

# Trabajo de Fin de Grado

Universidad de La Laguna

Estudio mecano-cuántico mediante  
primeros principios: Propiedades  
estructurales y elásticas de la calcopirita  
 $\text{AgGaTe}_2$ .

Yelko del Castillo Hernández

Tutores:

Dr. D. Alfonso Muñoz González

Dra. Dña. Plácida Rodríguez Hernández



# Contents

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Fundamentos teóricos</b>	<b>5</b>
2.1	Aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	6
2.2	Teoría del funcional de la densidad (DFT) . . . . .	7
2.2.1	Teoremas de Hohenberg y Khon . . . . .	7
2.2.2	Ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	7
2.2.3	Aproximaciones de la energía de canje y correlación . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Aplicación a sólidos cristalinos</b>	<b>9</b>
3.1	Periodicidad. Base de ondas planas . . . . .	9
3.2	Pseudopotenciales . . . . .	10
3.2.1	Pseudopotenciales conservadores de la norma . . . . .	10
<b>4</b>	<b>Elasticidad</b>	<b>11</b>
4.1	Tensor de tensión . . . . .	11
4.2	Tensor de deformación . . . . .	12
4.3	Módulos de elasticidad . . . . .	13
4.4	Criterios de estabilidad mecánica . . . . .	14
4.5	Ecuación de Birch-Murnaghan . . . . .	15
<b>5</b>	<b>Método de cálculo</b>	<b>15</b>
<b>6</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>17</b>
6.1	Propiedades estructurales . . . . .	17
6.2	Propiedades elásticas . . . . .	24
<b>7</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>32</b>
	<b>Referencias</b>	<b>33</b>



## Abstract

The study of condensed matter is a field of great importance in modern Physics, obtaining valuable information about physical properties of solid bodies. This is crucial for the development of new technology applications. In the past decades, material physics has been studied solely in laboratories but due to the advances on computers this trend has been changed to more theoretical calculus. The simulation by computer methods has been essential in the reduction of cost, time and availability of rare materials. Thanks to this trend, the field has been growing exponentially in correlation with the calculus power of current computers.

Material simulation is not trivial, going beyond basic systems with analytical resolution, the number of freedom degrees grows with the number of particles. The development of new theories allows an accurate solution using approximations and theoretical models such as Born-Oppenheimer approximation, Hohenberg-Kohn theorems, Kohn-Sham equations. Modern theoretical models unify many tools mentioned before, reducing effectively the calculus complexity that allows to obtain accurate solutions in a reasonable or finite time.

The present work will be focused on the condensed matter field that study materials at high pressure. First principles calculations (*ab initio*) will be applied to the chalcopyrite  $AgGaTe_2$ . The program used will be VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*). Structural and elastic properties will be obtained and possible instabilities in the material at high pressure will be studied.

In order to judge the efficiency and accuracy of this method, the result will be compared to experimental and theoretical results.

## 1 Introducción

El estudio de la materia condensada es un campo de gran importancia dentro de la Física actual que proporciona valiosa información sobre las propiedades físicas de los cuerpos sólidos, siendo esencial en muchos casos para desarrollar nuevas aplicaciones tecnológicas. Hasta hace unas décadas, la mayor parte de los datos sobre la materia se han obtenido de experimentos en laboratorios, esta tendencia ha ido cambiando en favor de métodos teóricos de cálculo. Este nuevo escenario ha sido propiciado por el avance de la teoría y el perfeccionamiento en los métodos teóricos de cálculo de primeros principios, que no requieren de información experimental para el estudio de la materia. En particular, se destaca el uso de los métodos *ab initio* basados en la teoría del funcional de la densidad, que ha demostrado su versatilidad en diferentes estudios de propiedades dentro de unos márgenes de fiabilidad suficientes a la vez que realizables con la potencia de cálculo de la que se dispone. Por supuesto, el cálculo teórico no sustituye totalmente a los laboratorios y los datos experimentales sino que se compaginan apoyándose los unos en los otros para avanzar de una manera eficaz en la comprensión de las propiedades de la materia.

El presente trabajo se centrará en la rama de la materia condensada que estudia el comportamiento de los sistemas a altas presiones. Los cambios que se producen en los materiales en estas condiciones permiten comprender como actúan las fuerzas en ellos y observando sus cambios estructurales se descubren propiedades características de su composición. Las condiciones de altas presiones no existen solo en la teoría o en los laboratorios, existe en la propia naturaleza, dotando a estos estudios de más interés.

Se pueden estudiar muchas propiedades de un sólido cristalino empleando técnicas de cálculo *ab initio*, pero en todos los casos, será siempre necesario, en primer lugar, saber en qué forma estructural se encuentra.

En este trabajo se realizará un estudio teórico de las características estructurales y de las propiedades elásticas del  $AgGaTe_2$ , un semiconductor ternario del grupo  $A^I B^{III} C^{VI}$  con estructura tipo calcopirita del grupo tetragonal  $I - \bar{4}2d$ .

## 2 Fundamentos teóricos

### Abstract

The development of modern models for computational simulations of materials has their origin in the past century. The problem of many bodies is of great difficult, with no analytical solution. Born and Oppenheimer introduced a first approximation which separate the movement of the electrons from the one of the nucleus. If these have a mass several orders of magnitude bigger than electrons, nucleus will appear to be almost static if a force is applied to the system.

The modeling of the systems is yet extraordinary complex due to the great number of freedom degrees. The density functional theory (DFT) is a formidable manner of reducing the calculus by taking in consideration that the electronic density of the system can be used to describe the properties of the material.

The density functional theory will be defined by the two theorems of Hohenberg and Kohn which enounce that if an external potential is applied, this will be determined by the fundamental state plus an additive constant. Later, the equations of Kohn and Sham will treat the system of many interacting electrons as a system that does not. This method consist in a way to treat the system in which each particle is submitted to a potential generated by the other particles while maintaining the density of the fundamental state.

La simulación computacional fue introducida como una herramienta para tratar problemas de muchos cuerpos a inicios de la década de los cincuenta. Gracias al incremento que ha experimentado el desarrollo de la tecnología de la computación, doblando su capacidad cada dieciocho meses durante los últimos años, se ha conseguido que la simulación computacional se haya constituido como una herramienta de cálculo fundamental tanto para experimentalistas como para teóricos. Se han desarrollado modelos computacionales capaces no solo de reproducir experimentos sino que además permiten predecir situaciones difíciles o imposibles de llevar a cabo en laboratorio.

No es ajeno a este crecimiento el campo de simulación de materiales, entendiendo por tal el estudio de la materia en una escala en la que los *bloques* constituyentes de un material interactúan unos con otros y con el entorno. Esta interacción determina la estructura interna, los procesos dinámicos y la respuesta a factores externos, tales como la presión o la temperatura. Las simulaciones de materiales adquieren una especial importancia ya que son el único método general para resolver modelos de muchas partículas interactuando entre ellas.

Los métodos *ab initio* han sido caracterizados como aquellos cálculos que parten de primeros principios o están basados en ecuaciones fundamentales de la física. En este sentido se considera que estos métodos operan sobre una base totalmente teórica. Inicialmente en estos métodos, los cálculos habían sido llevados a cabo por medio de la función de onda

del sistema estudiado. El origen de este enfoque puede atribuirse a Schrödinger, quien fue el primero en introducir la función de onda. Sin embargo, sólo es aplicable a sistemas muy pequeños. La limitación principal de este enfoque está vinculada a la imposibilidad de resolver analíticamente las interacciones entre más de dos cuerpos. En el caso del átomo de hidrógeno, que es el único cuya función de onda puede ser calculada a partir de los primeros principios, debe resolverse la fuerza de atracción entre el núcleo y el único electrón que presenta, pero para átomos con mayor número de electrones, deben resolverse las interacciones entre ellos y con respecto al núcleo. La complejidad de la función de onda se incrementa con el aumento del número de electrones, por ello, el enfoque puro de la función de onda no es aplicable en la práctica. Se debe resolver un problema de muchos cuerpos y dada las limitaciones de la computación actual será necesario aplicar varias aproximaciones que proporcionen un resultado que no se aleje de la realidad y optimicen el uso de los recursos.

## 2.1 Aproximación de Born-Oppenheimer

La energía de un sistema de átomos es una magnitud primordial, aportando información sobre la estabilidad del sistema, la facilidad con que ese sistema cambiará y reaccionará. En un sistema mecanocuántico, la energía vendrá dado por:

$$\hat{H}\Psi_n = E_n^{el}\Psi_n. \quad (1)$$

En el estudio de los materiales, haciendo referencia al centro de masa de los átomos y sin tener en cuenta la traslación se puede escribir su hamiltoniano como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (2)$$

$$\hat{T} = \hat{T}_e + \hat{T}_n, \quad (3)$$

$$\hat{V} = \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee}, \quad (4)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,j} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}. \quad (5)$$

El hamiltoniano tendrá dependencia de las coordenadas de los núcleos ( $\vec{R}$ ) y de los electrones ( $\vec{r}$ ), de igual manera lo hará la función de onda ( $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ ):

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (6)$$

siendo  $\hat{T}_e(\vec{r})$  y  $\hat{T}_n(\vec{R})$  la energía cinética de los electrones y del núcleo respectivamente.  $\hat{V}_{nn}(\vec{R})$  es la interacción entre núcleos y  $\hat{V}_{ee}(\vec{r})$  entre electrones.  $\hat{V}_{en}(\vec{r}, \vec{R})$  la interacción entre electrones y núcleo.

La aproximación de Born-Oppenheimer permite reducir el grado de complejidad [1] de este tipo de problemas. Parte de la premisa de que los electrones y los núcleos están sometidos a una fuerza de magnitud semejante, sin embargo, dado que estos últimos tienen una masa muy superior a la de los primeros, se puede considerar que los electrones reaccionarán de forma inmediata a los cambios en el sistema a diferencia de los núcleos. Con esta aproximación se podrá desprestigiar el término de energía cinética del núcleo ( $\hat{T}_n(\vec{R})$ ) frente a la de los electrones y tratar como una constante aditiva la interacción entre estos ( $\hat{V}_{nn}(\vec{R})$ ):

$$\hat{H} = \hat{H}_{el}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{nn}(\vec{R}), \quad (7)$$

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee}. \quad (8)$$

Tras aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer, el problema se puede reducir a un sistema con un conjunto de electrones que interactúan entre ellos y que están sometidos a un potencial externo.

