

Curso 2006/07
CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS/3
I.S.B.N.: 978-84-7756-737-0

JUAN JAVIER LÓPEZ SOLANO

**Estudio desde primeros principios
de propiedades electrónicas
y estructurales de sólidos**

Directores

**ALFONSO MUÑOZ GONZÁLEZ
ANDRÉS MUJICA FERNAUD**



SOPORTES AUDIOVISUALES E INFORMÁTICOS
Serie Tesis Doctorales

Índice.

Agradecimientos.....	7
Introducción.....	9
I Fundamentos Teóricos.....	13
1.- El problema de muchos cuerpos.....	15
1.1.- Hamiltoniano del sólido.....	15
1.2.- Teoría del Funcional de la Densidad: Teorema de Hohenberg y Kohn.....	16
1.3.- Las ecuaciones de Kohn-Sham.....	19
1.4.- Aproximaciones de la energía de canje y correlación: LDA y GGA.....	21
2.- Aplicación a sólidos cristalinos.....	23
2.1.- Sólidos cristalinos.....	23
2.2.- Ecuaciones de Kohn-Sham aplicadas al sólido.....	24
2.3.- Fuerza, tensión y relajación.....	27
2.4.- Integrales en el espacio recíproco.....	29
3.- Pseudopotenciales.....	32
3.1.- Pseudopotenciales conservadores de la norma.....	32
3.1.1.-Pseudopotenciales no locales.....	35
3.1.2.-Algunas consideraciones sobre pseudopotenciales conservadores de la norma.....	37
3.2.- Pseudopotenciales ultrasuaves y PAW.....	38
3.2.1.-Pseudopotenciales ultrasuaves.....	38
3.2.2.-El método PAW.....	43
3.2.3.-Comentarios sobre los métodos ultrasuave y PAW.....	47
4.- Cálculo de fonones mediante el método de pequeños desplazamientos.....	49
5.- Detalles de los cálculos.....	54
II Estabilidad bajo presión en InAs.....	57
6.- Estructuras cristalinas estudiadas.....	59
6.1.- Estructuras tipo zincblenda y NaCl.....	59
6.2.- Cmcmm y super-Cmcmm.....	60
6.3.- Estructuras CsCl y B10.....	63
6.4.- Pmma.....	65
6.5.- La estructura tipo B11.....	66

6.6.- d-βSn y Immm.....	68
6.7.- Estructuras cinabrio, NiAs y sc16.....	69
7.- Transiciones estructurales bajo presión en InAs.....	70
7.1.- Introducción.....	70
7.2.- Detalles de los cálculos.....	71
7.3.- Fases de baja presión del InAs.....	72
7.4.- Comportamiento post-Cmcm.....	76
7.4.1.-Pmma-8.....	79
7.4.2.-B10 y Pmma.....	81
7.4.3.-Immm.....	82
7.5.- Conclusiones sobre estabilidad estructural en InAs.....	83
8.- Estabilidad de estructuras tipo bcc.....	85
8.1.- Estructuras B11 y CsCl.....	85
8.2.- Otras coloraciones de la red bcc.....	88
8.3.- Estabilidad en InSb.....	92
8.4.- Conclusiones.....	94
III Estabilidad estructural en compuestos tipo scheelita.....	97
9.- Estructuras cristalinas.....	99
9.1.- Estructuras tipo scheelita, zircón y raspita.	100
9.2.- Estructuras tipo fergusonita, M ¹ -fergusonita y HgWO ₄	102
9.3.- Estructuras del grupo espacial n° 14 con cuatro fórmulas unidad en posiciones (4e)...	104
9.4.- Estructuras ortorrómbicas tipo Cmca, SrUO ₄ , pseudoscheelita y BaMnF ₄	105
9.5.- Estructuras tipo wolframita y MnLiF ₄ (“badeleyita”).....	107
9.6.- Estructuras tipo PbWO ₄ -III y BaWO ₄ -II (“P2 ₁ /n”).....	109
10.- El diagrama de Bastide.....	111
11.- Transiciones estructurales en tetrafluoruro de itrio (III) y litio (I).....	114
11.1.- Antecedentes.....	114
11.2.- Detalles de los cálculos.....	115
11.3.- Primera transición estructural.....	116
11.4.- Segunda transición.....	122
11.5.- Conclusiones.....	125

12.- Comportamiento bajo presión de los wolframatos de calcio, estroncio, bario y plomo.....	127
12.1.- Antecedentes.....	127
12.2.- Detalles de los cálculos.....	129
12.3.- Situación a presión ambiente.....	130
12.4.- Transiciones scheelita→fergusonita.....	136
12.5.- Fases tipo $P2_1/n$ ($PbWO_4$ -III/ $BaWO_4$ -II).....	142
12.6.- Fases estables a más de 30 GPa.....	145
12.7.- Conclusiones.....	147
13.- Frecuencias Raman e infrarrojas en wolframato de plomo.....	149
13.1.- Introducción.....	149
13.2.- Sobre los cálculos.....	149
13.3.- Modos Raman e infrarrojos en estructuras tipo scheelita, fergusonita y $PbWO_4$ -III.....	150
14.- Recapitulación y conclusiones generales sobre compuestos tipo scheelita.....	154
Apéndice: Configuraciones estructurales en los wolframatos de Ca, Sr, Ba y Pb.....	157
Conclusiones.....	161
Publicaciones.....	163
Bibliografía.....	165

Agradecimientos.

En primer lugar, deseo agradecer a Alfonso Muñoz y Andrés Mujica su dirección en la realización de este trabajo. Sin duda, sin contar con sus conocimientos y apoyo, esta tesis no habría podido realizarse.

Mi agradecimiento se extiende a mi tutora, Plácida Rodríguez Hernández, y a los demás integrantes del grupo de Estado Sólido del departamento de Física Fundamental II, Silvana Radescu y María José Herrera Cabrera. Ha sido muy grato poder trabajar dentro de un grupo con tanta experiencia y cohesión.

