Si. Sus principales características se describen en el Apéndice C. La descripción de esta estructura ha sido en algunos casos objeto de errores: en particular, ha sido descrita como *no* centrosimétrica (grupo espacial $P2_13$).

A partir de los resultados de nuestros cálculos (así como de los cálculos previos realizados por Crain y colaboradores [124]) se sigue que la fase sc16 podría ser estable en GaAs y GaP y cercana a la estabilidad en varios otros compuestos IIIa–Va. La posibilidad de formación de esta estructura en compuestos binarios IIIa–Va es interesante, pues establecería una semejanza entre su comportamiento y el de los elementos del grupo IVa Si y Ge.⁸ Pese a la sugerencia teórica acerca de la posibilidad de una cierta región de estabilidad para esta fase en varios compuestos IIIa–Va, su observación experimental en GaAs, única hasta la fecha, es relativamente reciente [92]. En el caso de Si, la transición hacia la fase bc8 transcurre vía la fase r8, que presenta anillos de átomos tanto con un número par como impar de átomos. Un proceso similar en el caso de los compuestos binarios implicaría la formación de enlaces entre átomos de la misma especie (“enlaces impropios”) que son energéticamente

⁸La fase tetraédrica st12, observada en descompresión en el caso de Ge conjuntamente con la fase bc8, presenta anillos de átomos con un número impar de miembros, lo que en un hipotético análogo binario conduciría a la formación de enlaces “impropios” entre átomos de la misma especie. Esta observación sugiere que cualquier análogo de la estructura st12 es energéticamente desfavorable en el caso de los compuestos binarios.

desfavorables por lo que esta vía estaría posiblemente prohibida. Este razonamiento cuestiona la posibilidad de observar la formación de la fase sc16 en compuestos binarios.

La fase sc16 ha sido no obstante obtenida en GaAs, como parte de un estudio sistemático del comportamiento de alta presión de los semiconductores IIIa–Va y a raíz de los resultados teóricos acerca de la posible estabilidad de sc16 en este material. McMahon *et al.* han encontrado que la fase sc16 puede obtenerse en GaAs calentando moderadamente la fase Cmcm a aproximadamente 140 kbar [92]. La fase sc16–GaAs es estable al reducir la temperatura y la presión. Su densidad es mayor que la de la fase zincblenda a la misma presión. Aunque no existen curvas $V(p)$ publicadas para esta fase, el volumen experimental y el calculado a 189 kbar difieren en sólo un 0.7 %; a presión ambiente, esta diferencia es de $\sim 3\%$ [92]. El acuerdo entre los parámetros internos calculados y experimentales es similarmente bueno. El intervalo de estabilidad experimentalmente estimado para sc16–GaAs es de ~ 15 kbar, que está en buen acuerdo con nuestro valor calculado de ~ 12 kbar.

Parámetros estructurales

En la Figura 9.19 se representa la dependencia con el volumen de los parámetros internos x_A (Ga/Al/In) y x_B (P/As/Sb) para las fases ssc16 de los compuestos considerados. El comportamiento representado es semejante al previamente encontrado en bc8-Si [124, 104] y bc8-Ge [126, 124]. Los valores calculados para estos parámetros a presión cero son $x_{Ga}=0.0917$, $x_{As}=0.1102$ para sc16-GaAs y $x_{Al}=0.0930$, $x_{As}=0.1090$ para sc16-AlAs (cf. el valor experimental a presión cero del parámetro interno x de bc8-Si de 0.1003 ± 0.0008 [52] y más recientemente de 0.1025 [124], y nuestro valor calculado de 0.1020 [104] en dicho material. El parámetro x en bc8-Si corresponde a $(x_1 + x_2)/2$ en la estructura binaria sc16). A presión nula, las dos longitudes de enlace diferentes son aproximadamente de 2.403 Å y 2.474 Å en ambos compuestos (cf. los valores calculados para las longitudes de enlace de las fases zincblenda de 2.429 Å (GaAs) y 2.436 Å (AlAs)).

De igual manera a lo que previamente se obtuvo en el caso de GaAs, en los compuestos considerados en este trabajo el parámetro interno relativo al anión es ligeramente mayor que el relativo al catión. A presión nula obtenemos $x_{Ga}=0.0924$ y $x_P=0.1097$ (GaP), $x_{In}=0.0891$ y $x_P=0.1144$ (InP), y $x_{In}=0.0893$ y $x_{As}=0.1147$ (InAs).

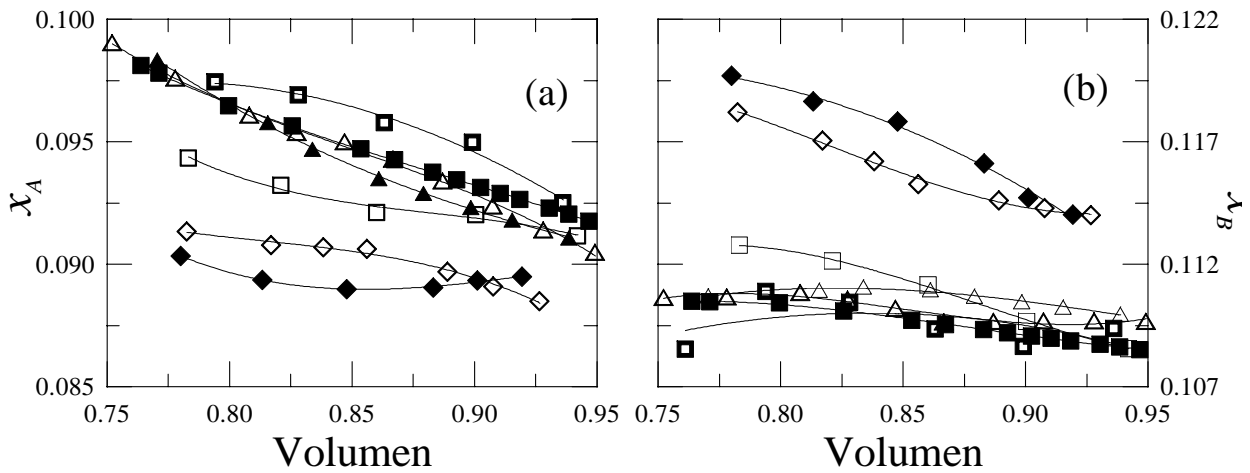


Figura 9.19: Parámetros internos x_A (catión) y x_B (anión) de la estructura sc16 relajada. volumen. Los símbolos corresponden a GaP (triángulos), GaAs (triángulos llenos), InP (diamantes), InAs (diamantes llenos), AlAs (cuadrados llenos), AlP (cuadrados) y AlSb (cuadrados semillenos).

9.8. Conclusiones

Los resultados de nuestro estudio sugieren la existencia de fases Cmcm estables o cercanas a la estabilidad en los compuestos considerados, lo cual concuerda con los datos experimentales más recientes para estos materiales. La estructura NaCl no es estable a cualquier presión de interés en los casos de GaP, GaAs, AlP, AlAs y AlSb mientras que en InP e InAs existe una región de presiones donde es estable. Estas observaciones están en concordancia con las investigaciones experimentales más recientes efectuadas por Nelmes *et al.* [120]. La estructura Cmcm se estudia en más detalle en el Cap. 10. Confirmamos asimismo la existencia de fases de tipo NiAs estables a alta presión en AlP y AlAs.

Nuestros resultados indican también que sería termodinámicamente posible obtener experimentalmente fases estables de tipo Imm2 a presiones superiores, o en algunos casos similares, a aquellas a las que las fases de tipo Cmcm se espera que sean estables. En el caso de los dos compuestos InX considerados en este trabajo hemos encontrado que la estructura Immm (es decir, Imm2 con $\nu=0.5$) es, dentro de la clase de estructuras Imm2, mecánicamente estable en todo el intervalo de presiones positivas investigadas. En otros compuestos considerados existe un intervalo de presiones positivas bajas en donde la estructura d- β -Sn es mecánicamente estable. A presiones más elevadas, la estructura d- β -Sn deviene inestable. A presiones en torno al umbral de la inestabilidad de d- β -Sn, podría existir un continuo de estructuras de tipo Imm2, con un valor de ν que aumentaría dentro del intervalo

de 0.25 ($d\beta\text{-Sn}$) a 0.5 Immm . A presiones altas, la fase Immm ($\nu=0.5$) se ve favorecida. Hacemos hincapie en que según nuestros resultados las fases de tipo Imm2 , en aquellos casos en donde son propuestas como posibles estructuras de fases estables, tienen entalpías considerablemente inferiores (dentro de los ordenes de magnitud característicos de las diferencias de entalpías entre fases) a los de cualquier otra fase en un determinado intervalo de presiones. Se requeriría un esfuerzo experimental adicional al desarrollado hasta ahora y concentrado en intervalos de presiones superiores a las consideradas hasta la fecha en donde las estructuras de tipo Imm2 se predicen estables con el fin de evaluar experimentalmente la posibilidad de formación de estas fases.

Hemos considerado adicionalmente la estabilidad de las fases sc16 en estos compuestos. Nuestros cálculos sugieren una *muy* pequeña región de presiones, entre 115 kbar y 127 kbar, en la cual la estructura sc16-GaAs tiene una entalpía más pequeña que cualquiera otra de las consideradas hasta la fecha para este compuesto. En el momento de realizar los cálculos presentados en esta memoria, la fase sc16-GaAs no había sido observada en experimentos de alta presión. Posteriormente fue obtenida mediante calentamiento de la fase Cmcm a ~ 140 kbar, y las características estructurales, intervalo de estabilidad etc concuerdan con los encontrados en nuestros cálculos, confirmándose plenamente las predicciones teóricas previas. La fase sc16 podría ser obtenida de forma análoga en otros compuestos IIIa–Va, como GaP , en donde el intervalo de estabilidad calculado es de hecho mayor que en GaAs .

Encontramos asimismo que las fases de tipo cinabrio de los compuestos considerados no son estables en ningún intervalo de presiones aunque se pueden considerar cercanas a la estabilidad en una cierta región de presiones.

La comparación de distintas magnitudes con los datos experimentales disponibles es en general buena.

Capítulo 10

Fases de tipo Cmcm en compuestos IIIa–Va

10.1. Introducción

En cada uno de los compuestos IIIa–Va estudiados hemos encontrado una cierta región de presiones en donde la entalpía de la fase Cmcm es o bien más pequeña que la de cualquier otra fase considerada o bien muy cercana a esta situación (ver el Cap. 9), por lo que la estructura Cmcm es una firme candidata a corresponder a una fase estable en un cierto intervalo de presiones en cada uno de estos materiales.¹ La estructura Cmcm es habitualmente descrita como una distorsión de la estructura de tipo NaCl, fase ésta que había sido observada experimentalmente a alta presión en varios compuestos IIIa–Va con anterioridad al descubrimiento de la fase Cmcm. De hecho, en varios de los compuestos estudiados (e.g., InP e InAs) lo que se observa es una transición primero de la fase zincblenda a la fase NaCl y después de esta fase hacia la fase Cmcm (ver el Cap. 9). En este capítulo estudiamos la estabilidad y las características estructurales de las fases Cmcm en los distintos compuestos IIIa–Va considerados, con un énfasis particular en la transición NaCl \rightarrow Cmcm.

La descripción detallada de la estructura Cmcm (sistema ortorrómbico, dos pares de átomos por celda unidad primitiva) se da en el Apéndice C.3. En la Fig. C.3 se muestra una representación de esta estructura. A volumen fijo, Cmcm presenta cuatro grados de libertad estructurales: los dos parámetros internos u_1 y u_2 , relacionados respectivamente con las posiciones de los cationes y aniones en la celda unidad, y los dos cocientes axiales b/a y c/a . La estructura Cmcm puede obtenerse a partir

¹Nótese asimismo que en el caso de cristales monoatómicos, una fuerte distorsión de tipo Cmcm de la estructura cúbica simple (que es el análogo monoatómico de la estructura NaCl) conduce a la estructura hexagonal simple (sh). Tanto Si como Ge exhiben fases de tipo sh a alta presión.

de la estructura NaCl mediante una secuencia de distorsiones consistentes en (a) un desplazamiento (*shearing*) de planos NaCl (100) alternos en la dirección [001]; (b) un “rizado” (*puckering*) de las filas atómicas [010] en la dirección [001], y (c) un ajuste ortorrómbico de los ejes. Los parámetros asociados al desplazamiento de los planos y al rizado se denotan por medio de u y δ . La relación entre los parámetros internos u_1 y u_2 y los parámetros u y δ , así como las distintas invarianzas de la estructura Cmc_m respecto de los valores de estos parámetros junto con otros aspectos estructurales se recogen en el Apéndice C.3.

10.2. El caso de la fase II de GaAs

El estudio de la estructura de la fase de alta presión II de GaAs ha generado una cierta controversia que sólo recientemente ha sido resuelta. A la luz de los resultados de los primeros cálculos energéticos [96], limitados a un número muy reducido de fases estructurales, en los que se encontró que a alta presión las fases d - β -Sn y NaCl tenían entalpías muy cercanas e inferiores a las del resto de las fases consideradas, se sugirió que la fase de alta presión GaAs-II podría consistir de hecho en una mezcla de fases β -Sn y NaCl. Sin embargo, los resultados de un estudio EDX posterior efectuado por Weir *et al.* [128] indicaron la existencia de una única fase con estructura ortorrómbica. De acuerdo con el análisis de los datos efectuado por estos autores, el grupo espacial de la *red de sitios* del cristal es *Pmma*, con dos sitios en (0,0,0) y (0,1/2, α), en donde $\alpha \approx 0.35$, $a = 2.482(6)$ Å, $b = 4.83(1)$ Å y $c = 2.618$ Å a $p \approx 229$ kbar. La similitud de los factores de forma atómicos de las dos especies químicas impidió la determinación precisa de la ordenación de los átomos en la red de sitios, la cual depende de la detección de reflexiones muy débiles. De hecho, vistos en retrospectiva y con el beneficio de estudios posteriores en este material, estos resultados deben considerarse solamente como aproximados ya que el grado de precisión cristalográfica que se puede obtener mediante las técnicas EDX en estudios de alta presión no es suficiente, en la mayor parte de los casos, para la determinación precisa de estructuras “complejas”.² En concreto, el grupo espacial del cristal ortorrómbico junto con el parámetro interno α están sometidos a una elevada incertidumbre; los valores de los parámetros de la celda ortorrómbica, a , b y c , obtenidos mediante técnicas EDX presentan una incertidumbre menor.

La ordenación más simple consiste en asignar a cada una de las dos especies atómicas uno de los dos sitios. Esta ordenación conduce a un cristal con grupo espacial *Pmm2* y corresponde a la

²En el ámbito de los estudios a alta presión, un cristal ortorrómbico con más de un parámetro interno *es* una estructura compleja.

proposición de Weir *et al.* [128] para la estructura de la fase GaAs-II.³ En Pmm2, los planos (010) están ocupados alternadamente por una misma especie química. Sin embargo, para los valores experimentales de los parámetros estructurales, la estructura Pmm2 propuesta por Weir y colaboradores es energéticamente desfavorable, pues de los seis primeros vecinos de un átomo, cuatro son de su misma especie, es decir, la ordenación propuesta conduce a un número relativamente elevado de “enlaces impropios”. Una ordenación distinta de la red de sitios, que no conduce a enlaces impropios, consiste en doblar primero la celda unidad primitiva de Pmma (o Pmm2) según los ejes x y z y ocupar seguidamente los sitios de esta celda de modo que en cada plano (010) la ordenación sea del mismo tipo que la que se encuentra en los planos (010) de la estructura NaCl. Esta ordenación conduce a una estructura ortorrómbica centrada en las bases cuyo grupo espacial fue inicialmente descrito como *Amm2* por Vanderborgh *et al.* [98], pero que, de hecho, *es la misma estructura Cmcm descrita en el Apéndice C.3* con la restricción $u_1=u_2=\alpha$ (o $u=\alpha$ y $\delta=0$)⁴ y puede entenderse como una distorsión de la estructura NaCl en la que se produce un desplazamiento de magnitud α en planos NaCl (010) alternos, junto con una deformación ortorrómbica de la celda NaCl.⁵ Esta restricción en los grados de libertad de Cmcm es sin embargo completamente arbitraria: es decir, la simetría no es distinta al tomar $u_1=u_2$ o $u_1 \neq u_2$. En otras palabras, la nueva ordenación conduce de forma natural a un nuevo grado de libertad, el *rizado* (*puckering*) de las filas atómicas (100), asociado a los distintos valores de u_1 y u_2 . La existencia de este nuevo grado de libertad es igualmente manifiesta cuando se consideran las fuerzas que actúan sobre cada especie atómica en la estructura *pseudo-Amm2* (ó Cmcm con $\delta=0$). Este hecho pasó inicialmente desapercibido (con la consiguiente omisión de un grado de libertad en la descripción de la estructura) hasta la publicación del primer estudio teórico de la fase GaAs-II en donde se consideró propiamente la estructura Cmcm, en las Ref. [108] y [109]. La designación *Amm2*, incorrecta, se transmitió a varios trabajos posteriores generando una cierta confusión. Resulta así que la estructura Cmcm, cuyo *salto a la fama* se produjo a raíz de los trabajos de Nemes y colaboradores en compuestos IIb–VIa a alta presión, había sido de hecho casi descrita en base a trabajos anteriores en GaAs.

³Equivalentemente, *Pmma* es el grupo espacial del analogo monoatómico (o cuasimonoatómica, como en la estructura binaria completamente desordenada) de la estructura Pmm2.

⁴Vease sin embargo el Apéndice C.3 el comentario relativo a la elección no standard de los ejes.

⁵Alternativamente, la estructura Pmm2 puede obtenerse a partir de la estructura Cmcm descrita en el Apéndice C.3 reubicando las posiciones de las especies atómicas en los sitios de la red cristalina de una estructura Cmcm con $u_1=u_2=\alpha$ (o $u=\alpha$ y $\delta=0$) de modo que los planos (010) son ocupados alternadamente por cada una de las dos especies (ver la Fig. C.3). Esta reordenación (junto con la restricción en los valores de los parámetros internos) reduce efectivamente a la mitad las dimensiones de la celda ortorrómbica convencional en las direcciones x y z .

10.3. Inestabilidad mecánica de la estructura NaCl frente a una distorsión de tipo Cmc₂m

Origen de la inestabilidad

A fin de investigar el mecanismo que conduce a la transición de la estructura NaCl hacia la estructura Cmc₂m hemos realizado cálculos a volúmenes fijos imponiendo separadamente sobre la estructura NaCl cada una de las tres componentes de la distorsión (el *shearing* de los planos alternos (001), u , el *puckering* de las filas atómicas, δ , y la distorsión ortorrómbica de la celda). La estructura NaCl resulta ser estable frente a la distorsión ortorrómbica y el *puckering* por si solos, pero es inestable a volúmenes reducidos frente al desplazamiento de los planos (010). En la Figura 10.1(a) se muestra la variación de energía que resulta de imponer un cierto desplazamiento u sobre la estructura NaCl en el caso de InP, manteniendo la forma de la celda fija y sin permitir corrugamiento de las filas atómicas. Cada curva corresponde a un volumen diferente (indicado en la gráfica) y la energía se mide con respecto a la de la estructura NaCl (o estructura Cmc₂m prístina) a dicho volumen. Mientras que a volúmenes grandes la estructura NaCl es estable frente al *shearing*, resulta inestable al reducirse el volumen por debajo de ~ 0.7 . Las diferentes contribuciones a la energía total correspondientes a esta distorsión consistente exclusivamente en el desplazamiento de planos se representan en la Fig. 10.1(b), para un volumen $V = 0,632V_{0,the}^{InP}$ (ver la Ec. 3.22). A este volumen la estructura NaCl es mecánicamente inestable frente al *shearing*. Como puede verse, las principales contribuciones de la energía total que favorecen la distorsión son el término de interacción ión-ión (E_{-i}) y el término de energía cinética electrónico (E_{Kin}). Ambas contribuciones favorecen fuertemente las estructuras con u cercano a 0.5. La interacción electrón-ión tiende a estabilizar la estructura NaCl ($u=0$), y en menor medida también la contribución de canje y correlación tiene un efecto estabilizador⁶. La delicada cancelación que ocurre entre las contribuciones estabilizadoras (E_{ei} , E_{xc}) y las desestabilizadoras (E_{kin} , E_{ii} y E_H) producen el mínimo en la curva de la energía total mostrada en la figura 10.1(b).

La distancia entre iones aumenta con la distorsión Cmc₂m, de modo que el empaquetamiento de los átomos en esta estructura es más eficiente que el correspondiente a la estructura NaCl. Consecuente con este hecho, la energía de Ewald de la estructura Cmc₂m es más pequeña que la correspondiente a la estructura NaCl. Al aumentar la distorsión Cmc₂m, la densidad de carga se hace ligeramente más

⁶Nótese sin embargo que la contribución de la interacción electrón-electrón a la energía total, $E_{ee} = E_H + E_{xc}$, muestra una muy pequeña variación con u en la escala representada, es decir, que se produce una cancelación entre el término Hartree, que disminuye con u , y el término de canje y correlación, que aumenta con u .

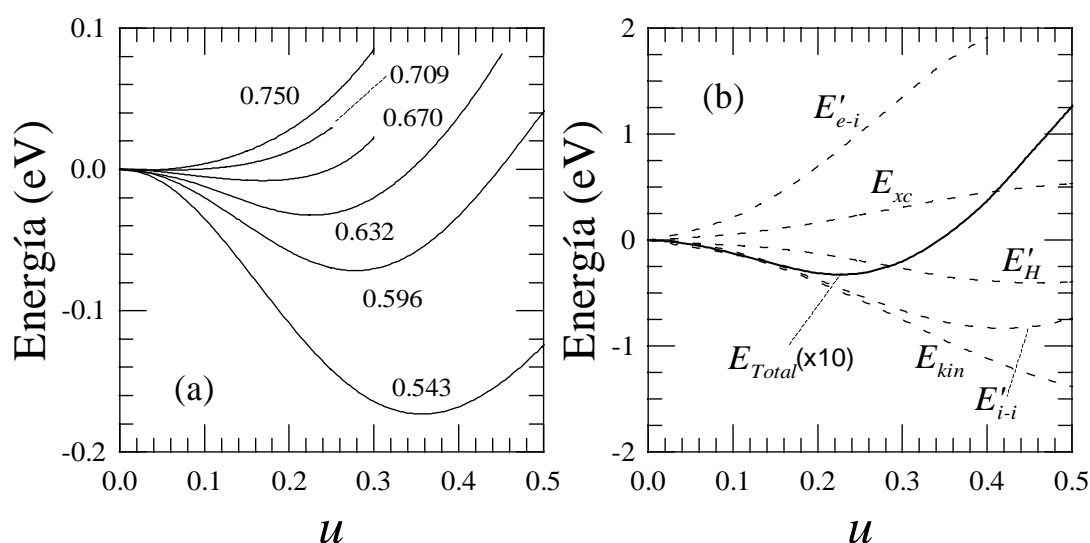


Figura 10.1: (a) Variación de la energía cuando se desplazan planos alternos (010) una magnitud $\frac{1}{2}uc$ en la estructura de tipo NaCl de InP, sin permitir la deformación de la celda unidad ni de las cadenas atómicas. Cada curva corresponde a un volumen fijo, que se indica en la grafica en unidades del volumen de equilibrio teorico de la fase zincblenda. La energía se mide en eV pfu. (b) Diferentes contribuciones a la energía total medidas con respecto a los valores correspondientes a la estructura tipo NaCl ($u=0$), para el volumen $V=0.632$ (a). La energía total se muestra también, multiplicada por 10 para hacerla representable en la escala elegida.

uniforme y los enlaces se hacen ligeramente menos definidos, es decir, el material tiende hacia un sistema de electrones libres y por lo tanto la energía cinética disminuye. A presiones relativamente bajas, la estructura NaCl resulta estabilizada por enlaces interatómicos fuertes, pero a presiones más elevadas la restricción impuesta por el empaquetamiento más eficiente y la baja energía de Ewald de la estructura distorsionada resultan más importantes. Los rasgos principales de esta situación no cambian al considerar la distorsión total de la celda (y no únicamente el desplazamiento de los planos atómicos, al que se refieren las Figuras 10.1(a) y 10.1(b)).

Análisis de las fuerzas generalizadas

Al producirse el desplazamiento de los planos (010) respecto de la configuración NaCl ($u = 0$), aparecen fuerzas sobre los átomos así como un *stress* interno no hidrostático. El análisis de estas magnitudes revela el origen de las distorsiones subsecuentes que conducen a la estructura $Cmcm$, a saber; el corrugamiento de las filas de átomos en la dirección (100) y la deformación ortorrómbica de la celda. Este análisis se muestra en las Figuras 10.2(a)-(b).

Las fuerzas f_u y f_δ representadas en la Figura 10.2(a) son las fuerzas generalizadas asociadas,

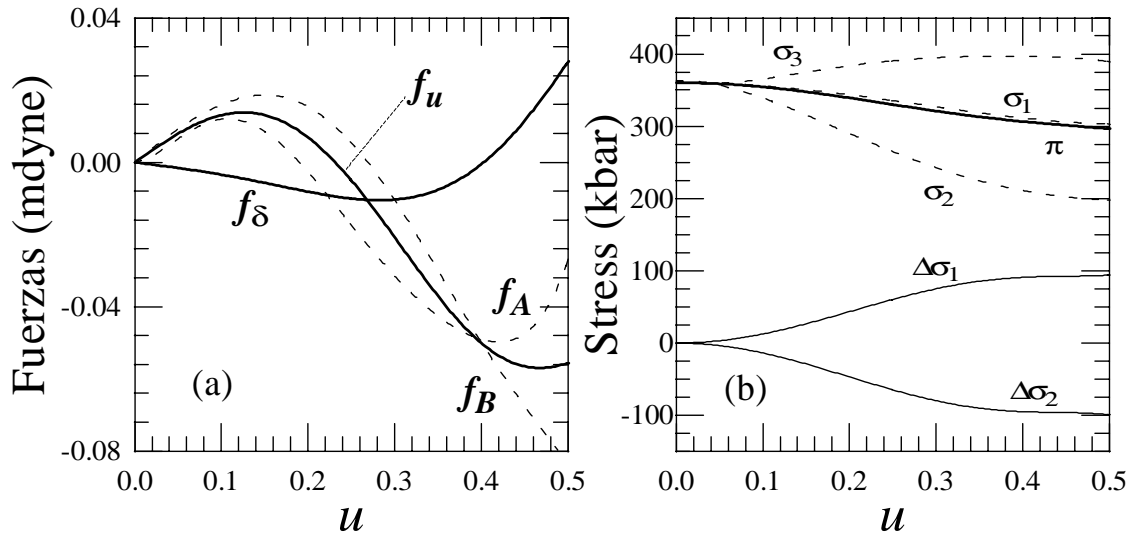


Figura 10.2: (a) Las fuerzas que actúan sobre cada especie atómica (f_A y f_B) y las fuerzas generalizadas asociadas al parámetro de *shearing* (f_u) y al parámetro de *puckering* (f_δ), todas ellas en función del desplazamiento de los planos (010) de la estructura NaCl. (b) Las componentes del tensor de stress (σ_1 , σ_2 , y σ_3) y las fuerzas generalizadas asociadas a los cocientes axiales b/a y c/a ($\Delta\sigma_1$ y $\Delta\sigma_2$), y del volumen (π). Ambas figuras corresponden a InP a un volumen $V = 0,632V_{o,teo}^{InP}$.

respectivamente, al parámetro de *shearing*, u , y al parámetro de *puckering*, δ , y pueden obtenerse a partir de los valores calculados para las fuerzas que actúan sobre cada especie atómica, f_A y f_B .⁷ En la Figura 10.2(b) se muestran asimismo las componentes diagonales del tensor de stress, $\sigma_1 = \sigma_{11}$, $\sigma_2 = \sigma_{22}$, y $\sigma_3 = \sigma_{33}$, relacionadas con las direcciones x , y , y z respectivamente (en el sistema ortorrómbico al que pertenece la estructura Cmcm las componentes no diagonales son nulas). La “anisotropía” en las componentes diagonales del tensor de stress, $\Delta\sigma_b = \frac{1}{3}(2\sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_1)$ y $\Delta\sigma_c = \frac{1}{3}(2\sigma_3 - \sigma_2 - \sigma_1)$, son las fuerzas generalizadas relacionadas con los grados de libertad que dan la forma de la celda a un volumen fijo, es decir, los cocientes axiales b/a and c/a .⁸ (Un valor positivo de estas fuerzas significa un decrecimiento de la energía al aumentar la correspondiente razón axial.) Los valores de la fuerza generalizada asociada al volumen (la “presión” $\pi = \frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)$), $\Delta\sigma_b$, y $\Delta\sigma_c$ aparecen también representados en la Figura 10.2(b).

⁷A partir de la definición de u y δ en términos de los parámetros internos asociados a cada especie, u_A y u_B (ver el Apéndice C.3), se tiene $f_u = \frac{1}{2}(f_A + f_B)$ y $f_\delta = \frac{1}{2}(f_A - f_B)$. Aquí f_A y f_B representan las componentes z de las fuerzas sobre los átomos 3 y 4 de la base, de tipo A y B respectivamente; por simetría, las componentes z de los átomos 1 y 2 de la base son las negativas de estas fuerzas, y las componentes x e y son nulas.

⁸Es decir, para $E = E(u, \delta, b/a, c/a, V)$ se tiene $\Delta\sigma_b = -\partial E / \partial(b/a)$ y $\Delta\sigma_c = -\partial E / \partial(c/a)$, en donde al tomar la derivada parcial respecto de una de las variables se mantienen fijas el resto de las mismas.