## 2.2 Teoría del funcional de la densidad (DFT)

Una vez aplicada la aproximación de Born-Oppenheimer, el problema sigue siendo complejo. Esto es debido a los grados de libertad de la función de onda electrónica ( $3N$  variables). La teoría del funcional de la densidad (DFT) reduce de manera considerable el problema tratado al establecer que las propiedades del sistema en su estado fundamental dependen de la densidad electrónica.

### 2.2.1 Teoremas de Hohenberg y Khon

La base de la teoría de la DFT parte de dos teoremas enunciados por Hohenberg y Khon en 1964 [2]:

- Para cualquier sistema de partículas interactuando en un potencial  $V_{ext}(\vec{r})$ , este potencial está determinado particularmente por la densidad de partículas en el estado fundamental  $n_0(\vec{r})$  más una constante aditiva. Las propiedades del sistema, incluida la energía total, vendrán determinadas por  $n_0(\vec{r})$ .
- Para cualquier  $V_{ext}(\vec{r})$ , el funcional de la energía será único,  $E[n]$ , con densidad de partículas  $n(\vec{r})$ .

$$E[n] = \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F[n], \quad (9)$$

El campo externo  $V_{ext}(\vec{r})$  tendrá dependencia con el sistema, sin embargo,  $F[n]$  es una función universal, que no tiene dependencia con el potencial externo y se podrá aplicar a cualquier sistema. Se define de la siguiente manera:

$$F[n] = T[n] + V_{ee}[n]. \quad (10)$$

Minimizando el funcional, utilizando  $n_0(\vec{r})$ , con respecto a las variaciones en  $n(\vec{r})$ , se puede obtener la energía y la densidad del estado fundamental.

$$\left. \frac{\partial E[n]}{\partial n} \right|_{n_0} = 0 \longrightarrow E_0 = \int V_{ext}(\vec{r}_i)n_0(\vec{r}_i)d\vec{r}_i + F[n_0]. \quad (11)$$

Sin embargo, la forma de la función  $F[n]$  sigue siendo desconocida.

### 2.2.2 Ecuaciones de Kohn-Sham

Khon y Sham [3] plantean una teoría para el hamiltoniano del sistema de muchas partículas que consiste en aproximar el sistema de electrones que interactúan entre sí por uno en el que no lo hacen. Consiste en tratar un sistema en el que cada partícula esté sometida a un potencial generado por las demás partículas, manteniendo las densidades del estado fundamental. Se define de la siguiente manera:

$$F[n] = T_s[n] + V_h[n] + V_{xc}[n], \quad (12)$$

siendo  $T_s[n]$  la energía cinética para un sistema de electrones no interactuantes con densidad  $n$ , una aproximación suficientemente buena y más simple que la de un sistema donde interactúan;  $V_h$  es la parte clásica de la energía de interacción entre electrones, conocida como la aproximación Hartree y no tiene en cuenta los efectos cuánticos de canje y correlación [4]:

$$V_h = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' = \frac{1}{2} \int \nu_h[n](\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}, \quad (13)$$

$V_{xc}$  es la energía de canje y correlación, la diferencia entre el modelo cuántico con interacción electrónica y esta aproximación:

$$V_{xc} = T_e - T_s + V_{ee} - V_h. \quad (14)$$

En lugar de minimizar la expresión  $F[n]$ , se resuelve un sistema de ecuaciones de una partícula que deben ser tratadas por un método autoconsistente. La energía del estado fundamental se obtiene minimizando por el método de Lagrange con la forma del funcional:

$$\frac{\partial E}{\partial n} = \frac{\partial T_s}{\partial n} + \frac{\partial V_h}{\partial n} + \frac{\partial V_{xc}}{\partial n} + \nu_{ext} = \mu, \quad (15)$$

siendo  $\mu$  un multiplicador que conserva el número de electrones:

$$\int n(\vec{r})d\vec{r} = N = cte. \quad (16)$$

Este sistema es equivalente al de un conjunto de  $N$  partículas sin interacción con densidad  $n$  bajo un potencial  $\nu$ :

$$\frac{\partial E}{\partial n} = \frac{\partial T_s}{\partial n} + \nu = \mu, \quad (17)$$

se puede tratar como el conjunto de ecuaciones desacopladas de una sola partícula, con el potencial adecuado. D este modo se obtiene el valor de la densidad electrónica:

$$\left[ \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \nu \right] \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad i = 1, \dots, N; \quad (18)$$

$$\nu = \nu_{ext} + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\partial V_{xc}}{\partial n}; \quad (19)$$

$$n = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2. \quad (20)$$

### 2.2.3 Aproximaciones de la energía de canje y correlación

Aún falta por obtener una expresión de la energía de canje y correlación. Para conseguir una aproximación de la energía de canje y correlación, la forma más simple es la aproximación local de la densidad (*Local Density Approximation*). Consiste en aproximar esta energía por partícula de un sistema real  $\epsilon_{xc}(r_i)$  a un sistema homogéneo de electrones que interactúan con una densidad local igual a  $n(r_i)$ , la densidad real en ese punto,

$$V_{xc} = \int n(\vec{r}_i)\epsilon_{xc}(\vec{r}_i)d\vec{r}_i \approx \int n(\vec{r}_i)\epsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r}_i))d\vec{r}_i = V_{xc}^{LDA}. \quad (21)$$

Para obtener un valor aproximado de la energía se puede utilizar combinaciones de los resultados conocidos de un gas homogéneo de electrones por el método Monte Carlo cuántico para distintas densidades. Sin embargo, esta aproximación se puede mejorar teniendo en cuenta que la densidad del medio no es homogénea.

Los GGA (*Generalized Gradient Approximation*) aportan la dependencia de la energía de canje y correlación con la densidad y su gradiente:

$$V_{xc}^{GGA} = \int f(n, \nabla n) d\vec{r}. \quad (22)$$

Aunque la aproximación GGA es suficientemente buena, tiende a subestimar el enlace, aumentando el valor de los parámetros de celda. Lo opuesto ocurre en las aproximaciones LDA y por ello se suelen hacer los cálculos en ambas para comparar cual describe mejor el sistema en el rango deseado. Existen diferentes tipos (*flavours*) de GGA, en este trabajo se usará PBEsol [5], que esta adaptado a sólidos.

### 3 Aplicación a sólidos cristalinos

#### Abstract

The crystal solids can be generated by the repetition of the unit cells along the axis of symmetry as well as the potential produced by the nucleus through the system. This property can be used to describe the model of a crystal using bases of plane waves in discrete terms. In theory, this model needs an infinite number of planes waves. In the real calculus, an approximation can be made by limiting the energy of *cutoff*. The terms with low energy will be greater than the ones with high energy so it is indeed a good approximation.

The electrons near to the core do not contribute to the link between atoms so it can be treated like static electrons. The wave functions needed will be without nodes after this approximation, allowing the model to use pseudopotentials. Particularly, pseudopotentials that keep the norm are used to simulate effectively the atoms for a specific radius.

#### 3.1 Periodicidad. Base de ondas planas

Los sólidos cristalinos pueden generarse a partir de la repetición de la celda unidad ya que poseen simetría traslacional a lo largo de los vectores generadores de la red  $\vec{a}_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ . De igual manera el potencial ( $\nu$ ) generado por los núcleos y que afecta a las funciones de onda de los electrones debe ser de igual manera periódico con respecto a los posiciones definidas por los generadores en la red de Bravais ( $\vec{R}$ ):

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}), \text{ donde } \vec{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i, n_i \in Z. \quad (23)$$

El teorema de Bloch [6] es aplicable, bajo estas condiciones, a las funciones de onda electrónicas que se expresarán como una expansión en base de ondas planas de términos discretos:

$$\Psi_{n, \vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}} \Psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}), \quad (24)$$

y se puede expresar como:

$$\Psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) = e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n, \vec{k}}(\vec{r}), \text{ donde } u_{n, \vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n, \vec{k}}(\vec{r}) \quad (25)$$

$$\Psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{n, \vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}}, \quad (26)$$

donde los números cuánticos  $n$  y  $\vec{k}$  son el índice de banda y el momento cristalino respectivamente y  $\vec{G}$  son los vectores de la red en el espacio recíproco resultantes de realizar la transformada de Fourier a los vectores  $\vec{R}$ .

Las sumatorias sobre vectores de la red recíproca son en principio infinitas, ya que los desarrollos en términos de ondas planas de este tipo requieren un número infinito de términos. Sin embargo, en la práctica solo se pueden considerar unos pocos vectores de la red recíproca.

Los coeficientes  $c_{n, \vec{k}}(\vec{G})$  son más importantes para ondas planas (PW) con energías cinéticas bajas  $E^{PW} = 1/2|\vec{k} + \vec{G}|^2$  que para energías cinéticas altas por lo que se podrá definir un valor máximo para la energía permitiendo así utilizar un número finito de ondas planas haciendo posible el cálculo computacional. Estos vectores de la red recíproca estarán en el interior de una esfera de corte con radio:

$$\vec{G} = \sqrt{2E_{max}^{PW}}.$$

en torno a un cierto  $\vec{k}$ . La expresión de la energía de *cutoff* será la siguiente:

$$\frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cutoff}^{PW}. \quad (27)$$

Con esto la ecuación de Khon-Sham queda de la siguiente manera:

$$\sum_{\vec{G}'} \left[ \frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}'|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_{ext}(\vec{G} - \vec{G}') + V_H(\vec{G}\vec{G}') + V_{xc}(\vec{G} - \vec{G}') \right] c_{n, \vec{k}}(\vec{G}') = \varepsilon_n c_{n, \vec{k}}(\vec{G}), \quad (28)$$

sin embargo, el término de interacción entre los núcleos y los electrones requiere desarrollos con un elevado número de ondas planas para poderlo describirlo correctamente. Es crucial que se sustituya este término por uno menos costoso computacionalmente. Este se obtendrá a partir de la teoría de pseudopotenciales.