También he de agradecer la colaboración prestada por Francisco Javier Manjón y Daniel Errandonea, de la Universitat Politècnica de València y la Universitat de València, respectivamente. Sus conocimientos y la información experimental facilitada sobre compuestos tipo scheelita han resultado una inestimable ayuda.

Este proyecto no habría podido ser realizado sin el apoyo económico del Gobierno de Canarias, CajaCanarias, el Ministerio de Ciencia y Tecnología, y la Universidad de La Laguna. Agradezco a esta última institución y al *Barcelona Supercomputing Center* el acceso a sus recursos computacionales.

Tengo también que mostrar mi gratitud hacia todos los miembros del departamento de Física Fundamental II de la Universidad de La Laguna y, en particular, a todos los compañeros, pasados y presentes, de la sala de becarios (especialmente, a Ethel, Briesta y Ángel, cuya compañía ha hecho más agradable la recta final de la elaboración de este trabajo).

Finalmente, quiero expresar mi mayor agradecimiento hacia mis padres, mi hermano y Silvia, por todo el apoyo y comprensión prestados a lo largo de estos años y, sobre todo, en los últimos meses. Espero saber corresponderles.

Introducción.

El estudio de la materia condensada es un campo de suma importancia dentro de la Física actual, no sólo por el interés que tiene el conocimiento de las propiedades físicas de los cuerpos sólidos, sino también por sus inmediatas aplicaciones tecnológicas. Basta pensar que en estos tiempos no es ya posible concebir un mundo sin semiconductores.

Aunque tradicionalmente han sido los experimentos en el laboratorio los encargados de suministrar la mayor parte de la información sobre las propiedades de los sólidos, en las últimas décadas se han desarrollado y perfeccionado los métodos teóricos de cálculo desde primeros principios o métodos *ab initio*, que no requieren información experimental para el estudio de la materia. En concreto, los métodos *ab initio* fundados en la teoría del funcional de la densidad han demostrado su versatilidad a la hora de abordar estudios de todo tipo de propiedades, manteniéndose dentro de unos límites de simplicidad que los hacen computacionalmente posibles. Debe notarse que, aunque en principio el método teórico de cálculo no requiere información experimental, siempre ha existido una estrecha colaboración entre físicos experimentales y teóricos en este campo. Sin duda, esta colaboración ha permitido una mejor comprensión de los problemas abordados.

Dentro del estudio de la materia condensada, una rama importante es la dedicada al comportamiento bajo presión. El control de esta variable permite comprender el papel de las fuerzas que actúan en el interior del sólido, a través del análisis de los cambios estructurales que en él se producen. Este tipo de cambios se reflejan en muchas de las propiedades de estos sistemas, que muestran un comportamiento interesante y característico de su composición. Debe recordarse también que las condiciones extremas de presión son naturales en medios como, por ejemplo, el interior de la Tierra, lo que añade interés a este tipo de estudios.

Esta memoria se centra en el estudio teórico de transiciones de fase estructurales bajo presión. Es cierto que 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 han estudiado dos tipos de sistemas: el compuesto binario InAs y cinco compuestos ternarios tipo ABX_4 . El InAs pertenece a la familia de los compuestos III-V y, al igual que otros miembros de esa familia, tiene importantes aplicaciones tecnológicas. A pesar de tratarse de un compuesto bastante estudiado, su comportamiento bajo presión no está claramente establecido, siendo muestra de ello la existencia de estudios teóricos y experimentales recientes que

no presentan un acuerdo claro. Los cálculos realizados plantean características nuevas de la secuencia de transiciones en InAs, destacando el análisis del comportamiento a muy alta presión de estructuras tipo bcc con diferentes ocupaciones de los sitios. De acuerdo con este estudio, existen estructuras tipo bcc con primeros vecinos del mismo tipo que son más estables que la tipo CsCl propuesta habitualmente a muy alta presión. En una muestra de la importancia de combinar estudios experimentales y teóricos, el estudio presentado en esta memoria podría explicar las observaciones experimentales de fases descritas como bcc desordenadas aunque no completamente caracterizadas.

En la parte dedicada al estudio de compuestos tipo ABX_4 se ha analizado el comportamiento bajo presión de los compuestos $YLiF_4$, $CaWO_4$, $SrWO_4$, $BaWO_4$ y $PbWO_4$. Todos ellos cristalizan, en condiciones normales, en la estructura denominada scheelita y son tecnológicamente importantes. Al igual que en el caso del InAs, la secuencia de transiciones estructurales bajo presión no está claramente establecida, hasta el punto de que no hay acuerdo sobre la caracterización de la segunda fase estable de varios de estos compuestos. Junto con los estudios experimentales de D. Errandonea y F.J. Manjón, los trabajos teóricos de esta memoria pretenden ayudar al esclarecimiento del comportamiento bajo presión de estos cinco compuestos. Además, al poner de manifiesto sus similitudes y diferencias en lo que a las transiciones estructurales se refiere, se abren las puertas a un entendimiento general del comportamiento bajo presión de esta familia de materiales tipo ABX_4 . Un resultado que merece ser destacado es el haber encontrado, en todos los compuestos estudiados, una nueva fase estable a presiones próximas o superiores a las alcanzadas experimentalmente en celdas de presión.

Hay que subrayar que el estudio teórico *ab initio* de los compuestos tipo scheelita se ha beneficiado enormemente de la estrecha colaboración mantenida con el grupo experimental integrado por F. J. Manjón y D. Errandonea, entre otros. Esta relación no sólo ha permitido complementar los cálculos con una gran cantidad de información experimental de primera mano, sino también adquirir un cierto conocimiento de los métodos y dificultades experimentales.