Para el volumen reducido considerado en estas figuras, se constata que un desplazamiento u produce una fuerza positiva f_u (y por lo tanto no restauradora, como corresponde a esta situación de inestabilidad). Aparece también una fuerza f_δ , que produce el pequeño “rizado” (*puckering*) de las filas atómicas. Finalmente, los valores nada negligibles de $\Delta\sigma_b$ y $\Delta\sigma_c$ inducidos por el *shearing* tienden a deformar la celda incrementando el valor de b/a y disminuyendo el de c/a con respecto a los valores de estos parámetros en la estructura NaCl, $b/a=c/a=1$. Estas tendencias en la evolución de los parámetros concuerdan con los valores finales de los mismos en la estructura *Cmcm* completamente relajada a ese volumen (ver § 10.4). Nótese también que el *shearing* reduce la presión π , y produce por tanto una reducción adicional de la entalpía de la fase distorsionada con respecto a la de la estructura NaCl.

Interpretación de la inestabilidad

Tal y como evidencian los resultados presentados en esta sección, el desplazamiento (*shearing*) de los planos atómicos alternos (001) puede ser considerado como la “fuerza” directora primaria causante de la formación de la estructura *Cmcm* a partir de la estructura NaCl, siendo la distorsión ortorrómbica de la celda una deformación secundaria inducida por este desplazamiento. Este patrón de desplazamientos atómicos en una celda convencional NaCl corresponde de hecho al modo de desplazamientos atómicos asociado a un fonón transversal acústico en el punto X (1,0,0) para la estructura NaCl.⁹ La inestabilidad de la estructura NaCl frente a una deformación de tipo *Cmcm* en los compuestos IIIa–Va analizados (y, de hecho, también en los de la familia IIb–VIa, en donde se observa igualmente una tal fase, ver la Tabla 1.2 del Cap. 1) puede de este modo relacionarse con el ablandamiento y eventual desaparición de este fonón TA(X) al aumentar la presión.¹⁰

Ozoliņš y Zunger [139] han confirmado posteriormente este resultado calculando el espectro de fonones completo de la fase NaCl en varios compuestos IIIa–Va. En los casos analizados por estos autores se observa un parámetro de Grüneisen negativo para el modo TA(X) causante de la inestabilidad de la estructura NaCl a una cierta presión crítica.

⁹Este fonón transversal en el borde de zona dobla efectivamente la celda unidad de NaCl, pasándose de 2 átomos por celda unidad (NaCl) a 4 átomos por celda unidad (*Cmcm*).

¹⁰La excepción a esta regla la constituyen los nitruros de la familia IIIa–Va, en donde el ablandamiento del modo TA(X) no produce la inestabilidad de la estructura NaCl en un amplio intervalo de presiones investigadas [146].

10.4. Estructura microscópica de las fases Cmcm

Parámetros estructurales

Los parámetros estructurales de las fases Cmcm son de una particular importancia por cuanto esta estructura podría ser estable, según se ha comentado, en cada uno de los compuestos estudiados. En las Figuras 10.3(a)-(d) representamos la variación de los valores de los parámetros b/a , c/a , u , y δ de Cmcm en función del volumen para GaP, InP e InAs, obtenidos después de relajar la estructura Cmcm respecto de estos parámetros manteniendo el volumen fijo. Nótese que para volúmenes cercanos al umbral de la inestabilidad local (a volumen fijo) de la fase NaCl ($u=\delta=0$, $b/a=c/a=1$) (los volúmenes más grandes para los que existen resultados representados en las Figuras 10.3(a)-(d)) la estructura es muy “blanda” y la determinación precisa de los valores de estos parámetros resulta difícil. Como consecuencia de esto, nuestros resultados para estos volúmenes grandes están sujetos a una mayor imprecisión que los correspondientes a volúmenes más reducidos, para los que la distorsión Cmcm está plenamente desarrollada.

Según se desprende de estas figuras, la distorsión de tipo Cmcm desaparece al aumentar el volumen, lo cual se refleja en la tendencia de las dos razones b/a y c/a hacia la unidad, y de los parámetros de *shearing*, u , y de *puckering*, δ , hacia 0, que son los valores de estos parámetros estructurales correspondientes a la estructura NaCl. Se puede apreciar igualmente una cierta tendencia a la “saturación” de la distorsión Cmcm conforme se reduce el volumen, si bien esta saturación no parece del todo clara en algunos casos.

Por otro lado, la tendencia es que al disminuir el volumen inmediatamente por debajo de aquel para el que ocurre la inestabilidad, c/a crezca (y b/a decrezca) respecto de la unidad, aumentando por tanto la distorsión ortorrómbica de la celda. Tal y como se comentó en § 10.3, estas tendencias están en concordancia con el análisis de las fuerzas generalizadas que aparecen cuando se impone la distorsión primaria consistente en el desplazamiento de planos alternos (001) sobre la estructura NaCl (ver la Fig. 10.2(b) en § 10.3).

El desplazamiento de los planos u aumenta al aumentar la presión, lo cual refleja una cierta tendencia a aumentar la coordinación. La variación del parámetro u es lo suficientemente grande como para poder ser observada experimentalmente, pese a lo cual no tenemos constancia de que tal estudio haya sido efectuado a la fecha en ningún compuesto IIIa–Va en el que la fase Cmcm ha sido observada. Los valores del parámetro de *puckering* δ parecen ser, en todos los casos considerados, bastante pequeños, de modo que aun cuando el desplazamiento de los planos llega a ser grande, la distorsión

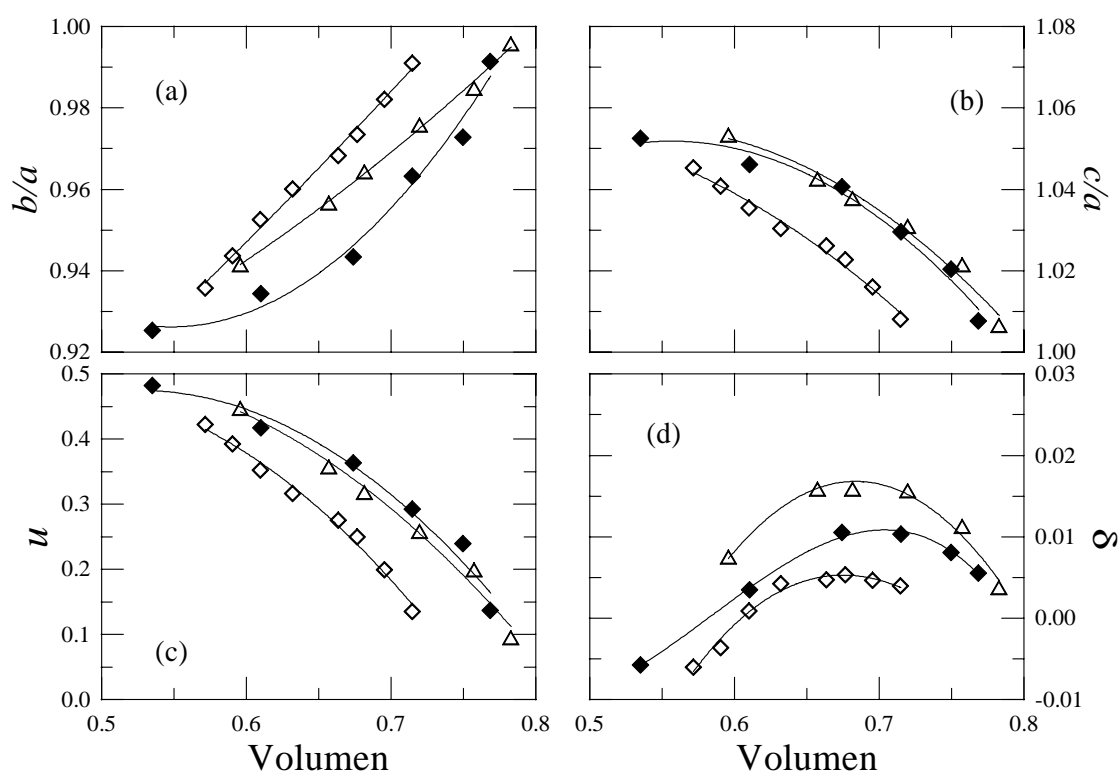


Figura 10.3: Variación de los parámetros estructurales de Cmcm con el volumen de la fase para GaP (Triángulos), InP (diamantes) e InAs (diamantes llenos).

de las filas atómicas en la dirección (100) es siempre pequeña. (Compárense estos valores calculados para δ con, por ejemplo, el valor experimental del mismo parámetro en Cmcm–CdTe de 0.06 a ~ 186 kbar de presión (Ref. [93]).)

Características estructurales

Para centrar la discusión consideramos en este apartado el caso de GaAs, material en el que ha sido observada una fase de tipo Cmcm (GaAs-II). Al volumen $V=31.538\text{\AA}^3$ pfu o $V/V_0^{exp}=0,698$ los parámetros internos calculados para Cmcm–GaAs tienen valores de $u_1=0.317$ y $u_2=0.377$ (o $u=0.347$ y $\delta=0.03$). Ambos parámetros aumentan ligeramente al reducirse el volumen. Estos valores son consistentes con el resultado obtenido en uno de los primeros intentos experimentales de caracterización de la fase GaAs-II en donde se supuso una estructura ortorrómbica con grupo espacial $Pmm2$ y dos sitios por celda unidad, en $(0,0,0)$ y $(0,1/2,\alpha)$, ocupados cada uno por una de las dos especies (ver la Ref. [128] y § 10.2): el valor experimental $\alpha=0.35$ es comparable con el valor obtenido de $u=0.347$.

Los cocientes axiales calculados son $b/a=0.953$ y $c/a=1.049$, valores que están en buen acuerdo con los experimentales de $b/a=0.973$ y $c/a=1.055$ obtenidos para la descripción Pmm2.

Experimentalmente, GaAs-II ha sido descrita como una fase exa-coordinada y ciertamente para estos valores de los parámetros estructurales, la fase Cmcm–GaAs es aproximadamente exa-coordinada y todos los primeros vecinos son átomos de distinta especie [93], de modo que no se establecen “enlaces impropios”. Existen cuatro distancias diferentes a “vecinos próximos” de magnitud $0.5002a$ ($\times 2$), $0.5087a$, $0.5101a$ ($\times 2$) y $0.5399a$ ¹¹ (con $a=5.0158 \text{ \AA}$). (Comparar con la distancia a primeros vecinos para la estructura NaCl con el mismo volumen, de $0.5d$ ($\times 6$) con $d'=0.9999 a$.) Estas distancias aparecen indicadas en la Fig. C.3. Los siguientes vecinos son dos átomos de la misma especie que el central, y se encuentran a distancias de $0.5960a$ (As) o $0.5778a$ (Ga). De este modo, cada átomo tiene ocho vecinos en el intervalo de distancias de $0.5a$ a $0.6a$ seis de ellos en un mismo plano con el átomo central y dispuestos de una forma aproximadamente hexagonal en torno a él, y otros dos vecinos en dirección aproximadamente perpendicular al plano respecto del átomo central (ver la Fig. C.3). Los siguientes ocho vecinos son átomos de la misma especie y se encuentran ubicados a distancias de $\sim 0.71a$ - $0.72a$.

Ordenación de los átomos en los sitios de Cmcm

Una cuestión interesante es la de si la disposición de las especies químicas en la red de sitios de la estructura Cmca es precisamente tal y como se muestra en la Fig. C.3. Experimentalmente resulta muy difícil determinar esta ordenación pues los patrones de difracción de la estructura “normal” de la Fig. C.3 y “reordenada” son muy parecidos como consecuencia de los factores de forma similares del catión y el anión. El intercambio de los átomos de los sitios 3 y 4 de la base (ver el Apéndice C.3) corresponde de hecho a cambiar los parámetros internos u_A y u_B por $1-u_A$ y $1-u_B$, respectivamente, por lo que preserva la simetría Cmcm. Esta reordenación es la única opción a la disposición normal que es compatible con los experimentos y que de hecho no puede ser descartada en base únicamente a las observaciones experimentales. La observación anterior acerca del intercambio de los parámetros internos permite estudiar la estructura reordenada usando la misma representación que en el caso de la estructura normal. Nuestros cálculos indican que la estructura reordenada es inestable frente a la estructura normal. (Este resultado es previsible dado que, contrariamente al caso normal, en la estructura reordenada se establecen enlaces impropios entre átomos de una misma especie, los cuales

¹¹Esta última, algo mayor, podría ser considerada una distancia “a segundo vecino”, lo cual dejaría la coordinación en solo cinco. Una cuestión de criterios.

son energéticamente desfavorables.)

10.5. Resumen y conclusiones

En este capítulo hemos presentado los resultados de un estudio energético de la estructura NaCl frente a una inestabilidad caracterizada por el desplazamiento de planos (010) alternos que conduce a la estructura Cmcm recientemente observada en distintos compuestos IIIa–Va. Hemos considerado asimismo las características estructurales que resultan de los valores relajados de los parámetros estructurales para Cmcm. En el caso de GaAs, donde de acuerdo con nuestros resultados propusimos que la fase II correspondía de hecho a esta estructura, encontramos un buen acuerdo con las diferentes observaciones experimentales.

Capítulo 11

Fases de tipo *Cinabrio* en compuestos IIIa–Va

11.1. Introducción

Una semejanza más a añadir a la lista de similitudes en el comportamiento observado a alta presión entre los compuestos binarios de la familia IIIa–Va y los de la familia IIb–VIa es la obtención en un reciente estudio a alta presión en GaAs [134] de una fase con una estructura muy semejante a la de la fase de alta presión de tipo cinabrio ZnTe-II [120]. Inicialmente se pensó que las estructuras de tipo cinabrio ocurrían exclusivamente entre los calcogenuros de mercurio (el cinabrio propiamente es la fase α de HgS). Posteriormente se descubrió una estructura de tipo cinabrio en CdTe y en ZnTe a alta presión [120], ampliándose el grupo de materiales en los que se observa dicha fase al grupo de los IIb–VIa.¹ El reciente descubrimiento de una fase semejante en GaAs [134] reviste un interés particular por ser la primera observación de una fase de tipo cinabrio fuera del grupo de los compuestos binarios IIb–VIa.² La fase cinabrio-GaAs se obtuvo mediante descompresión de la fase de alta presión GaAs-II (con estructura tipo Cmc₂m, ver el Cap. 10) y, al ser reducida posteriormente la presión, se transformó en la estructura zincblenda (GaAs-I). Dado que la transición directa a la fase cinabrio al aumentar la presión desde la fase zincblenda no fue observada en ningún momento cabe pensar que la estructura tipo cinabrio en GaAs corresponde a una fase metaestable. Sin embargo, el hecho de que la estructura cinabrio parece corresponder realmente a una fase estable en varios compuestos IIb–VIa junto con las semejanzas existentes entre las fases de alta presión de los compuestos IIIa–Va

¹Los parámetros internos de estas estructuras son sin embargo diferentes de los de la fase α de HgS.

²Cierta evidencia parcial acerca de la existencia de esta fase había sido no obstante obtenida con anterioridad, ver la Ref. [135].

y IIb–VIa arroja una sombra de incertidumbre sobre este punto. Estos hechos llevan también a inquirir acerca de la posibilidad de obtener fases de tipo cinabrio semejantes a la observada en GaAs en otros compuesto de la familia IIIa–Va. En el momento presente, sin embargo, ningún estudio experimental ha confirmado la existencia de una fase tipo “cinabrio” en algún otro compuesto del grupo IIIa–Va, aparte de GaAs. La fase “cinabrio”–GaAs es muy probablemente semiconductora, una característica inusual entre las fases de alta presión de estos compuestos.

En este capítulo se presentan los resultados de un estudio teórico de la energía y las propiedades estructurales de las fases de tipo cinabrio en varios compuestos AB , con $A \equiv \text{Al, Ga y In}$, y $B \equiv \text{P y As}$, con un énfasis particular en el caso de GaAs, material para el cual es posible la comparación con resultados experimentales. Nos centramos principalmente en la dependencia de la energía total de esta estructura con los parámetros internos, y relacionamos la estabilidad de la forma de la estructura cinabrio experimentalmente observada en GaAs –y teóricamente predicha en otros compuestos IIIa–Va en base a los resultados de nuestro cálculo– con un aumento de simetría para un cierto valor especial de los parámetros internos de la estructura. El acuerdo con los resultados experimentales disponibles en el caso de “cinabrio”–GaAs es muy bueno.

La descripción detallada de la estructura cristalina del cinabrio (grupo espacial $P\bar{3}21$, sistema trigonal, tres átomos de cada especie por celda unidad primitiva) así como de las distintas formas que se obtienen variando los parámetros estructurales, se da en el Apéndice C.4. A volumen fijo existen tres grados de libertad: los dos parámetros internos (u_1, u_2) y el cociente entre constantes de red c/a . En la Fig. C.4 del Apéndice C se muestran algunas configuraciones compatibles con la descripción de la estructura cinabrio, correspondientes a diferentes valores de los parámetros libres (ver también la Fig. 11.1). La mayor parte de las situaciones estructurales representadas guardan tan poco parecido con la configuración correspondiente a $\alpha\text{-HgS}$ que, aunque todas ellas son referidas colectivamente como fases de tipo “cinabrio”, esta denominación es, de hecho, equívoca.

11.2. Curvas de energía y estabilidad relativa de las fases de tipo cinabrio

A efectos de centrar la discusión que sigue, nos referiremos principalmente al caso de GaAs, (de relevancia por la observación de una fase cinabrio en este compuesto) y de GaP, como elemento comparativo. Las características generales pertinentes a la estructura cinabrio, salvo afirmación en contra, son extensibles al resto de los compuestos estudiados. La variación de la energía total con el volumen, en los casos de GaAs y GaP, se muestra en la Fig. 11.2 (ver también las Fig. 9.7 y 9.9 en

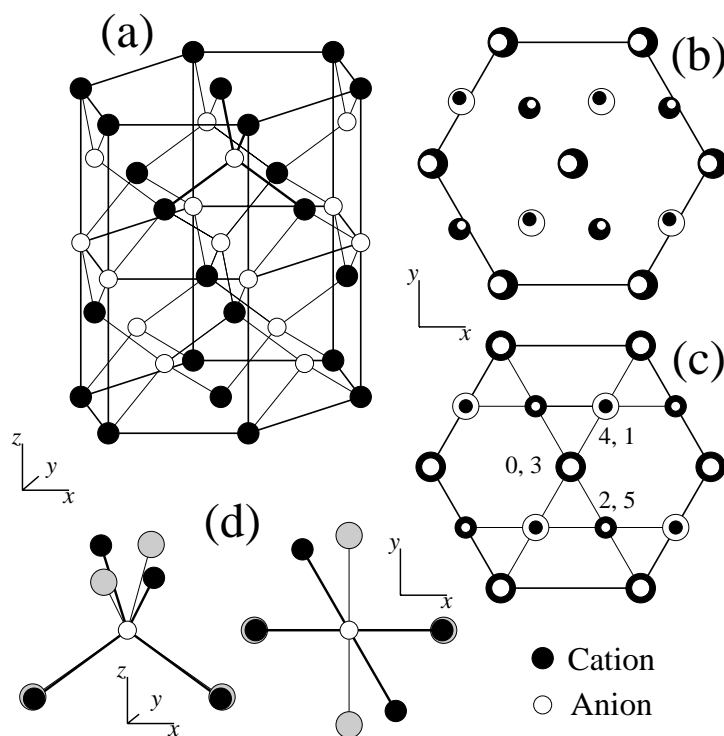


Figura 11.1: (a) Vista en perspectiva de la estructura cinabrio para el caso $u_1=u_2=0.5$, $c/a=2.203$. (b) Proyección de la estructura cinabrio para $u_1=0.539$, $u_2=0.505$ (valores experimentales en GaAs, ver texto). (c) Igual que (b), para $u_1=u_2=0.5$. Los círculos de un mismo tamaño corresponden a átomos en el mismo plano. Junto a cada átomo se da también su elevación en unidades de $\frac{1}{6}c/a$. (d) Comparación entre las posiciones de los primeros vecinos en la estructura zincblenda (esferas grises) y la estructura cinabrio representada en (a) y (c) (esferas negras).

§ 9.2). La aplicación del criterio de estabilidad relativa por medio de la construcción de la tangente común (o directamente a partir de las curvas $H(p)$ representadas en las Fig. 9.8 y 9.10 de § 9.4) demuestra que la fase cinabrio *no* es termodinámicamente estable en ningún intervalo de presiones y sólo puede existir por lo tanto como fase metaestable. Para GaAs (GaP) la presión de coexistencia para las transiciones $\text{Cmcm} \rightarrow \text{cinabrio}$ y $\text{cinabrio} \rightarrow \text{zincblenda}$ se sitúan, según nuestros cálculos, en 100 kbar (163 kbar) y 145 kbar (190 kbar) respectivamente. El valor experimental para el umbral de la transición $\text{Cmcm} \rightarrow \text{cinabrio}$ en GaAs es de 119 kbar [134]. Esta transición es reversible, pero muestra un elevado grado de histéresis. Experimentalmente, la transición $\text{cinabrio} \rightarrow \text{zincblenda}$ *no* es reversible. Este hecho es consistente con nuestro resultado de que cinabrio–GaAs no es termodinámicamente estable, y en particular que cuando se aplica una presión creciente a la fase zincblenda ésta

permanecería estable hasta su transición observada a la fase Cmc_m a una presión de aproximadamente 120 kbar [108]. Sólo si la transición zincblende → Cmc_m fuera inhibida y cualquier posible barrera energética entre las fases zincblenda y cinabrio superada, la fase cinabrio podría ser observada al aumentar la presión aplicada a la fase zincblenda, lo cual ocurriría a una presión por encima de 145 kbar. Esta situación es similar, tanto experimentalmente [69] como teóricamente [126], a lo que ocurre con las fases tetraédricas bc8 y st12 en Si y Ge, que se obtienen como fases metaestables mediante descompresión de las fases de alta presión (ver el Cap. 8).

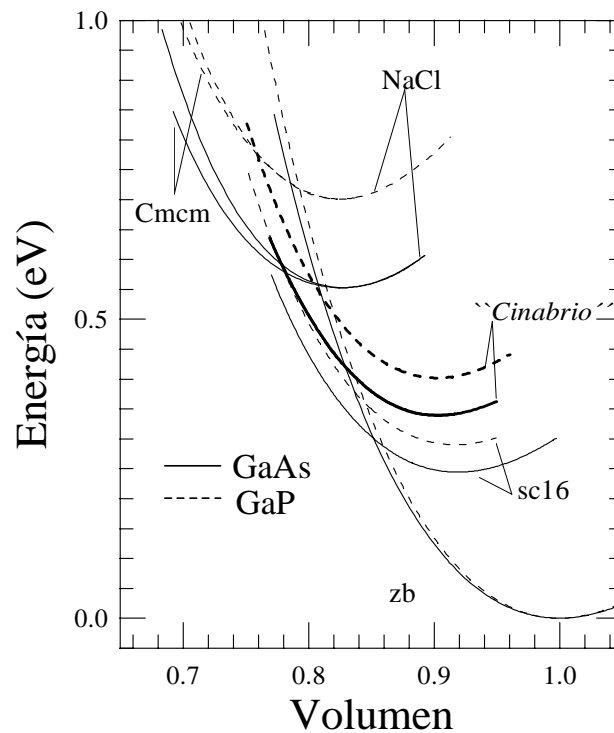


Figura 11.2: Variación de la energía con el volumen en GaAs y GaP para las fases cinabrio, zincblenda, NaCl, Cmc_m y sc16. Para cada compuesto, el volumen se da en unidades del volumen de equilibrio teórico de la fase zincblenda.

Es de notar que tanto en el caso de GaAs como en el de GaP hayamos encontrado que la fase sc16 [108] es más estable que la fase cinabrio. La estructura sc16-GaAs ha sido recientemente observada en un experimento de alta presión en GaAs, como resultado del calentamiento y posterior enfriamiento de la fase de alta presión con estructura Cmc_m. A la fecha, la estructura sc16 no ha sido observada que sepamos en ningún otro compuesto IIIa–Va. Tanto la forma cinabrio como la forma sc16 poseen estructuras densas y presentan una coordinación tetraédrica (ver más adelante una dis-

cusión de este punto en el caso de la fase cinabrio para los compuestos considerados en este trabajo). Hacemos notar que, en el caso de Si, la ruta hacia la fase bc8, que es el analogo monoatómico de la fase sc16, transcurre via la así llamada fase r8 (ver § 7 y la Ref. [124]), e implicaría, en el caso de que esta misma ruta fuera adoptada por alguno de los compuestos binarios aquí tratados, la formación de “enlaces impropios” (enlaces entre átomos de la misma especie), por lo que este mecanismo está posiblemente prohibido en el caso de compuestos binarios a temperatura ambiente. Por otra parte, existe una relación estructural entre las fases Cmcm y NaCl, y entre NaCl y cinabrio (ver el Apéndice C), que podría proveer un posible camino de transición entre las fases Cmcm y cinabrio, favoreciendo esta transición. Hasta la fecha, ningún estudio experimental del que tengamos noticias ha investigado la posible formación de una fase de tipo cinabrio en GaP u otro compuesto IIIa–Va distinto de GaAs, pero nuestra predicción de que esta fase está cercana a la estabilidad absoluta termodinámica en torno a ~ 170 kbar, la observación experimental de una tal fase en el caso de GaAs, y la semejanza que resulta de nuestros cálculos en cuanto al comportamiento a alta presión de GaAs y GaP, hacen pensar que se podría obtener una fase cinabrio en GaP así como en otros compuestos IIIa–Va mediante descompresión de la fase Cmcm, de forma semejante a cómo experimentalmente se obtuvo tal fase en el caso de GaAs.

11.3. Carácter de los puntos de alta simetría y energía

Además de realizar una relajación estructural completa de la estructura cinabrio, hemos investigado en detalle la dependencia de la energía a volumen fijo respecto de los parámetros internos (u_1, u_2) y de la razón axial c/a . Ciertos casos especiales dentro de la clase general de estructuras del tipo cinabrio merecen una consideración especial. Estas configuraciones especiales corresponden a valores de los parámetros estructurales para los que la simetría de la estructura aumenta. Esto ocurre por ejemplo cuando $u_1 = u_2 = 2/3$ (o, equivalentemente, $u_1 = u_2 = 1/3$) (ver la Fig. 11.1(c)), que a su vez incluye a la estructura tipo NaCl (cuando $c/a = \sqrt{6}$) y a la estructura tipo CsCl (cuando $c/a = \sqrt{6}/2$). La simetría aumenta también cuando $u_1 = u_2 = 1/2$, configuración para la cual el grupo espacial deviene $P6_222$ (enantiomorfo $P6_422$). En cada uno de estos puntos en el espacio (u_1, u_2) las fuerzas sobre los átomos son nulas, y como consecuencia la energía total es o bien un mínimo (*local*), o bien un máximo (*local*) o bien un punto de silla. Por esta razón, estas configuraciones especiales son candidatas a corresponder a la configuración de equilibrio estable dentro del grupo espacial $P\bar{3}21$, es decir, aquella configuración con una mínima energía (*absoluta*) dentro de la clase de configuraciones consideradas.

Por supuesto, podrían existir configuraciones de equilibrio no determinadas por simetría y localizadas en posiciones no-especiales del espacio (u_1, u_2) (como por ejemplo ocurre en el caso de α -HgS y otros compuestos IIb–VIa) y la situación del extremo absoluto en cuestión depende del material y de las condiciones de presión a las que éste se encuentra sometido.

El carácter de los extremos locales de la energía en los puntos especiales del espacio (u_1, u_2) fue estudiado por medio del cálculo de la matriz Hessiana (es decir, la matriz de las derivadas segundas de la energía $E(u_1, u_2)$ con respecto a los parámetros internos) en cada uno de estos puntos y a cada volumen considerado. Los signos de los autovalores de la matriz Hessiana indican el carácter del punto estacionario, mientras que los correspondientes autovectores dan las direcciones (mutuamente ortogonales) en el espacio de los parámetros para las cuales la variación de la energía es extremal. La estabilidad local de la configuración queda asegurada si ambos autovalores son positivos.³

Las curvas isoenergéticas representadas en la Fig. 11.3 muestran que la energía total, como función de los parámetros internos (u_1, u_2) , tiene una forma de valle largo y estrecho que es simétrico con respecto al punto (0.5,0.5), tal y como se indica en el Apéndice C.4, Esta propiedad de invarianza (que está asociada al aumento de la simetría de la configuración (0.5,0.5)) es la que requiere que la estructura con $(u_1, u_2) = (0.5, 0.5)$ sea un punto estacionario para la energía.

De nuestros cálculos se sigue que el punto de equilibrio en (0.5,0.5) es un mínimo local a volúmenes grandes (presiones bajas). Para volúmenes suficientemente grandes éste es de hecho el mínimo *absoluto* dentro de la clase de estructuras con la simetría $P3_121$ propia del cinabrio. Así, a presiones bajas la configuración tipo cinabrio favorecida es la que corresponde a $u_1 = u_2 = 0.5$, que de hecho tiene simetría $P6_222$. Sin embargo, al disminuir el volumen (aumentar la presión) se aprecia la disminución de uno de los autovalores de la matriz Hessiana. Este autovalor se anula a una cierta presión crítica, siendo negativo a presiones superiores, de modo que a partir de la presión crítica el mínimo local en (0.5,0.5) se convierte en un punto de silla de primer orden; es decir, la configuración $P6_222$ deviene inestable frente a una distorsión de tipo $P3_121$, existiendo un mínimo en otro punto distinto del espacio (u_1, u_2) , no fijado por simetría.⁴ Con respecto a un origen del espacio (u_1, u_2) en (0.5, 0.5), existen dos ejes principales mutuamente ortogonales (autovectores de la matriz del Hessiano) para los

³De forma algo más completa se puede considerar el cálculo de los modos ópticos en el punto Γ para la configuración de equilibrio, los cuales contienen toda la información relativa a los pequeños desplazamientos de los átomos de la base, que no varían la periodicidad del cristal ni la forma de su celda unidad. Los dos autovectores y autovalores del Hessiano corresponden a los fonones ópticos relevantes en el estudio de la estabilidad de la configuración en cuestión respecto de una distorsión de tipo $P3_121$ general.