## 3.2 Pseudopotenciales

En un sistema de átomos, los electrones que van a contribuir principalmente al enlace serán los de las capas exteriores o de *valencia*. Los electrones de las capas más internas o de *core*, están muy localizados en torno al núcleo, esto permite tratarlos como si estuvieran estáticos junto al núcleo atómico. Al eliminar los estados de *core*, se elimina la necesidad de que las funciones de onda de los electrones de valencia sean ortogonales a ellos y por tanto estas funciones de onda pueden adoptar una forma que no tenga nodos. Se podrá trabajar con pseudopotenciales [7] que den cuenta de la interacción en las capas externas e internas de electrones y que producen funciones sin nodos [Figura 1].

### 3.2.1 Pseudopotenciales conservadores de la norma

Para generar pseudopotenciales conservadores de la norma es necesario un cálculo en el que se tratan explícitamente los  $N$  electrones del átomo independiente, en una configuración electrónica de referencia que esté relacionada con las que aparecen en el sólido. Se calcula

función de onda de todos los electrones y se transforma para obtener pseudofunciones que no requieran de un número elevado de ondas planas. A esta se le aplicará una serie de condiciones:

- Igualdad de los autovalores de la pseudofunción y la función de todos los electrones para todos los momentos angulares.
- Igualdad de la parte radial de la pseudofunción de onda y de la función de todos los electrones a partir de un radio de corte ( $r_{cut}$ ).
- Igualdad de la norma de la pseudofunción de onda y la función de todos los electrones.
- Carencia de nodos de la pseudofunción de onda.

Bajo estas condiciones se podrá obtener un pseudopotencial que simula de manera adecuada los átomos para un radio determinado ( $r_{cut}$ ).

## 4 Elasticidad

### Abstract

Density functional theory allows to obtain information on the way the crystal is affected by deformations in different axis. With the Cauchy stress tensor and Infinitesimal strain tensor, the elastic modulus and the mechanical stability criteria can be defined. Depending of the type of material many symmetries can be applied. In this particular case, a chalcopyrite of the  $I - \bar{4}2d$  group must fulfill six mechanical stability criteria. This is very important to the analysis of a material because it determine if a material can exist above some pressure. On the other hand, many types of modulus used to describe important properties of the system can be defined by the elastic constants, for example: Bulk modulus , Young modulus, Shear modulus.

Para determinar los módulos de elasticidad, es necesario introducir conceptos como la tensión y la deformación que sufre un cristal cuando se aplica una fuerza sobre él. Esto aportará información sobre la estabilidad del material además de poder calcular varios coeficientes de gran utilidad como pueden ser el módulo de Young o el coeficiente de Poisson, que aportan información sobre las propiedades elásticas del material estudiado.

### 4.1 Tensor de tensión

Si se considera un cubo de volumen unidad inmerso en el medio a estudiar, con los ejes paralelos a los ejes de coordenadas del sistema de referencia  $\{\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3\}$ , la tensión se podrá definir como la tensión que se ejerce sobre el cubo cuando se aplica una fuerza en el sistema que le rodea.

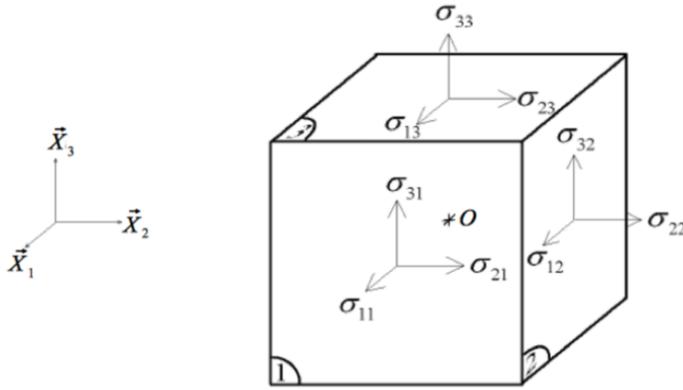


Figura 2: Cubo de volumen unidad y representación de la tensión del sistema en las caras de este.

La tensión no dependerá de la posición del elemento si se considera que la fuerza aplicada al cubo es igual en todos lados, si es homogénea. El tensor de tensión no dependiente de la posición vendrá definido por nueve componentes:

$$\sigma_{ij}, i, j = 1, 2, 3, \quad (29)$$

donde el primer subíndice indica la dirección de la fuerza aplicada y el segundo la componente normal a la cara aplicada. Para un sistema que está en equilibrio hidrostático se podría reducir el número de componentes de nueve a seis dado que  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ .

## 4.2 Tensor de deformación

Se supone una cuerda elástica monodimensional con un punto  $O$  en ella. Tomando el punto  $O$  como origen, se define la distancia  $OP = x$  [a en la Figura 3]. Ahora se supone un pequeño desplazamiento  $u$  en la cuerda, provocando una deformación y colocando el punto  $P$  en un emplazamiento  $P'$ . Con esto se definirá la distancia  $OP' = x + u$  [b en la figura 3].

A continuación se considera un punto  $Q$  próximo a  $P$ , este también se verá afectado por el desplazamiento  $u$  colocándolo en la posición  $Q'$ . Antes de la deformación se tiene un segmento  $PQ = \Delta x$  y tras la deformación  $P'Q' = \Delta x + \Delta u$ .

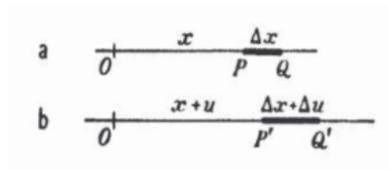


Figura 3: Representación de la deformación en un dimensión para la definición del tensor de estrés.

Se define la deformación de  $PQ$  de la siguiente manera:

$$\frac{P'Q' - PQ}{PQ} = \frac{\delta u}{\delta x}, \quad (30)$$

particularizando la deformación para el punto  $P$  se obtiene:

$$e = \lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{\delta u}{\delta x}. \quad (31)$$

Se puede generalizar este resultado para las tres dimensiones, aplicable a los sistemas con átomos siempre y cuando las deformaciones sean pequeñas. Se toma un punto  $x_j$  cualquiera con un desplazamiento  $u_j$  y se obtendrá un tensor de nueve componentes:

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}, \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (32)$$

siendo  $e_{ij}$  cantidades adimensionales pequeñas en comparación a la unidad.

Se puede definir el tensor de deformación como la parte simétrica de  $e_{ij}$ :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji}), \quad (33)$$

de manera que las nueve componentes toman la siguiente forma matricial [8]:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_{11} & \frac{1}{2}(e_{12} + e_{21}) & \frac{1}{2}(e_{13} + e_{31}) \\ \frac{1}{2}(e_{12} + e_{21}) & e_{22} & \frac{1}{2}(e_{23} + e_{32}) \\ \frac{1}{2}(e_{13} + e_{31}) & \frac{1}{2}(e_{23} + e_{32}) & e_{33} \end{pmatrix} \quad (34)$$

Las componentes diagonales corresponden a deformaciones axiales y el resto a deformaciones de cizalla.

### 4.3 Módulos de elasticidad

Se define una deformación pequeña como aquella que se produce al aplicar una tensión para deformar un sólido y que este sea capaz de recuperar la posición de equilibrio inicial. Dentro de ese límite es posible aplicar la Ley de Hooke. Esta enuncia que la deformación es directamente proporcional a la tensión en un sólido elástico:

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl}, \quad (35)$$

donde se tiene un tensor de rango cuatro  $S_{ijkl}$  definido como constantes de deformación elástica o constantes elásticas. A partir de esto se puede reescribir el tensor como:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl}, \quad (36)$$

siendo  $C_{ijkl}$  las constantes de rigidez elásticas o módulos de elasticidad. De nuevo, es un tensor de cuarto orden por lo que se tendrán 81 coeficientes  $S_{ijkl}$  como 81 coeficientes  $C_{ijkl}$ . Sin embargo, se puede reducir este número aplicando las simetrías encontradas en los tensores de tensión (29) y deformación (34).

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} = \sigma_{ji} &\longrightarrow C_{ijkl} = C_{jikl}; \\ \varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji} &\longrightarrow C_{ijkl} = C_{ijlk}; \end{aligned}$$

con esto se puede reducir el número de módulos de elasticidad de 81 a 36. Para una mayor simplificación se trabajará en notación matricial de Voigt [9], contrayendo los dos primeros índices  $ij$  y los dos últimos  $kl$ :

Notación tensorial	11	22	33	23,32	31,13	12,21
Notación matricial	1	2	3	4	5	6

Se reescriben los términos de la Ley de Hooke:

$$\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, 6).$$

Usando una aproximación de la energía elástica basada en un potencial cuadrático se obtiene una simetría entre los índices  $C_{ij} = C_{ji}$ . Con esto se reduce de 36 a 21 el número de constantes elásticas independientes.