Las estructuras que adoptan bajo presión los compuestos tipo scheelita son bastante complejas, al menos en comparación con las del compuesto InAs. Así, el paso del estudio de este compuesto binario a los ternarios es en cierto modo una progresión lógica de aumento de dificultad, sin abandonar el campo de las transiciones estructurales bajo presión. El uso de las mismas herramientas en el estudio del compuesto InAs y los cinco compuestos ABX_4 ha permitido comprobar la validez de estas técnicas teóricas *ab initio* en situaciones significativamente diferentes, ayudando a comprender su potencia y limitaciones. Por ejemplo, sólo en InAs es factible emplear tanto pseudopotenciales conservadores de la norma como ultrasuaves, de manera que

gracias al trabajo realizado en dicho compuesto se han podido establecer las similitudes y diferencias entre el primer (extensamente comprobado pero más costoso computacionalmente) y el segundo (imprescindible para abordar el estudio de las estructuras adoptadas por los compuestos tipo ABX_4 , pero tal vez algo menos usual) método. Se puede mencionar también que los dos sistemas estudiados, a pesar de sus diferencias, presentan características comunes, como por ejemplo el poseer transiciones de segundo orden a presiones moderadamente altas.

En las siguientes páginas se comienza por plantear el formalismo teórico en el que se sustentan todos los cálculos realizados. Aunque se ha intentado abordar todos los puntos de interés, es imposible tratar en detalle un tema tan extenso como el que ocupa la parte I de esta memoria. Sin duda, en las referencias indicadas se puede encontrar mucha más información.

La parte II de este trabajo se dedica al estudio del compuesto InAs. Tras tratar el comportamiento general bajo presión en dicho compuesto, se presenta una sección dedicada al estudio a alta presión de estructuras tipo bcc con diferentes ocupaciones de los sitios de la red, con un breve análisis de la situación en InSb. Este compuesto pertenece a la misma familia que el InAs y presenta una secuencia de transiciones estructurales con muchas similitudes. Además, en InSb se ha detectado experimentalmente una fase tipo bcc desordenada.

En la parte III se expone el estudio realizado en compuestos tipo ABX_4 . Las estructuras consideradas como candidatas a ser fases estables en este tipo de materiales son, tal vez, poco conocidas y, además, ha sido necesario considerar un buen número de ellas, dada la falta de estudios anteriores. Así, la sección dedicada a la descripción de las estructuras de compuestos ABX_4 tiene cierta importancia. Las secciones posteriores están dedicadas primero al tetrafluoruro de itrio (III) y litio (I), y luego al estudio en conjunto de los cuatro wolframatos de calcio, estroncio, bario y plomo. Esta separación no sólo es natural debido a las diferencias químicas entre los materiales estudiados, sino que también permite introducir de una forma simple el problema de las transiciones estructurales en este tipo de compuestos, abordando primero el caso que plantea menos dificultades.

Por último, esta memoria se cierra presentando unas conclusiones generales y la bibliografía.

I

Fundamentos Teóricos.

Un sólido cristalino es un sistema integrado por núcleos atómicos dispuestos de acuerdo con una cierta simetría y un conjunto de electrones que se encuentran más o menos ligados a dichos núcleos. El estudio de un sistema como éste empleando las herramientas propias de la Mecánica Cuántica es una tarea sumamente compleja, pero sin duda necesaria dada la incapacidad de la Mecánica Clásica para describir muchas de las propiedades de los sólidos.

El tratamiento que se ha empleado en este trabajo corresponde al formalismo *ab initio* de la teoría del funcional de la densidad (*Density Functional Theory*, DFT) empleando pseudopotenciales y desarrollos en bases de ondas planas. Tras separar los núcleos y electrones empleando la conocida aproximación Born-Oppenheimer, la DFT de Hohenberg y Kohn establece el principio básico de este formalismo, al permitir trabajar con la densidad electrónica del sólido en lugar de con funciones de onda multielectrónica con dependencia explícita de cada electrón del sistema. Dando un paso más, las ideas de Kohn y Sham dan una forma explícita a los principios planteados en la DFT y reducen el problema a la resolución de un conjunto de ecuaciones de una partícula tipo Schrödinger. En este punto hay que realizar otra aproximación, en el término de canje y correlación de la energía. El esquema de Kohn-Sham muestra aquí una de sus ventajas, ya que el término a aproximar contiene la contribución más reducida a la energía total del sistema, de manera que la forma concreta empleada en la aproximación no tiene un efecto crítico sobre el resultado en muchas

ocasiones.

En la aplicación al sólido cristalino de todas estas ideas, una base natural para el tratamiento cuántico es la formada por ondas planas. Sin embargo, el término de interacción entre núcleos y electrones tiene una forma “dura”, en el sentido de que requiere emplear una base completa muy extensa para su correcta descripción. Esto hace necesaria otra nueva aproximación, en la que se sustituyen los potenciales reales de interacción por pseudopotenciales más “suaves”, con una forma más apropiada para el tratamiento práctico mediante bases de ondas planas truncadas, con pocos elementos. Estos pseudopotenciales se construyen de manera que sean capaces de describir correctamente el comportamiento de los electrones que intervienen en el enlace químico, los únicos que realmente juegan un papel importante en el sólido. La teoría de pseudopotenciales se ha desarrollado notablemente, hasta el punto de que los pseudopotenciales ultrasuaves permiten realizar cálculos de sólidos muy complejos con recursos computacionales reducidos.

Por supuesto, hay que realizar todavía más aproximaciones para resolver el problema en la práctica, entre las que se encuentra la aproximación de integrales como una suma de unos pocos términos escogidos en base a la simetría del cristal.

En las páginas siguientes se introducen brevemente las ideas básicas de todo este esquema de trabajo, que cuenta en su haber con numerosos éxitos en el tratamiento de sólidos cristalinos, sin emplear información experimental y manteniendo un coste computacional asequible.

1.- El problema de muchos cuerpos.

1.1.- Hamiltoniano del sólido.