⁴Esta descripción de la inestabilidad de la configuración (0.5,0.5) admite otra equivalente en términos de un modo óptico blando, asociado a la deformación de tipo $P3_121$ más general, con parámetro de Grüneisen negativo.

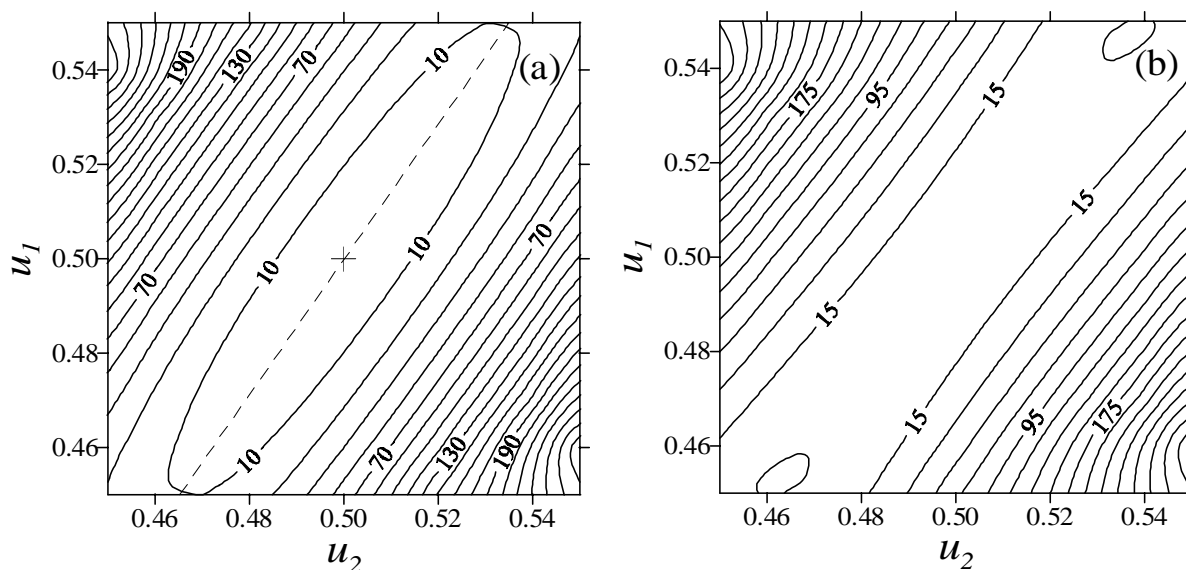


Figura 11.3: Curvas de nivel de la diferencia de energías respecto de la configuración (0,5,0,5) (en meV pfu) en función de u_1 y u_2 para cinabrio–GaAs en donde se muestra (a) una situación en la que la configuración (0,5,0,5) es estable ($p \sim 90$ kbar) y (b) una situación en la que dicha configuración es inestable ($p \sim 160$ kbar). El camino de mínima variación de la energía, que corresponde al autovector asociado al autovalor más pequeño de la matriz del Hessiano de la energía en (0,5,0,5), se indica por medio de una línea discontinua en la figura (a).

cuales la variación de la energía es extremal. La dirección de estos ejes en el espacio de configuración (u_1, u_2) es relativamente insensible al volumen considerado. La variación de la energía a lo largo del camino de variación extremal más pequeña en el caso de GaAs aparece ilustrada en la Fig. 11.4(b) para distintos volúmenes.

En el caso de GaAs la inestabilidad del punto (0,5,0,5) ocurre a una presión de ~ 140 kbar (cf. el valor experimental de 151 kbar para el umbral de la transición cinnabar \rightarrow Cmcm al aumentar la presión aplicada a la fase cinabrio–GaAs [134]). De hecho, nuestros cálculos muestran que en el intervalo de presiones en el que los experimentos han detectado la fase cinabrio, la energía como función de los parámetros internos $E(u_1, u_2)$ tiene la forma de un valle alargado, estrecho y bastante somero, de tal modo que el punto (0,5,0,5) está cerca de la inestabilidad (ver la Fig. 11.3). Esto significa que uno de los autovalores de la matriz Hessiana, aunque positivo, es muy pequeño. Por tanto, encontramos que en el intervalo de presiones de interés existe un camino de distorsión que cuesta muy poca energía en comparación con otras distorsiones. Esto implica que los grados de libertad iónicos podrían jugar un papel importante en la estabilización de la configuración tipo cinabrio a lo largo de este camino

casi isoenergético. Incluso a bajas presiones un pequeño grado de distorsión es concebible. Esta posibilidad tiene que ser tomada en consideración cuando se comparan los resultados del cálculo con los datos experimentales.

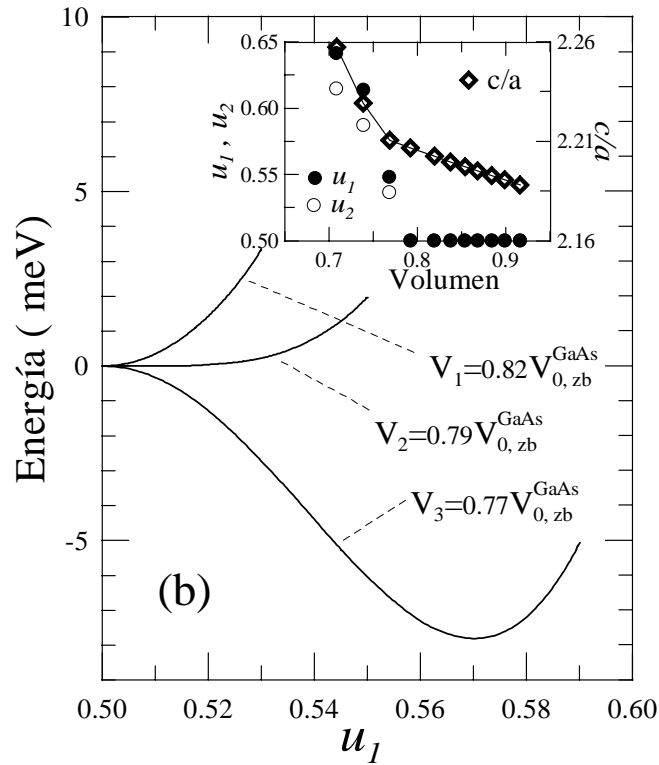


Figura 11.4: Variación de la energía a lo largo del camino de mínima variación, para diferentes volúmenes, en cinabrio–GaAs. La gráfica interior muestra la variación de los parámetros estructurales con el volumen.

11.4. Características estructurales

Parámetros estructurales.

Experimentalmente se obtiene que los valores $u_1 \approx u_2 \sim 0,5$ producen un buen ajuste al patrón de difracción de rayos X para la fase cinabrio–GaAs [134]. El refinamiento de este ajuste a una presión de 83 kbar resulta en los valores óptimos de los parámetros $u_1=0.539$ (Ga) y $u_2=0.505$ (As). Existe no obstante una cierta incertidumbre experimental en estos valores, la cual no resulta fácil de estimar: en particular, la posibilidad de que $u_1 = u_2$ no es descartada por McMahon *et al.* [134], mientras que

la diferencia $u_1 - u_2$ es ciertamente no superior a 0.003–0.004. En cualquier caso, lo que resulta del experimento es una estructura con valores de ambos parámetros internos cercanos a 0.5, muy diferente por lo tanto a lo que se observa en las fases tipo cinabrio en CdTe y HgTe ($u_1 \sim 0,64$, $u_2 \sim 0,56$) [120], o HgS ($u_1 \sim 0,72$, $u_2 \sim 0,48$) [91], y en concordancia con nuestros resultados. Nótese también que, según nuestros cálculos, las distorsiones energéticamente más favorables en el espacio (u_1, u_2) tienen $u_1 \geq u_2$, en consonancia con los resultados experimentales. El valor calculado para la razón c/a de ~ 2.20 en cinabrio–GaAs (a $p \sim 100$ GPa) está igualmente en buen acuerdo con el valor experimental de 2.229 [134]. En el momento presente no existen datos experimentales acerca de la evolución de estos parámetros con la presión. A altas presiones (≥ 140 kbar), los valores calculados de u_1 , u_2 y c/a aumentan rápidamente, lo cual está probablemente relacionado con una inestabilidad de la estructura bien hacia la estructura tipo NaCl (es decir, hacia la configuración $u_1 = u_2 = 2/3$ (o equivalentemente $1/3$) y $c/a = \sqrt{6}$) o bien hacia una deformación de la misma de tipo Cmcm (ver el Apéndice C.4).

La configuración de equilibrio.

Los grados de libertad estructurales de la fase cinabrio permiten una gran variedad de configuraciones con características propias muy diferentes unas de otras, en particular relativas al entorno local de cada átomo (coordinación, longitudes de enlace y ángulos de enlace). Cuando $(u_1, u_2) \sim (0.5, 0.5)$, tal y como encontramos en nuestro cálculo a presiones bajas y moderadas, los rasgos estructurales son particularmente simples y revelan una semejanza inesperada con la estructura zincblenda. Para $(u_1, u_2) = (0.5, 0.5)$ cada átomo es tetracoordinado, siendo sus cuatro primeros vecinos de distinta especie (ver la Fig. 11.1). Por ejemplo, en GaAs a un volumen $V = 36.15 \text{ \AA}^3$ pfu ($a = 3.845 \text{ \AA}$, $c/a = 2.203$, $p \sim 100$ kbar) cada átomo de una especie tiene cuatro primeros vecinos de distinto tipo a una distancia de $0.6203a$, y cuatro segundos vecinos a una distancia de $0.8883a$. Los ángulos de enlace, es decir, los ángulos entre los vectores correspondientes a las posiciones de los primeros vecinos, tienen valores de 107.4° (muy cercano al ángulo tetraédrico ideal de $\sim 109.5^\circ$), 91.5° y 132.5° . Estas características resultan sólo ligeramente modificadas cuando $(u_1, u_2) \approx (0.5, 0.5)$, tal y como evidencia la gran semejanza entre las Figuras 11.1(b) (que corresponde a $(u_1, u_2) = (0.5, 0.5)$) y 11.1(c) (que corresponde a $u_1 = 0.539$ (Ga) y $u_2 = 0.505$ (As)).⁵

La característica estructural más notable de la configuración de equilibrio ($u_1, u_2 \approx 0.5$, $c/a \approx$

⁵Para, *e.g.*, los valores experimentales $(u_1, u_2) = (0.539, 0.505)$, $a = 3.883 \text{ \AA}$, $c/a = 2.229$ a 83 kbar [134], hay cuatro (primeros) vecinos de distinta especie a distancias de $0.6105a$ (2) y $0.6378a$ (2) y cuatro (segundos) vecinos de la misma especie a una distancia de $0.8956a$. Los ángulos de enlace toman valores de 106.5° , 92.0° , 138.6° , y 126.6° .

2.203 (GaAs)) es que los cuatro primeros vecinos de cada átomo forman un tetraedro “torcido”, en donde -respecto del tetraedro ideal- dos de los enlaces están rígidamente rotados 30° en torno al eje c (ver la Fig. 11.1).⁶ Se puede de hecho “construir” la configuración en cuestión apilando dichos tetraedros según la dirección del eje c , de tal modo que la orientación de cada tetraedro en una capa está rotada 60° respecto de la de la capa anterior, por lo que los tetraedros aparecen en esta estructura en tres orientaciones distintas. En comparación con la estructura zincblenda con la misma distancia a primeros vecinos, la rotación de los tetraedros en esta fase “cinabrio” conduce a un empaquetamiento más eficiente y a una densidad mayor, lo cual se manifiesta en el menor volumen de equilibrio de la estructura cinabrio.

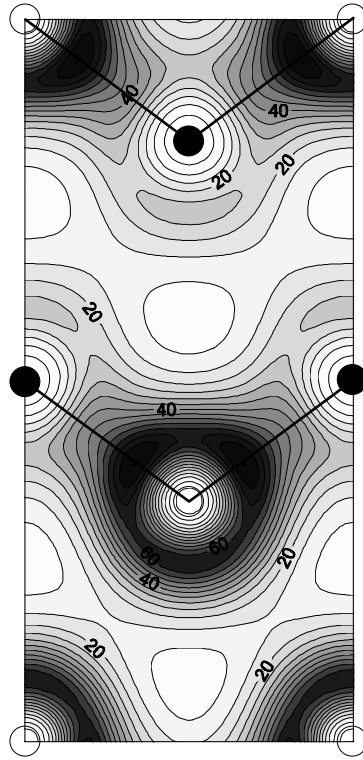


Figura 11.5: La pseudo-densidad de carga de valencia en un plano (2,1,0) de cinabrio–GaAs. Las posiciones de los átomos y las distancias a primeros vecinos aparecen indicadas (● – Ga; ○ – As).

Las características estructurales discutidas encajan igualmente en la situación teórica de conjunto

⁶Este tetraedro se encuentra también ligeramente deformado, tal y como evidencia el hecho de que el ángulo de enlace $\theta_1=107.4^\circ$, aunque cercano, no sea exactamente igual al valor ideal. Cuando $c/a=\sqrt{9/2}\sim 2,121$, θ_1 es exactamente igual al ángulo tetraédrico ideal, y los otros dos ángulos de enlace toman valores de 90° y 131.8° respectivamente. Nótese que los valores tanto experimentales como calculados de la razón c/a en cinabrio–GaAs son muy cercanos a este valor ideal.

que se presenta en las fases de tipo cinabrio de los compuestos IIb–VIa ZnSe y ZnTe. Los cálculos teóricos realizados en el caso de cinabrio–ZnSe (que es isoelectrónico a GaAs) muestran también que la configuración con $(u_1, u_2) = (0.5, 0.5)$ es energéticamente favorable excepto a las presiones más elevadas que se consideraron en el cálculo [136]. Los estudios experimentales [120] y teóricos [136, 123] en cinabrio–ZnTe, coinciden igualmente en que se trata de una estructura con (u_1, u_2) cercano o igual a $(0.5, 0.5)$.⁷ Estas tres fases observadas experimentalmente y con las características comunes que se han detallado son evidentemente muy distintas de la estructura dicoordinada de α -HgS, que algunos autores describen como una distorsión de la estructura NaCl en la que los átomos forman cadenas espirales a lo largo del eje c [91], o de la misma estructura exacoordinada de tipo NaCl. Estas configuraciones tienen de hecho tan poco parecido con la estructura de α -HgS, que es el material que da nombre a la estructura cinabrio, que sería mejor indicar la gran diferencia entre ambas distinguiéndolas al ser nombradas por medio de su grupo espacial, $P3_121$ (o $P6_422$, cuando $u_1 = u_2 = 0,5$).

11.5. Distribución de carga y estructura de bandas.

A la luz de las características estructurales descritas no resulta sorprendente que la densidad electrónica de la estructura tipo cinabrio tetracordenada que obtenemos en nuestro cálculo muestre un apilamiento de carga entre primeros vecinos muy similar al que ocurre en la fase zincblenda e indicativo de la existencia de enlaces de tipo covalente. A la vista de esto, la posibilidad de una fase desordenada con esta misma estructura, que implicaría la existencia de enlaces impropios energéticamente muy desfavorables, es altamente improbable. Esta posibilidad no puede ser descartada considerando únicamente los datos proporcionados por los estudios de difracción de rayos X efectuados hasta la fecha [134]. En el caso de GaP, por ejemplo, la estructura de bandas de los autovalores de Kohn y Sham es semiconductor con un gap indirecto Γ – K de 0.4 eV. En el caso de GaAs existe una región muy pequeña de metalización al ser la energía del mínimo de la banda de conducción en el punto K ligeramente inferior a la del máximo de la banda de valencia en Γ . Es bien sabido no obstante que los autovalores de Kohn y Sham no corresponden estrictamente a energías de excitación, aunque pueden tomarse como aproximación de orden cero o punto de partida de un cálculo de las energías de excitación reales. En particular, el esquema DFT–LDA subestima generalmente la magnitud de los

⁷Al igual que en el caso de GaAs, los valores de los parámetros u_1 y u_2 cercanos pero no estrictamente iguales a 0.5 podrían ser un resultado espúreo asociado a los errores residuales cometidos en el análisis de los datos de difracción experimentales o en el proceso de relajación estructural en el caso del cálculo teórico. Por otra parte no es posible descartar completamente, dada la labilidad de esta configuración, que se trate de un resultado experimental genuino.

gaps fundamentales de los semiconductores, en algunos casos mostrando un carácter semi-metálico espúreo. Teniendo esto en cuenta y tomando además en consideración la evidencia existente a partir de la representación de la densidad de carga acerca de la formación de enlaces de tipo covalente, se puede afirmar que las fases de tipo cinabrio en GaAs así como en los otros compuestos IIIa–Va considerados son muy probablemente semiconductoras.

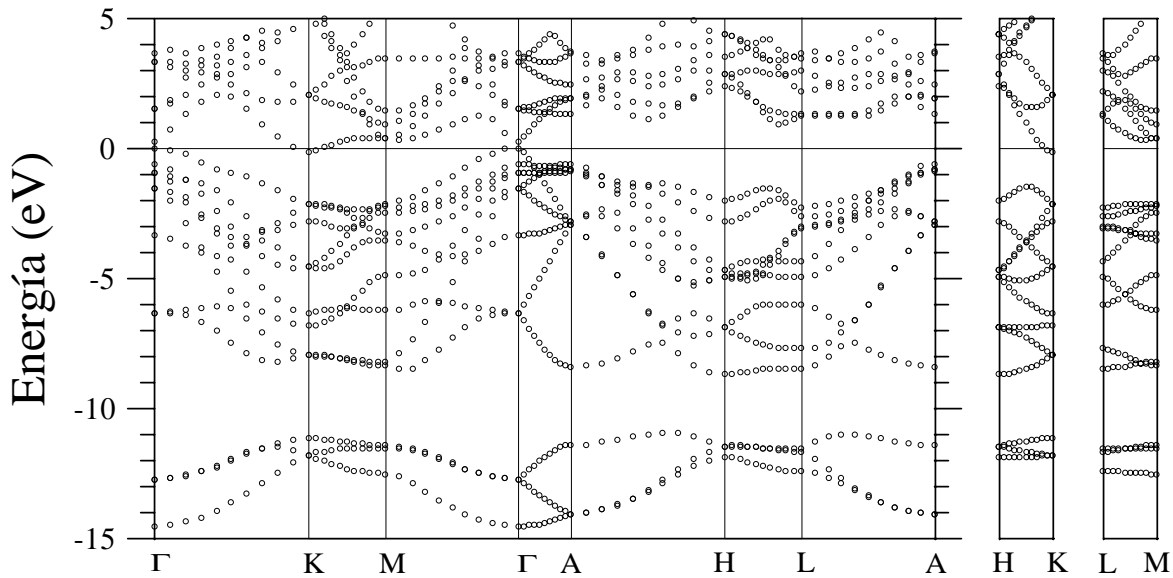


Figura 11.6: Estructura de bandas de “cinabrio”–GaAs ($u_1=u_2=0.5$) a $p \sim 90$ kbar.

11.6. Resumen y conclusiones.

En conclusión, hemos encontrado fases de tipo cinabrio que a presiones bajas y moderadas tienen $u_1 \sim u_2 \sim 0,5$. Las fases de tipo cinabrio obtenidas son estructuras covalentes y tetracoordinadas, y están formadas por tetraedros girados. Tan sólo pueden (o podrían) obtenerse como fases metaestables a presiones moderadas, intermedias entre la fase zincblenda y las fases metálicas estables a altas presiones. La observación de una fase cinabrio al reducir la presión en Cmcm–GaAs es indicativa de una barrera energética relativamente alta entre la fase Cmcm y las fases zincblenda y sc16. Nuestra conjetura (consistente con los resultados teóricos y experimentales existentes hasta la fecha) es que, al aumentar la presión aplicada a la fase zincblenda, la transición a las fases tetracoordinadas sc16 o cinabrio es suprimida debido a la existencia de barreras energéticas elevadas. Al disminuir en frío la presión aplicada a la fase Cmcm la transición a la fase sc16 sigue siendo suprimida pero la transición

hacia la fase cinabrio es posible porque existe un camino de baja energía entre la fases Cmcm, que es una distorsión de NaCl, y la estructura cinabrio. Las fases sc16 y Cmcm no guardan ninguna relación estructural entre sí y sólo mediante la aplicación de calor es posible obtener la fase sc16 a partir de la fase Cmcm. El único compuesto del grupo de los IIIa–Va para el que ha sido experimentalmente observada una fase de tipo cinabrio es GaAs y a la luz de nuestros resultados sería interesante investigar experimentalmente la formación de tal fase en otros compuestos IIIa–Va. Dado que, según nuestros cálculos, cinabrio–GaP está más cerca de la estabilidad con respecto a las fases estables experimentalmente observadas zincblenda y Cmcm que en el caso de cinabrio–GaAs, y que no obstante esto ha sido posible obtener una fase cinabrio -posiblemente metaestable- en GaAs, es muy probable entonces que sea igualmente posible obtener una fase cinabrio-GaP mediante un procedimiento semejante al seguido en el caso de GaAs.

Conclusiones

El desarrollo de las técnicas de aplicación de presión y la mayor resolución que puede obtenerse actualmente en los experimentos de difracción en celdas de presión, guiados en ocasiones por los resultados de cálculos energéticos cada vez más precisos, han arrojado nueva luz en el campo de las transiciones de fases estructurales en semiconductores. Los nuevos resultados muestran que parte del conocimiento previo del comportamiento bajo presión de muchos semiconductores estaba basado en información estructural incompleta y en ocasiones errónea.

Los diagramas de fases a alta presión de los semiconductores IIIa–Va en particular están siendo casi completamente re-escritos vía una combinación de experimentos ADX de alta precisión y cálculos desde primeros principios. En el caso de los semiconductores de los grupos IVa Silicio y Germanio existen igualmente experimentos recientes que han descrito la estructura de fases previamente no detectadas o incorrectamente caracterizadas.

Nuestro trabajo en el caso de los compuestos IIIa–Va se refiere muy directamente a recientes estudios experimentales en estos compuestos, que indican que el diagrama de fases previamente propuesto debería ser cuidadosamente reconsiderado. Nuestros resultados apoyan la existencia de fases Cmcm estables o cercanas a la estabilidad en un cierto intervalo de presiones para cada uno de los compuestos considerados. Nuestros resultados sugieren asimismo la posibilidad de obtener fases de tipo Imm2 en algunos de estos compuestos. Hemos encontrado también un pequeño intervalo de estabilidad termodinámica para sc16–GaP y sc16–GaAs; en este último caso nuestros resultados están en perfecto acuerdo con la reciente observación de esta fase. En el caso del Silicio y el Germanio, reproducimos correctamente la secuencia de transiciones observada y encontramos un buen acuerdo de los valores calculados para los parámetros estructurales con los correspondientes valores experimentales. En el caso del Germanio sugerimos la posibilidad de obtener una fase Cmca a alta presión, semejante a la observada en el caso del Silicio. La fase r8–Ge podría ser obtenida similarmente mediante compresión de la fase bc8–Ge. Estas predicciones teóricas deberían ser confirmadas experimentalmente.

El presente estudio teórico de la fase cinabrio es el primero de una fase de este tipo en compuestos binario del grupo IIIa–Va. Nuestros resultados demuestran que esta fase no es termodinámicamente estable en GaAs, único miembro de la familia en donde ha sido observada. Presentamos una interpretación de por qué la fase cinabrio podría existir como fase metaestable, que es consistente con los datos experimentales y teóricos disponibles. Esta visión implica que se podrían obtener estructuras de tipo cinabrio en experimentos de alta presión en otros compuestos IIIa–Va, tales como GaP, pero sólo mediante disminución de la presión a partir de las fases metálicas NaCl/Cmcm que son estables a alta presión en estos compuestos. Adicionalmente llamamos la atención acerca de una estructura “cinabrio” especial, con $u_1 = u_2 = 0,5$, que tiene una simetría mayor que la estructura cinabrio habitual, y que según nuestros cálculos es energéticamente favorable a presiones bajas y moderadas. La configuración obtenida experimentalmente es muy cercana a esta estructura de mayor simetría y sugerimos que la incertidumbre en los datos experimentales sea reconsiderada con el fin de saber si la misma es perfectamente compatible con la propuesta por los grupos experimentales. Nuestra discusión de las características estructurales de esta configuración especial simplifica considerablemente la descripción de la fase “cinabrio” de GaAs así como de otros compuestos, tales como ZnTe y ZnSe.

Si bien en los elementos del grupo IVa Silicio y Germanio (especialmente en Silicio) la situación parece ahora bien establecida, en el caso de los compuestos binarios IIIa–Va ha empezado a tomar forma una nueva sistemática en el diagrama de fases de alta presión. Este area de investigación dentro de la física de alta presión está produciendo resultados nuevos y excitantes que promueven un intercambio fructífero entre la teoría y los experimentos. Esperamos que este trabajo sea relevante en el desarrollo a largo plazo de la física de nuevos materiales.

Apéndice A

Lista de abreviaturas y acrónimos

La lista que se presenta a continuación relaciona la abreviatura o acrónimo de cada término con su expresión completa. Se ha mantenido la abreviatura inglesa de los términos más habituales en la literatura científica, por ser ésta más fácilmente reconocibles para la mayoría de los investigadores.

DFT (*Density-Functional Theory*)

Teoría del Funcional de la Densidad.

LDA (*Local-Density Aproximation*)

Aproximación de la Densidad Local.

BZ (*Brillouin zone*)

Zona de Brillouin.

IBZ (*Irreducible Brillouin zone*)

Zona de Brillouin irreducible.

(FP-)LMTO (*(Full-Potential) Linearized Muffin-Tin Orbitals*)

Método de los orbitales linealizados de tipo *muffin-tin* (sin aproximación en la forma del potencial).

PWPP (*Plane-Waves+Pseudopotentials*)

(Método de) psedopotenciales y ondas planas.

AE *All-Electron*

(Métodos de) “todos los electrones”, es decir, esquemas de cálculo que consideran explícitamente tanto a los electrones de valencia como a los de core.

NLCC [*Non-linear (Core-Valence) (Exchange-Correlation) Core-Corrections*]

Correcciones no lineales de core (al potencial de canje y correlación).

DAC (*Diamond Anvil Cell*)

Celda de yunque de diamante.

EOS (*Equation of State*)

Ecuación de estado.

ADX [*Angle-dispersive (X-ray) powder diffraction*]

Difracción (de rayos X) en polvo con dispersión de ángulos.

EDX [*Energy-dispersive (X-ray) powder diffraction*]

Difracción (de rayos X) en polvo con dispersión de energías.

pfu “Por formula unidad”, es decir, “por átomo”, en el caso de los compuestos del grupo IVa, y “por pareja de átomos $A^{III}B^V$ ” en el caso de los compuestos binarios de la familia IIIa–Va.

Abreviaturas de algunas estructuras cristalinas y redes de Bravais:

sc Cúbica simple.

bcc Cúbica centrada en el cuerpo.

fcc Cúbica centrada en las caras.

bco Ortorrómbica centrada en el cuerpo.

bct Tetragonal centrada en el cuerpo.

cd Diamante (cúbica).

zb Zinblenda.

hd Diamante (hexagonal) o lonsdalita.

wur Wurtzita.

sh Hexagonal simple.

hcp (Mono) Hexagonal compacta.

dhcp Doble hexagonal compacta.

Apéndice B

Condiciones de estabilidad elástica local

En este apartado presentamos una derivación simple de las condiciones de estabilidad frente a *strain* homogéneos (o condiciones de “estabilidad elástica” o “estabilidad mecánica”) en el caso particular de un cristal sometido a *stress* isótropo. La deducción de los criterios de estabilidad generales para cristales en un estado de *strain* finito y sometidos a un *stress* arbitrario es algo más complicada y requiere el uso de las relaciones *stress–strain* apropiadas al estado de tensión del cristal. Esta deducción junto con una exposición y discusión más detalladas de la estabilidad que no conciernen a este trabajo puede encontrarse en las Ref. [140] y [142]. Los resultados de [142] comprenden el caso particular considerado en este apartado.¹

En condiciones de *stress* isótropo, $\sigma_{ij} = -p\delta_{ij}$, la estabilidad local de una determinada fase viene enteramente dictada por su entalpía, $H = E + pV$, que debe ser mínima en el estado de equilibrio estable.² Se supone por lo tanto que el cristal se encuentra en una cierta configuración (estado) de equilibrio a una presión p y que se desea saber si este estado es estable frente a una pequeña deformación homogénea externa, representada por un tensor de *strain* euleriano e_j , definido de la forma habitual. (Consideramos sólo el caso relevante en la estabilidad de un cristal de un tensor de deformaciones simétrico, $e_{ij} = e_{ji}$). Es decir, nos preguntamos por la estabilidad local frente a *strain* homogéneo del sistema en el estado en cuestión, o en otros términos, por el carácter de mínimo local de la entalpía del cristal a la presión p en la configuración que tomamos como referencia o estado no deformado, que corresponde a un *strain* nulo, $e_j = 0, i, j = 1, 2, 3$.

¹Principalmente, la Ec. (3) en la Ref. [140] y la Ec. (3.3) en la Ref. [142]. La notación empleada por los autores de la Ref. [142] y su elección de los parámetros de *strain* que definen la deformación difiere no obstante de la aquí adoptada.

²Como en el resto de esta memoria, consideramos sólo el caso $T = 0$ K (la generalización a $T \neq 0$ K constante no es formalmente más complicada, basta considerar la energía libre de Helmholtz en vez de la energía interna en el desarrollo siguiente).