Se toma en cuenta el material bajo estudio para conocer más simetrías del sistema. En este trabajo se trata con un material del grupo  $I - \bar{4}2d$  (122) y se tendrán tan solo seis módulos independientes [8]:

$$c = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{66} \end{pmatrix} \quad (37)$$

#### 4.4 Criterios de estabilidad mecánica

Con lo mencionado anteriormente, se pueden definir los criterios de estabilidad mecánica. Estos criterios están ligados a unas condiciones que dan cuenta de la energía tras una deformación homogénea. Para pequeñas deformaciones, la energía debería aumentar de manera positiva. Definidos por Born [10], estos criterios establecen cuando un sistema es estable y se pueden calcular definiendo la matriz de los módulos de elasticidad como positiva. Resolviendo el sistema para una red tetragonal, como es el caso del material estudiado en este trabajo, se obtendrán las siguientes condiciones:

$$C_{11} > 0, C_{11} - c_{12} > 0, C_{44}, C_{66}, C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2 > 0.$$

Sin embargo, Born probó que estas condiciones solo eran válidas en un sistema libre de estrés, sin presión externa, es por ello que se debe formular estos criterios en términos que den cuenta de la presión del sistema. En caso de presión hidrostática aplicada al sistema, los módulos de elasticidad serán [11]:

$$\begin{aligned} b_{ii} &= C_{ii} - P, \quad i = 1, 2, \dots, 6, \\ b_{12} &= C_{12} + P, \quad b_{13} = C_{13} + P, \quad b_{23} = C_{23} + P. \end{aligned} \quad (38)$$

Utilizando esta nueva notación para definir las condiciones se tendrá:

$$b_{11} > 0, b_{11} - b_{12} > 0, b_{44} > 0, b_{66} > 0, b_{33}(b_{11} + b_{12}) - 2b_{13}^2 > 0,$$

y por último, se sustituyen por su definición de modo que la presión quede implícita en estas condiciones de estabilidad generalizada:

$$\begin{aligned} B_1 &\equiv C_{11} - P > 0, \quad B_2 \equiv C_{11} - C_{12} - 2P > 0, \\ B_3 &\equiv (C_{33} - P)(C_{11} + C_{12}) - 2(C_{13} + P)^2 > 0, \quad B_4 \equiv C_{44} - P > 0, \quad B_5 \equiv C_{66} - P > 0. \end{aligned} \quad (39)$$

La violación de alguna de estas condiciones estará asociada con una inestabilidad mecánica en el material por lo que son de gran utilidad en el estudio de cualquier sistema.

## 4.5 Ecuación de Birch-Murnaghan

La ecuación de estado (EOS) es una relación presión-volumen o energía-volumen que describe el comportamiento de un sólido sometido a una compresión o expansión. El módulo de compresión (*Bulk*) da cuenta de la resistencia de un material a sufrir cambios en su volumen bajo una compresión o expansión uniforme. El módulo de compresión de equilibrio  $B_0$  de un cristal se define de la siguiente manera:

$$B_0 = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T. \quad (40)$$

Se define  $B'_0$ , un parámetro adimensional, como la primera derivada respecto a la presión a T constante:

$$B'_0 = - \left( \frac{\partial B_0}{\partial V} \right)_T. \quad (41)$$

La ecuación de estado (EOS) de Murnaghan [12] se basa en asumir que el módulo de compresión varía linealmente con la presión y se define de la siguiente manera:

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right]. \quad (42)$$

Más tarde, Birch mejora esta expresión y define la ecuación de estado de tercer orden Birch-Murnaghan [13]:

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \frac{V_0}{V} \right]^{\frac{5}{3}} \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (43)$$

Utilizando las constantes elásticas (37) se puede reescribir la expresión de módulo de compresión de la siguiente manera para el caso de un cristal con simetría tetragonal:

$$B_v = \frac{1}{9} [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}]. \quad (44)$$

## 5 Método de cálculo

### Abstract

The simulation program used in this work is Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) with and GGA approximation of PBEsol type, which is adapted to solids. A study is done to find an optimal number of k-point and cut-off energy. This procedure consists in selecting two volumes and obtaining the energy differences between those two in a range of different number of k-points and values of cut-offs. When the differences are converging to a fixed value, the approximation will be good enough. It is crucial to set properly those parameters, in the low end, the result will have a bigger error and in the high end, the cost of computational time will be higher for no reason.

El programa usado en este trabajo es Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) utilizando una aproximación GGA de tipo PBEsol.

Se realiza un estudio para obtener los puntos especiales en la zona de Brillouin (*k-points*) y energía de *cutoff* óptimos para la simulación. Para esto se toman dos volúmenes, en este caso 472 y 474 Å<sup>3</sup> y calcula la energía para diferentes *cutoff*, en este caso, un barrido desde 140 hasta 440 eV. Se comparan los resultados para uno y otro en cada caso buscando que la diferencia entre ambos sea un valor fijo, es decir, que converja hasta obtener unos valores consistentes.

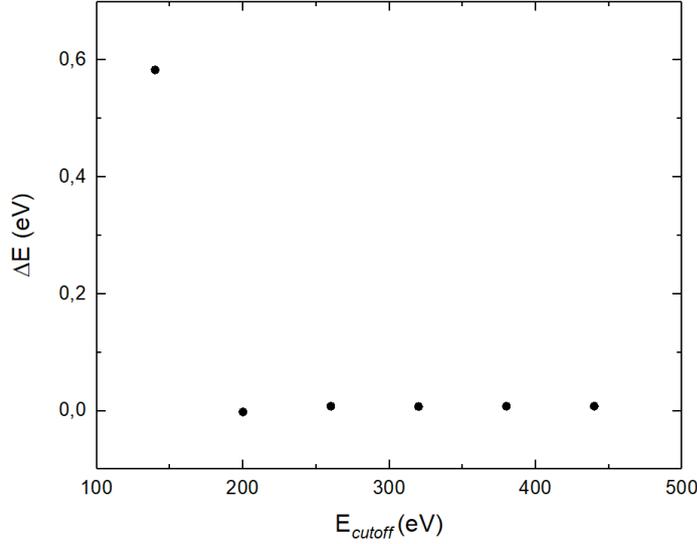


Figura 4:  $\Delta E$  en función de  $E_{cutoff}$  para los volúmenes 472 y 474  $\text{\AA}^3$ .

De manera semejante se aplica este mismo tratamiento a la hora de obtener un número de  $k$ -points suficiente. Se fija el sistema en 440 eV y se utiliza los mismos volúmenes.

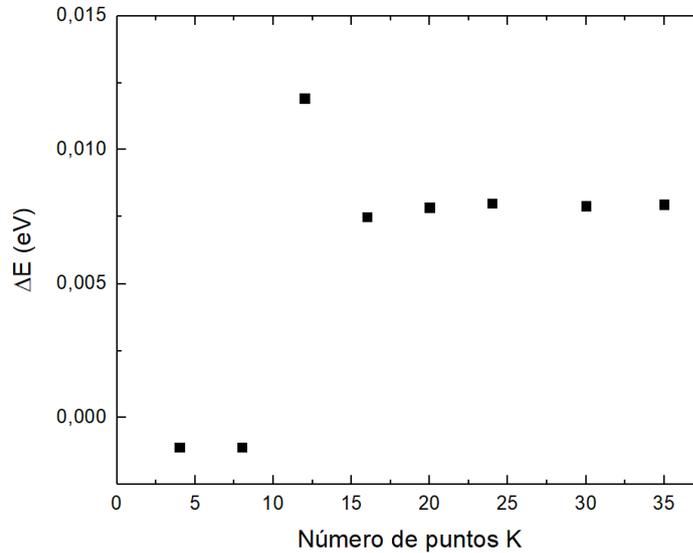


Figura 5:  $\Delta E$  en función del número de  $k$ -points para los volúmenes 472 y 474  $\text{\AA}^3$ .

De ambas gráficas se deduce que a partir de 20  $k$ -points y de 200 eV de *cutoff* los resultados empiezan a converger. Se escoge, por tanto, una base de ondas planas con una energía de corte de 440 eV y un enrejillado de 30 puntos especiales en la zona de Brillouin.

Se comenzará desde los parámetros de red y posiciones atómicas para un volumen de 472  $\text{\AA}^3$ , con estos se obtendrá una densidad  $n^{in}(\vec{r})$  inicial con la que calcular un  $V_{eff}$  que permite resolver las ecuaciones necesarias. Estas nos darán un  $n^{out}(\vec{r})$  con el que se

podrá obtener un  $V_{ext}$  y un  $V_{exc}$ , con los que calcular un nuevo  $V_{eff}$ . Este potencial debe coincidir con el de entrada, si no es así se deberá calcular un nuevo  $V_{eff}$  con el  $n^{out}(\vec{r})$  y repetir el proceso. Se dará por bueno el resultado cuando los potenciales convergen a un valor, suficientemente parecido dentro de un margen de error adecuado.

## 6 Resultados y discusión

### Abstract

In the first part, the structural properties of  $AgGaTe_2$  are calculated using the unit cell (16 atoms). The volume as well as the value of the lattice constants at zero pressure and the EOS fit will be used to obtain the Bulk modulus. In addition, it has been calculated the same parameters in PBE to show that, in comparison with reference data, it is a worst approximation compared to PBEsol.

Besides that, elastic properties are studied for this material using only the primitive cell (8 atoms) to save calculus time. The deformations in the material are applied stretching opposite corners, diagonal to the symmetry axis. The elastic constants and the stability criteria are showing a break of the material around 5 GPa.

Furthermore, other parameters are calculated using the elastic constants: Shear modulus, Bulk modulus, Young modulus and Poisson's ratio. In the majority, a anomaly behaviour has been found around the same pressure that in the stability criteria (5 GPa).

### 6.1 Propiedades estructurales

Se procede al estudio teórico de las características estructurales y de las propiedades elásticas del  $AgGaTe_2$ , un semiconductor ternario del tipo  $A^I B^{III} C^{VI}$  con estructura calcopirita del grupo tetragonal  $I - 42d$  y dos parámetros de red, a y c [Figura 6]. Este tipo de compuestos tiene características prometedoras en aplicaciones de dispositivos opto-electrónicos, células solares, células foto-electroquímicas, entre otras.

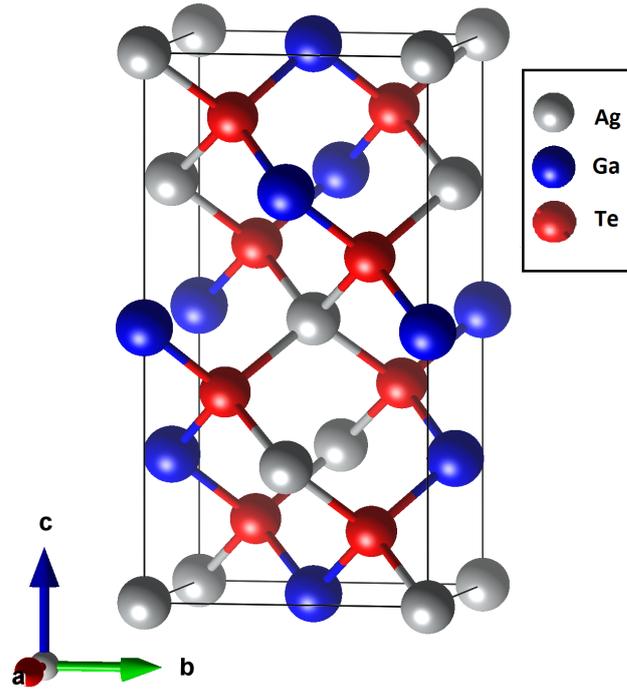


Figura 6: Celda unidad de  $AgGaTe_2$ . Formada por dos celdas primitivas tipo zinc blenda.