El hamiltoniano de un sólido compuesto por N electrones y N_c núcleos con interacción puede escribirse en la forma

$$H = T_e + T_c + V_{ee} + V_{ec} + V_{cc} \quad (1.1)$$

donde cada sumando es

$$T_e = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \quad \text{Energía cinética de los electrones.}$$

$$T_c = \sum_j \frac{\mathbf{P}_j^2}{2M_j} \quad \text{Energía cinética de los núcleos.}$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad \text{Energía potencial de interacción entre los electrones.}$$

$$V_{cc} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad \text{Energía potencial de interacción entre los núcleos.}$$

$$V_{ec} = - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad \text{Energía potencial de interacción entre electrones y núcleos.}$$

La resolución de la ecuación de Schrödinger $H\psi = E\psi$ permitiría obtener todas las características del sólido, pero es imposible debido a los términos de interacción y al elevado número de partículas con los que se debe trabajar.

La aproximación Born-Oppenheimer permite una primera reducción de complejidad del problema.¹ En base a que los electrones y los núcleos se ven sometidos a fuerzas de la misma magnitud pero la masa de los segundos es mucho mayor que la de los primeros, se puede considerar que los electrones reaccionan de forma instantánea a los cambios en los núcleos, que aparecen fijos para ellos. La función de onda del sistema total se escribe entonces como producto de dos funciones de onda, una debida a los electrones y otra a los núcleos, $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_e(\mathbf{r}) \psi_c(\mathbf{R})$, donde la función de onda electrónica $\psi_e(\mathbf{r}) \equiv \psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ verifica la ecuación²

$$(T_e + V_{ee} + V_{ec}[\mathbf{R}] + V_{cc}[\mathbf{R}])\psi_e(\mathbf{r}) = E_e[\mathbf{R}]\psi_e(\mathbf{r}) \quad (1.2)$$

en la que las posiciones de los iones $\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots\}$ aparecen como parámetros fijos, generando un

1 Un desarrollo completo de la aproximación, indicando los términos despreciados, puede encontrarse en la referencia [1] y en el capítulo de N. Christensen de la referencia [2].

2 El término de interacción entre núcleos se incluye por conveniencia en esta ecuación, por la razón que se verá en la sección 2.2. En tanto que los núcleos están fijos para los electrones y que este término no tiene dependencia con las posiciones electrónicas, no tiene realmente ningún efecto.

potencial efectivo que afecta a la dinámica de los electrones.³

La función de onda de los núcleos $\psi_c(\mathbf{R})$ se obtiene resolviendo la ecuación

$$(T_c + E_e[\mathbf{R}])\psi_c(\mathbf{R}) = E\psi_c(\mathbf{R}) \quad (1.3)$$

en la que la energía de la parte electrónica $E_e[\mathbf{R}]$ aparece como el potencial que rige la dinámica de los núcleos. Sin embargo, esta ecuación normalmente no se resuelve, considerando que los núcleos están en unas ciertas posiciones fijas de acuerdo con la estructura cristalina del sólido. Si se quiere tener en cuenta la vibración de los núcleos en torno a dichas posiciones, se puede trabajar dentro del marco de la teoría de vibraciones armónicas, de la que se habla en la sección 4 de esta introducción teórica.

Así, tras aplicar la aproximación Born-Oppenheimer, el problema del sólido queda reducido al problema de un conjunto de electrones con interacción sometidos a un potencial externo.

1.2.- Teoría del Funcional de la Densidad: Teorema de Hohenberg y Kohn.

Aunque la separación del hamiltoniano del sólido presentada en la sección anterior permite una simplificación apreciable del problema de muchos cuerpos, éste sigue siendo inabordable, ya que la función de onda electrónica depende de $3N$ variables. La teoría del funcional de la densidad (DFT) reduce todavía más la complejidad del problema, al establecer que todas las propiedades del sólido en su estado fundamental dependen de la densidad electrónica, que es función tan sólo de 3 coordenadas espaciales.

Los fundamentos de la DFT se deben a Hohenberg y Kohn (1964) [3] y establecen que, para un sistema con N electrones en interacción con hamiltoniano

$$H = T + V_{ee} + \sum_{i=1}^N v_{ext}(\mathbf{r}_i) \quad , \quad (1.4)$$

en el que la densidad electrónica $n(\mathbf{r}_i)$ se puede obtener de una función de onda multielectrónica antisimétrica (ya que los electrones son fermiones) $\psi(\mathbf{r})$ en la manera habitual

$$n(\mathbf{r}_i) = N \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_{i-1} \int d\mathbf{r}_{i+1} \dots \int d\mathbf{r}_N |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \quad , \quad (1.5)$$

se cumple que:

(i) Todas las propiedades del estado fundamental del sistema (y, en particular, la energía del estado fundamental) son función de la densidad.

³ Aunque no se indica explícitamente, es evidente que las funciones de onda electrónicas dependen también de las posiciones de los núcleos, i.e. $\psi_e(\mathbf{r}) \equiv \psi_e(\mathbf{r}, [\mathbf{R}])$.

(ii) Es posible definir un funcional de la densidad $E[n]$ en la forma

$$E[n] = F[n] + \int v_{ext}(\mathbf{r}_i) n(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i \quad (1.6)$$

de cuya minimización respecto a la densidad se obtiene la densidad del estado fundamental n_0 y la energía del estado fundamental E_0 :

$$\left. \frac{\delta E[n]}{\delta n} \right|_{n_0} = 0 \rightarrow E_0 = \int v_{ext}(\mathbf{r}_i) n_0(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i + F[n_0] \quad (1.7)$$

El funcional de la densidad $F[n]$ contiene las partes de energía cinética y de interacción entre electrones, y es universal, en el sentido de que es independiente del potencial externo. Por ejemplo, la forma de este funcional propuesta por Levy es ⁴

$$F[n] = \min_{\psi \rightarrow n} \langle \psi | T + V_{ee} | \psi \rangle = \langle \psi^n | T + V_{ee} | \psi^n \rangle \quad (1.8)$$

donde las funciones de onda $\psi^n \equiv \psi[n]$ son aquellas que hacen mínimo el término $T + V_{ee}$ y generan la densidad $n(\mathbf{r}_i)$.