En lo que sigue se denota por V_0 al volumen del estado de referencia cuya estabilidad estamos evaluando. Las configuraciones “deformadas” se obtienen a partir del estado de referencia aplicando la deformación definida por el tensor de *strain* e_j . En términos del tensor de *strain* e_{ij} , el volumen correspondiente a uno de estos estados deformados es, explícitamente, $V = V_0|\mathbf{1} + \mathbf{e}|$ y desarrollando el determinante se obtiene:

$$\begin{aligned} |\mathbf{1} + \mathbf{e}| &\equiv \begin{vmatrix} 1 + e_{11} & e_{12} & e_{13} \\ e_{12} & 1 + e_{22} & e_{23} \\ e_{13} & e_{23} & 1 + e_{33} \end{vmatrix} \equiv \begin{vmatrix} 1 + e_1 & \frac{1}{2}e_6 & \frac{1}{2}e_5 \\ \frac{1}{2}e_6 & 1 + e_2 & \frac{1}{2}e_4 \\ \frac{1}{2}e_5 & \frac{1}{2}e_4 & 1 + e_3 \end{vmatrix} = \\ &= (1 + e_1)(1 + e_2)(1 + e_3) - \frac{1}{4}e_4e_4(1 + e_1) - \frac{1}{4}e_5e_5(1 + e_2) - \frac{1}{4}e_6e_6(1 + e_3) \\ &\quad + \frac{1}{4}e_4e_5e_6 \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

en donde, siguiendo la practica habitual en teoría de la elasticidad, en el ultimo miembro de (B.1) se ha introducido la notación de Voigt, que corresponde a la siguiente contracción de índices: $11 \rightarrow 1$, $22 \rightarrow 2$, $33 \rightarrow 3$, $23, 32 \rightarrow 4$, $13, 31 \rightarrow 5$ y $12, 21 \rightarrow 6$. Adicionalmente, $2e_{23} = e_4$, y de forma semejante para los elementos 5 y 6 de e_i .³

Si el estado de referencia es estable a la presión p , su entalpía debe ser mínima respecto de cualquier deformación. Por lo tanto se debe exigir:

$$\partial_i H|_0 \equiv \left. \frac{\partial H}{\partial e_i} \right|_0 = 0 \quad i = 1, \dots, 6 \quad (\text{condición de equilibrio}) \quad (\text{B.2})$$

$$\frac{1}{2} \partial_{ij} H|_0 e_i e_j \equiv \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^6 \left. \frac{\partial^2 H}{\partial e_i \partial e_j} \right|_0 e_i e_j > 0 \quad \forall e_{i,j}, i, j = 1, \dots, 6 \quad (\text{condición de estabilidad}) \quad (\text{B.3})$$

en donde se utiliza la notación abreviada para la suma sobre índices. [En lo que sigue se omite la referencia al estado sin deformar y se utiliza la notación simplificada para las derivadas parciales, introducida en (B.2) y (B.3).]

La condición de equilibrio (o estacionariedad) (B.2) conduce al resultado evidente de que el *stress* interno del cristal en el estado de equilibrio debe igualar al *stress* isótropo aplicado:

$$\partial_i H = \partial_i E + p \partial_i V = \begin{cases} \partial_i E + p V_0, & i = 1, 2, 3 \\ \partial_i E, & i = 4, 5, 6 \end{cases} = 0 \quad \implies \quad \sigma_{ij} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial E}{\partial e_{ij}} = -p \delta_{ij} \quad (\text{B.4})$$

Se considera ahora la condición de mínimo (estabilidad) o condición de convexidad de la entalpía (B.3). El estudio de la positividad de la forma cuadrática (B.3) requiere inspeccionar los autovalores

³Aunque habitual esta ultima convención no siempre se sigue.

$\lambda_i, i = 1, \dots, 6$ de la matriz $c_{ij} = \partial_{ij}H/V_0$.⁴ En caso de que algún autovalor fuera negativo el autovector asociado a dicho autovalor definiría un modo de deformación del sistema para el que la entalpía disminuye, en contra del criterio de mínimo de la entalpía en la configuración en cuestión; por el contrario, en caso de que todos los autovalores fueran positivos cualquier deformación produciría un aumento de la entalpía. La positividad de (B.3) queda por lo tanto asegurada exigiendo que todos los autovalores de la matriz c_{ij} sean positivos.⁵

En el caso más general existen seis criterios distintos de estabilidad que se deducen imponiendo $\lambda_i > 0, i = 1, \dots, 6$. Por razón de simetría algunos de los autovalores λ_i pueden estar degenerados con lo que se reduce el número de criterios de estabilidad (a tres en el caso de un cristal cúbico, como se verá más adelante). Los autovalores de la matriz c_{ij} dependen de la presión aplicada⁶ y una variación de la misma (aumento o disminución) puede producir que alguno de los autovalores se anule a una cierta presión crítica p_c , originándose una situación de inestabilidad incipiente. El primero de los criterios de estabilidad que se rompe al aumentar o disminuir la presión es el que gobierna el comportamiento del sistema en cada caso. El tipo de distorsión primaria que el cristal experimenta cuando se alcanza la presión crítica en la que uno de los criterios de estabilidad es violado y la fase estructural en cuestión deviene inestable viene dada por el autovector de la matriz c_{ij} asociado al autovalor que se anula en la situación de inestabilidad inminente, es decir, por la forma del modo inestable en el espacio de las componentes del *strain* ϵ . La distorsión primaria sin embargo puede inducir a su vez otras distorsiones e incluso ocasionar toda una cascada de deformaciones o *catástrofes* sucesivas de la estabilidad.

Las derivadas segundas de la entalpía respecto del *strain* son:

$$\partial_{ij}H = \partial_{ij}E + p\partial_{ij}V \quad (\text{B.5})$$

El primer término del segundo miembro corresponde, después de dividir por el volumen V_0 , a la

⁴La matriz c_{ij} , de dimensión 6×6 , es real y simétrica: tiene por lo tanto seis autovalores reales (posiblemente degenerados).

⁵Un procedimiento alternativo y equivalente de asegurar la positividad de una forma cuadrática consiste en analizar el signo de los menores principales de la matriz asociada (determinantes de las submatrices de orden creciente relativas a la diagonal principal): la forma es positiva si y sólo si todos los menores principales son positivos.

⁶El estado de referencia, que corresponde a la configuración del sistema en equilibrio depende de la presión aplicada [Ec. (B.4)] y por lo tanto también las derivadas segundas de la entalpía en este estado y los autovalores de la matriz asociada c_{ij} dependen de la presión aplicada.

constante elástica de segundo orden en el estado de referencia, definida por:⁷

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \partial_{ij} E \equiv \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial e_i \partial e_j} \quad (\text{B.6})$$

Derivando la expresión para el volumen (B.1) respecto de las componentes de la matriz de *strain* y tomando $e_i = 0 \forall i = 1, \dots, 6$ (Voigt), como corresponde al estado de referencia, se encuentra que las únicas derivadas segundas no nulas $\partial_{ij} V$ son, abreviadamente:

$$\begin{aligned} \partial_{12} = \partial_{21} = \partial_{13} = \partial_{31} = \partial_{23} = \partial_{32} &= V_0 \\ \partial_{44} = \partial_{55} = \partial_{66} &= -\frac{V_0}{2} \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

A efectos de evaluar la positividad de la forma cuadrática representada por la expresión (B.3) se deben por lo tanto considerar los autovalores de una matriz 6×6 que, después de dividir por V_0 , es la suma de la matriz de las constantes elásticas $C_{ij} = \partial_{ij} E / V_0$ (que pueden ser convenientemente calculadas evaluando la variación de las distintas componentes del tensor de *stress* frente a distintos *strains* aplicados) y de una matriz que proviene del término pV en la entalpía y cuya forma (independientemente de la simetría del cristal) es:

$$\frac{1}{V_0} p \partial_{ij} V = \begin{pmatrix} 0 & p & p & 0 & 0 & 0 \\ p & 0 & p & 0 & 0 & 0 \\ p & p & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2}p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2}p & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2}p \end{pmatrix} \quad (\text{B.8})$$

⁷Las constantes elásticas de segundo orden C_{ij} (Voigt) definidas mediante (B.6) representan de hecho un tensor de cuarto orden, si se pasa de la notación de Voigt a la notación cartesiana original: $C_{ij} \rightarrow C_{ijkl} = (1/V_0) \partial E / \partial e_{ij} \partial e_{kl}$. Las constantes elásticas así definidas cumplen la siguiente propiedad de simetría respecto del intercambio de índices: $C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk} = C_{klij}$, que en la notación abreviada de Voigt conduce a una matriz C_{ij} simétrica 6×6 . En el caso más general (sistema triclinico) existen por lo tanto 21 constantes elásticas independientes. La simetría del sistema en el estado en cuestión (en concreto, su grupo cristalino) reduce adicionalmente el número de constantes elásticas independientes. En el caso de un cristal cúbico el número de constantes elásticas independientes es 3: C_{11} , C_{12} y C_{44} (ver expresión (B.11)). (Para la forma de las matrices C_{ij} en los distintos sistemas cristalinos y demás cuestiones relativas a la definición y el manejo de las constantes elásticas y, en general, de los tensores de *strain* y de *stress*, ver por ejemplo J.F.Ñye, *Physical Properties of Crystals*, (Oxford University Press, Oxford, 1957), Cap. V, VI y VIII.). Hay que ser cauteloso con la definición de las constantes elásticas de segundo orden en estados de *stress* del cristal, pues es posible dar varias definiciones no equivalentes que generalizan en esta situación algunas (pero no todas) de las propiedades de las constantes elásticas definidas a *stress* nulo (ver por ejemplo la Ref. [143], en donde se discuten tres generalizaciones distintas del concepto de constante elástica de segundo orden, cada una de ellas con ciertas ventajas sobre las otras). Las distintas definiciones coinciden obviamente en el caso de *stress* nulo. La definición (B.6), que es una transcripción directa de la definición de las constantes elásticas en términos de la energía interna a *stress* nulo, no es por otra parte particularmente útil en otros ámbitos.

Explícitamente, los elementos de matriz $c_{ij} = \partial_{ij}H/V_0$ que deben considerarse en la evaluación de la convexidad de la entalpía son:

$$\begin{aligned} c_{12} &= C_{12} + p && \text{e } idem \text{ para } 21, 23, 32, 13 \text{ y } 31 \\ c_{44} &= C_{44} - \frac{1}{2}p && \text{e } idem \text{ para } 55 \text{ y } 66 \\ c_{ij} &= C_{ij} && \text{en todo otro caso} \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

con $C_{ij} = \partial_{ij}E/V_0$. De forma condensada, las relaciones (B.9) se pueden escribir (pasando a la notación cartesiana):

$$c_{ijkl} = C_{ijkl} + \frac{1}{2}p(2\delta_{ij}\delta_{kl} - \delta_{il}\delta_{jk} - \delta_{ik}\delta_{jl}) \quad \text{con} \quad C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial e_{ij} \partial e_{kl}} \quad (\text{B.10})$$

(donde si $i \neq j$ se considera que e_{ij} y e_{ji} son distintos). Incidentalmente, la expresión (B.10) para c_{ijkl} coincide con una generalización al caso de *stress* isótopo finito del concepto de constante elástica, por medio de las relaciones *stress-strain*.⁸

Nótese que, dada la forma del término adicional a la matriz de las constantes elásticas en (B.8) [Ec.(B.9) o (B.10)], las mismas relaciones que existen entre los elementos de matriz C_{ij} por razón de la simetría del sistema cristalino al que pertenece la configuración del estado de equilibrio existen también entre los elementos de matriz c_{ij} . Como consecuencia, el análisis de la estabilidad no resulta más complicado en el caso de presión no nula que en el caso de presión nula. Por ejemplo, en un sistema cúbico, la matriz c_{ij} y la matriz de constantes elásticas C_{ij} , relacionadas por medio de (B.9), presentan un aspecto semejante:

$$\frac{1}{V_0} \partial_{ij}H \equiv c_{ij} \equiv \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & \cdot & \cdot & \cdot \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & \cdot & \cdot & \cdot \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & c_{44} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & c_{44} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & c_{44} \end{pmatrix} = \overbrace{\frac{1}{V_0} \partial_{ij}E}^{C_{ij}} + \frac{1}{V_0} p \partial_{ij}V =$$

⁸Comparar (B.9) y (B.10) con las expresiones (5.5), (5.7) y B4 en la Ref. [143]. Nótese sin embargo que los símbolos C_{ijkl} (o C_{ij} (Voigt)) representan distintos conceptos en la Ref. [143] y que la notación adoptada para e_i (Voigt) es ligeramente distinta de la utilizada aquí. La relación con las correspondientes expresiones en el caso de *stress* isótopo en términos de las componentes del tensor de *strains* Lagrangiano, η_{ij} , que es el tensor de *strains* utilizado en la deducción general de los criterios de estabilidad en la Ref. [142], puede encontrarse igualmente en la Ref. [143], expresión (5.6), a efectos de comparación de los criterios (B.13) y los de la Ref. [142].

$$\begin{aligned}
&= \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & \cdot & \cdot & \cdot \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & \cdot & \cdot & \cdot \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & C_{44} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C_{44} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C_{44} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & p & p & \cdot & \cdot & \cdot \\ p & 0 & p & \cdot & \cdot & \cdot \\ p & p & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & -\frac{1}{2}p & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -\frac{1}{2}p & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -\frac{1}{2}p \end{pmatrix} = \\
&= \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12}+p & C_{12}+p & \cdot & \cdot & \cdot \\ C_{12}+p & C_{11} & C_{12}+p & \cdot & \cdot & \cdot \\ C_{12}+p & C_{12}+p & C_{11} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & C_{44}-\frac{1}{2}p & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C_{44}-\frac{1}{2}p & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C_{44}-\frac{1}{2}p \end{pmatrix} \quad (\text{B.11})
\end{aligned}$$

En los otros sistemas cristalinos, donde el número de elementos independientes en la matriz G_j es mayor,⁹ se cumple lo mismo. Las condiciones de estabilidad a presión no nula tienen así la misma forma que en el caso de presión cero (inicialmente derivadas por Born [144]) con la sustitución trivial $C_{ij} \rightarrow c_{ij}$.

Particularización al caso de un sistema cúbico

Los autovalores λ_i y autovectores $(e_i, i = 1, \dots, 6)$ de la matriz c_{ij} en el caso particular de un sistema cúbico [Ec.(B.11)] son:

$$\begin{aligned}
\lambda_1 &= c_{11} + 2c_{12}, & (\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0) \\
\lambda_2 (\times 2) &= c_{11} - c_{12}, & (\delta_1, \delta_2, \delta_3, 0, 0, 0) \quad \text{con} \quad \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 = 0 \\
\lambda_3 (\times 3) &= c_{44}, & (0, 0, 0, \delta_1, \delta_2, \delta_3)
\end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

Las tres condiciones que aseguran la estabilidad local del sistema, $\lambda_i > 0, i = 1, 2, 3$, se pueden escribir en este caso:

$$\begin{aligned}
M_1 &= \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12}) = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) + \frac{2}{3}p > 0 \\
M_2 &= \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12} - p) > 0 \\
M_3 &= c_{44} = C_{44} - \frac{1}{2}p > 0
\end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

La primera condición está relacionada con el módulo de volumen, $B = (c_{11} + 2c_{12})/3$, (ver la Ref. [145]) y recibe el nombre de *criterio espinodal*; a presión nula correspondería a la exigencia de que exista un módulo de volumen positivo. M_2 está relacionada con el módulo de cizalla tetragonal, $G = (c_{11} - c_{12})/2$, y se denomina *criterio de Born*; M_3 está relacionado con el módulo de cizalla simple según uno de los ejes de simetría del cubo y recibe el nombre de *criterio de cizalla*.

⁹Ver por ejemplo la Tabla 9 en el Cap. VIII de la Ref. [145].

La ruptura de la condición M_1 implica, de acuerdo con la forma de su autovector asociado, una variación uniforme del volumen: el cristal sufre incipientemente una decohesión o un colapso¹⁰ a la presión crítica p_{c_1} a la que $M_1(p_{c_1}) = 0$. (Normalmente este criterio es de hecho el menos restrictivo en el intervalo de presiones positivas crecientes y es sólo a presiones negativas que una tal inestabilidad de la red puede tener lugar.) La ruptura de la condición M_2 a una presión p_{c_2} produce una inestabilidad inicialmente caracterizada por la ruptura de la simetría cúbica con conservación del volumen a primer orden ($\delta V/V_0 = e_1 + e_2 + e_3 + O(e^2) = \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 = 0$). En el caso de que sea la condición M_3 la que primero se rompa, a una presión crítica p_{c_3} , la inestabilidad incipiente consiste igualmente en una ruptura de la simetría cúbica por deformación de cizalla, con conservación del volumen.

La comparación con otros resultados publicados se ve entorpecida debido a las diferentes notaciones y enfoques usados en la literatura relativa a este tema. Los autores de la Ref. [140] y [142], quienes primeramente consideraron las condiciones generales de estabilidad mecánica local de una red cristalina sometida a *stress*, representan la deformación del material mediante el tensor de *strain* Lagrangiano simétrico $\eta_{ij} = \frac{1}{2}(u_{ij} + u_{ji} + u_{ki}u_{kj})$ en vez de utilizar el tensor de *strain* simétrico $e_{ij} = \frac{1}{2}(u_{ij} + u_{ji})$ que es el criterio que hemos adoptado aquí.¹¹ (u_{ij} representa un tensor de deformaciones homogéneas en general no simétrico). Se puede hacer una deducción análoga a la presentada en términos de η_{ij} . Brevemente, el volumen del estado deformado en términos del tensor Lagrangiano η es $V = V_0|\mathbf{1} + 2\eta|^{1/2}$ y considerando las derivadas segundas de V respecto del *strain* η (Voigt) en el estado de referencia se obtiene un término adicional a las constantes elásticas (definidas ahora como $\tilde{C}_{ij} = \tilde{\partial}_{ij}E/V_0 \equiv \partial_{\eta_i\eta_j}^2 E/V_0$) equivalente a (B.8):

$$\frac{1}{V_0} p \tilde{\partial}_{ij} V = \begin{pmatrix} -p & p & p & 0 & 0 & 0 \\ p & -p & p & 0 & 0 & 0 \\ p & p & -p & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -p \end{pmatrix} \quad (\text{B.14})$$

¹⁰En la aproximación a segundo orden que se ha considerado en este apartado, ambos casos son igualmente posibles. No obstante, en una situación de inestabilidad inminente los términos omitidos en el desarrollo de la entalpía pueden determinar al sistema a evolucionar en un determinado sentido. Los coeficientes del término de tercer orden, por ejemplo, están relacionados con las constantes elásticas de tercer orden, c_{ijk} (Voigt). En el caso cúbico considerado la contribución de tercer orden a la entalpía para el modo de distorsión M_1 es impar en δ y cada una de las dos posibilidades $\delta > 0$ (decohesión uniforme) y $\delta < 0$ (colapso uniforme) produce o bien un aumento o bien una disminución de la entalpía dependiendo del valor de las constantes elásticas c_{ijk} . El sistema evoluciona de acuerdo con la posibilidad que disminuye la entalpía.

¹¹La elección de \mathbf{e} en vez de η en el presente trabajo obedece a la conexión de las expresiones resultantes con las constantes elásticas calculadas directamente a partir del Teorema del Stress (§ 4.3).

o bien de forma condensada volviendo a la notación cartesiana:

$$c_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 H}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} = \tilde{C}_{ijkl} + p(\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}) \quad \text{con} \quad \tilde{C}_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \quad (\text{B.15})$$

Las Ec.(B.10) y (B.15) son equivalentes [Ec.(5.5) y (5.6) en la Ref. [143]]. En la Ref. [142] los coeficientes c_{ijkl} son llamados *coeficientes elásticos de rigidez*¹² o coeficientes de *stress-strain*, y denotados por B_{ijkl} . Los criterios de estabilidad en términos de los coeficientes c_{ijkl} son los mismos que se han obtenido aquí, pero su forma difiere si se expresan en términos de los coeficientes $\tilde{C}_{ij}(\eta_i)$ o de los coeficientes $C_{ij}(e_i)$ [Ec.(B.10)]. Para el caso cúbico se obtiene $M_1 = (\tilde{C}_{11} + 2\tilde{C}_{12})/3 + p/3 > 0$, $M_2 = (\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12})/2 - p > 0$ y $M_3 = \tilde{C}_{44} - p > 0$ (comparar con (B.13)). Esta es la expresión (3) de la Ref. [140].

¹²Elastic stiffness coefficients; gobiernan la relación *stress-strain* en condiciones de *stress* isótropo no nulo.

Apéndice C

Descripción de las fases estructurales

En este Apéndice se presenta una descripción de cada una de las estructuras cristalográficas consideradas en este trabajo. Aun cuando se da la descripción cristalográfica standard (de acuerdo con la Ref. [21]), la elección de los vectores generadores y los vectores de la base, de los parámetros estructurales, y del origen de coordenadas utilizados en los cálculos (información que aparece recogida en las distintas Tablas) no es necesariamente standard. En la representación de una estructura por medio de su proyección sobre un cierto plano, se ha indicado la elevación de los distintos sitios atómicos respecto del plano de referencia por medio del tamaño de los círculos representativos de los sitios atómicos.

Acerca de la nomenclatura de las fases estructurales

En la actualidad no existe una notación unificada y plenamente aceptada que permita designar la secuencia completa de fases estructurales que pueden ocurrir al variar la temperatura o la presión aplicadas a un material y que sea a la vez sistemática, inambigua y contenga además un módico carácter informativo. En la literatura publicada en este campo a lo largo de los años aparecen con frecuencia distintos criterios de nomenclatura a los cuales nos referimos a continuación. Obviamente, la existencia de diversas nomenclaturas no resulta un inconveniente serio para los investigadores familiares con el campo, pero vistos en conjunto los distintos criterios al uso resultan poco sistemáticos y pueden crear confusión. No es infrecuente que en un mismo trabajo o en trabajos afines se utilicen nomenclaturas distintas de forma solapada, lo cual es origen de confusiones. Ninguna de estas terminologías puede considerarse completamente satisfactoria, pero su uso es habitual y sin duda perdurará.

Una forma compacta y relativamente extendida de nombrar las distintas fases estructurales que

aparecen en la secuencia de transiciones que experimenta un material consiste en asignar a cada una de ellas una etiqueta consistente en un carácter numeral latino, I, II, III ... o un carácter alfabético griego, α , β , γ , ...¹ Por ejemplo, las fases conocidas del hielo (*ice*) en distintas condiciones de presión y de temperatura se designan por ice-I, ice-II, y así hasta ice-X y las dos fases de baja presión del estaño se denominan habitualmente fases α y β , o α -Sn y β -Sn. Esta notación tiene la desventaja de no proporcionar información alguna acerca de la estructura de la fase en cuestión. Dos fases estructurales designadas de distinta forma en sendos materiales pueden corresponder de hecho a la misma forma estructural (como por ejemplo la fase III del Silicio y la fase IV del Germanio), lo cual produce confusión cuando se considera el diagrama de fases de materiales afines pertenecientes a una misma familia. La notación es además poco flexible, pues una alteración en la numeración puede obligar a variar la asignación de toda la serie o a dejar lagunas en la numeración, dos potenciales fuentes de confusión.

Una nomenclatura igualmente extendida designa las estructuras más habituales de elementos y compuestos mediante una letra capital A, B, C, ... seguida de un carácter numeral arábigo. El criterio en este caso consiste en utilizar la letra A para las estructuras comunes de los elementos; B para las de los compuestos binarios AB; C para las de los compuestos del tipo AB₂, etc. El número indica la estructura en cuestión de acuerdo con un criterio establecido que se puede encontrar en P.P. Ewald y C. Hermann, *Strukturbericht, Zeitschrift für Kristallographie* (Akademie Verlagsgesellschaft M.B.H., Leipzig, 1931). Así por ejemplo, A1 corresponde a una estructura elemental donde los átomos ocupan las posiciones de una red de Bravais de tipo fcc (e.g. la estructura del Al en condiciones normales); A2 corresponde a una red bcc (Na); A3 a una hcp (Zn); A4 a la estructura del diamante; A5 a la estructura de la fase β del estaño (β -Sn), etc. En el caso de los compuestos binarios más comunes, B1 designa la estructura de la sal común (NaCl); B2 la del CsCl; B3 la estructura de tipo zincblenda (ZnS); B4 es wurtzita (otra forma de ZnS); B8 es NiAs y B9 es cinabrio (γ -HgS). Las estructuras infrecuentes o recientemente descubiertas carecen sin embargo de asignación en esta nomenclatura.

Junto con estas nomenclaturas coexiste la designación común de las fases por referencia a un material prototípico con la misma estructura. Así por ejemplo las fases de tipo Cloruro Sódico (*rock-salt*) o NaCl; las fases de tipo zincblenda (ZnS); o las fases de tipo cinabrio (α -HgS), todas ellas estructuralmente semejantes a la correspondiente fase común del material del cual toman su nombre

¹El criterio de asignación en la práctica ha consistido en el orden en que cronológicamente se ha descubierto la fase en cuestión, con las nuevas fases consecutivamente numeradas conforme se van añadiendo a la lista de las fases conocidas.

o fórmula química.²

Otra forma habitual de designar las distintas fases es por medio de abreviaturas alusivas a su estructura cristalográfica, como por ejemplo en el caso de las fases bc8, st12 o sc16, que corresponden respectivamente a estructuras de tipo bcc con 8 átomos en la celda unidad (bc8), de tipo tetragonal simple con 12 átomos en la celda unidad (st12), y de tipo cúbico simple con 16 átomos en la celda unidad (sc16). La información estructural que encierran estas denominaciones es necesariamente muy limitada.

Una notación más sistemática consiste en designar a las fases estructurales por medio de su grupo espacial (o de su grupo puntual o sistema cristalino en el caso de que la información cristalográfica de la fase sea incompleta), e.g. la fase Cmcn en diversos materiales IIIa–Va y IIb–VIa; la fase Imma en Si y Ge, etc. Pese a presentar la ventaja de incorporar cierta información estructural en la notación, el grupo espacial no es por sí solo suficiente para caracterizar completamente la fase estructural en cuestión.³ Posiblemente, la información cristalográfica esencial que se debiera dar consistiría en el grupo espacial de la fase junto con el número de fórmulas químicas unitarias presentes en la celda primitiva unidad o en la celda convencional. Esta notación tiene el inconveniente de que las fases habitualmente asociadas a un nombre común (e.g., zincblenda) adoptan según este criterio una designación un tanto insólita (F43m).

El criterio que hemos adoptado en este trabajo es el de designar a cada fase estructural por su nombre común, abreviatura común, grupo espacial o carácter numeral latino, en *itálicas*, cualquiera que sea la primera de estas notaciones (en el orden de precedencia mencionado) bajo la que la fase es conocida, haciendo además referencia explícita a la fórmula química del material en cuestión cuando exista la posibilidad de confusión. Este criterio es sin duda ecléctico, pero la denominación elegida para cada fase es la más habitual en la actualidad y por lo tanto es de esperar que la notación resulte natural, si no sistemática. Cuando el nombre común de la fase puede escribirse de distintas formas,

²Esta designación es tal vez inapropiada si la estructura en cuestión presenta grados de libertad que varían ampliamente de un material a otro, pues en esta situación las características estructurales en cada material pueden resultar muy distintas. Este es el caso, por ejemplo, de las fases “de tipo cinabrio”, que tienen el mismo grupo espacial ($P3_121$) que el cinabrio (γ -HgS) y en donde los átomos ocupan las mismas posiciones Wyckoff. Sin embargo los valores de los parámetros internos son muy distintos, y por lo tanto la estructura general y el entorno local de cada átomo (coordinación, enlaces, etc) es completamente diferente de las del cinabrio propiamente. Pese a esto la designación de “fase cinabrio” o “fase de tipo cinabrio” está actualmente fuertemente arraigada en la literatura.

³Por ejemplo, habría que indicar adicionalmente las posiciones Wyckoff que ocupan las distintas especies atómicas presentes en el material. Aun así, la variación de los parámetros estructurales puede conducir a fases que, siendo representadas según este criterio del mismo modo, presenten propiedades (coordinación, tipo de enlaces etc) muy distintas. No parece posible sin embargo pretender una caracterización completa de una fase en el breve golpe de voz de un único nombre.

o cuando existen varios nombres comunes, hemos elegido el que, según nuestra experiencia, aparece más frecuentemente en la literatura. La designación de la fase mediante numerales latinos, si existe, se indica en el texto pero se reserva para designar aquellas fases de asignación dudosa o para ilustrar la secuencia de fases estructurales del material considerado; salvo esto no se utiliza. Adicionalmente hemos abreviado el nombre común de las fases cuando se usa repetidamente en un mismo contexto (ver Apéndice A. Así por ejemplo, nos referimos a la fase zincblenda, o abreviadamente zb, y no a la fase F43m; o a la fase Imma, que carece de nombre común. Si hiciera falta especificar el material al cual nos referimos la fase sería denotada como, e.g., GaAs–zincblenda (ó GaAs–zb) o Si–Imma.

C.1. La estructura st12

C.1.1.- La estructura conocida como **st12** posee una celda tetragonal simple con 12 átomos, todos ellos pertenecientes a la misma especie química, que generan el grupo espacial no centrosimétrico $P4_32_12$ (o su enantiomorfo $P4_12_12$).⁴ La estructura st12 contiene dos sitios atómicos distintos que corresponden a las posiciones Wyckoff 4(a) ($u,u,0$) y 8(b) (x,y,z) de $P4_32_12$. A volumen fijo, la estructura tiene por lo tanto un total de cinco grados de libertad; la razón entre las dos constantes de red de la celda, c/a , y los cuatro parámetros internos x , y , z y α (éste último correspondiente al parámetro u de los sitios 4(a), siguiendo la práctica que se ha hecho habitual en la literatura reciente sobre esta fase). En la Tabla C.1 se dan las expresiones utilizadas en los cálculos para los generadores de la red y los vectores de la base en términos de los parámetros estructurales.

⁴Los experimentos de difracción de rayos X en muestras pulverizadas no permiten discernir entre los dos enantiomorfos. Habitualmente se adopta la descripción $P4_32_12$ en la descripción de la estructura st12.