Se simula el sistema para diferentes volúmenes obteniendo el valor mínimo de la energía para cada uno. Este valor estará asociado a una configuración diferente, el punto máximo de relajación del material en cada escenario. Con esto se obtendrá la presión en cada volumen, las constantes de red y las posiciones de los átomos. En la Figura [7] se puede ver la relación de cada volumen con su energía correspondiente. Se busca obtener el valor mínimo global, aquel para el que la energía es mínima y que proporciona las constantes de red y posiciones atómicas de equilibrio. Se puede ver de igual manera en la Figura [8] donde se representa los valores de presión asociados a cada volumen, observando claramente donde se obtiene la presión cero.

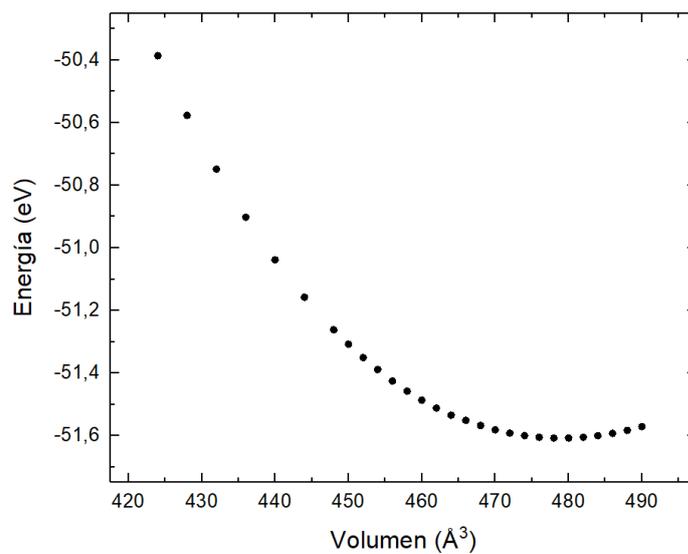


Figura 7: Relación de la energía frente al volumen.

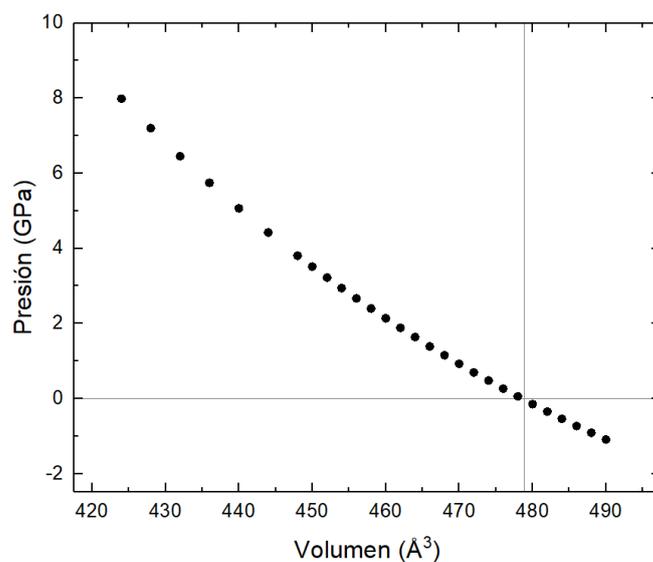


Figura 8: Relación de la presión frente al volumen.

Se muestra en la tabla los resultados obtenidos en este trabajo del volumen que minimiza la energía así como las constantes de red y la relación entre ellas a comparados con datos de otros trabajos ya sea de corte experimental o de cálculo computacional.

	$V_0(\text{\AA}^3)$	$a_0(\text{\AA})$	$c_0(\text{\AA})$	$c/a(\text{\AA})$
Este trabajo	478.630	6.2816	12.1137	1.9284
Ref. [14]		6.28	12.10	
Exp. Ref. [14]		6.28	11.96	
Ref. [15]	481.8	6.273	11.605	1.85
Exp. Ref. [15] 24	470.44, 464.02	6.288, 6.283	11.940	1.897
Ref. [15] otros		6.283, 6.23	11.94	1.919

Tabla 1: Parámetros en el volumen de equilibrio.

Los valores son próximos a los experimentales. Se aprecia una ligera sobre estimación dado por el método de simulación (GGA), más parecido a Ref. [15].

A continuación se representan los valores de las constantes de red para cada volumen al igual que la relación entre estos.

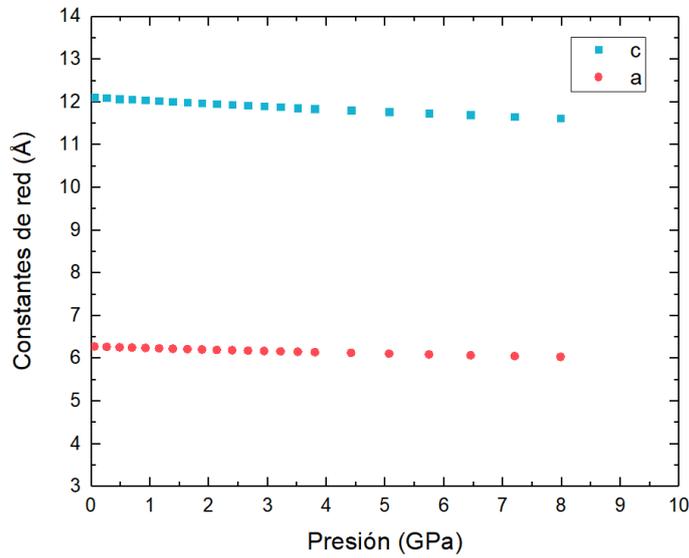


Figura 9: Evolución de las constantes de red en relación a la presión.

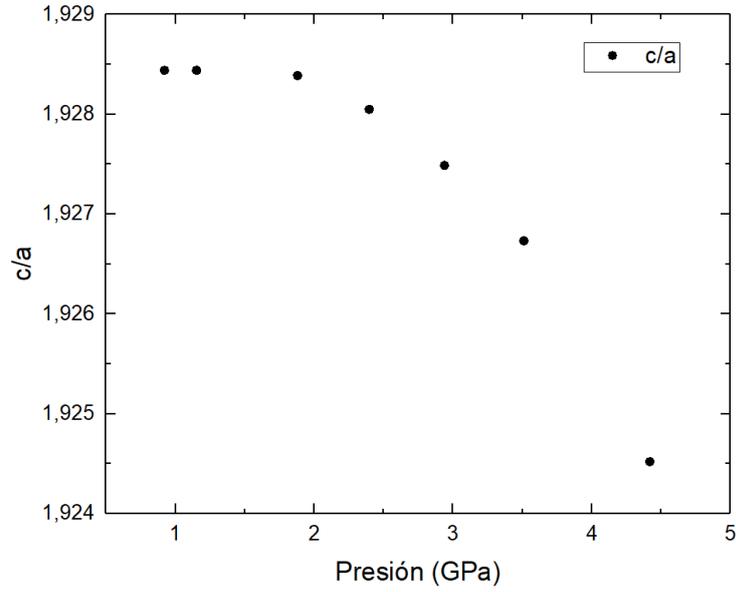


Figura 10: Relación entre ambas constantes frente a la presión.

Se aprecia, sobre todo en la Figura 10 como la constante de red  $c$ , disminuye de manera más rápida que  $a$  y  $b$ . El material es más compresible en la dirección  $c$ . Esto se puede ver con el módulo de la compresibilidad, definido de la siguiente manera:

$$K_x = -\frac{1}{x_0} \left( \frac{\partial x}{\partial P} \right), x = a, c. \quad (45)$$

En la siguiente tabla se compara el resultado obtenido con otros trabajos:

	$K_a(\text{Gpa}^{-1})$	$K_c(\text{Gpa}^{-1})$
Este trabajo	0.0051	0.0056
Este trabajo mediante constantes elásticas	0.0064	0.0075
Ref. [14]	0.0059	0.0073

Tabla 2: Módulo de compresibilidad.

Se hace un ajuste con la ecuación de estado (EOS) de tercer orden para obtener el módulo de Bulk [Figura 11] y se compara el resultado obtenido con otros resultados en la Tabla [3]:

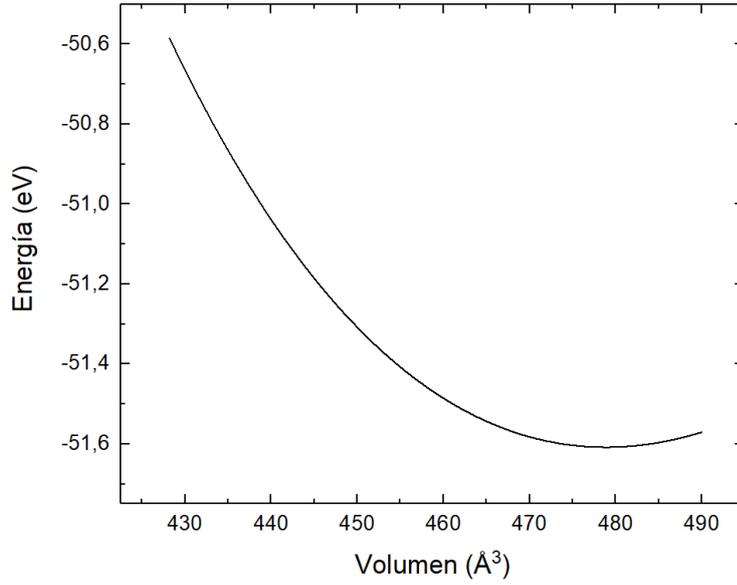


Figura 11: Ajuste EOS de tercer orden.