En lugar de la consideración habitual de que es el potencial externo el que define la función de onda y la densidad del sistema, el primer enunciado propone que la densidad de partículas define el potencial externo y, por tanto, el hamiltoniano y todas las propiedades del sistema.

La demostración de este enunciado (i) puede realizarse por reducción al absurdo.⁵ Considérese un sistema no degenerado con densidad del estado fundamental $n_0(\mathbf{r}_i)$ que define dos potenciales externos diferentes v_{ext} y v'_{ext} . Teniendo en cuenta que el potencial externo es local,⁶ de la forma

$$\sum_{i=1}^N v_{ext}(\mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^N \left\{ \sum_j \frac{-Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \right\} = V_{ec}(\mathbf{r}) \quad , \quad (1.9)$$

para el primer potencial se tendría una energía del estado fundamental

$$E_0[V_{ec}] = \langle \psi_0[V_{ec}] | V_{ec} + T + V_{ee} | \psi_0[V_{ec}] \rangle = \int v_{ext}(\mathbf{r}_i) n_0(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i + \langle \psi_0[V_{ec}] | T + V_{ee} | \psi_0[V_{ec}] \rangle \quad (1.10)$$

donde $\psi_0[V_{ec}]$ es la función de onda del estado fundamental para el sistema con potencial V_{ec} .

4 La forma de Levy (1979) requiere que la densidad sea N -representable (es decir, que se puede obtener a partir de funciones de onda), relajando el requerimiento del formalismo inicial de Hohenberg y Kohn, en el que la densidad debe ser V -representable (se puede obtener fijado el potencial externo). Véanse los comentarios de la ref. [4].

5 En esta demostración se sigue a la referencia [5].

6 En tanto que los potenciales $V_{ec}(\mathbf{r})$ y $v_{ext}(\mathbf{r}_i)$ sólo dependen de una variable \mathbf{r} y \mathbf{r}_i , respectivamente, se dice que son "locales" y se puede realizar el desarrollo de la ecuación (1.10). Potenciales "no locales" o "semilocales" aparecen al introducir pseudopotenciales.

Dado que esta energía es la mínima posible, se deberá cumplir

$$\begin{aligned} E_0[V_{ec}] < \langle \psi_0[V'_{ec}] | V_{ec} + T + V_{ee} | \psi_0[V'_{ec}] \rangle &= \int v_{ext}(\mathbf{r}_i) n_0(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i + \\ &+ \langle \psi_0[V'_{ec}] | T + V_{ee} | \psi_0[V'_{ec}] \rangle = \int \{v_{ext}(\mathbf{r}_i) - v'_{ext}(\mathbf{r}_i)\} n_0(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i + \\ &+ E_0[V'_{ec}] = A + E_0[V'_{ec}] \end{aligned} \quad (1.11)$$

Sin embargo, para el segundo potencial se debería cumplir algo análogo

$$\begin{aligned} E_0[V'_{ec}] < \langle \psi[V_{ec}] | V'_{ec} + T + V_{ee} | \psi[V_{ec}] \rangle &= \int \{v'_{ext}(\mathbf{r}_i) - v_{ext}(\mathbf{r}_i)\} n_0(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i + \\ &+ E_0[V_{ec}] = -A + E_0[V_{ec}] \end{aligned} \quad (1.12)$$

de manera que, partiendo de que se pueden tener dos potenciales diferentes para el mismo sistema con la misma densidad, se llega a

$$E_0[V_{ec}] < A + E_0[V'_{ec}] \quad \text{y} \quad E_0[V_{ec}] > E_0[V'_{ec}] + A \quad (1.13)$$

lo que no es posible, de manera que la densidad efectivamente especifica el potencial externo.

En cuanto al enunciado **(ii)**, de acuerdo con él existe un funcional $F[n]$ universal, dependiente de la densidad y cuya determinación permite obtener todas las características del estado fundamental.

Este segundo punto puede demostrarse de la siguiente forma.⁷ La energía del estado fundamental verifica por definición:

$$E_0 = \langle \psi_0 | V_{ec} + T + V_{ee} | \psi_0 \rangle \leq \langle \psi^{n_0} | V_{ec} + T + V_{ee} | \psi^{n_0} \rangle \quad (1.14)$$

Dado que ψ_0 y ψ^{n_0} tienen ambas asociada la misma densidad $n_0(\mathbf{r})$, en esta expresión se cancelan los términos que contienen el potencial V_{ec} , obteniéndose

$$\langle \psi_0 | T + V_{ee} | \psi_0 \rangle \leq \langle \psi^{n_0} | T + V_{ee} | \psi^{n_0} \rangle \quad (1.15)$$

Por otro lado, la propia definición de $F[n_0]$ en (1.8), supone que

$$\langle \psi^{n_0} | T + V_{ee} | \psi^{n_0} \rangle \leq \langle \psi_0 | T + V_{ee} | \psi_0 \rangle \quad (1.16)$$

de manera que la única forma de que estas dos últimas expresiones sean compatibles es que se cumpla la igualdad. Esto supone que la función de onda que minimiza el potencial $F[n]$ con densidad $n = n_0$ es también la función de onda del estado fundamental del sistema.⁸

Con esto, la energía del estado fundamental es

$$\begin{aligned} E_0 &= \int v_{ext}(\mathbf{r}_i) n_0(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i + \langle \psi_0 | T + V_{ee} | \psi_0 \rangle = \int v_{ext}(\mathbf{r}_i) n_0(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i + \langle \psi^{n_0} | T + V_{ee} | \psi^{n_0} \rangle = \\ &= \int v_{ext}(\mathbf{r}_i) n_0(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i + F[n_0] \end{aligned} \quad (1.17)$$

quedando así demostrado el enunciado **(ii)**.

⁷ Se sigue aquí a la referencia [4].