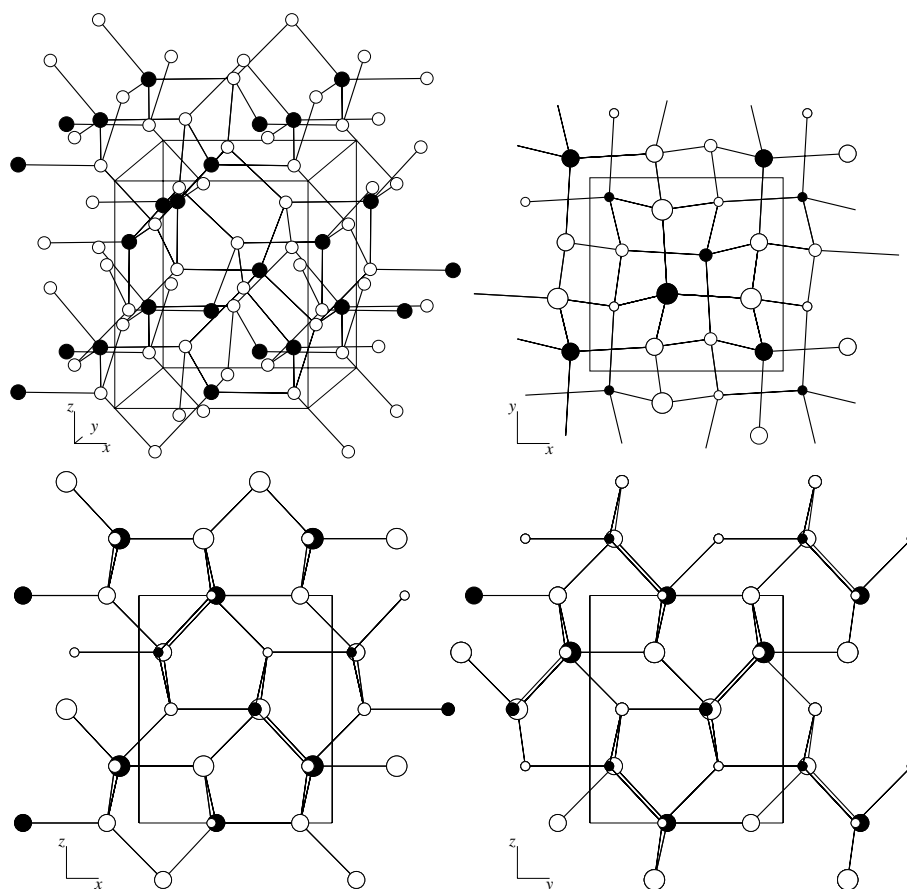


Figura C.1: La estructura st12 correspondiente a valores de los parámetros estructurales $x=0.166$, $y=0.375$, $z=0.25$, $\alpha=0.1$ y $c/a=1.177$, vista en perspectiva (arriba, izquierda) y proyectada sobre los planos x - y (arriba derecha), x - z (abajo izquierda) e y - z (abajo derecha). Los sitios de tipo II (u 8(b)) aparecen ocupados por “átomos” blancos y los de tipo I (ó 4(a)) por “átomos” negros.

C.1.2.- La estructura st12 sólo ha sido observada en experimentos de alta presión en Germanio⁵ La discusión que sigue es por lo tanto relevante al caso del Germanio únicamente y presupone parámetros estructurales semejantes a los obtenidos en este material en condiciones normales. La Fig. C.1 ilustra la forma de la estructura st12 en este caso.

Cada uno de los dos tipos de sitios atómicos presentes en st12 tiene un entorno aproximadamente

⁵No obstante esto, la disposición de los átomos de Silicio en el polimorfo del SiO₂ conocido como *keatita* es prácticamente idéntica a la de los átomos de Germanio en la fase st12; el grupo espacial y las posiciones Wyckoff son iguales y los valores de los parámetros estructurales son muy similares.

Estructura st12			
Generadores			
$\mathbf{a}_1 = (1, 0, 0)a, \mathbf{a}_2 = (0, 0, 1)a, \mathbf{a}_3 = (0, 0, c/a)a$			
Posiciones atómicas			
Sitios de tipo I			
τ_1	$(\alpha, \alpha, 0)$	τ_3	$(-\alpha, -\alpha, 1/2)$
τ_2	$(1/2 + \alpha, 1/2 - \alpha, 1/4)$	τ_4	$(1/2 - \alpha, 1/2 + \alpha, 3/4)$
Sitios de tipo II			
τ_5	(x, y, z)	τ_9	$(-x, -y, 1/2 + z)$
τ_6	$(y, x, -z)$	τ_{10}	$(-y, -x, 1/2 - z)$
τ_7	$(1/2 + y, 1/2 - x, 1/4 + z)$	τ_{11}	$(1/2 - y, 1/2 + x, 3/4 + z)$
τ_8	$(1/2 + x, 1/2 - y, 1/4 - z)$	τ_{12}	$(1/2 - x, 1/2 + y, 3/4 - z)$

Cuadro C.1: Vectores generadores de la red y posiciones atómicas (en la base de los generadores) de la estructura st12.

tetragonal. En la designación habitualmente empleada, los cuatro sitios (a) son llamados “sitios de *tipo I*” y los ocho sitios (b) “sitios de *tipo II*”. Los átomos que ocupan sitios de tipo II forman cadenas espirales tetracoordenadas en la dirección del eje *c*; hay dos cadenas espirales en cada celda unidad. Los ángulos diédricos entre átomos de tipo II dentro de estas espirales atómicas son de 90°. Los átomos de tipo I forman tetraedros con los átomos de tipo II en las espiras, de tal modo que cada átomo de tipo I está enlazado a un átomo de tipo II en cada una de las cuatro espirales adyacentes.

C.1.3.- La estructura descrita presenta tres longitudes de enlace o distancias a primeros vecinos distintas. Los átomos de tipo II formando las espiras están unidos entre si mediante enlaces de tipo A, y están unidos a los átomos de tipo I por medio de sendos enlaces no equivalentes de tipos B y C. Cada átomo de tipo I tiene por tanto cuatro enlaces, dos de tipo B y dos de tipo C; cada átomo de tipo II tiene cuatro enlaces, dos de tipo A, uno de tipo B y uno de tipo C. Existe un elevado número de ángulos de enlace diferentes. Las longitudes de enlace son todas ellas muy semejantes y, en promedio, ligeramente *mayores* que las correspondientes a la estructura diamante a la misma presión. No obstante esto, la distorsión de los ángulos de enlace respecto del ángulo tetraédrico ideal (109° 28') es apreciable (98°–133°) y como resultado la densidad es aproximadamente un 10% mayor que la de la fase diamante a presión ambiente.

C.1.4.- Aun tratándose de una fase tetraédrica queda claro que la topología de la estructura st12 es marcadamente distinta de la topología de la estructura diamante. Un rasgo distintivo de la estructura

st12 es la presencia de “anillos” de enlaces (o de átomos) con un número impar de miembros. Dentro de una celda unidad se pueden distinguir dos tipos de tales anillos de átomos: uno de cinco enlaces formado por dos átomos de tipo I y tres átomos de tipo II, y otro, heptaédrico, formado por dos átomos de tipo I y cinco átomos de tipo II. La existencia de anillos de enlaces con un número impar de miembros es un rasgo distintivo de las fases amorfas de los semiconductores y este hecho, junto con la existencia de distintas longitudes y ángulos de enlaces, y de diferentes sitios y entornos, todo ello preservando la coordinación tetraédrica, ha hecho de la estructura st12 un modelo cristalino apropiado al estudio de las propiedades electrónicas de las fases amorfas del Silicio y el Germanio.

C.1.5.- Debido a la existencia de anillos con un número impar de miembros, cualquier análogo binario de st12 con parámetros estructurales similares a los observados en Ge-st12 debe contener enlaces “impropios” (es decir, enlaces entre átomos de la misma especie).⁶ La existencia de enlaces impropios aumenta la energía del análogo binario de la estructura st12 que es por lo tanto muy desfavorable frente a otras estructuras. Esto explica que tal fase no haya sido observada en ningún compuesto binario, ni sea de relevancia en estos casos.

C.2. Las estructuras bc8, sc16 y r8

C.2.1.- La estructura **bc8** (grupo espacial $Ia\bar{3}$) consiste en una celda primitiva cúbica centrada en el cuerpo (bcc) que contiene ocho átomos de la misma especie química en las posiciones Wyckoff equivalentes 16(c).⁷ A volumen fijo, las distintas configuraciones quedan especificadas mediante el único parámetro interno x . En la Tabla C.2 se muestran los vectores generadores de la red y los vectores de la base de bc8. Experimentalmente, la estructura bc8 ha sido obtenida como fase metaestable en el Silicio y el Germanio (en este último compuesto sólo ha sido observada durante períodos cortos de tiempo). Experimentalmente se obtiene en ambos casos un valor $x \approx 0,1$.

C.2.2.- Para este valor experimental del parámetro x , cada átomo en bc8 tiene cuatro vecinos: tres de ellos a una distancia de enlace R_B y un cuarto a una distancia R_A , siendo ambas distancias similares

⁶Naturalmente, si los valores de los parámetros estructurales son muy distintos del caso considerado del Ge, la discusión anterior pertinente a la existencia de cadenas espirales, coordinación, anillos de átomos, etc cae en defecto.

⁷En la representación simple-cúbica convencional de bc8, a la que se refiere el número de Wyckoff anterior, el número de átomos en una celda sc no primitiva es 16; en la representación bcc, el número de átomos por celda primitiva unidad es 8.

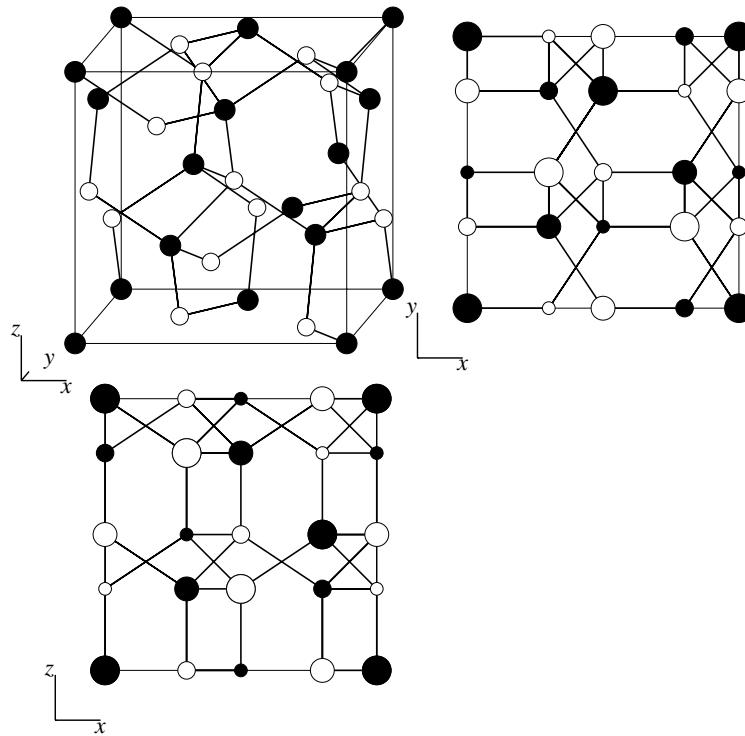


Figura C.2: La estructura sc16 para los valores de los parámetros $x_1 = x_2 = 0,1$, vista en perspectiva (arriba, izquierda) y proyectada sobre los planos x - y (arriba, derecha) e x - z (abajo). Los dos tipos de sitios de $Pa \bar{3}$ aparecen cada uno de ellos ocupados por “átomos” blancos o negros. Cuando las dos especies químicas son iguales, la estructura resultante es bc8.

con $R_A < R_B$. Los enlaces de tipo A se encuentran orientados según las direcciones $\langle 111 \rangle$. Hay dos tipos diferentes de ángulos de enlace; tres de tipo θ_{BB} entre cada uno de los tres enlaces de tipo B, y tres de tipo θ_{AB} entre un enlace de tipo B y otro de tipo C. El entorno local de cada átomo es por lo tanto aproximadamente tetraédrico con ángulos de enlace, no obstante, significativamente diferentes del ángulo tetraédrico ideal. Las expresiones que relacionan las distancias entre átomos y los ángulos de enlace con el parámetro interno x se dan en la Tabla C.2. A presión ambiente la densidad es aproximadamente 8–9% mayor que la de la fase diamante. La estructura bc8 contiene únicamente anillos formados por un número par de átomos.

C.2.3.- El punto medio de cada enlace de tipo A es un centro de inversión para la estructura bc8. En la descripción cristalográfica habitual de esta estructura, el origen (0,0,0) se toma en uno de estos centros

Estructura bc8			
Generadores			
$\mathbf{a}_1 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2})a, \mathbf{a}_2 = (\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})a, \mathbf{a}_3 = (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})a$			
Posiciones atómicas			
τ_1	(x, x, x)	τ_5	$(-x, -x, -x)$
τ_2	$(-x + 5, -x, x + 5)$	τ_6	$(x + 5, x, -x + 5)$
τ_3	$(-x, x + 5, -x + 5)$	τ_7	$(x, -x + 5, x + 5)$
τ_4	$(x + 5, -x + 5, -x)$	τ_8	$(-x + 5, x + 5, x)$
Longitudes de enlace y ángulos de enlace			
$R_A = 2\sqrt{3}x,$		$\cos \theta_{BB} = \frac{4x^2 - x}{8x^2 - 2x + 0,25},$	
$R_B = \sqrt{8x^2 - 2x + 0,25},$		$\cos \theta_{AB} = \frac{8x - 1}{2\sqrt{3(8x^2 - 2x + 0,25)}}$	

Cuadro C.2: Vectores generadores de la red, posiciones atómicas (en coordenadas cartesianas y unidades de a), longitudes de enlace (en unidades de a) y ángulos de enlace para la estructura bc8. Esta elección de la base pone en evidencia que el origen es centro de inversión de la estructura; el conjunto de sitios τ_5 – τ_8 se obtiene a partir de τ_1 – τ_4 mediante inversión. Un segundo conjunto de centros de inversión se encuentra en posiciones (0.25,0.25,0.25).

de inversión. Un segundo conjunto de centros de inversión es entonces el de los puntos situados en las posiciones (1/4,1/4,1/4) (en unidades de a).⁸

C.2.4.- Respecto del parámetro interno x , la estructura bc8 tiene la siguiente propiedad: las configuraciones correspondientes a x y a $1/4 - x$ son enteramente equivalentes.⁹ (Se puede comprobar asimismo que también son equivalentes las configuraciones correspondientes a x y a $-x$.) Esta observación permite reducir la variación del parámetro x al intervalo [0,0.125]. Desde la primera descripción siguiendo a su descubrimiento en el Silicio en 1963, la estructura bc8 ha sido repetidamente descrita con $x \approx 0,1$; una descripción idéntica se obtiene con $x \approx 0,25 - 0,1 = 0,15$. En ambos casos existen sendos centros de inversión en (0,0,0) y (1/4,1/4,1/4), pero nótese que el centro en (0,0,0) en la descripción $x \approx 0,1$ corresponde al centro en (1/4,1/4,1/4) en la descripción $x \approx 0,15$ y viceversa, ya que la identidad de los primeros vecinos respecto de la base dada en la Tabla C.2 es distinta en cada caso.

⁸Nótese que tanto la inversión pura respecto del origen standard, como la inversión respecto de este origen seguida de una traslación según el vector $\mathbf{t} = (1/2, 1/2, 1/2) = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3$ son operaciones de simetría para bc8. (El vector \mathbf{t} es un vector de la red en la descripción bcc de bc8 pero no en la representación convencional de bc8 mediante una celda simple cúbica con 16 átomos.) Este hecho está relacionado con la existencia del segundo conjunto de centros de inversión en (1/4,1/4,1/4).

⁹O lo que es lo mismo, las configuraciones correspondientes a $x = 0,125 - \delta$ y a $x' = 0,125 + \delta$ son equivalentes.

Relacionado con este hecho, las expresiones de las distancias de enlace R_A y R_B y de los ángulos de enlace θ_{AB} y θ_{BB} deben ser modificadas al pasar a la descripción $x \approx 0,15$; las presentadas en la Tabla C.2 presuponen la descripción $x \approx 0,1$. La conversión es trivial: sólo hay que cambiar x por $0,25 - x$ en dichas expresiones. La descripción de la estructura bc8 con $x \approx 0,15$ presenta ciertas ventajas al considerar la descripción de su análogo binario, sc16.

C.2.5.- La estructura **sc16** es el análogo en compuestos binarios de la estructura bc8. La estructura bc8 es tal que si cualesquiera cuatro de los ocho átomos de la celda primitiva bcc son reemplazados por átomos de una especie distinta, algunos átomos de la misma especie deben encontrarse en situación de primeros vecinos.¹⁰ La configuración resultante, en donde aparecen enlaces entre átomos de la misma especie (o “enlaces impropios”), es energéticamente desfavorable, por lo que cabe esperar que tal estructura no sea termodinámicamente estable en compuestos binarios. Sin embargo, se puede conseguir una estructura sin enlaces impropios a partir de la estructura monoatómica bc8 utilizando la descripción en términos de una celda unidad convencional cúbica simple con 16 átomos y reemplazando alternadamente cada átomo por otro de especie distinta. La estructura simple cúbica resultante, denominada sc16, queda definida por medio de los dos parámetros internos independientes, x_1 y x_2 , cada uno de ellos relacionado con una de las dos especies, 1 y 2, respectivamente. Las posiciones atómicas y los generadores de la red de sc16 utilizados en los cálculos se dan en la Tabla C.3. Todas las posiciones atómicas asociadas a una misma especie (o *subred*) son equivalentes. Al igual que en el caso de la estructura bc8, cada átomo de sc16 presenta un enlace de tipo A y tres enlaces de tipo B. Las expresiones de las longitudes de estos enlaces se pueden obtener reemplazando x en la Tabla C.2 por $(x_1 + x_2)/2$; lo mismo vale para los ángulos de enlace.¹¹ Las distancias a segundos vecinos (de la misma especie) dependen únicamente del parámetro interno correspondiente a cada especie química.

C.2.6.- El centro de inversión standard de la structure bc8, a mitad de un enlace de tipo A (o en posición (0,0,0) en la descripción $x \approx 0,1$), *no* es un centro de inversión para su análogo binario sc16, pues aplica un átomo de una especie en otro de especie distinta. Este hecho parece haber hecho concluir erróneamente a Crain *et al.* [124] que la estructura sc16 pertenece al grupo espacial (*no* centro-simétrico).

¹⁰Suponiendo naturalmente valores cercanos a los experimentalmente obtenidos en el caso monoatómico bc8 en Si y Ge, $x \approx 0,1$ ó $x \approx 0,15$.

¹¹Se supone $x_1, x_2 \approx 0,1$.

Estructura sc16			
Generadores			
$\mathbf{a}_1 = (1, 0, 0)a, \mathbf{a}_2 = (0, 0, 1)a, \mathbf{a}_3 = (0, 0, 1)a$			
Posiciones atómicas			
Especie A		Especie B	
τ_1	(x_1, x_1, x_1)	τ_9	$(x_2 + ,5, x_2 + ,5, x_2 + ,5)$
τ_2	$(-x_1 + ,5, -x_1, x_1 + ,5)$	τ_{10}	$(-x_2, -x_2 + ,5, x_2)$
τ_3	$(-x_1, x_1 + ,5, -x_1 + ,5)$	τ_{11}	$(-x_2 + ,5, x_2, -x_2)$
τ_4	$(x_1 + ,5, -x_1 + ,5, -x_1)$	τ_{12}	$(x_2, -x_2, -x_2 + ,5)$
Especie B		Especie A	
τ_5	$(-x_2, -x_2, -x_2)$	τ_{13}	$(-x_1 + ,5, -x_1 + ,5, -x_1 + ,5)$
τ_6	$(x_2 + ,5, x_2, -x_2 + ,5)$	τ_{14}	$(x_1, x_1 + ,5, -x_1)$
τ_7	$(x_2, -x_2 + ,5, x_2 + ,5)$	τ_{15}	$(x_1 + ,5, -x_1, x_1)$
τ_8	$(-x_2 + ,5, x_2 + ,5, x_2)$	τ_{16}	$(-x_1, x_1, x_1 + ,5)$

Cuadro C.3: Vectores generadores de la red y vectores de la base (en coordenadas cartesianas y unidades de a) para la estructura sc16. Cuando la misma especie química ocupa todos los sitios de la red y $x_1=x_2$ se obtiene la estructura bc8. Nótese que en este caso las posiciones $\tau_9-\tau_{16}$ corresponden a las posiciones $\tau_1-\tau_8$ desplazadas en $(0.5, 0.5, 0.5)$, como corresponde a la representación en una celda simple cúbica convencional de la estructura bc8 (que de suyo se puede representar más económicamente utilizando una celda unidad primitiva bcc). Nótese también que los sitios $\tau_1-\tau_4$ y $\tau_{13}-\tau_{16}$ están relacionados por inversión respecto de $(0.25, 0.25, 0.25)$; lo mismo ocurre con los sitios $\tau_5-\tau_8$ y los sitios $\tau_9-\tau_{12}$. El desplazamiento de todos los sitios según el vector $(-0.25, -0.25, -0.25)$ sitúa a este centro de inversión en el origen.

co) $P2_13$. De hecho, la estructura sc16 descrita preserva el centro de inversión en $(1/4, 1/4, 1/4)^2$ y pertenece al grupo espacial centrosimétrico $Pa\bar{3}$. (Nótese que si se utiliza la descripción $x \approx 0,15$ el centro de inversión preservado al pasar al análogo binario de bc8 es $(0,0,0)$; el centro en $(1/4, 1/4, 1/4)$ desaparece en este caso.) La simetría $Pa\bar{3}$ de la estructura sc16 está experimentalmente avalada por los experimentos de alta presión realizados por Hull y Keen en haluros de cobre [125], y por los experimentos de alta presión posteriores en GaAs realizados por Nelmes y colaboradores [92].

C.2.7.- Nelmes y colaboradores describen la estructura sc16 de forma simple en términos del grupo espacial $Pa\bar{3}$ con una especie atómica ocupando posiciones Wyckoff 8(c) (u, u, u) etc con (experimentalmente) $u \approx 0,15$ y la otra especie en posiciones 8(c) (v, v, v) con (experimentalmente) $v \approx 0,65$ [92]. Esta descripción es equivalente a la dada en la Tabla C.3. La relación entre los parámetros $x_1, x_2 \approx 0,15$ (respectivamente, $x_1, x_2 \approx 0,1$) y los parámetros u, v es $u = x_1, v = 0,5 + x_2$. En la descripción $x_1, x_2 \approx 0,15$, se tiene $v - u = 0,5 + (x_2 - x_1)$ [$v - u = 0,5 - (x_2 - x_1)$, si se toma $x_1, x_2 \approx 0,1$]. La estructura bc8 monoatómica, en la descripción $x \approx 0,15$, corresponde a una ocupación de ambos conjuntos de sitio de $Pa\bar{3}$ por átomos de la misma especie y $v - u = 0,5$ con $u \approx 0,15$. Aunque las descripciones $x \approx 0,1$ y $x \approx 0,15$ de bc8 son de hecho idénticas, la relación entre las estructuras bc8 y sc16 se ve simplificada si se adopta la descripción $x \approx 0,15$ para bc8, ya que esto permite describir ambas estructuras respecto de un origen común. La transición de bc8 a sc16 resulta entonces en la pérdida del centro de inversión en $(1/4, 1/4, 1/4)$. Los átomos (de especies distintas) en $\sim(0.15, 0.15, 0.15)$ y $\sim(0.35, 0.35, 0.35)$ se encuentran en posición de vecinos próximos en ambas estructuras.

¹²O equivalentemente, la inversión respecto del origen en $(0,0,0)$ seguida de una traslación según el vector (*no* de la red en sc16, ver C.3) $\mathbf{t} = (0,5, 0,5, 0,5)$ es una operación de simetría para sc16.

Estructura r8			
Generadores			
$\mathbf{a}_1 = (0, a, c), \mathbf{a}_2 = (\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a, c), \mathbf{a}_3 = (-\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a, c)$			
Posiciones atómicas			
τ_1	(u, u, u)	τ_2	$(-u, -u, -u)$
τ_3	(x, y, z)	τ_4	$(-x, -y, -z)$
τ_5	(z, x, y)	τ_6	$(-z, -x, -y)$
τ_7	(y, z, x)	τ_8	$(-y, -z, -x)$

Cuadro C.4: Vectores generadores de la red y posiciones atómicas (en la base de los generadores) para la estructura r8.

C.2.8.- La estructura **r8** consiste en una celda romboédrica que contiene 8 átomos de la misma especie situados en dos tipos de sitios no equivalentes, correspondientes a las posiciones Wyckoff 2(c) y 6(f) del grupo espacial $R\bar{3}$. La descripción de una configuración de la estructura r8 (a volumen fijo) requiere especificar el ángulo de la celda romboédrica, α , así como los cuatro grados de libertad internos u (2c) y x, y y z (6f). Las posiciones atómicas se dan en la Tabla C.4.

C.2.9.- La estructura bc8 descrita anteriormente puede considerarse como un caso especial de la clase más general de estructuras de tipo r8, correspondiente a una representación romboédrica de la celda cúbica de bc8 en donde el ángulo romboédrico α adquiere el valor ideal $\alpha_0=109.47^\circ$ y las posiciones atómicas se obtienen a partir de las correspondientes a r8 (Tabla C.4) tomando $u = 2x_{bc8}$, $x = \frac{1}{2}$, $y = 0$ y $z = \frac{1}{2} - 2x_{bc8}$, siendo x el parámetro interno que describe a la estructura bc8 (ver C.2.1). Para estas relaciones especiales de los parámetros estructurales la simetría aumenta (grupo espacial $I\bar{a}\bar{3}$) y los dos tipos de sitios atómicos (2c) y (6f) de r8 son ahora equivalentes y corresponden a los sitios 16(c) de $I\bar{a}\bar{3}$. El parámetro de red en esta representación romboédrica de bc8, a_{rh} , y el parámetro de red de su representación convencional en términos de una red bcc (ó sc), a_{bcc} , están relacionados por: $a_{rh} = \frac{\sqrt{3}}{2}a_{bcc}$. El eje z de la celda romboédrica se encuentra orientado según la dirección (111) respecto de la celda bcc/sc convencional de bc8.

C.3. La estructura Cmc_m

C.3.1.- La estructura diatómica denominada **Cmc_m** posee una celda unidad primitiva ortorrómbica centrada en las bases que contiene dos átomos de cada especie situados, respectivamente, en las posiciones Wyckoff 4(c) $(0, y_1, 1/4)$ y 4(c) $(0, y_2, 1/4)$ del grupo espacial centrosimétrico *Cmc_m*.¹³ Las estructuras que resultan de intercambiar los ejes cartesianos son equivalentes y son también denominadas comúnmente como Cmc_m.

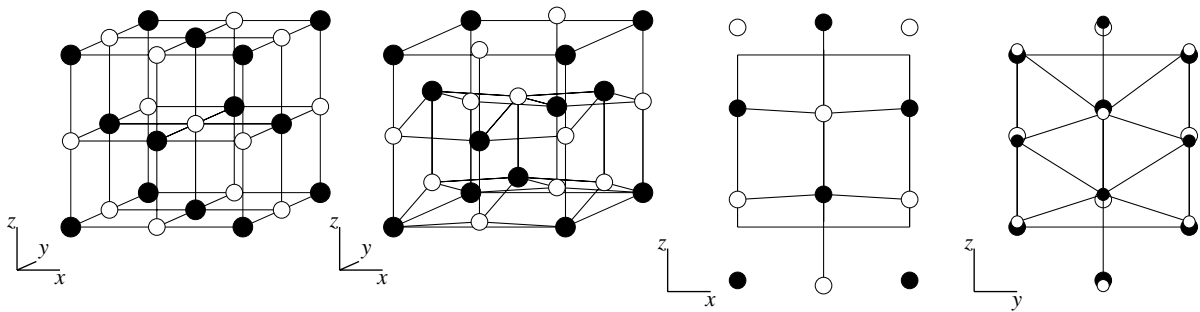


Figura C.3: La estructura NaCl (derecha) y la estructura Cmc_m (izquierda), con parámetros $u_1 = 0.38$, $u_2 = 0.32$. Se muestra también la proyección de la estructura Cmc_m sobre los planos $x-z$ e $y-z$.

C.3.2.- La estructura Cmc_m puede construirse a partir de la estructura NaCl mediante una secuencia de distorsiones que consisten en (a) un desplazamiento de cizalla (*shearing*) de planos atómicos $\{010\}$ alternos según uno de los ejes cartesianos paralelos a los planos; (b) una distorsión zigzagueante (o *puckering*) de las filas atómicas dentro de cada plano atómico (en la dirección del desplazamiento de los planos) y (c) un ajuste ortorrómbico de la celda.

C.3.3.- El patrón de desplazamientos atómicos de la estructura NaCl descrito (que puede considerarse la distorsión primaria conducente a la estructura Cmc_m, y que induce la deformación ortorrómbica de la celda NaCl) corresponde de hecho al modo de desplazamientos atómicos asociado a un fonón

¹³Estas 4+4 posiciones se refieren a la celda ortorrómbica convencional; en la celda primitiva de Cmc_m sólo hay 2+2 sitios.

Estructura Cmc			
Generadores			
$\mathbf{a}_1 = (1, 0, 0)a, \mathbf{a}_2 = (0, b/a, 0)a, \mathbf{a}_3 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}(c/a))a$			
Posiciones atómicas			
Especie A			
τ_1	$(-\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}(b/a), -\frac{1}{4}u_1(c/a))$	τ_2	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}(b/a), \frac{1}{4}u_1(c/a))$
Especie B			
τ_3	$(\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}(b/a), -\frac{1}{4}u_2(c/a))$	τ_4	$(-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}(b/a), \frac{1}{4}u_2(c/a))$

Cuadro C.5: Vectores generadores de la red y vectores de la base (en coordenadas cartesianas y unidades de a) para la estructura Cmc.

transversal acústico en el punto $X(1,0,0)$ para la estructura NaCl.