	$B_0(\text{GPa})$	$B'_0$
EOS 3 <sup>er</sup> orden	48.65	5.11
Cálculo a partir de constantes elásticas	49.32	
Ref. [14] mediante constantes elásticas	52	
Ref. [14] EOS	53.35	3.9
Ref. [15]	41.46	5.0
Exp. Ref. [15]	48.6	

Tabla 3: Módulo de Bulk y primera derivada obtenidos del ajuste EOS y con constantes elásticas.

De nuevo, se obtienen resultados muy semejantes a los valores experimentales de Ref. [15] y cercanos a los valores calculados en Ref. [14]. Se compara con el valor obtenido utilizando las constantes elásticas [Tabla 4] con la expresión (44).

A continuación se repiten los cálculos cambiando el tipo de funcional de PBEsol a PBE:

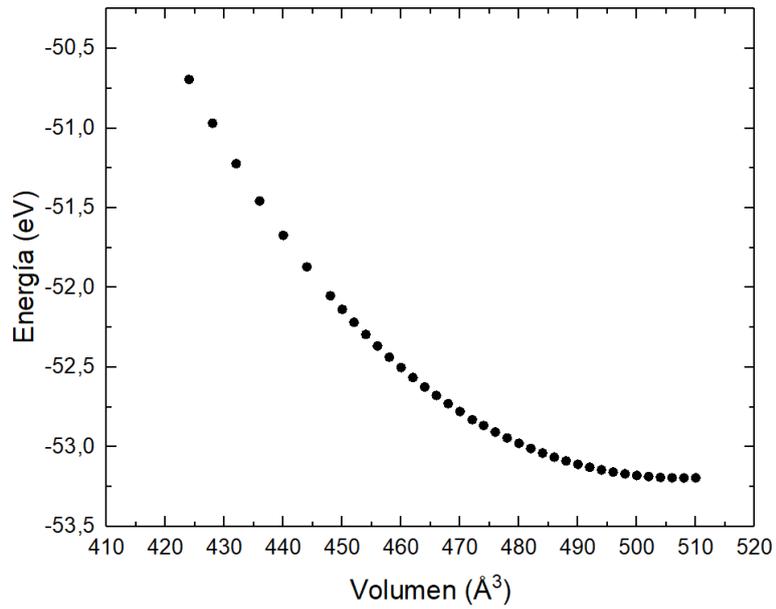


Figura 12: Relación de la energía con la volumen con la configuración PBE.

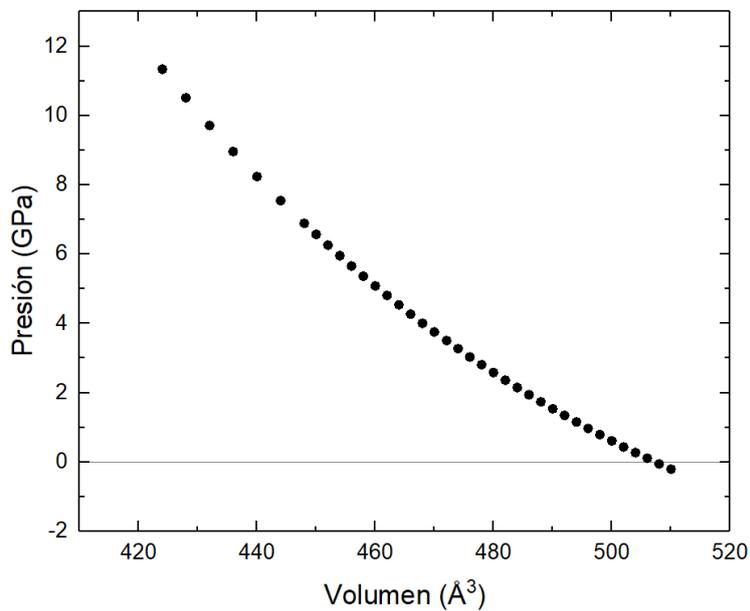


Figura 13: Relación de la presión con la volumen con la configuración PBE.

Se obtiene un  $V_0 = 508 \text{ \AA}^3$ , que es mayor del resultado obtenido con PBEsol, que es mejor para el estudio de sólidos.

## 6.2 Propiedades elásticas

Con los datos de la estructura ya relajada para cada una de las presiones presiones, se usa la celda primitiva con la finalidad de ahorrar cálculo computacional y se simulan pequeños desplazamientos para obtener los módulos de la elasticidad a esas presiones. Se muestran en la Tabla [4] los valores a presión cero junto a los datos de otro trabajo teórico y se representa la evolución de estas constantes con el aumento de la presión en la Figura[14]

Parámetros	Este trabajo	Ref. [14]
$c_{11}$	66.14	69
$c_{33}$	62.27	63.2
$c_{44}$	24.75	19.7
$c_{66}$	25.80	23.7
$c_{12}$	41.53	44.6
$c_{13}$	41.56	45.5

Tabla 4: Constantes elásticas teóricas a presión cero.

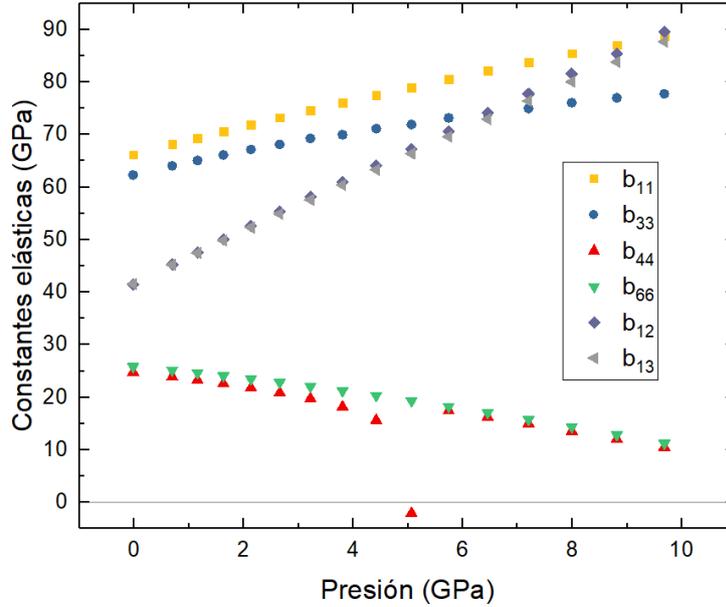


Figura 14: Dependencia de los módulos de elasticidad con la presión.

Se aprecia una caída por debajo del cero en  $b_{44}$  cerca de los 5 GPa que podría dar lugar a inestabilidad mecánica. Para confirmar esta hipótesis se representan gráficamente los criterios de estabilidad  $B_i$ , definidos anteriormente, frente a la presión.

$$\begin{aligned}
 B_1 &\equiv C_{11} - P > 0, \quad B_2 \equiv C_{11} - C_{12} - 2P > 0, \\
 B_3 &\equiv (C_{33} - P)(C_{11} + C_{12}) - 2(C_{13} + P)^2 > 0, \quad B_4 \equiv C_{44} - P > 0, \quad B_5 \equiv C_{66} - P > 0,
 \end{aligned}
 \tag{46}$$

Se representan por separado para una mejor observación de su tendencia dado la diferencia en escalas entre ellas.

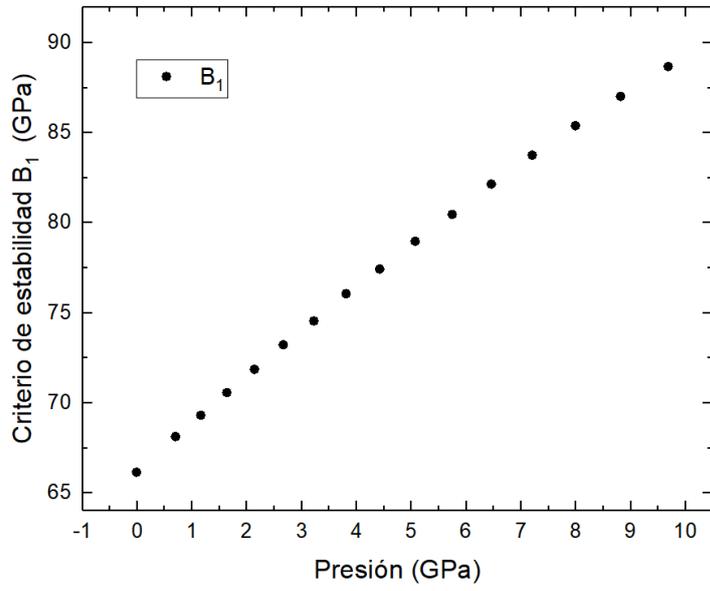


Figura 15: Evolución del criterio de estabilidad  $B_1$ .

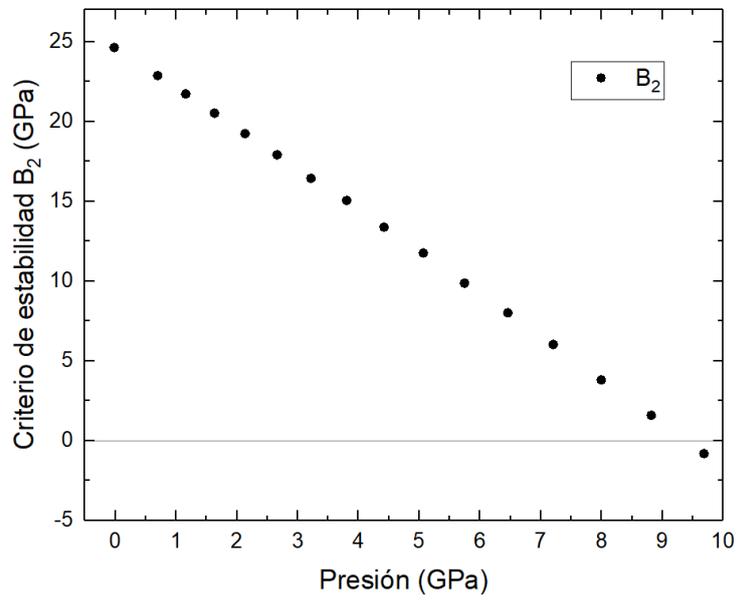


Figura 16: Evolución del criterio de estabilidad  $B_2$ .