⁸ Al menos, en el caso simple no degenerado. En la ref. [4] se comenta el caso degenerado.

1.3.- Las ecuaciones de Kohn-Sham.

Una forma conveniente de escribir el funcional universal es la debida a Kohn y Sham [6]:

$$F[n] = T_s[n] + V_h[n] + V_{xc}[n] \quad (1.18)$$

donde $T_s[n]$ es la energía cinética de un sistema de electrones sin interacción con densidad n , mucho más simple que la correspondiente al sistema real con interacción (pero en todo caso una buena aproximación de ella); V_h (“energía Hartree”) es la parte clásica de la energía de interacción entre electrones, que aparece en la conocida aproximación Hartree y no tiene en cuenta los efectos cuánticos de canje y correlación [5]

$$V_h = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \frac{1}{2} \int v_h[n](\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.19)$$

y V_{xc} (“energía de canje y correlación”) es la diferencia entre el funcional real asociado al sistema cuántico con interacción y los términos anteriores

$$V_{xc} = T_e - T_s + V_{ee} - V_h \quad (1.20)$$

De acuerdo con lo indicado en el apartado anterior, conocida la forma del funcional habría a continuación que minimizarlo. Sin embargo, con la forma de Kohn-Sham de $F[n]$ este problema se puede sustituir por la resolución de un sistema de ecuaciones de una partícula que deben ser tratadas por un método autoconsistente. La energía del estado fundamental del sistema se puede obtener mediante una minimización por el método de Lagrange de la ecuación (1.6) con la forma del funcional (1.18):

$$\frac{\delta E}{\delta n} = \frac{\delta T_s}{\delta n} + \frac{\delta V_h}{\delta n} + \frac{\delta V_{xc}}{\delta n} + v_{ec} = \mu \quad (1.21)$$

donde $v_{ec} \equiv v_{ext}$ y μ es el multiplicador asociado a la conservación del número de electrones

$$\int n[\mathbf{r}] d\mathbf{r} = N = cte \quad (1.22)$$

Formalmente, este problema es igual al de un conjunto de N partículas sin interacción con densidad n sometido a la acción de un potencial v

$$\frac{\delta E}{\delta n} = \frac{\delta T_s}{\delta n} + v = \mu \quad (1.23)$$

cuya solución se obtiene resolviendo el conjunto de ecuaciones desacopladas de una sola partícula

$$\left\{ \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v \right\} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad i=1, \dots, N \quad (1.24)$$

Existe sin embargo una notable diferencia entre ambos casos, ya que en el funcional de Kohn-Sham los términos Hartree y, en el caso más general, el término de canje y correlación,

$$v = v_{ec} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}_{v_h} + \underbrace{\frac{\delta V_{xc}}{\delta n}}_{v_{xc}} \quad (1.25)$$

dependen de la densidad

$$n = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.26)$$

donde la suma se realiza sobre las N funciones de energía más baja, para obtener el estado fundamental. Esto hace que la resolución de las ecuaciones deba realizarse de forma autoconsistente, partiendo de unas funciones de onda iniciales que a cada paso del proceso de resolución se modifican hasta alcanzar la precisión deseada.⁹

Resuelto el problema monoeléctrico, la energía cinética del sistema de muchos electrones se obtiene como una suma de las contribuciones monoeléctricas. El término Hartree del sistema completo se puede escribir en términos de la densidad (1.26) empleando (1.19), y el de interacción núcleo-electrón es, de acuerdo con la definición (1.6) en el teorema de Hohenberg y Kohn, la

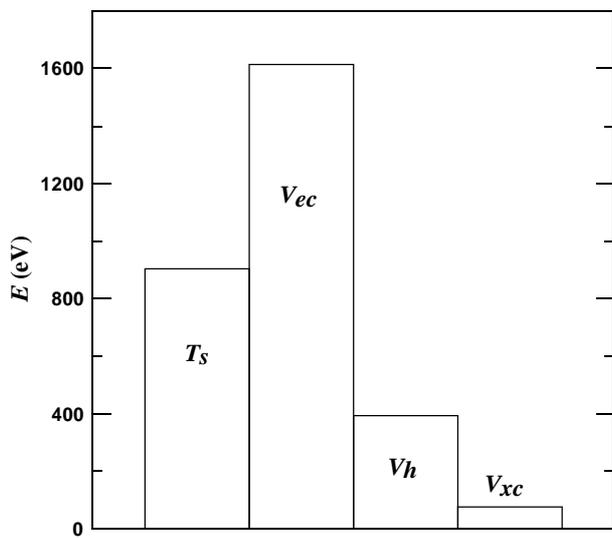


Figura 1.1: Magnitud de las componentes de la energía debida a los electrones de valencia del Magnesio, según la referencia [4].

integral del término monoeléctrico multiplicado por la densidad. Todos estos términos se pueden pues calcular de forma exacta, agrupándose en el término de canje y correlación V_{xc} todos los elementos desconocidos o con una forma compleja. Dada la escasa contribución de este último término a la energía total del sistema (figura 1.1), el uso de una expresión aproximada para él no tiene un efecto excesivo sobre el resultado y es posible usar una forma analíticamente sencilla. Éste es un aspecto importante del esquema propuesto por Kohn y Sham.

⁹ Debe subrayarse que las autoenergías que se obtienen de resolver las ecuaciones de Kohn-Sham no corresponden a energías reales del sistema con interacción. En concreto, las estructuras de bandas obtenidas empleando estos autovalores son una aproximación, más o menos correcta según el caso, que habitualmente subestima el *gap* entre las bandas de valencia y conducción. Véase la referencia [4] y el capítulo por N. Christensen en [2].

Formalmente, la energía del sistema de electrones con interacción resulta por tanto

$$E = \underbrace{\sum_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(\frac{-\hbar}{2m} \nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{T_s} + \underbrace{\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'}_{V_h} + V_{xc}[n] + \underbrace{\int v_{ec}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}}_{V_{ec}} \quad (1.27)$$

1.4.- Aproximaciones de la energía de canje y correlación: LDA y GGA.