C.3.4.- A volumen fijo, una configuración de la estructura Cmc queda definida por medio de cuatro parámetros estructurales: dos cocientes entre constantes de red de la celda ortorrómbica, b/a y c/a , y dos parámetros internos que especifican las posiciones de los átomos de cada tipo en la celda unidad ortorrómbica y que, en términos de los parámetros standard y_1, y_2 de los sitios 2(c) de Cmc, hemos tomado como $u_1 = 3 - 4y_1$ y $u_2 = 1 - 4y_2$ (el subíndice 1 se refiere al catión y el subíndice 2 al anión). Los vectores generadores y los vectores de la base de la estructura Cmc utilizados en los cálculos, en términos de los susodichos parámetros estructurales, se muestran en la Tabla C.5. Nótese que se ha adoptado un origen no standard situado sobre un centro de inversión entre dos planos (010)¹⁴ La estructura Cmc se representa en la Figura C.3.

C.3.5.- El siguiente aspecto puede ser motivo de confusión al considerar la estructura Cmc. La representación de la celda ortorrómbica de la Fig. C.3, así como los vectores generadores y los vectores de la base en la Tabla C.5, no corresponden a la disposición standard de Cmc, consistente con el grupo espacial Cmc, en la que las bases centradas [en la Fig. C.3, en los planos (010), ó $x-z$] ocupan planos (001), ó $x-y$. De hecho, la descripción de la estructura Cmc utilizada en este trabajo corresponde al grupo espacial Bmmb. Obviamente, la estructura Bmmb (correspondiente a un desplazamiento de planos (010) en la dirección [100]) y la estructura Cmc (correspondiente a un desplazamiento de planos (001) en la dirección [010]) son “equivalentes” desde el punto de vista de un estudio energético, aunque no corresponden, en rigor cristalográfico, a la “misma” estructura.¹⁵

¹⁴En el caso de la estructura NaCl, este centro está en $(1/4, 1/4, 0)$.

¹⁵Los experimentos de difracción de rayos X en muestras pulverizadas no permiten, por otra parte, la distinción entre

En esta memoria hemos optado por mantener la descripción Bmmb por consistencia con nuestros trabajos publicados y por estar en la línea de los primeros trabajos de identificación tentativa de esta estructura en GaAs y otros compuestos (aun cuando en todo momento nos referimos a la “estructura Cmc m ”, ya que esta designación se ha convertido en standard).¹⁶ La transformación a la descripción consistente con el grupo espacial Cmc m exige el intercambio de ejes $x \rightarrow y$, $y \rightarrow z$ y $z \rightarrow x$, es decir, $a \rightarrow b$, $b \rightarrow c$ y $c \rightarrow a$, de modo que $(b/a)_{\text{Cmc}m} = 1/(c/a)_{\text{Bmmb}}$ y $(c/a)_{\text{Cmc}m} = (b/a)_{\text{Bmmb}}/(c/a)_{\text{Bmmb}}$. Tanto estas relaciones como las pertinentes a la elección de los parámetros internos (ver C.3.4) deben tenerse en cuenta al comparar con los trabajos experimentales u otros trabajos teóricos en los que se utiliza la descripción standard del grupo espacial Cmc m .

C.3.6.- Cada uno de los parámetros u_1 y u_2 puede variar entre 0 y 2 ya que el incremento $u_{1/2} \rightarrow u_{1/2} + 2$ conduce a la misma configuración atómica. El cambio de parámetros $(u_1, u_2) \rightarrow (-u_1, -u_2)$ deja inalterada la configuración de la estructura Cmc m , salvo por un cambio en la orientación de la misma, lo que permite reducir la región del espacio (u_1, u_2) que corresponde a configuraciones no equivalentes.

C.3.7.- Respecto de la estructura NaCl, los átomos en Cmc m están contenidos en planos (010), pero las filas de átomos a lo largo de la dirección [001] dentro de cada plano se encuentran ligeramente distorsionadas (“puckered”). Los parámetros internos u_1 y u_2 representan el desplazamiento relativo de los planos (010) alternos para cada subred formada por los átomos de una misma especie atómica. El desplazamiento neto de los planos viene medido por el parámetro $u = \frac{1}{2}(u_1 + u_2)$. La distorsión (*puckering*) de las hileras atómicas aparece cuando los valores de u_1 y u_2 son distintos (aunque, de hecho, en la práctica los valores son cercanos, de modo que la distorsión dentro de cada plano de tipo NaCl no es demasiado grande). Esta distorsión viene determinada por el valor del parámetro $\delta = \frac{1}{2}(u_1 - u_2)$. La estructura Cmc m puede ser descrita tanto en términos de u_1 y u_2 como en términos de u y δ . Este segundo conjunto de parámetros resulta más conveniente cuando se discute la inestabilidad de la estructura NaCl frente al desplazamiento de los planos y la distorsión de las filas atómicas.

C.3.8.- La estructura NaCl sin distorsión se obtiene a partir de Cmc m cuando $u_1 = u_2 = 0$ (o equivalen-

Cmc m y Bmmb.

¹⁶A este respecto, se ha apuntado previamente de forma acertada que uno de los peligros de utilizar el nombre del grupo espacial en referencia a la estructura de una fase es que el nombre y el significado preciso de la simetría al que ese nombre hace referencia se disocian.

temente cuando $u=\delta=0$) y $b/a=c/a=1$. Si $u_1 = u_2 \neq 0$ entonces $u = u_a \neq 0$ y $\delta = 0$ y la estructura presenta desplazamiento de planos, respecto de la estructura NaCl pristina, pero no distorsión de las hileras atómicas. Si por el contrario $u_1 = -u_2 \neq 0$, entonces $u = 0$ y $\delta = u_1 \neq 0$, y la estructura presenta distorsión de las hileras atómicas en los planos (010), pero no presenta desplazamiento neto de planos.

C.3.9.- Los cuatro grados de libertad estructural de *Cmcm* a volumen fijo permiten una gran variedad de configuraciones con números de coordinación, identidad de los primeros vecinos y ángulos y longitudes de enlace muy distintos. Experimentalmente se han obtenido fases estructurales de tipo *Cmcm* con números de coordinación que varían entre aproximadamente 5 y aproximadamente 8.

C.3.10.- Para $u_1=u_2=0.5$ y valores apropiados de las razones axiales b/a y c/a se obtiene una configuración en donde los *sitios* atómicos (sin atender a su ocupación por cada una de las especies) forman una red hexagonal (con el eje c de la celda según la dirección del eje cartesiano x), pero de hecho, para la ocupación de estos sitios por las dos especies atómicas, la configuración resultante *no* tiene simetría hexagonal.

C.3.11.- La estructura que resulta de reordenar los átomos de la celda, intercambiando las identidades de los átomos 2 y 4 de la base en la Tabla C.5, (ver Fig. C.3) corresponde al cambio $u_1 \rightarrow 1 - u_1$ y $u_2 \rightarrow 1 - u_2$. Esta observación es importante, pues permite el estudio energético de la estructura “reordenada” (con átomos de una misma especie en posición de primeros vecinos) usando la misma representación que en el caso de la estructura “normal”.

C.4. La estructura de tipo Cinabrio

C.4.1.- La estructura cristalina del **cinabrio**, que es la forma α de HgS, tiene grupo espacial $P\bar{3}21$ (sistema trigonal, no-centrosimétrico, enantimorfo $P3_221$). La celda unidad contiene tres átomos de cada especie que ocupan posiciones 3(a) ($u,0,1/3$) (catión) y 3(b) ($v,0,5/6$) (anión), respectivamente.¹⁷ A volumen fijo, una configuración queda completamente especificada dando los dos parámetros internos, ($u_1=u, u_2=v$), y la razón axial, c/a . Las posiciones atómicas se muestran en la Tabla C.6.

¹⁷Salvo por la posible diferencia entre los valores de los parámetros u y v ambos conjuntos de sitios son equivalentes.

Estructura tipo Cinabrio (ó $P3_121$)					
Generadores					
$\mathbf{a}_1 = (1, 0, 0)a$, $\mathbf{a}_2 = (-1/2, \sqrt{3}/2, 0)a$, $\mathbf{a}_3 = (0, 0, c/a)a$					
Posiciones atómicas					
Especie A					
τ_1	$(-u_1, -u_1, 0)$	τ_2	$(u_1, 0, 1/3)$	τ_3	$(0, u_1, 2/3)$
Especie B					
τ_4	$(-u_2, -u_2, 1/2)$	τ_5	$(u_2, 0, 5/6)$	τ_6	$(0, u_2, 1/6)$

Cuadro C.6: Vectores generadores de la red y posiciones atómicas en la celda unidad primitiva (en la base de los generadores) para las estructuras de tipo “cinabrio” (ó $P3_121$).

C.4.2.- La estructura tipo cinabrio ha sido observada en compuestos que están cerca de la frontera iónica-covalente, como el cinabrio propiamente (α -HgS) en condiciones normales. Inicialmente se pensó que esta estructura era exclusiva de los calcogenuros de mercurio. Posteriormente, sendas fases estructurales con el mismo grupo espacial y posiciones Wyckoff que en el cinabrio, pero con parámetros internos diferentes, fueron descubiertas en CdTe y en ZnTe [120] a alta presión. La observación ulterior de una fase tipo cinabrio en GaAs [134] a alta presión es la primera (y por ahora única) de una fase de este tipo fuera del grupo de los compuestos binarios II-VI.

C.4.3.- La estructura cinabrio puede entenderse en términos de planos monoatómicos hexagonales (de constante de red a) equispaciados una distancia $(c/a)/6$ y apilados según la dirección z (ó “eje c ”), con cada especie atómica ocupando planos alternados, según se muestra en la Fig. C.4. La disposición de los planos se repite en períodos de seis planos y cada elemento de la base en la Tabla C.6 ocupa un plano distinto. A estos efectos conviene, siguiendo la práctica habitual en el caso de estructuras con simetría hexagonal, introducir un cuarto vector auxiliar $\mathbf{a}' = -(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)$; los tres vectores \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 y \mathbf{a}' , son paralelos al plano x - y y forman entre sí ángulo de $2\pi/3$. Situando a todos los planos con origen común (de forma standard, sobre uno de los átomos), la estructura cinabrio corresponde a un desplazamiento de los tres planos ocupados por cada especie, de magnitud (respectivamente, para cada especie) u y v (en unidades de a) y según las direcciones, en orden ascendente de planos, de los vectores \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}' y \mathbf{a}_2 . Esta construcción conduce a un eje impropio de rotación de tercer orden (eje z)

y a la inexistencia de centro de inversión para valores genéricos de u y v .

C.4.4.- La existencia de tres grados de libertad estructural, a un volumen dado, permite una gran variedad de configuraciones, con coordinaciones, longitudes de enlace y ángulos de enlace muy diferentes unas de otras. Algunas de estas configuraciones se muestran en la Fig. C.4. La mayoría de las situaciones estructurales representadas guardan tan poco parecido con la configuración correspondiente a α -HgS que, aunque todas ellas son referidas colectivamente como fases de tipo “cinabrio”, esta denominación es de hecho equívoca y sería más conveniente utilizar a tal efecto el nombre del grupo espacial (tal y como se hace en el caso de las estructuras Cmc₂m o Imm2). La estructura correspondiente a α -HgS (ver Fig. C.4(a)) tiene $u_1 \sim 0,72$ and $u_2 \sim 0,48$, lo cual resulta en una configuración di-coordinada con cadenas espirales de átomos de especies alternantes a lo largo del eje c , mientras que la estructura experimentalmente determinada para, *e.g.*, cinabrio-GaAs (ver Fig. C.4(b)) tiene $u_1=0.539$ y $u_2=0.505$ a 83 kbar [134], y cada átomo tiene cuatro primeros vecinos de distinta especie formando un tetraedro girado.

C.4.5.- La estructura descrita presenta la siguiente propiedad respecto de los valores de los parámetros internos u_1 y u_2 : las configuraciones correspondientes a $(u_1, u_2) = (1/2 + \delta_1, 1/2 + \delta_2)$ y a $(u'_1, u'_2) = (1/2 - \delta_1, 1/2 - \delta_2)$ son equivalentes, salvo rotación de 180° de la celda en torno al eje c .¹⁸ Relacionado con este hecho, la simetría aumenta cuando $u_1 = u_2 = 1/2$ (grupo espacial $P6_222$, enantiomorfo $P6_422$).¹⁹ Esto tiene consecuencias importantes en cuanto a la forma de la energía total de las fases tipo cinabrio como función de (u_1, u_2) en los materiales que consideraremos, y en la estabilidad mecánica de estas fases, tal y como se verá. De hecho, ciertas fases estructurales descritas como de tipo “cinabrio” (*e.g.*, en GaAs y en ZnTe) presentan esta configuración o una pequeña distorsión de la misma.

C.4.6.- Cuando $u=v=2/3$ (ó $u=v=1/3$) los planos de átomos se organizan según la secuencia propia de las estructuras de tipo NaCl/CsCl, ...AcBaCb..., y la configuración adquiere un centro de simetría. Para valores arbitrarios de c/a , la celda cúbica unidad de las estructuras NaCl/CsCl está distorsionada en la dirección [111], y la estructura tiene simetría romboédrica (trigonal). Esta estructura puede describirse, más economicamente, mediante los tres vectores de traslación independientes propios

¹⁸También son equivalentes las estructuras (u_1, u_2) y $(-u_1, -u_2)$.

¹⁹En particular, el eje de rotación impropio z , (ternario, en el caso de u_1 y u_2 genéricos) pasa a ser senario.

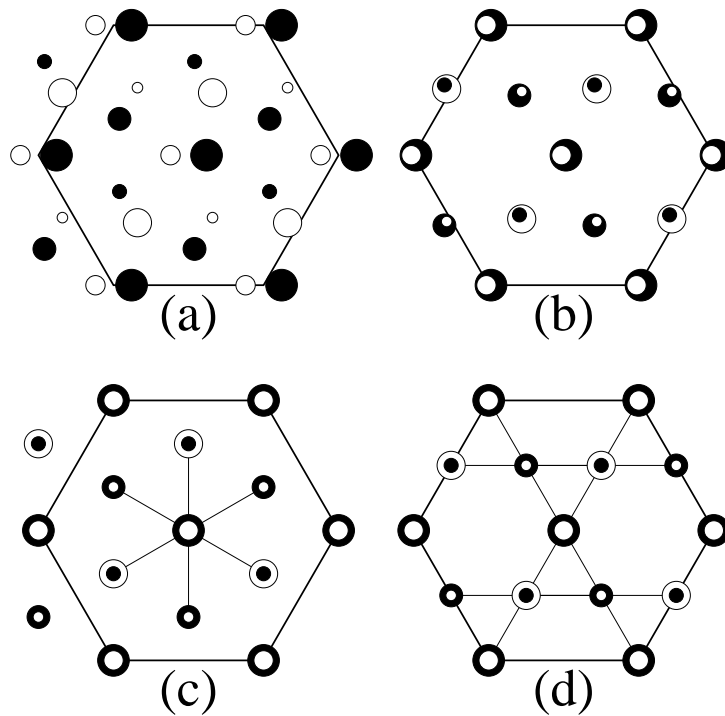


Figura C.4: Proyección sobre el plano x - y de cuatro configuraciones distintas correspondientes todas ellas a la estructura de tipo “cinabrio”. Las posiciones atómicas en un mismo plano hexagonal aparecen indicadas por medio de círculos del mismo tamaño, negros para el catión y blancos para el anión. Las posiciones relativas de los planos se indican por medio del tamaño de los círculos (la separación entre planos es $\frac{1}{6}(c/a)$ en unidades de a). Las configuraciones corresponden a: (a) α -HgS ($u_1=0.72$, $u_2=0.48$); (b) la estructura experimentalmente propuesta para la fase “cinabrio” en GaAs ($u_1=0.539$, $u_2=0.505$); (c) $u_1=u_2=2/3$ (estructuras de tipo NaCl ($c/a = \sqrt{6}$) y CsCl ($c/a = \sqrt{6}/2$)); y (d) $u_1=u_2=0.5$ (configuración teóricamente propuesta en este trabajo para “cinabrio”-GaAs y otras fases semejantes en compuestos IIIa-Va).

del sistema trigonal, $\mathbf{a}_1 = (0, a', c')$, $\mathbf{a}_2 = ((\sqrt{3}/2)a', -(1/2)a', c')$ y $\mathbf{a}_3 = (-\sqrt{3}/2)a', -(1/2)a', c'$, donde $\sqrt{3}a' = a$ (distancia entre primeros vecinos en un mismo plano hexagonal) y $c' = c/3$ (distancia entre planos de la misma especie atómica). En esta notación por lo tanto $c'/a' = (1/\sqrt{3})(c/a)$. En este caso, el número de átomos en la base de la celda unidad primitiva se reduce a dos, y sus posiciones están determinadas por simetría [(0,0,0) y (0, -d, (1/2)c')]; a volumen fijo, sólo hay un grado de libertad, que se puede tomar igual a la razón c'/a' . Para el valor especial $c'/a' = \sqrt{2}$ ($c/a = \sqrt{6}$) se produce un aumento de la simetría y la estructura resultante es de tipo NaCl; para $c'/a' = 1/\sqrt{2}$ ($c/a = \sqrt{6}/2$) la simetría también aumenta y se obtiene la estructura CsCl (ver Fig. C.7). En ambos casos la distorsión romboédrica desaparece.

C.5. La estructura de tipo NiAs

C.5.1.- La estructura diatómica hexagonal NiAs ha sido descrita desde su descubrimiento como perteneciente al grupo espacial $P6_3mc$ con los átomos de cada especie ocupando las posiciones 2(a) $(0,0,z_1=0)$ y 2(b) $(1/3,2/3,u_2=u)$, respectivamente. A un volumen fijo, las configuraciones de la estructura NiAs quedan definidas por medio de los dos parámetros estructurales c/a (cociente entre constantes de red de la celda hexagonal) y u (parámetro interno que determina la posición *relativa* de las dos especies químicas en la celda unidad). Esta estructura ha sido observada experimentalmente a alta presión en los compuestos IIIa–Va AIAs y AIP, y posiblemente también en AlSb, y en una gran variedad de compuestos pertenecientes a otras familias. Experimentalmente, el parámetro interno u es igual o aproximadamente igual a $1/4$.

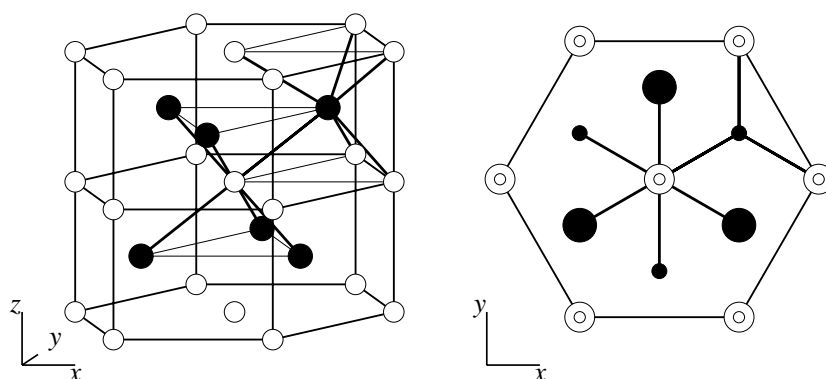


Figura C.5: La estructura de tipo NiAs, para valores ideales de los parámetros estructurales, $u_0=1/4$ y $(c/a)_0=\sqrt{8/3}$. Los sitios 2(a) (catión) están representados por átomos blancos y los sitios 2(b) (anión) por átomos negros. La figura de la derecha representa la proyección de la estructura sobre el plano x - y . La celda convencional hexagonal utilizada en la representación es tres veces mayor que la celda unidad primitiva.

C.5.2.- Respecto del parámetro interno u , la estructura descrita tiene la siguiente propiedad: las configuraciones correspondientes a u y a $-u$ son equivalentes, así como las configuraciones correspondientes a u y a $1/2 - u$.²⁰ Esto permite reducir el intervalo de variación del parámetro interno u , a efectos de estudiar sólo configuraciones no equivalentes, a $[0,1/4]$. La configuración con $u=1/4$ corresponde a un extremo local de la energía respecto del parámetro u . En todos los casos considerados, hemos encontrado que el valor óptimo del parámetro interno u es $1/4$ (es decir, que el extremo en $u=1/4$ es

²⁰O bien, las correspondientes a $u=1/4+\delta$ y a $u=1/4-\delta$, para un cierto δ .

Estructura tipo NiAs			
Generadores			
$\mathbf{a}_1 = (1, 0, 0)a, \mathbf{a}_2 = (-1/2, \sqrt{3}/2, 0)a, \mathbf{a}_3 = (0, 0, c/a)a$			
Posiciones atómicas			
Especie A (catión)			
τ_1	$(0, 0, 0)$	τ_2	$(0, 0, \frac{1}{2})$
Especie B (anión)			
τ_3	$(2/3, 1/3, u)$	τ_4	$(1/3, 2/3, 1/2 + u)$

Cuadro C.7: Vectores generadores de la red y posiciones atómicas en la celda unidad primitiva (en la base de los generadores) para la estructura de tipo NiAs).

un mínimo local).²¹

C.5.3.- Los dos tipos de sitios atómicos de NiAs, cada uno de ellos ocupado por una especie química, *no* son equivalentes. En la mayor parte de los materiales donde esta estructura ha sido observada (en particular, en *todos* los materiales estudiados en esta memoria), el catión ocupa los sitios 2(a) y el anión los sitios 2(b); la subred de sitios 2(a) es de tipo hexagonal simple (con razón axial igual a $(c/a)/2$), mientras que la subred de sitios 2(b) es de tipo hexagonal compacto, hcp (“ideal” en el caso de que $c/a = \sqrt{8/3}$). La estructura resultante de invertir la ocupación de aniones y cationes se denomina *anti*-NiAs.

C.5.4.- La estructura NiAs puede entenderse como formada por planos monoatómicos de tipo hexagonal ocupados alternadamente por cada una de las dos especies y apilados en la dirección perpendicular (eje *z* o *c* convencional) según la secuencia ...AbAc... en donde las letras designan distintos sitios hexagonales, y las dos especies atómicas se distinguen por el uso de letras mayúsculas (catión) o minúsculas (anión). Para el valor del parámetro interno $u=1/4$ los planos están equiespaciados en una distancia $(c/a)/4$.

C.5.5.- El número, la identidad y las distancias a los primeros vecinos, distintos para cada especie, dependen de los valores de los parámetros estructurales. Para los valores ideales $u=1/4$ y $c/a = \sqrt{8/3}$, cada átomo tiene seis primeros vecinos de distinta especie (tres en cada plano superior e inferior al

²¹Considerando este hecho, habría que preguntarse si las fases de tipo NiAs experimentalmente observadas con $u \approx 1/4$ no corresponden, estrictamente, a $u=1/4$. La simetría en este caso aumenta (en particular, el origen standard es centro de inversión).

ocupado por el átomo, ver Fig. C.5). Cada catión en 2(a) presenta el mismo entorno local de primeros vecinos que en el caso de la estructura de tipo NaCl, con los seis vecinos en los vértices de un octaedro ideal con centro en el átomo en cuestión. La distancia a cada uno de estos seis primeros vecinos es $(\sqrt{2}/2)a$. Los siguientes vecinos, de la misma especie, se encuentran a una distancia algo mayor, $\sqrt{2/3}a$. Los aniones en 2(b) tienen sus seis primeros vecinos dispuestos según los vértices de un prisma triangular con centro en el anión; respecto del entorno local octaédrico del catión, propio de la estructura NaCl, los tres átomos primeros vecinos en uno de los planos presentan un giro rígido de 60° en torno al eje c . Este giro de enlaces o átomos es semejante al que se aprecia en la estructura wurtzita en relación con la estructura zincblenda (ver C.6), en donde de acuerdo con la secuencia de apilamiento de los planos hexagonales, los enlaces giran 60° en torno al eje c de la celda hexagonal (que corresponde a la dirección (111) de la representación cúbica convencional de zincblenda). El ángulo \widehat{AbA} ($b \equiv$ anión, $A \equiv$ catión) es de $\sim 70.53^\circ$ mientras que el ángulo \widehat{bAb} es de 90° . Para valores cercanos a los ideales, esta disposición es sólo aproximada.

C.5.6.- Localmente, la estructura NiAs (“ideal”) y la estructura NaCl (que también puede entenderse como un apilamiento de planos hexagonales $\dots AbCaBc\dots$ con el mismo espaciamiento, $\frac{1}{2}\sqrt{2/3}a$, que en NiAs–ideal) difieren en la orientación de los primeros vecinos de un modo semejante a como ocurre entre las estructuras zincblenda y wurtzita, si bien en el caso de NiAs cada especie tiene además un entorno distinto.

C.5.7.- No debe sorprender por tanto que la diferencia de energías entre las dos estructuras de tipo NaCl y NiAs sea relativamente pequeña, ni, lo que es más importante desde el punto de vista de un estudio en un intervalo variable de presiones, que la variación con la energía de las estructuras sea muy semejante, lo cual conduce a que las curvas $E-V$ sean casi paralelas (y por tanto también las curvas $H-p$). El intercambio de las posiciones atómicas entre el anión y el catión (anti–NiAs) produce en todos los casos estudiados un ligero aumento en la energía total de la estructura, que la hacen desfavorable frente al ordenamiento “normal”.

Estructura Zinblenda/Diamante			
Generadores			
$\mathbf{a}_1 = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})a, \mathbf{a}_2 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})a, \mathbf{a}_3 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)a$			
Posiciones atómicas			
Especie A		Especie B	
τ_1	$(-\frac{1}{8}, -\frac{1}{8}, -\frac{1}{8})$	τ_2	$(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$

Cuadro C.8: Vectores generadores de la red y vectores de la base (en coordenadas cartesianas y unidades de a , o en la base de los generadores) para las estructuras zinblenda y diamante. En el caso de la estructura diamante, los dos sitios atómicos son ocupados por la misma especie; en el caso de la estructura zinblenda, cada especie atómica ocupa uno de los dos sitios.

C.6. Estructuras de tipo diamante (cúbico), zinblenda, diamante–hexagonal (lonsdalita) y wurtzita

C.6.1.- La estructura monoatómica **diamante** (cd) pertenece al sistema cúbico y tiene grupo espacial $Fd\bar{3}m$ con átomos en los sitios 8(a) $(1/8, 1/8, 1/8)$ etc. En la representación de la estructura mediante una celda primitiva fcc el número de átomos por celda unidad es dos, y sus posiciones se dan en la Tabla C.8. La estructura es centrosimétrica con un centro de inversión a mitad del enlace entre dos primeros vecinos, que corresponde al origen standard cristalográfico $(0,0,0)$ en términos de los sitios 8(a).

C.6.2.- La estructura cúbica **zinblenda** (zb, esfalerita) es el análogo binario de la estructura diamante. Cada una de las dos especies químicas ocupa posiciones 4(a) $(0,0,0)$ y 4(c) $(1/4, 1/4, 1/4)$, respectivamente, correspondientes al grupo espacial $F\bar{4}3m$; el número de átomos en la celda unidad primitiva fcc de zb es dos, uno de cada especie química. Las posiciones atómicas en esta celda unidad se dan en la Tabla C.8 (nótese el origen no-standard). Las dos especies atómicas presentes ocupan sitios equivalentes.

C.6.3.- En ambos casos, cd y zb, cada átomo está tetraédricamente conectado a cuatro primeros vecinos, que en el caso de la estructura zinblenda son de especie diferente. La distancia entre un átomo y sus primeros vecinos es $(\sqrt{3}/4)a$.

C.6.4.- La estructura diatómica hexagonal **wurtzita** (wur) es no-centrosimétrica y tiene grupo espacial $P6_3mc$ con cuatro átomos por celda unidad primitiva, dos de cada especie, que ocupan las posiciones

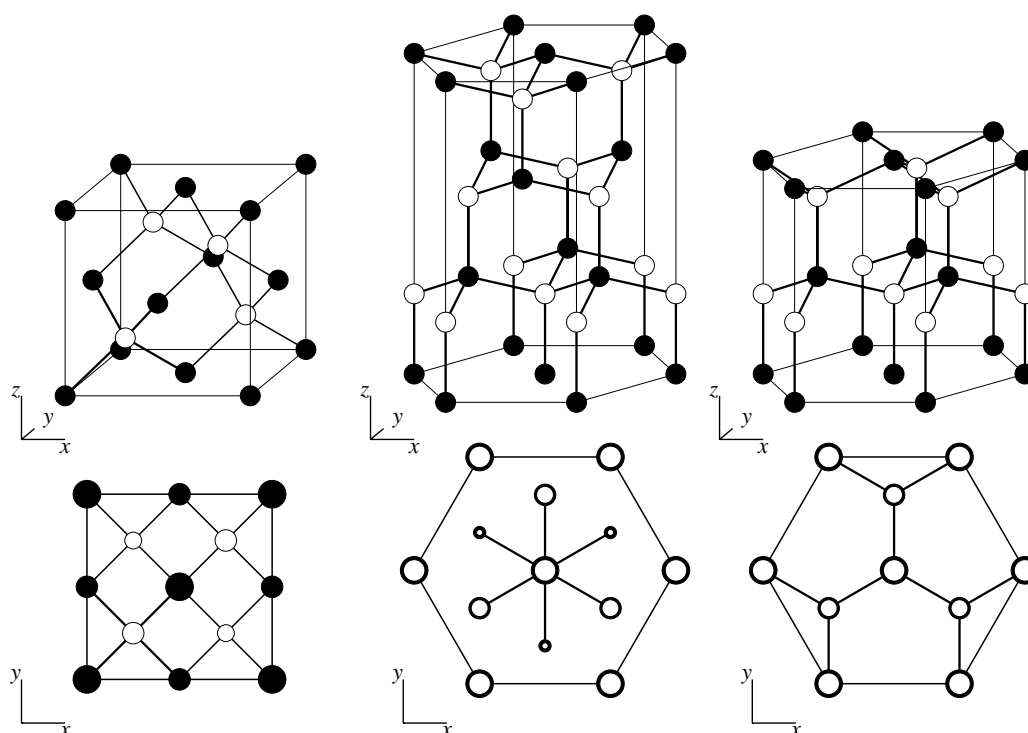


Figura C.6: La estructura zincblenda, representada en una celda cúbica convencional, y su proyección sobre el plano x - y (izquierda); La estructura zincblenda, representada en una celda hexagonal, y su proyección sobre el plano x - y (centro); La estructura wurtzita, y su proyección sobre el plano x - y (derecha).