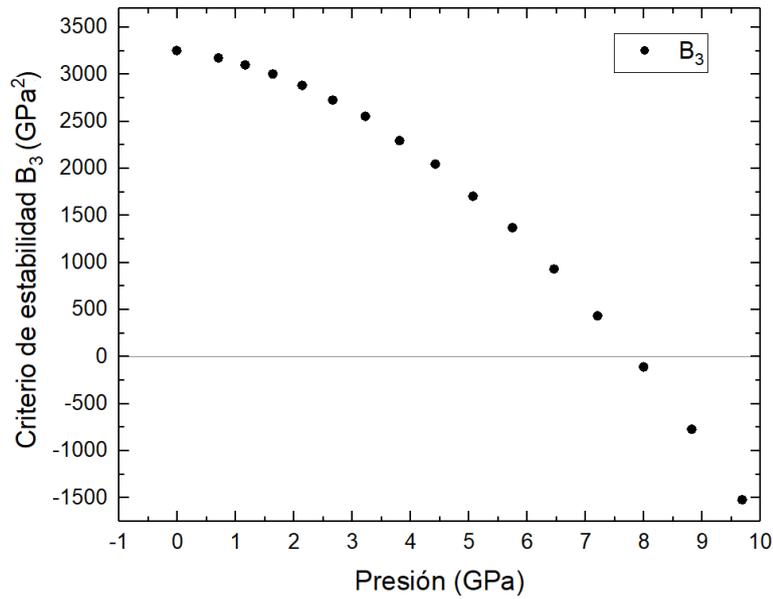


Figura 17: Evolución del criterio de estabilidad  $B_3$ .

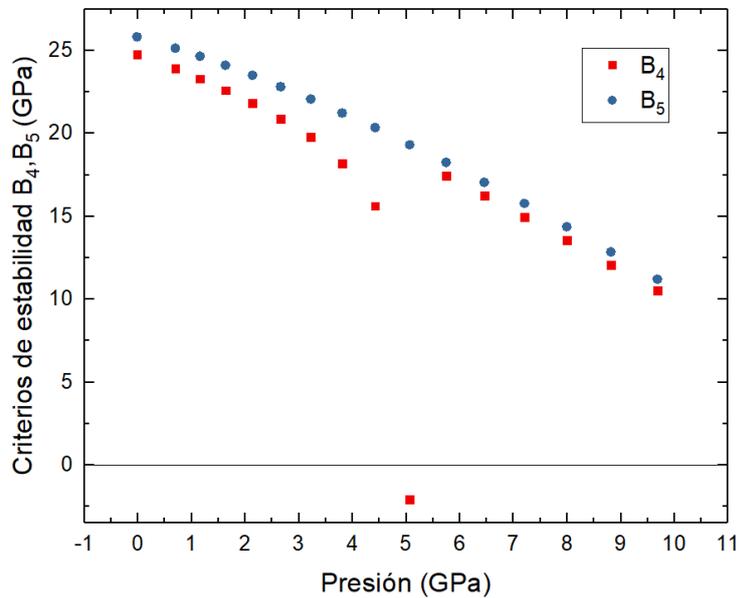


Figura 18: Evolución del criterio de estabilidad  $B_4$  y  $B_5$ .

El criterio de estabilidad  $B_1$  aumentan con la presión,  $B_5$  disminuye mientras que mientras  $B_2$ ,  $B_3$  y  $B_4$  llegan incluso a 0 en en el rango de presiones utilizado.  $B_4$  será el criterio más limitante, llegando a 0 en torno a los 5 GPa y por lo tanto incumpliendo la condición  $B_4 > 0$ .

Con las constantes elásticas se pueden calcular una serie de parámetros de los materiales que pueden resultar de gran interés. En la Tabla [3], se muestra el resultado obtenido del módulo de compresibilidad (*Bulk modulus*) usando las constantes elásticas (44) en la aproximación de Voigt [9]. Ahora se muestra la gráfica de la evolución de este parámetro en relación a la presión:

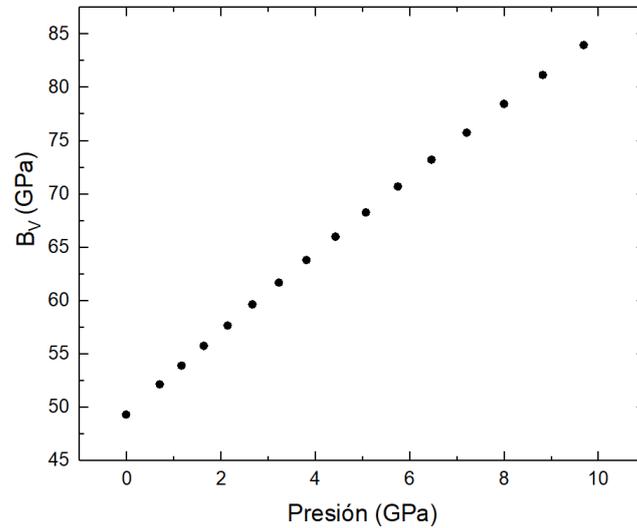


Figura 19: Evolución del módulo de compresibilidad en relación a la presión para la aproximación de Voigt.

Este va en aumento con la presión, mostrando que efectivamente, la facilidad con la que se comprime el material disminuye para volúmenes cada vez más pequeños.

El módulo de la compresibilidad en función de las constantes elásticas en la aproximación de Reuss [16] toma la siguiente forma:

$$B_r = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_3^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (47)$$

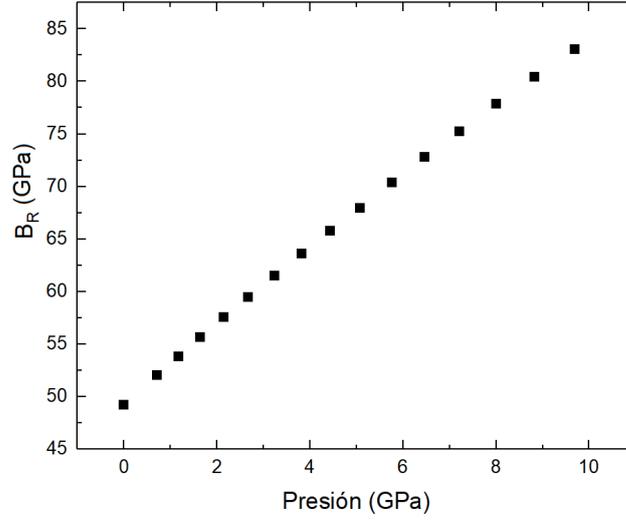


Figura 20: Evolución del módulo de compresibilidad en relación a la presión para la aproximación de Reuss.

El valor de  $B$  obtenido mediante constantes elásticas y el calculado por el ajuste de la ecuación de estado [tabla 3] coinciden. Esto da idea de la consistencia del método y de la calidad de la simulación.

Otro parámetro calculable con las constantes elásticas da cuenta del cambio que se produce en la estructura de un material cuando se le aplica una fuerza de manera constante. Este se define como módulo de cizalladura (*shear modulus*) en la aproximación de Voigt [9] y tiene la siguiente expresión en función de las constantes elásticas:

$$G_v = \frac{2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66}}{15}. \quad (48)$$

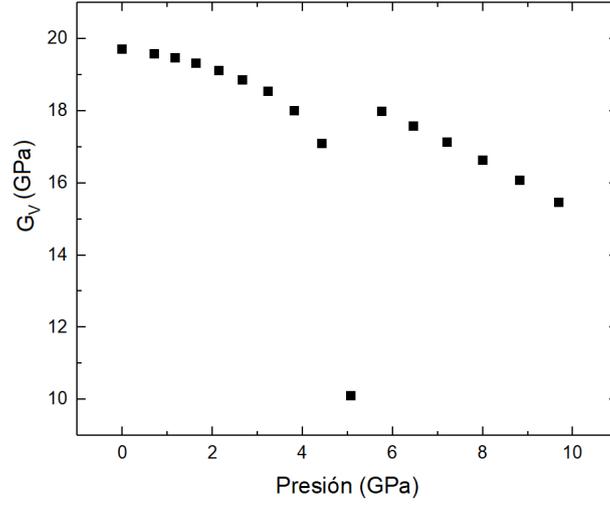


Figura 21: Evolución del módulo de cizalladura en relación a la presión para la aproximación de Voigt.

Se puede apreciar como en torno a 5 GPa existe un comportamiento inusual y este será debido a que el material ya no es estable. Se muestra de igual manera este módulo calculado para el límite de Reuss [16]. Definido de la siguiente manera:

$$G_R = 15 \left\{ \frac{18B_V}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2} + \frac{6}{C_{11} - C_{12}} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right\}^{-1} \quad (49)$$

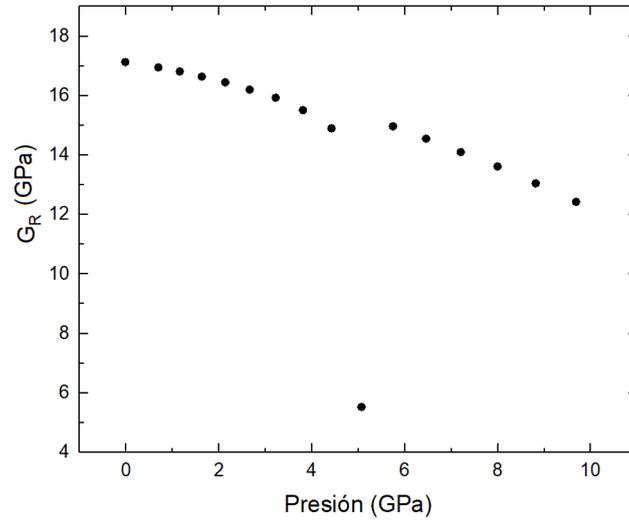


Figura 22: Evolución del módulo de cizalladura en relación a la presión para la aproximación de Reuss.