La forma más simple y posiblemente más utilizada para la energía de canje y correlación es la aproximación local de la densidad (*Local Density Approximation*, LDA) [6]:

$$V_{xc} = \int n(\mathbf{r}_i) \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i \approx \int n(\mathbf{r}_i) \varepsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r}_i)) d\mathbf{r}_i = V_{xc}^{LDA} \quad (1.28)$$

de manera que la energía de canje-correlación por partícula del sistema real $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}_i)$ se aproxima localmente por la de un sistema homogéneo de electrones interactuantes¹⁰ con la misma densidad local $n(\mathbf{r}_i)$ que el sistema real en el punto \mathbf{r}_i , $\varepsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r}_i))$.

Para un gas de electrones homogéneo existen resultados analíticos exactos en el límite de alta densidad y resultados de cálculos Monte Carlo para densidades bajas, de manera que existen múltiples expresiones que combinan ambos extremos para dar la forma del término $\varepsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r}_i))$. Por ejemplo, la expresión debida a Teter [8] es

$$\varepsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})) = -\frac{a_0 + a_1 R_{ws} + a_2 R_{ws}^2 + a_3 R_{ws}^3}{b_1 R_{ws} + b_2 R_{ws}^2 + b_3 R_{ws}^3}, \quad \text{con } R_{ws} = \left(\frac{3}{4\pi n(\mathbf{r})} \right)^{1/3} \quad (1.29)$$

donde R_{ws} es el radio de Wigner-Seitz y los términos a_i y b_i son constantes.

A pesar del carácter aproximado de la LDA, lo cierto es que los resultados obtenidos haciendo uso de ella son bastante correctos. Entre sus mayores problemas está la sobreestimación de las energías de enlace entre los átomos del sólido, que produce parámetros de celda inferiores a los experimentales (alrededor de un 5%) [4,9].

La forma más evidente de mejorar la LDA es incorporar términos que tengan en cuenta que la densidad del medio no es homogénea. Esto es lo que hacen las diferentes formas de la aproximación de gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation*, GGA), en las que se introduce dependencia de la energía de canje y correlación con la densidad y su gradiente:

¹⁰ En el apéndice E de la referencia [7] se pueden encontrar más detalles sobre este gas homogéneo de electrones interactuantes sobre un fondo de carga positiva neutralizador.

$$V_{xc}^{GGA} = \int f(n, \nabla n) d\mathbf{r} \quad (1.30)$$

Existen múltiples expresiones tipo GGA (por ejemplo, la PW-91 debida a Perdew y Wang [10], y la PBE de Perdew, Burke y Enzerhof [11]) y realmente no parece que exista una superioridad clara de una de ellas, dependiendo el resultado del sistema tratado [9]. En general, la aproximación GGA tiene tendencia a subestimar el enlace, lo que se traduce en un aumento de los parámetros de celda de un orden similar a la disminución de la LDA. En comparación con la aproximación LDA, otras propiedades de determinados sólidos pueden aparecer mejor descritas empleando GGA, pero puede suceder lo contrario en un sistema diferente [9], por lo que ante un nuevo material es habitual realizar algunos cálculos con ambos métodos para determinar cuál da los mejores resultados.

2.- Aplicación a sólidos cristalinos.

2.1.- Sólidos cristalinos.¹¹

La principal característica general de un sólido cristalino es que posee simetría traslacional a lo largo de los vectores generadores de la red \mathbf{a}_i , $i=1,2,3$. Esto se traduce en que el potencial v que actúa sobre las funciones de onda electrónicas debe ser periódico con respecto a los sitios de la red de Bravais \mathbf{R} ¹² definidos por los generadores

$$v(\mathbf{r})=v(\mathbf{r}+\mathbf{R}), \quad \text{donde} \quad \mathbf{R}=\sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i, \quad n_i \in \mathbb{Z} \quad (2.1)$$

En estas condiciones, las funciones de onda electrónicas son tipo Bloch,¹³ que verifican

$$\psi_{n,k}(\mathbf{r}+\mathbf{R})=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n,k}(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

y se pueden escribir como

$$\psi_{n,k}(\mathbf{r})=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,k}(\mathbf{r}), \quad \text{donde} \quad u_{n,k}(\mathbf{r}+\mathbf{R})=u_{n,k}(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

Los números cuánticos que caracterizan las soluciones del problema son el índice de banda n y el momento cristalino \mathbf{k} .¹⁴ Si el cristal se considera perfecto e infinito, formado por $M=M_1 M_2 M_3$ celdas, se pueden imponer condiciones periódicas de contorno de Born-von Karman en la forma

$$\psi_{n,k}(\mathbf{r}+M_i \mathbf{a}_i)=\psi_{n,k}(\mathbf{r}), \quad i=1,2,3 \quad (2.4)$$

Esta ecuación, junto con la definición de las funciones de onda Bloch, implica que

$$\mathbf{k}=\sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{M_i} \mathbf{b}_i, \quad \text{con} \quad m_i \in \mathbb{Z} \quad \text{y} \quad \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.5)$$

con los vectores \mathbf{b}_i como los generadores de la red recíproca. En el cristal existirán tantos valores de \mathbf{k} diferentes como celdas primitivas lo formen. Dado que el número de celdas en el cristal es

11 Todo lo que sigue puede encontrarse en detalle en textos básicos sobre Estado Sólido tales como *Solid State Physics* de N.W. Ashcroft y N. David Mermin [12] o *Introducción a la Física del Estado Sólido* de C. Kittel [13].

12 En cada sitio de la red existe un conjunto de átomos que constituyen lo que se conoce como base. Un conjunto de generadores de la red y una base determinan una celda unidad que se repite a lo largo de las tres direcciones del espacio, generando un cristal ideal, infinito y sin defectos.