2(b) $(1/3, 2/3, u_1=0)$ y 2(b) $(1/3, 2/3, u_2=u)$, respectivamente. Los dos tipos de sitios son equivalentes. El parámetro u y el cociente entre las constantes de red de la celda hexagonal, c/a , son los dos grados de libertad estructurales a volumen fijo para la estructura wurtzita. En la Tabla C.9 se dan las posiciones de los átomos de esta estructura en términos de los parámetros estructurales.

C.6.5.- El análogo monoatómico de la estructura wurtzita, que se obtiene al ocupar cada uno de los dos tipos de sitios con una misma especie atómica, es la estructura de tipo **diamante-hexagonal** (hd) o **lonsdalita**. El grupo espacial de la estructura lonsdalita es $P6_3/mmc$ y los cuatro átomos de la celda unidad primitiva ocupan las posiciones Wyckoff 4(f) $(1/3, 2/3, z)$ con $z \approx 1/16$. La estructura es centrosimétrica, con centro de inversión en el origen standard.

C.6.6.- En ambos casos, las distancias y la identidad de los primeros vecinos dependen del valor de

Estructuras Wurtzita/Lonsdalita, Zinblenda/Diamante			
Generadores			
$\mathbf{a}_1 = (1, 0, 0)a$, $\mathbf{a}_2 = (-1/2, \sqrt{3}/2, 0)a$, $\mathbf{a}_3 = (0, 0, c/a)a$			
Posiciones atómicas			
Wurtzita/Lonsdalita ($u_0 = 3/8$, $(c/a)_0 = 2\sqrt{2/3}$)			
Especie A		Especie B	
τ_1	(0, 0, 0)	τ_3	(0, 0, u)
τ_2	(1/3, 2/3, 1/2)	τ_4	(1/3, 2/3, 1/2 + u)
Zinblenda/Diamante ($(c/a)_0 = 6\sqrt{2/3}$)			
Especie A		Especie B	
τ_1	(0, 0, 0)	τ_4	(0, 0, 1/4)
τ_2	(1/3, 2/3, 1/3)	τ_5	(1/3, 2/3, 7/12)
τ_3	(2/3, 1/3, 2/3)	τ_6	(2/3, 1/3, 11/12)

Cuadro C.9: Vectores generadores de la red y posiciones atómicas en la celda unidad primitiva hexagonal (en la base de los generadores) para las estructuras wurtzita/lonsdalita y zinblenda/diamante. En el caso de las estructuras diamante y lonsdalita, las posiciones atómicas son ocupadas por átomos idénticos.

los parámetros estructurales, u (δz) y c/a . En el caso “ideal” ($u_0=3/8$, $(c/a)_0=\sqrt{8/3}$) las distancias a los cuatro primeros vecinos (de especies diferentes) son estrictamente iguales ($(\sqrt{3}/4)a$), y la coordinación es tetraédrica ideal, exactamente igual que en el caso de las estructuras zinblenda/diamante. En la práctica, los valores experimentales obtenidos para los dos parámetros estructurales en los materiales en los que se observa una fase estructural de tipo wurtzita/lonsdalita, son cercanos a estos valores ideales y la coordinación es aproximadamente cuatro.

C.6.7.- La estructura cúbica zinblenda y la estructura hexagonal wurtzita (ideal) presentan la siguiente semejanza. Ambas estructuras pueden representarse mediante un apilamiento de planos hexagonales monoatómicos. En el caso de la estructura zinblenda la secuencia de apilamiento es ...AaBbCc... y el eje z en esta representación hexagonal corresponde a la dirección (111) de la representación cúbica habitual de la estructura. En el caso de la estructura wurtzita la secuencia es ...AaBb... (mayúsculas y minúsculas denotan cada una de ellas una especie atómica distinta y las diferentes letras designan distintas posiciones respecto de un plano hexagonal de referencia). En el apilamiento, alternan una distancia larga entre planos, $(\sqrt{3}/4)a$, y una corta, $\frac{1}{3}(\sqrt{3}/4)a$. Las dos estructuras difieren únicamente a partir de los segundos vecinos; el tetraedro formado por los primeros vecinos, en el caso de la estructura wurtzita está girado 60° en torno al eje de apilamiento respecto de la estructura zinblenda, resultando, en cada caso, en una disposición local de los átomos “eclipsada” (wurtzita) o “escalonada”

(zincblenda).

C.7. Estructuras de tipo NaCl y CsCl

C.7.1.- El grupo espacial de la estructura cúbica diatómica de tipo **NaCl** (Cloruro Sódico, sal común o *rocksalt*) es $Fm\bar{3}m$, con átomos de una especie en las posiciones 4(a) (0,0,0) y átomos de la otra especie en posiciones 4(b) (1/2,1/2,1/2). Las coordenadas de los dos átomos en la celda unidad primitiva se dan en la Tabla C.10. La estructura es centrosimétrica, con centros de inversión en cada una de las posiciones atómicas (origen standard), así como en los sitios (1/4,1/4,0) etc respecto del origen standard (es decir, a mitad de distancia entre segundos vecinos). Cada átomo en la estructura NaCl está rodeado de seis primeros vecinos de especie diferente, a una distancia $a/2$, que forman los vértices de un octaedro perfecto. La estructura NaCl es la adoptada en condiciones normales por la mayor parte de los haluros de alcali. A alta presión ha sido observada en numerosos compuestos binarios de los grupos IIIa–Va y IIb–VIa (ver Tabla 1.2).

C.7.2.- El análogo monoatómico de la estructura NaCl es la estructura **cúbica simple** (sc), que corresponde a la ocupación de los dos sitios de la celda unidad de NaCl por átomos de la misma especie. El mismo grupo espacial de la estructura sc corresponde a un sistema de átomos completamente desordenado, que aleatoriamente ocupan los sitios de la estructura NaCl.

C.7.3.- Las estructuras zincblenda y NaCl, pueden representarse cada una mediante una celda unidad fcc con dos átomos en la base (Tablas C.8 y C.10), y pueden por lo tanto deformarse con continuidad una en la otra de forma simple manteniendo la misma celda unidad primitiva fcc y desplazando el átomo en (1/4,1/4,1/4) en zb a la posición (1/2,1/2,1/2) que tiene en la estructura NaCl.

C.7.4.- En la estructura diatómica **CsCl** (Cloruro de Cesio) los átomos de cada una de las dos especies están situados en los sitios 1(a) (0,0,0) y 1(b) (1/2,1/2,1/2), respectivamente, correspondientes al grupo espacial $Pm\bar{3}m$. La estructura es centrosimétrica con un centro de inversión en el origen. En el caso de un cristal monoatómico o de un compuesto binario desordenado en donde los átomos ocupan aleatoriamente las posiciones atómicas de la estructura CsCl, la estructura resultante es **cúbica**

Estructura NaCl			
Generadores			
$\mathbf{a}_1 = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})a$, $\mathbf{a}_2 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})a$, $\mathbf{a}_3 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)a$			
Posiciones atómicas			
Especie A		Especie B	
τ_1	(0, 0, 0)	τ_2	(0, 5, 0, 5, 0, 5)
Estructuras CsCl/bcc			
Generadores			
$\mathbf{a}_1 = (1, 0, 0)a$, $\mathbf{a}_2 = (0, 1, 0)a$, $\mathbf{a}_3 = (0, 0, 1)a$			
Posiciones atómicas			
Especie A		Especie B	
τ_1	(0, 0, 0)	τ_2	(0, 5, 0, 5, 0, 5)

Cuadro C.10: Vectores generadores de la red y vectores de la base (en componentes cartesianas y unidades de a , o en la base de los generadores) para las estructuras NaCl, CsCl y bcc. En bcc, ambos sitios de CsCl están ocupados por una misma especie atómica.

centrada en el cuerpo (bcc) y el grupo espacial es $Im\bar{3}m$ (con átomos en las posiciones 2(a) (0,0,0)).

C.7.5.- Los átomos en la estructura CsCl (ó bcc) tienen ocho primeros vecinos de distinta especie a una distancia $\sqrt{3}/4a$. Los seis segundos vecinos, de la misma especie, se encuentran a una distancia a . La estructura presenta una energía de Ewald pequeña y esto la hace candidata a ser estable a alta compresión en compuestos binarios. En condiciones normales, es la estructura adoptada por algunos compuestos binarios fuertemente iónicos (e.g. los haluros de alcali CsCl, CsBr y CsI). La forma desordenada de la estructura CsCl (bcc o *pseudo*-bcc) ha sido observada a alta presión en InSb y HgTe, y probablemente también en GaSb. No existe certeza experimental acerca de la observación de la forma ordenada en ningún compuesto binario IIIa–Va o IIb–VIa a alta presión.

C.7.6.- La estructura NaCl y la estructura CsCl pueden concebirse como un apilamiento de planos monoatómicos hexagonales según la secuencia ...AbCaBc..., equiespaciados una distancia $(c/a)/6$, siendo c el parámetro de celda en la dirección z de la red hexagonal. En el caso de la estructura NaCl, el cociente entre las constantes de red de la celda hexagonal es $c/a = \sqrt{6}$; en el caso de la estructura CsCl es $c/a = \sqrt{6}/2$, y las estructuras pueden transformarse de forma continua una en la otra haciendo variar c/a entre $\sqrt{6}$ (NaCl) y $\sqrt{6}/2$ (CsCl), que equivale a la deformación romboédrica de la celda cúbica descrita en C.4.6. Si se opta por la descripción romboédrica, la celda unidad primitiva contiene

un único par de átomos (ver C.4.6); en la representación hexagonal convencional, la celda unidad no primitiva contiene tres pares de átomos.

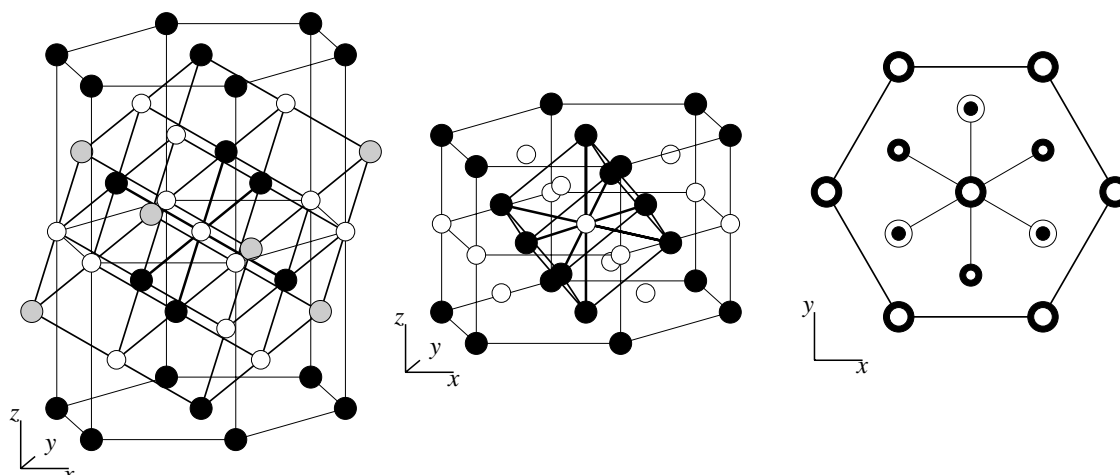


Figura C.7: Representación hexagonal de las estructuras NaCl y CsCl. La proyección sobre el plano x - y mostrada a la derecha indica el patrón de apilamiento de planos en ambos casos, que tan sólo difieren en la distancia entre planos: $(\sqrt{6}/6)a$ en el caso de NaCl y $(\sqrt{6}/12)a$ en el caso de CsCl.

C.8. Estructuras de tipo β -Sn, d- β -Sn, hexagonal simple, I_{hmm} , I_{hmm} e $I_{hmm}2$

C.8.1.- La estructura de la fase β del estaño (β -Sn) es tetragonal centrada en el cuerpo (grupo espacial $I4_1/amd$, centrosimétrico) y contiene dos átomos de la misma especie por celda primitiva unidad bct situados en las posiciones Wyckoff 4(a) (0,0,0) etc²² (Tabla C.11).

C.8.2.- La estructura de tipo β -Sn presenta un único grado de libertad a volumen fijo, que habitualmente se toma como el cociente entre las dos constantes de la red tetragonal, c/a . Para los valores de c/a que se obtienen experimentalmente en los materiales en los que se ha observado una fase con esta estructura ($c/a \approx 0,54$ en Si, Ge y Sn) la coordinación es aproximadamente 6 (ó 4+2, con cuatro primeros vecinos a una distancia $\frac{1}{4}\sqrt{4+(c/a)^2}a \approx 0,518a$ y dos segundos vecinos muy cercanos, a una distancia $(c/a)a \approx 0,54a$). Para el valor “ideal” $(c/a)_0 = \sqrt{4/15} \approx 0,516$ la coordinación es estrictamente 6 (la distancia a primeros vecinos es igual a $(c/a)_0$). Para $(c/a)_{cd} = \sqrt{2}$, la celda tetrag-

²²Los sitios 4(a) se refieren a la celda convencional tetragonal: en una celda primitiva bct el número de sitios es la mitad.

onal es de hecho cúbica (con eje x en la dirección $[110]$, la coordinación es tetraédrica ideal, y la estructura es idéntica a la del diamante; la estructura β -Sn puede así obtenerse a partir de la estructura diamante por deformación uniforme según uno de los ejes. Valores superiores de c/a en torno a 4 producen configuraciones con número de coordinación 8, que son sin embargo de relevancia nula en nuestro estudio.

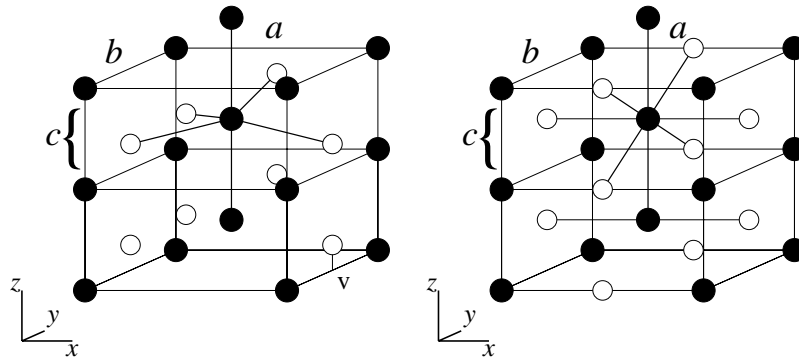


Figura C.8: Las estructuras Imm2 (izquierda) e Immm (derecha). Los dos tipos de sitios están indicados por “átomos” blancos y negros; la estructura Imma corresponde a la ocupación de los dos sitios de Imm2 por una misma especie. Las estructuras d- β -Sn/ β -Sn se obtienen a partir de Imm2/Imma tomando $v = 0,25$ y $b/a = c/a = 1$ (éste es el caso representado).

C.8.3.- El análogo diatómico de la estructura β -Sn (al que nos referiremos como **d- β -Sn**, siguiendo la nomenclatura introducida por Nelmes y colaboradores) se obtiene asignando a cada una de las dos especies atómicas uno de los dos sitios de la celda unidad primitiva. Como resultado, el centro de simetría de β -Sn a mitad de distancia entre estos dos primeros vecinos desaparece. El grupo espacial en este caso es $I\bar{4}m2$, con una especie ocupando las posiciones 2(a) (0,0,0) y la otra especie las posiciones 2(c) (0,1/2,1/4) (ambos sitios son equivalentes). La estructura d- β -Sn puede obtenerse a partir de la estructura zincblenda por deformación uniforme según uno de sus ejes. La estructura d- β -Sn ha sido propuesta en varias fases estructurales de alta presión de los compuestos de la familia IIIa-Va (GaAs entre otros). Los experimentos más recientes parecen sin embargo desmentir la existencia de una fase con tal estructura en todos los casos en donde había sido previamente propuesta.

C.8.4.- La estructura **hexagonal simple** (sh, ver Figuras C.8 y C.9) tiene grupo espacial $P6/mmm$ con un único átomo en la celda unidad primitiva (o en la posición 1(a) (0,0,0) de $P6/mmm$, que es un centro de inversión para la estructura). A volumen fijo, el único parámetro estructural de sh es

Estructuras Imm2/Imma			
Generadores			
$\mathbf{a}_1 = (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}(b/a), \frac{1}{2}(c/a))a,$			
$\mathbf{a}_2 = (\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}(b/a), \frac{1}{2}(c/a))a,$			
$\mathbf{a}_3 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}(b/a), -\frac{1}{2}(c/a))a$			
Posiciones atómicas			
Especie A		Especie B	
τ_1	$(-\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}(b/a), -\frac{1}{2}v(c/a))$	τ_2	$(-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}(b/a), \frac{1}{2}v(c/a))$

Cuadro C.11: Vectores generadores de la red y vectores de la base (en coordenadas cartesianas y unidades de a) para las estructuras Imm2 e Imma. Las estructuras β -Sn, d- β -Sn, sh e Immm se obtienen dando valores especiales a los parámetros estructurales. En el caso monoatómico, los dos vectores de la base se refieren a la misma especie atómica: en el caso diatómico, cada uno de ellos está relacionado con una de las dos especies atómicas distintas presentes en la estructura.

la razón entre parámetros de red, c/a . La coordinación depende del valor de c/a ; para $c/a=1$, cada átomo tiene ocho vecinos, seis en su mismo plano hexagonal y dos en planos adyacentes; si $c/a \leq 1$, como en la práctica ocurre en los casos en los que esta estructura ha sido observada (Si y Ge), la coordinación es aproximadamente 2+6. Si $c/a \geq 1$, la coordinación es 6+2.

C.8.5.- Las estructuras de tipo β -Sn, sh y d- β -Sn pueden considerarse como configuraciones particulares dentro de una clase más amplia de estructuras pertenecientes al sistema ortorrómbico que, atendiendo a su grupo espacial, son denotadas habitualmente como **Imma**, en el caso monoatómico, e **Imm2**, en el caso binario. En Imma, los átomos ocupan los sitios 4(e) $(0,1/4,v/2)$ del grupo espacial centrosimétrico *Imma*; en el análogo binario Imm2, una especie ocupa los sitios 2(a) $(0,0,0)$ y la otra los sitios 2(b) $(0,1/2,v)$ del grupo espacial no-centrosimétrico *Imm2*. En ambos casos, los dos tipos de sitios son equivalentes. Los vectores generadores y las posiciones atómicas en la celda unidad primitiva bco se dan en la Tabla C.11. A volumen fijo, existen tres parámetros estructurales: v y las razones entre los parámetros de la celda ortorrómbica, b/a y c/a . Los vectores de traslación y los vectores de la base de estas estructuras se dan en la Tabla C.11. Al igual que en el caso de Cmcm, los tres grados de libertad independientes de Imm2 e Imma a volumen fijo permiten una gran variedad de coordinaciones que en la práctica van de 6 (β -Sn/d- β -Sn) a 8 (sh/Immm).

C.8.6.- Las configuraciones atómicas correspondientes a v y a $1 + v$ son iguales por lo que se puede

restringir la variación del parámetro v al intervalo $[0,1)$. Este intervalo puede reducirse aun más de acuerdo con las siguientes observaciones: (i) reemplazar v por $-v$ equivale a efectuar una reflexión de la estructura según el plano $x-y$; salvo esto, la configuración queda inalterada; y (ii) reemplazar v por $1/2 + v$ junto con el intercambio de las longitudes de los ejes a y b deja igualmente inalterada a la estructura (excepto por una rotación de 90° en torno al eje z). A efectos de un estudio de las configuraciones no equivalentes se puede por lo tanto restringir la variación de v a un intervalo de longitud 0.25, que generalmente se toma entre $v=1/4$ y $v=1/2$.²³

C.8.7.- Para los valores extremos de este intervalo, la simetría aumenta. En el caso monoatómico (*Imma*), $v = 1/4$ y $b/a=c/a$ conduce a la estructura β -Sn mientras que $v = 1/2$ y $b/c = (b/a)/(c/a) = \sqrt{3}$ resulta en la estructura hexagonal simple, con eje c de la celda hexagonal según la dirección x de la representación tetragonal *Imma*. A través de la estructura *Imma* se puede por lo tanto deformar continuamente la estructura β -Sn en la estructura sh. Estos casos especiales son de particular importancia en un estudio de energías totales, ya que son posibles candidatos a extremos (locales) en el espacio de configuraciones definido por los grados de libertad de la estructura en cuestión.

C.8.8.- En el caso diatómico (*Imm2*), $v = 1/4$ y $b/a=c/a$ corresponde a la estructura d - β -Sn; si $v = 1/2$, el grupo espacial es *Immm* (centrosimétrico) y los átomos ocupan los sitios 2(a) (0,0,0) y 2(b) (0,1/2,1/2). Es importante observar que, a diferencia del caso monoatómico, en el caso diatómico los valores $v = 0,50$ y $(b/a)/(c/a) = \sqrt{3}$ no conducen a una estructura con simetría hexagonal.²⁴ Este hecho fue aparentemente pasado por alto en trabajos teóricos [127] y experimentales [128] previos, en los cuales se propuso a la estructura con $v=1/2$ y $(b/a)/(c/a)=\sqrt{3}$ como análogo binario de la estructura hexagonal simple. Al suponer (erróneamente) que la relación anterior entre constantes de red se seguía de consideraciones de simetría para compuestos binarios se omitió un grado de libertad en el análisis de la posible estabilidad de la estructura *Immm* y de su caracterización cristalográfica.

C.8.9.- En la estructura *Immm*, los átomos en los planos (011) presentan la misma disposición que los átomos en los planos (100) en la estructura NaCl, con una cierta distorsión rectangular. De hecho, la estructura NaCl puede transformarse de forma continua en la estructura *Immm* mediante sendas

²³De estas invarianzas se deduce inmediatamente que (i) las configuraciones correspondientes a $v = 0,5 + \delta$ y a $v' = 0,5 - \delta$ son equivalentes y (ii) las configuraciones correspondientes a $v = 0,25 + \delta$ y a $v' = 0,25 - \delta$ y constantes de red b y a intercambiadas son equivalentes.

²⁴Sin embargo, resulta interesante comprobar que en los compuestos binarios que hemos estudiado el valor de $(b/a)/(c/a)$ óptimo cuando $u = 1/2$ es próximo a $\sqrt{3}$.

deformaciones de la celda cúbica en las direcciones [011] y [100]. Cuando $b/a = \sqrt{2/3} \approx 0,816$ y $c/a = \sqrt{3}/3 \approx 0,577$, la estructura Immm deviene idéntica a la estructura NaCl, con los ejes del cubo convencional de NaCl en las direcciones $[0\bar{1}\bar{1}]$, [011] y [100].

C.9. Estructuras de tipo hexagonal compacta, doble hexagonal compacta y cúbica centrada en las caras

C.9.1.- La estructura monoatómica **hexagonal compacta** (hcp, grupo espacial $P6_3/mmc$, centrosimétrico) consiste en un apilamiento de planos hexagonales equiespaciados según la secuencia ...AB...²⁵ A volumen fijo, el único grado de libertad de esta estructura es la razón c/a entre constantes de la celda unidad hexagonal, que contiene dos átomos en posiciones equivalentes (Tabla C.12). El espaciamiento entre planos es $(c/a)/2$.

C.9.2.- En la estructura hcp, cada átomo tiene seis vecinos que se encuentran en el mismo plano hexagonal a una distancia a y otros seis vecinos en cada uno de los dos planos adyacentes (tres en cada plano) a una distancia $\sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{4}(c/a)^2}a$. Cuando $(c/a)_0 = \sqrt{8/3}$ (que equivale a un espaciamiento entre planos $\sqrt{2/3}a$), ambas distancias son iguales y cada átomo es dodecaordenado. La configuración resultante se denomina hcp *ideal*.

C.9.3.- En la estructura **doble-hexagonal compacta** (dhcp) la secuencia de apilamiento es ...ABAC... La celda unidad primitiva contiene cuatro átomos. La estructura dhcp es centrosimétrica. Al igual que en el caso hcp (del que sólo difiere en la orientación relativa de los primeros vecino en uno de los sitios, que resulta de la diferente secuencia de apilamiento), para un valor genérico de c/a , cada átomo tiene 6+6 vecinos próximos; si el espaciamiento entre planos es $\sqrt{2/3}a$ (ó $(c/a)_0 = 4\sqrt{2/3}a$ ideal) la coordinación es exactamente 12.

C.9.4.- A diferencia del caso hcp, en la estructura dhcp hay dos sitios no equivalentes: en uno, los 3+3 átomos vecinos en los planos superior e inferior se encuentran en disposición “eclipsada” (como

²⁵En ocasiones esta estructura es designada *mono* hexagonal compacta.

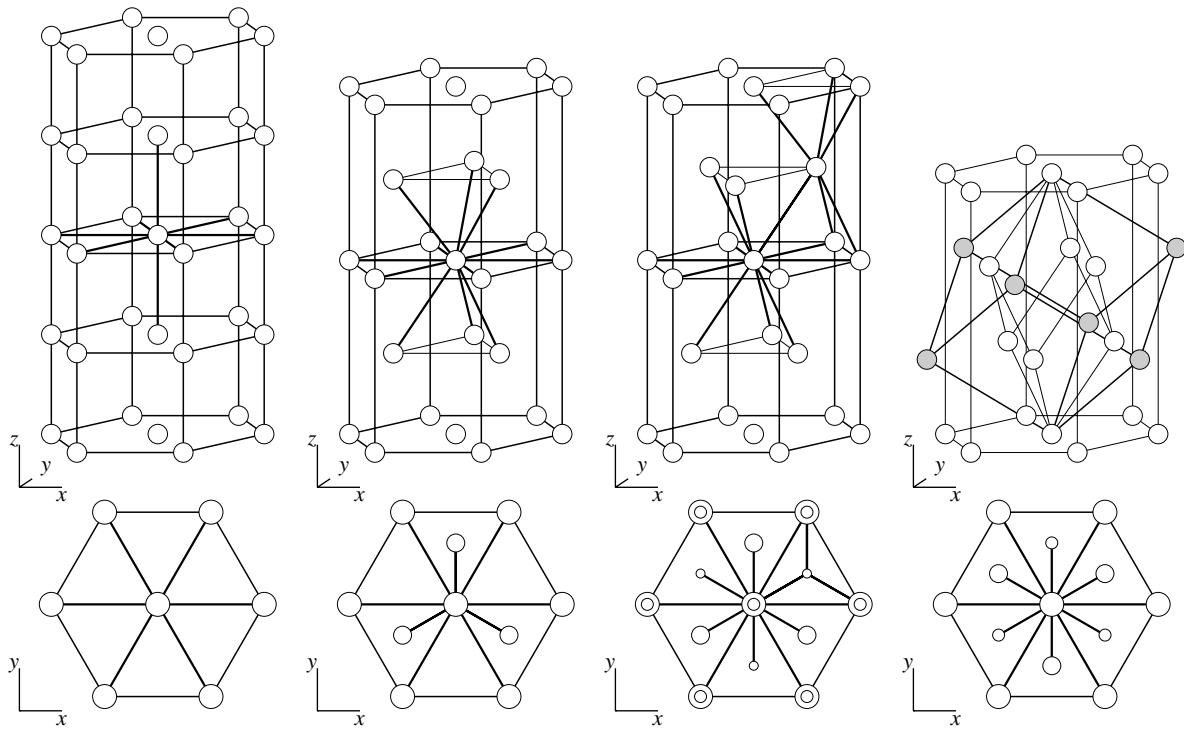


Figura C.9: De izquierda a derecha, las estructuras hexagonal simple (sh), hexagonal compacta (hcp), doble hexagonal compacta (dhcp) y fcc, representadas en una celda hexagonal convencional que en el caso de las estructuras sh y hcp está repetida 4 y 2 veces (respectivamente) en la dirección del eje c .

en hcp); en el otro sitio la configuración es “escalonada”.

C.9.5.- La estructura diatómica NiAs con $u = 1/4$ corresponde a la ocupación alternada de los planos hexagonales de la estructura monoatómica dhcp por una misma especie atómica. En este sentido, se puede pensar en la estructura NiAs como en el análogo binario de dhcp. Sin embargo, la razón c/a tiene en cada estructura valores muy diferentes. El valor ideal (o cercano al ideal) $c/a \sim 2\sqrt{8/3}$ para la estructura dhcp produciría en el caso binario una estructura con 12 primeros vecinos, 6 de los cuales serían de la misma especie, por lo que tal configuración es energéticamente muy desfavorable. En la práctica, el valor de c/a observado en las fases de tipo NiAs es $\sim \sqrt{8/3}$ (que también se considera “ideal” en el sentido comentado en C.5.5) y cada átomo tiene seis vecinos de distinta especie en sendos planos adyacentes.