Otra propiedad de gran utilidad que se puede calcular es la anisotropía, que da cuenta de la diferencia en las propiedades del material cuando se mide a lo largo de los ejes en

distintas direcciones. Esta propiedad es una consecuencia directa de la estructura interna del material.

$$A = \frac{2C_{66}}{C_{11} - C_{12}}. \quad (50)$$

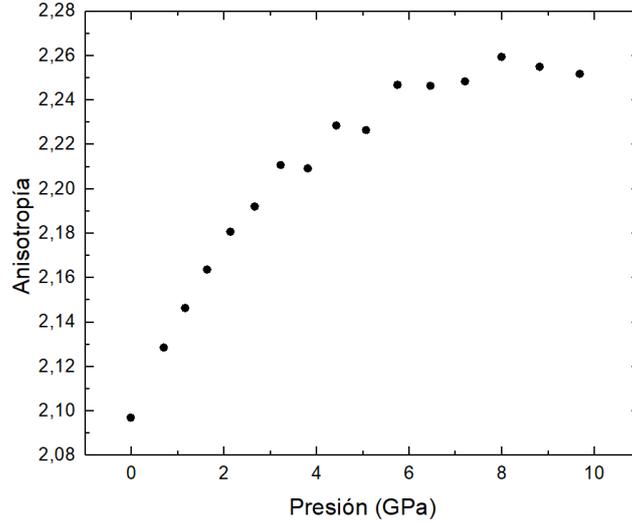


Figura 23: Evolución de la anisotropía en relación a la presión.

Teniendo los valores de los módulos de compresibilidad y de cizalladura para las dos aproximaciones podemos definir el valor de ambos [17]:

$$B = \frac{B_V + B_R}{2} \text{ y } G = \frac{G_V + C_R}{2}, \quad (51)$$

con estos valores se puede obtener dos parámetros de gran interés. Uno de ellos es el coeficiente de Poisson que aporta información de como el sistema se comprime en la dirección de la fuerza que se ejerce sobre y por tanto como se deforma el eje perpendicular a esta. Se define de la siguiente manera:

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}, \quad (52)$$

y se representa su evolución en relación a la presión:

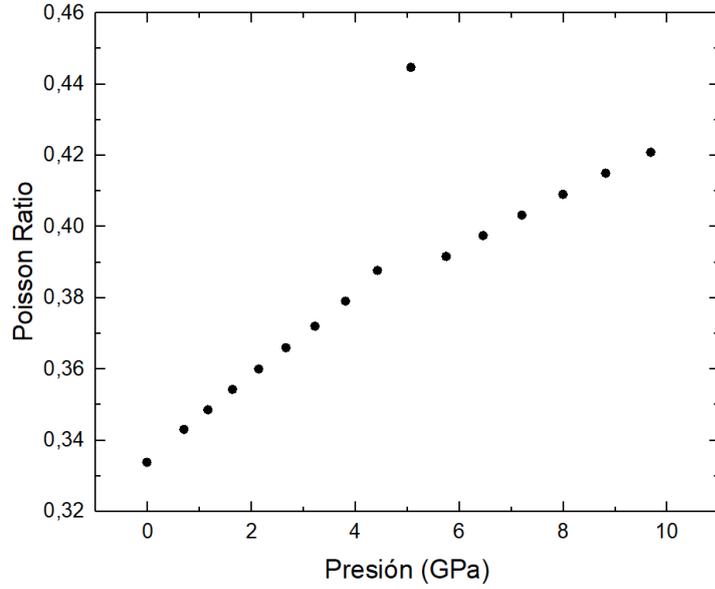


Figura 24: Evolución del coeficiente de Poisson en relación a la presión.

El otro módulo de la elasticidad que se puede calcular es el módulo de Young, definido como la relación que existe entre la fuerza y la deformación. Este aporta información de como será la compresión o el estiramiento del material. Escrito en términos de los módulos de cizalladura y de compresibilidad queda de la siguiente manera:

$$Y = \frac{9BG}{3B + G} \quad (53)$$

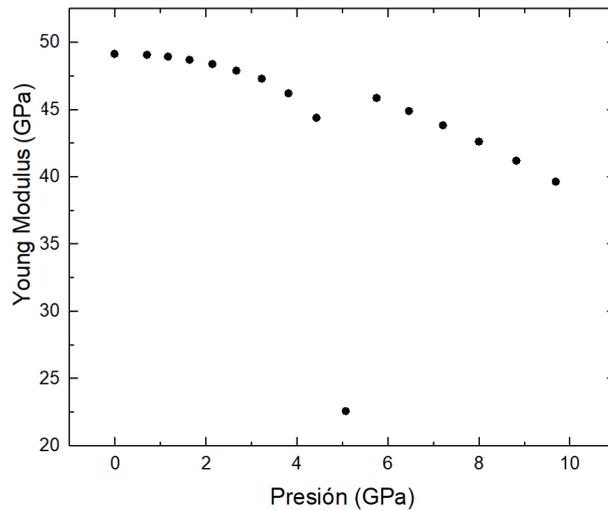


Figura 25: Evolución del módulo de Young en relación a la presión.

Por último, se define el coeficiente  $B/G$ , que aporta información de lo dúctil o quebra-

dizo que es el material.

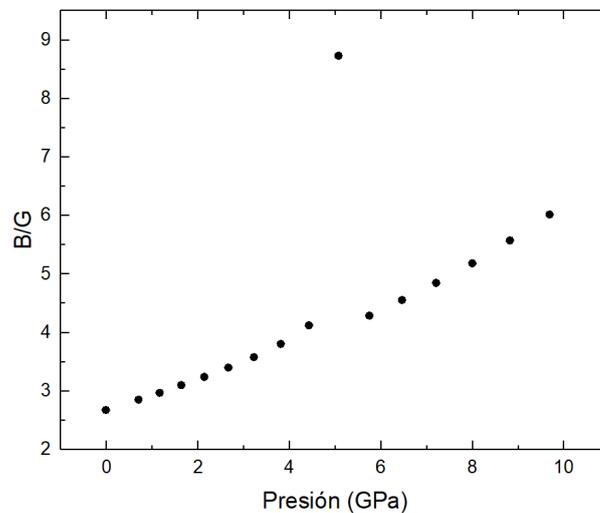


Figura 26: Coeficiente  $B/G$  en función de la presión.

Como se aprecia en la gráfica, la relación  $B/G$  se encuentra por encima de 2.67 a presión cero, continúa aumentando con la presión y muestra un comportamiento anómalo cerca de 5 GPa relacionado con la inestabilidad del material. Según el criterio establecido por Pugh [18], si  $B/G > 1.75$  el material se considera dúctil en todo el rango de presiones donde no muestra inestabilidad mecánica.

## 7 Conclusiones

En este estudio desde primeros principios se ha encontrado que la calcopirita  $AgGaTe_2$  tiene un volumen a presión cero de  $478.630 \text{ \AA}^3$ , tiene una mayor compresibilidad en el eje  $c$  y presenta una inestabilidad mecánica por encima de los 5 GPa. A partir de esta presión dejará de existir en esta forma cristalina o se volverá amorfo. Se han estudiado propiedades elásticas de gran importancia para aplicaciones tecnológicas como el módulo de Young o el coeficiente de Poisson y según el criterio de Pugh, el material será dúctil para todo el rango de presiones.

Se comprueba que los resultados extraídos de la bibliografía, tanto experimentales como procedentes de cálculos semejantes, concuerdan perfectamente con los del presente trabajo dentro de un margen de error razonable. Esto demuestra la eficacia del método ab initio a la hora de simular materiales, en concreto sólidos cristalinos.

## Referencias

- [1] N.E. Christensen. Chapter 2 electronic structure calculations for semiconductors under pressure. volume 54 of *Semiconductors and Semimetals*, pages 49 – 144. Elsevier, 1998.
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [3] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [4] J.C. Inkson. *Many-body theory of solids: an introduction*. Plenum Press, 1984.
- [5] John P. Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gábor I. Csonka, Oleg A. Vydrov, Gustavo E. Scuseria, Lucian A. Constantin, Xiaolan Zhou, and Kieron Burke. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 100:136406, Apr 2008.
- [6] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. HRW international editions. Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [7] James C. Phillips and Leonard Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.*, 116:287–294, Oct 1959.
- [8] J.F. Nye. *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*. Oxford science publications. Clarendon Press, 1985.
- [9] W. Voigt. *Lehrbuch Der Kristallphysik*. Bibliotheca mathematica Teubneriana. Johnson Reprint Corporation, 1928.
- [10] M. Born and K. Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford Classic Texts in the Ph. Clarendon Press, 1988.
- [11] Duane C. Wallace. *Thermodynamics of Crystals*. Courier Corporation, 1998.
- [12] F. D. Murnaghan. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9):244–247, 1944.
- [13] Francis Birch. Finite elastic strain of cubic crystals. *Phys. Rev.*, 71:809–824, Jun 1947.
- [14] Sheetal Sharma, A.S. Verma, and V.K. Jindal. Ab initio studies of structural, electronic, optical, elastic and thermal properties of silver gallium dichalcogenides (aggax2: X=s, se, te). *Materials Research Bulletin*, 53:218 – 233, 2014.
- [15] Saeed Ullah, Haleem Ud Din, G. Murtaza, T. Ouahrani, R. Khenata, Naeemullah, and S. Bin Omran. Structural, electronic and optical properties of agxy2(x=al, ga, in and y=s, se, te). *Journal of Alloys and Compounds*, 617:575 – 583, 2014.
- [16] A Reuss. Calculation of the flow limit of mixed crystals on the basis of the plasticity condition for single crystals. *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics*.
- [17] R Hill. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(5):349, 1952.

- [18] S.F. Pugh. Xcii. relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367):823–843, 1954.