C.9.6.- La estructura **cúbica centrada en las caras** (fcc) aparece representada en la Fig. C.9. Cada

Estructuras sh, hcp, dhcp y fcc	
Generadores	
$\mathbf{a}_1 = (1, 0, 0)a, \mathbf{a}_2 = (-1/2, \sqrt{3}/2, 0)a,$ $\mathbf{a}_3 = (0, 0, c/a)a$	
Posiciones atómicas	
sh	
τ_1	$(0, 0, 0)$
hcp $((c/a)_0 = 2\sqrt{2/3})$	
τ_1	$(0, 0, 0)$
τ_2	$(1/3, 2/3, \frac{1}{2})$
dhcp $((c/a)_0 = 4\sqrt{2/3})$	
τ_1	$(0, 0, 0)$
τ_2	$(1/3, 2/3, \frac{1}{4})$
τ_3	$(0, 0, \frac{1}{2})$
τ_4	$(2/3, 1/3, \frac{3}{4})$
fcc $((c/a)_0 = 3\sqrt{2/3})$	
τ_1	$(0, 0, 0)$
τ_2	$(2/3, 1/3, \frac{1}{3})$
τ_3	$(1/3, 2/3, \frac{2}{3})$

Cuadro C.12: Vectores generadores de la red y posiciones atómicas en la celda unidad primitiva hexagonal (en unidades de los generadores) para las estructuras sh, hcp, dhcp y fcc.

átomo tiene 12 primeros vecinos a una distancia $(\sqrt{2}/2)a$ (con a el parámetro de la celda cúbica convencional) y todos los sitios son equivalentes. La estructura fcc ha sido observada en Si a muy alta presión.

C.9.7.- La estructura fcc puede representarse igualmente como un apilamiento de planos hexagonales monoatómicos ...ABC..., equiespaciados una distancia $\frac{1}{3}(c/a)a = \sqrt{2/3}a$, siendo a y c las constantes de celda de esta representación hexagonal. La constante de la celda cúbica convencional de fcc, a_{cub} , está relacionada con a por medio de $(\sqrt{2}/2)a_{cub} = a$. Cada átomo está rodeado de doce primeros vecinos y los vecinos que ocupan los dos planos adyacentes de la representación hexagonal se encuentran en posición "escalonada". Para valores no ideales de c/a , la red fcc presenta una cierta distorsión ortorrómbica y la estructura puede ser económicamente representada en términos de una celda romboédrica con un solo átomo (ver C.4.6).

Estructura Cmca			
Generadores			
$\mathbf{a}_1 = (1, 0, 0)a, \mathbf{a}_2 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}(b/a), 0)a, \mathbf{a}_3 = (0, 0, c/a)a$			
$\mathbf{a}_1 = (\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}(b/a), 0)a, \mathbf{a}_2 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}(b/a), 0)a, \mathbf{a}_3 = (0, 0, c/a)a$			
Posiciones atómicas			
Sitios 8(d)		Sitios 8(f)	
τ_1	$(x, 0, 0)$	τ_5	$(0, y(b/a), z(c/a))$
τ_2	$(-x, \frac{1}{2}(b/a), \frac{1}{2}(c/a))$	τ_6	$(0, (-y + \frac{1}{2})(b/a), (z + \frac{1}{2})(c/a))$
τ_3	$(-x, 0, 0)$	τ_7	$(0, (y + \frac{1}{2})(b/a), (-z + \frac{1}{2})(c/a))$
τ_4	$(x, \frac{1}{2}(b/a), \frac{1}{2}(c/a))$	τ_8	$(0, -y(b/a), -z(c/a))$

Cuadro C.13: Vectores generadores de la red, posiciones atómicas (en coordenadas cartesianas y unidades de a) para la estructura Cmca. Esta elección de la base pone en evidencia que el origen es centro de inversión de la estructura.

C.10. La estructura Cmca

C.10.1.- La estructura recientemente descubierta en experimentos de alta presión en Cs [36] y Si [35] denominada **Cmca** de acuerdo con su grupo espacial, tiene una celda ortorrómbica centrada en las bases con 8 átomos²⁶ en posiciones Wyckoff 8(d) $(x, 0, 0)$ y 8(f) $(0, y, z)$ etc de Cmca.²⁷ La estructura Cmca es centrosimétrica y a volumen fijo tiene cinco grados de libertad estructurales; los tres parámetros internos x, y y z y los dos cocientes entre constantes de red b/a y c/a . La estructura Cmca se representa en perspectiva y en proyección en la Fig. C.10 (ver también las Fig. 2 y 3 de la Ref. [36]).

C.10.2.- La estructura Cmca presenta un cierto número de “invarianzas” respecto de los valores de los parámetros estructurales. Por “invarianza” queremos decir que para dos conjuntos de parámetros distintos las configuraciones correspondientes se encuentran relacionadas por una cierta operación puntual, de modo que las distancias relativas entre los sitios atómicos son iguales en ambos casos. Como consecuencia de esto, las energías internas de ambas configuraciones son iguales y las mismas son equivalentes desde un punto de vista de un estudio energético. Por ejemplo, respecto de los parámetros y y z , los conjuntos $(y, z), (0, 5 - y, 0, 5 - z), (-y, z), (y, -z), (1 - y, z)$ y $(y, 1 - z)$ son

²⁶O 16 átomos en la celda ortorrómbica convencional.

²⁷Esta estructura es también conocida bajo el nombre oC16 (ortorrómbica centrada en las bases con 16 átomos en la celda unidad convencional). Por consistencia con la nomenclatura utilizada en esta memoria para otras fases estructurales (e.g. Cmcm, Imm2, etc) hemos creído conveniente denominarla con arreglo a su grupo espacial.

equivalentes. Esto permite reducir la variación de estos parámetros a la mitad triangular superior del cuadrado $0 < y, z < 0.5$.

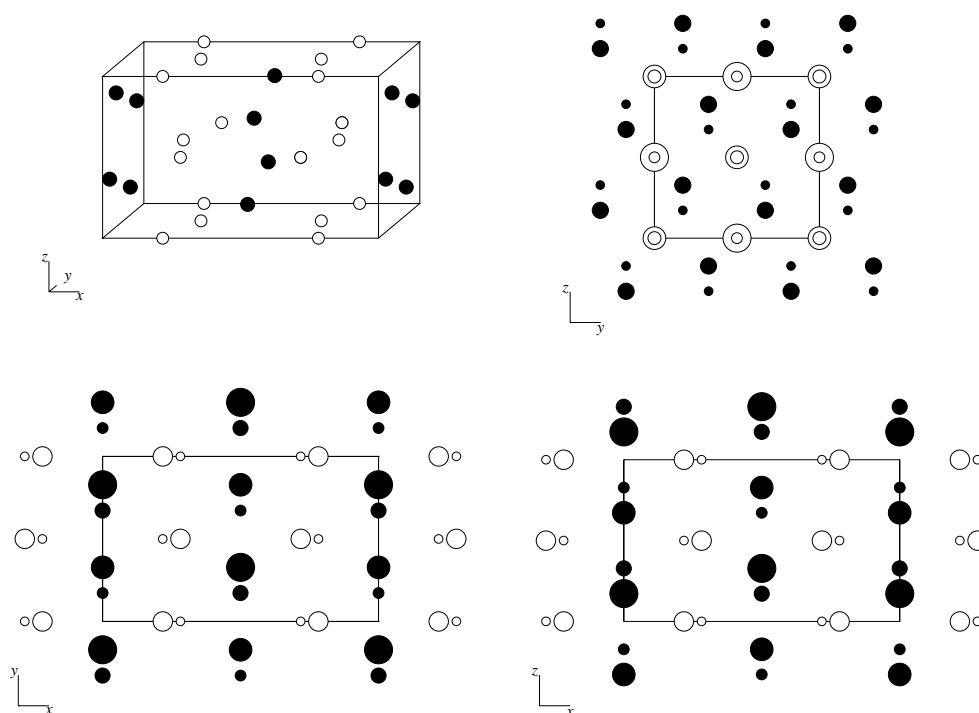


Figura C.10: La estructura Cmca, vista en perspectiva y en proyección según los distintos ejes cartesianos. La configuración representada corresponde a los valores de los parámetros estructurales obtenidos experimentalmente para la fase VI de Si ($x=0.218$, $y=0.173$, $z=0.328$, $b/a=0.598$ y $c/a=0.586$, a $p \approx 390$ kbar). Los “átomos” blancos y negros indican las posiciones de los sitios 8(f) y 8(d), respectivamente.

C.10.3.- Relacionado con el hecho anterior, existen ciertas configuraciones “especiales” de equilibrio, en donde las fuerzas se anulan por simetría. Por ejemplo, respecto de los parámetros y y z , esto ocurre cuando $y=z=0.25$, que para $b/a=c/a$ corresponde a una estructura tetragonal (bct cuando $x=0.25$, y fcc cuando, además, $b/a=c/a=1$). La configuración $x=0.25$, $y=0.25$, $z=0.5$ y $b/a=1/\sqrt{3}$ corresponde a la estructura sh, con el eje de la celda hexagonal orientado según el eje z (o según el eje y si $x=0.25$, $y=0.5$, $z=0.25$ y $c/a=1/\sqrt{3}$).

C.10.4.- los átomos que ocupan los sitios 8(f) en Cmca están dispuestos en planos de tipo (100); los átomos en las posiciones 8(d) forman capas con una elevada corrugación que alternan con los planos

formados por los sitios 8(f). Hay dos planos 8(f) y dos capas 8(d) por celda unidad.

C.10.5.- Para los valores experimentales de los parámetros estructurales obtenidos en Si y Cs (ver la Fig. C.10 y §7.8), que son muy parecidos en ambos casos, los átomos en los sitios 8(f) tienen once vecinos cercanos, irregularmente repartidos; 5 de ellos en sitios 8(f) del mismo plano y 3+3 en sitios 8(d) en los dos planos adyacentes. Los átomos que ocupan los sitios 8(d) tienen diez vecinos: 4 en sitios 8(d) del mismo plano y 3+3 en sitios 8(f) de los dos planos adyacentes.

C.10.6.- La estructura $Cmca$ ha sido interpretada en términos de capas de octaedros que aparecen apiladas en forma aproximadamente compacta según el eje a , con los octaedros de una capa rotados respecto de los octaedros vecinos (ver por ejemplo la Fig. 2 de la Ref. [36] y la discusión ahí presentada). Llamamos la atención acerca del hecho de que en todos los casos estudiados experimental y teóricamente (Cs, Si y Ge) existe sólo una pequeña desviación respecto de $b/a=c/a$, y que los valores de los parámetros internos y y z cumplen aproximadamente $y+z=0,5$, lo cual resulta en una característica forma “cuadrada” de los octaedros de grupos de átomos. Sin embargo, la estructura $Cmca$ no admite la simetría tetragonal que sugiere la equivalencia de las constantes de red, y la anterior relación entre parámetros internos tampoco se ve especialmente favorecida por razones de simetría.

Publicaciones

Parte de los resultados presentados en esta memoria han sido publicados en los siguientes artículos:

- A. Mujica y R.J. Needs, “First-principles calculations of the structural properties, stability, and band structure of complex tetrahedral phases of germanium: st12 and bc8”, *Phys. Rev. B* **48**, 17010 (1993).
- R.J. Needs y A. Mujica, “First-principles pseudopotential study of the structural phases of silicon”, *Phys. Rev. B* **51**, 9652 (1995).
- A. Mujica, R.J. Needs y A. Muñoz, “First-principles pseudopotential study of the phase stability of the III–V semiconductors GaAs and AlAs”, *Phys. Rev. B* **52**, 8881 (1995).
- A. Mujica y R.J. Needs, “The Cmc₂m structure as a stable phase of binary compounds: application to GaAs–II”, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, L237 (1996).
- A. Mujica, R.J. Needs y A. Muñoz, “High-pressure stability in III–V and II–VI binary compounds and the Cmc₂m phase: A theoretical study”, *Phys. Stat. Sol. (b)* **198**, 461 (1996).
- A. Mujica y R.J. Needs, “Theoretical study of the high-pressure phase stability of GaP, InP, and InAs”, *Phys. Rev. B* **55**, 9659 (1997); **56**, 12653E (1997).
- A. Mujica, A. Muñoz y R.J. Needs, “Theoretical study of the cinnabar phases in GaAs and GaP”, *Phys. Rev. B* **57**, 1344 (1998).
- A. Mujica, P. Rodríguez–Hernández, R.J. Needs y A. Muñoz, “AlX (X=As, P, Sb) compounds under pressure”, *Phys. Stat. Sol. (b)* **211**, 39 (1999).
- A. Mujica, A. Muñoz, S.Radescu y R.J. Needs, “High-pressure cinnabar-like phases in III–V compounds”, *Phys. Stat. Sol. (b)* **211**, 345 (1999).

Bibliografía

- [1] M.I. Eremets, *High-Pressure Experimental Methods* (Oxford University Press, Oxford, 1996).
- [2] A. Jayaraman, *Rev. Mod. Phys.* **55**, 65 (1983).
- [3] W.B. Holzapfel, *Rep. Prog. Phys.* **59**, 29 (1996).
- [4] M. Born y K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford University Press, Oxford, 1954).
- [5] R.M. Dreizler y E.K.U. Gross, *Density Functional Theory: An approach to the Quantum Many-Body Problem* (Springer Verlag, Berlin–Heidelberg, 1990).
- [6] R.G. Parr y W. Yang, *Density Functional Theory for atoms, molecules, and solids* (Oxford University Press, Oxford, 1989).
- [7] J.C. Phillips y L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [8] D.M. Ceperley y B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980), según parametrización en: J.P. Perdew y A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [9] L.M. Kleinman, *Phys. Rev. B* **21**, 2630 (1980).
- [10] A.H. MacDonald y S.H. Vosko, *J. Phys. C* **12**, 2977 (1979).
- [11] H.J. Monkhorst y J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5189 (1976).
- [12] W.E. Pickett, *Comput. Phys. Rep.* **9**, 115 (1989).
- [13] D. Hamann, M. Schlüter y C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [14] G.B. Bachelet, D. Hamann y M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).

- [15] D.R. Hamann, Phys. Rev. B **40**, 2980 (1989).
- [16] S.G. Louie, S. Froyen y M.L. Cohen, Phys. Rev. B **26**, 1738 (1982).
- [17] M. Teter, Phys. Rev. B **48**, 5031 (1993).
- [18] G. Kerker, J. Phys. C **13**, L189 (1980).
- [19] N. Troullier y J.L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [20] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [21] *International Tables for Crystallography*, Vol. A (*Space Group Symmetry*), editadas por T. Hahn, segunda edición revisada, (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht - Boston - Londres, 1989).
- [22] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling y B.P. Flannery, *Numerical Recipes (in Fortran): The Art of Scientific Computing*, 1ª edición (Cambridge University Press, Cambridge, 1989) y 2ª edición (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [23] C.M.M. Nex, J. Comput. Phys. **70**, 138 (1987); M.J. Hodgson y C.M.M. Nex, *ibid.* **79**, 484 (1988).
- [24] C.-L. Fu y K.-M. Ho, Phys. Rev. B **28**, 5480 (1983).
- [25] R.J. Needs, R.M. Martin y O.H. Nielsen, Phys. Rev. B **33**, 3778 (1986).
- [26] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **50**, 697 (1944).
- [27] S. Minomura y H.G. Drickamer, J. Phys. Chem. Solids **23**, 451 (1962).
- [28] J.C. Jamieson, Science **139**, 762 (1963); **139**, 845 (1963).
- [29] H. Olijnyk, S.K. Sikka y W.B. Holzapfel, Phys. Lett. **103A**, 137 (1984).
- [30] J.Z. Hu y I.L. Spain, Solid State Commun. **51**, 263 (1984).
- [31] J.Z. Hu, L.D. Merkle, C.S. Menoni y I.L. Spain, Phys. Rev. B **34**, 4679 (1986).
- [32] S.J. Duclos, Y.K. Vohra y A.L. Ruoff, Phys. Rev. Lett. **58**, 775 (1987).

- [33] S.J. Duclos, Y.K. Vohra y A.L. Ruoff, *Phys. Rev. B* **41**, 12021 (1990).
- [34] M.I. McMahon y R.J. Nelmes, *Phys. Rev.* **47**, 8337 (1993).
- [35] M. Hanfland, U. Schwarz, K. Syassen y K. Takemura, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1197 (1999).
- [36] U. Schwarz, K. Takemura, M. Hanfland, and K. Syassen, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2711 (1998).
- [37] N.E. Christensen, D.L. Novikov y M. Methfessel, *Solid State Commun.* **110**, 615 (1999).
- [38] R. Ahuja, O. Eriksson y B. Johansson, *Phys. Rev. B* **60**, 14475 (1999).
- [39] M.T. Yin y M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **26**, 5668 (1982).
- [40] K.J. Chang y M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **30**, 5376 (1984).
- [41] R.J. Needs y R.M. Martin, *Phys. Rev. B* **30**, 5390 (1984).
- [42] M.T. Yin, *Phys. Rev. B* **30**, 1773 (1984).
- [43] R. Biswas, R.M. Martin, R.J. Needs y O.H. Nielsen, *Phys. Rev. B* **30**, 3210 (1984); **35**, 9559 (1987).
- [44] K.J. Chang y M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **31**, 7819 (1985).
- [45] L.L. Boyer, E. Kaxiras, J.L. Feldman, J.Q. Broughton y M.J. Mehl, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 715 (1991); E. Kaxiras y L.L. Boyer, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng* **1**, 91 (1992).
- [46] S.P. Lewis y M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **48**, 16144 (1993).
- [47] S.P. Lewis y M.L. Cohen, *Solid State Comm.* **89**, 483 (1994).
- [48] A.K. McMahan y J.A. Moriarty, *Phys. Rev. B* **27**, 3235 (1983).
- [49] A.K. McMahan, *Phys. Rev. B* **30**, 5835 (1984).
- [50] M. Methfessel, R. Rodriguez y O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **40**, 2009 (1989).
- [51] R.H. Wentorf y J.S. Kasper, *Science* **139**, 338 (1963).
- [52] J.S. Kasper y S.M. Richards, *Acta Crystallogr.* **17**, 752 (1964).

- [53] J.M. Besson, E.H. Mokhtari, J. González y G. Weill, Phys. Rev. Lett. **59**, 473 (1987).
- [54] Y.-X. Zhao, F. Buehler, J.R. Sites y I.L. Spain, Solid State Commun. **59**, 679 (1986).
- [55] J. Crain, G.J. Ackland, J.R. Maclean, R.O. Piltz, P.D. Hatton y G.S. Pawley, Phys. Rev. B **50**, 13043 (1994).
- [56] R.O. Piltz, J.R. Maclean, S.J. Clark, G.J. Ackland, P.D. Hatton y J. Crain, Phys. Rev. B **52**, 4072 (1995).
- [57] B.G. Pfrommer, M. Côté, S.G. Louie y M.L. Cohen, Phys. Rev. B **56**, 6662 (1997).
- [58] R.J. Nelmes, M.I. McMahon, N.G. Wright, D.R. Allan y J.S. Loveday, Phys. Rev. B **48**, 9883 (1993).
- [59] F.P. Bundy y J.S. Kasper, Science **139**, 340 (1963).
- [60] R. Alben y D. Weaire, Phys. Rev. B **9**, 1975 (1974).
- [61] C.S. Menoni, J.Z. Hu y I.L. Spain, Phys. Rev. B **34**, 362 (1986).
- [62] S.B. Qadri, E.F. Skelton y A.W. Webb, J. Appl. Phys. **54**, 3609 (1983).
- [63] U. Dahmen, C.J. Hetherington, P. Pirouz y K.H. Westmacott, Scripta Metall. **23**, 269 (1989).
- [64] C.-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen y A. Zunger, Phys. Rev. B **46**, 10086 (1992).
- [65] J. Donohue, *The Structures of the Elements* (Wiley, New York, 1974).
- [66] J.D. Joannopoulos y M.L. Cohen, Phys. Rev. B **8**, 2733 (1973).
- [67] J.D. Joannopoulos y M.L. Cohen en *Solid State Physics* Vol. 31 (Academic, New York, 1976).
- [68] O.H. Nielsen y R.M. Martin, Phys. Rev. Lett. **28**, 697 (1983); Phys. Rev. B **32**, 3780 (1985); **32**, 3792 (1985).
- [69] R.J. Nelmes, M.I. McMahon, P.D. Hatton, J. Crain y R.O. Piltz, Phys. Rev. B **47**, 35 (1993).
- [70] M.I. McMahon, R.J. Nelmes, N.G. Wright y D.R. Allan, Phys. Rev. B **50**, 739 (1994).
- [71] E. Pehlke, en comunicación privada, y Ref. [72].

- [72] N. Moll, M. Bockstedte, M. Fuchs, E. Pehlke y M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **52**, 2550 (1995).
- [73] G. Kresse y J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
- [74] A. Werner, J.A. Sanjurjo y M. Cardona, *Solid State Commun.* **44**, 155 (1982).
- [75] Y.K. Vohra, K.E. Brister, S. Desgreniers, A.L. Ruoff, K.J. Chang y M.L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1944 (1986).
- [76] J.M. Besson, J.P. Itié, G. Weill, J.L. Mansot y J. González, *Phys. Rev. B* **44**, 4214 (1991).
- [77] D. Erskine, P.Y. Yu, K.J. Chang y M.L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2741 (1986).
- [78] P.J.H. Denteneer y W. van Haeringen, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**, L883 (1987).
- [79] C. Cheng, R.J. Needs, V. Heine y N. Churcher, *Europhys. Lett.* **3**, 475 (1987).
- [80] E. Wigner, *Phys. Rev. B* **46**, 1002 (1934)
- [81] M. Methfessel, en comunicación privada a R.J. Needs. Ver también el comentario a este efecto en la Ref. [37].
- [82] J.D. Barnett, V.E. Bean y H.T. Hall, *J. Appl. Phys.* **37**, 875 (1966).
- [83] M. Baublitz Jr. y A.L. Ruoff, *J. Appl. Phys.* **53**, 5669 (1982).
- [84] M. Senoo, H. Mii, I. Fujishiro y T. Fujikawa, *Proceedings of the 4th International Conference on High Pressure*, Kyoto, 1975, editado por J. Osugi (Kawakita, Kyoto, 1975), pp. 240-245, (citado en Ref. [61]).
- [85] K.J. Chang y M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **34**, 8581 (1986).
- [86] R.J. Nelmes y M.I. McMahon, *Semiconductors and Semimetals* **54**, 145 (1998).
- [87] R.J. Nelmes, H. Liu, S.A. Belmonte, J.S. Loveday, M.I. McMahon, D.R. Allan, D. Häusermann y M. Hanfland, *Phys. Rev. B* **53**, R2907 (1996).
- [88] C.H. Bates, F. Dacheville y R. Roy, *Science* **147**, 860 (1965).
- [89] R.G. Greene, H. Luo, T. Li y A.L. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2045 (1994).

- [90] R.G. Greene, H. Luo y A.L. Ruoff, *J. Appl. Phys.* **76**, 7296 (1994).
- [91] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures* (Interscience, New York, 1963).
- [92] M.I. McMahon, R.J. Nelmes, D.R. Allan, S.A. Belmonte y T. Bovornratanaraks, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5564 (1998).
- [93] R.J. Nelmes, M.I. McMahon, N.G. Wright y D.R. Allan, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1805 (1994).
- [94] R.J. Nelmes, M.I. McMahon, N.G. Wright y D.R. Allen, *Phys. Rev. B* **51**, 15723 (1995).
- [95] A. García y M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **47**, 6751 (1993).
- [96] S. Froyen y M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **28**, 3258 (1983).
- [97] J. Crain, S.J. Clark, G.J. Ackland, M.C. Payne, V. Milman, P.D. Hatton y B.J. Reid, *Phys. Rev. B* **49**, 5329 (1994).
- [98] C.A. Vanderborgh, Y.K. Vohra y A.L. Ruoff, *Phys. Rev. B* **40**, 12450 (1989).
- [99] S.B. Zhang y M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **39**, 1450 (1989).
- [100] M.I. McMahon, R.J. Nelmes, N.G. Wright y D.R. Allan, *Phys. Rev. B* **50**, 13047 (1994).
- [101] J.R. Chelikowsky y J.C. Phillips, *Phys. Rev. B* **17**, 2453 (1978).
- [102] H.J. McSkirmin, A. Jayaraman y P. Andreatch Jr., *J. Appl. Phys.* **38**, 2362 (1967).
- [103] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **58**, R1 (1985).
- [104] R.J. Needs y A. Mujica, *Phys. Rev. B* **51**, 9652 (1995).
- [105] G.C. Liu *et al.*, *Phys. Rev. B* **51**, 5678 (1995).
- [106] G.J. Ackland, en comunicación privada y *Erratum* a Ref. [124].
- [107] R.J. Nelmes y M.I. McMahon, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 106 (1995).
- [108] A. Mujica, R.J. Needs y A. Muñoz, *Phys. Rev. B* **52**, 8881 (1995).
- [109] A. Mujica y R.J. Needs, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, L237 (1996).

- [110] A. Mujica, R.J. Needs y A. Muñoz, *Phys. Stat. Sol. (b)* **198**, 461 (1996).
- [111] Q. Xia, H. Xia, A.L. Ruoff, *J. Appl. Phys.* **73**, 8198 (1993).
- [112] R.G. Greene, H. Luo y A.L. Ruoff, *J. Appl. Phys.* **76**, 7296 (1994).
- [113] R.G. Greene, H. Luo, T. Li y A.L. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2045 (1994).
- [114] R.G. Greene, H. Luo, K. Ghandehari y A.L. Ruoff, *J. Phys. Solids* **56**, 517 (1995).
- [115] R.J. Nelmes, M.I. McMahon y B.A. Belmonte, *Phys. Rev Lett.* **79**, 3668 (1997).
- [116] A. Mujica y R.J. Needs, *Phys. Rev. B* **55**, 9659 (1997); **56**, 12653E (1997).
- [117] A. Mujica, A. Muñoz y R.J. Needs, *Phys. Rev. B* **57**, 1344 (1998);
- [118] A. Mujica, P. Rodríguez–Hernández, R.J. Needs y A. Muñoz, *Phys. Stat. Sol. (b)* **211**, 39 (1999).
- [119] A. Mujica, A. Muñoz, S.Radescu y R.J. Needs, *Phys. Stat. Sol. (b)* **211**, 345 (1999).
- [120] M.I. McMahon y R.J. Nelmes, *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 485 (1995).
- [121] R.J. Nelmes, M.I. McMahon, N.G. Wright, D.R. Allan, H. Liu y J.S. Loveday, *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 539 (1995).
- [122] R.J. Nelmes y M.I. McMahon, en comunicación privada.
- [123] G.-D. Lee y J. Ihm, *Phys. Rev. B* **53**, 7622 (1996).
- [124] J. Crain, R.O. Piltz, G.J. Ackland, S.J. Clark, M.C. Payne, V. Milman, J.S. Lin, P.D. Hatton y Y.H. Nam, *Phys. Rev. B* **50**, 8389 (1994); **52**, 16936(E) (1996).
- [125] S. Hull y D.A. Keen, *Phys. Rev. B* **50**, 5868 (1994).
- [126] A. Mujica y R.J. Needs, *Phys. Rev. B* **48**, 17010 (1993).
- [127] S.B. Zhang y M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **35**, 7604 (1987).
- [128] S.T. Weir, Y.K. Vohra, C.A. Vanderborgh y A.L. Ruoff, *Phys. Rev. B* **39**, 1280 (1989).
- [129] M. Baublitz y A.L. Ruoff, *J. Appl. Phys.* **53**, 6179 (1982).

- [130] C.S. Menoni y I.L. Spain, Phys. Rev. B **35**, 7520 (1987).
- [131] Y.K. Vohra, S.T. Weir y A.L. Ruoff, Phys. Rev. B **31**, 7344 (1985).
- [132] G.Y. Guo, J. Crain, P. Blaha y W.M. Temmerman, Phys. Rev. B **47**, 4841 (1993).
- [133] *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, editado por O. Madelung, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 17.a, *Physics of Group IV elements and III-V compounds* (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1982).
- [134] M.I. McMahon y R.J. Nelmes, Phys. Rev. Lett. **78**, 3697 (1997).
- [135] U.D. Venkateswara, L.J. Cui, B.A. Weinstein y F.A. Chambers, Phys. Rev. B **43**, 1875 (1991).
- [136] M. Côté, O. Zakharov, A. Rubio y M.L. Cohen, Phys. Rev. B **55**, 13025 (1997).
- [137] J.M. Besson, en comunicación privada, y: G. Weill, J.C. Chervin y J.M. Besson, High Pressure Research **7**, 105 (1991).
- [138] J. Ihm, A. Zunger y M.L. Cohen, J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 4409 (1979).
- [139] V. Ozoliņš and A. Zunger, Phys. Rev. Lett. **82**, 767 (1999).
- [140] J. Wang, S. Yip, S.R. Phillpot y D. Wolf, Phys. Rev. Lett. **71**, 4182 (1993).
- [141] K. Mizushima, S. Yip y E. Kaxiras, Phys. Rev. B **50**, 14952 (1994).
- [142] J. Wang, S. Yip, S.R. Phillpot y D. Wolf, Phys. Rev. B **52**, 12627 (1995).
- [143] T.H.K. Barron y M.L. Klein, Proc. Phys. Soc. **85**, 523 (1965).
- [144] M. Born, Proc. Cambridge Philos. Soc. **36**, 160 (1940).
- [145] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, (Oxford University Press, Oxford, 1957).
- [146] J. Serrano, A. Rubio, E. Hernández, A. Muñoz y A. Mujica, enviado a Phys. Rev. B (Junio 2000).

“[...] The brown and charred rags that hung from the sides of it, I presently recognized as the decaying vestiges of books. They had long since dropped to pieces, and every semblance of print had left them. [...] Had I been a literary man I might, perhaps, have moralised upon the futility of all ambition. But as it was, the thing that struck me with heaviest force was the enormous waste of labour to which this sombre wilderness of rotting paper testified. At the time I will confess that I thought chiefly of the *Philosophical Transactions* and my own seventeen papers upon physical optics.”

The time machine, cap. 8, H.G. Wells (Londres 1895).