13 En el texto de Ashcroft y Mermin [12] se demuestra que las funciones de onda Bloch son solución del problema de un sistema de electrones bajo la acción de un potencial periódico. En breve, las funciones de onda Bloch son autofunciones de los operadores de traslación a lo largo de los vectores de la red y, dado que estos operadores y el hamiltoniano del sistema forman un conjunto completo de observables que conmutan, son también autofunciones del hamiltoniano. Así, el momento cristalino \mathbf{k} es el número cuántico asociado con la periodicidad traslacional del cristal.

14 El método LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) da una idea clara del significado de estos números cuánticos: el índice de banda n proviene de los niveles discretos de energía de los átomos aislados, cuyas funciones de onda solapan al colocarse en las posiciones del cristal, formándose bandas de energía caracterizadas adicionalmente por los números cuánticos \mathbf{k} . Véase la figura 10.4 de la referencia [12].

muy elevado (infinito), la separación entre los \mathbf{k} es muy reducida y forman un cuasicontinuo. Es habitual restringir los valores posibles de los momentos cristalinos a la primera Zona de Brillouin (o Zona Irreducible), que contiene los valores de \mathbf{k} no conectados por vectores de la red recíproca \mathbf{G} . Estos vectores son tales que $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi m$, $m \in \mathbb{Z}$, de manera que la propiedad (2.2) de las funciones de onda Blöch no cambia si se emplea $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ en lugar de \mathbf{k} .

Introduciendo la función de onda Bloch en la ecuación de Schrödinger del sólido se obtiene

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (-i \nabla + \mathbf{k})^2 + v \right\} u_{n,\mathbf{k}} = \epsilon_{n,\mathbf{k}} u_{n,\mathbf{k}} \quad (2.6)$$

de manera que para cada valor del momento cristalino \mathbf{k} hay que resolver una ecuación para las funciones $u_{n,\mathbf{k}}$, cuyas soluciones están identificadas por el índice de banda n . Una banda está por tanto caracterizada por un valor del índice n fijo y un valor variable del índice \mathbf{k} . Nótese que el momento cristalino aparece aquí en pie de igualdad con el operador momento lineal y no corresponde al momento de la función de onda Bloch (esto es, \mathbf{k} no es autovalor del operador momento lineal sino de los operadores de traslación a lo largo de los vectores de la red).

2.2.- Ecuaciones de Kohn-Sham aplicadas al sólido.¹⁵

Escritas en notación de Dirac, las ecuaciones de Kohn-Sham son

$$(T + v) |\psi_{n,\mathbf{k}}\rangle = \epsilon_{n,\mathbf{k}} |\psi_{n,\mathbf{k}}\rangle \quad (2.7)$$

y proyectando sobre el espacio de posiciones (directo),

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_{n,\mathbf{k}} + v[n](\mathbf{r}) \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{n,\mathbf{k}} \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad \text{con } n(\mathbf{r}) = \sum_{n,\mathbf{k}}^{\text{ocupados}} |\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.8)$$

donde el potencial $v = v_{ec} + v_h + v_{xc}$ es local (además de periódico). Con esto, la energía del sólido adopta básicamente la forma de la ecuación (1.27).

El término correspondiente a la interacción núcleo-electrón es, sin embargo, muy “duro” (en el sentido que se explicará más adelante) y en el esquema habitual de trabajo se reemplaza por un “pseudopotencial suave”, en general no local, que actúa en la forma

$$\langle \mathbf{r} | v_{ec}^{ps} | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle = \int v_{ec}^{ps}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (2.9)$$

Empleando este potencial no local, la ecuación (2.8) se escribe¹⁶

¹⁵ En esta sección se siguen principalmente las referencias [14] y [15]. En ambas aparecen más detalles de todo lo que se explica aquí de forma breve.

¹⁶ Si en la ecuación (2.10) se introduce un potencial local $v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = v(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, evidentemente se recupera la ecuación (2.8). El potencial puede ser también semilocal, de manera que es local en la parte radial y no local en la angular: $v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{l,m} Y_{l,m}^*(\theta, \phi) v_l(r, r') Y_{l,m}(\theta', \phi')$, con $v_l(r, r') = v_l(r) \delta(r - r')$ y con $Y_{l,m}$ como los armónicos esféricos. Si en esta última definición se elimina la dependencia en l del término v_l , nuevamente se

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_{n,k} + \int v[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_{n,k}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \epsilon_{n,k} \psi_{n,k}(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

En este caso la expresión de la energía resulta

$$E = \underbrace{\sum_{n,k} \int \psi_{n,k}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi_{n,k}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{T_s} + \underbrace{\frac{1}{2} \int n(\mathbf{r}) v_h(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{V_h} + \underbrace{\int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc} d\mathbf{r}}_{V_{xc}} + \underbrace{\sum_{n,k} \int \int \psi_{n,k}^*(\mathbf{r}') v_{ec}^{ps}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_{n,k}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'}_{V_{ec}^{ps}} \quad (2.11)$$

El término de energía cinética es diagonal en el espacio recíproco. De igual manera, al aplicar la teoría de pseudopotenciales, aparecen términos en muchas expresiones que adquieren una forma más simple en el espacio recíproco de momentos que en el directo de posiciones. Así, resulta conveniente poder trabajar en ambos espacios, lo que en la práctica se puede hacer gracias a la existencia de algoritmos de transformada rápida de Fourier (FFT) extremadamente optimizados.

Una función periódica $f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ del tipo de las que aparecen en el sólido puede desarrollarse en una serie de la forma

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} f(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (2.12)$$

donde \mathbf{G} es un vector de la red recíproca. Los coeficientes $f(\mathbf{G})$ están relacionados con la función original a través de una transformada de Fourier [12]

$$f(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

siendo Ω el volumen de la celda unidad.¹⁷

Multiplicando por la izquierda a la ecuación (2.7) para un \mathbf{k} fijo con el bra correspondiente a una onda plana $\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \mathbf{r} \rangle = e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}} / \sqrt{\Omega}$ de momento $\mathbf{k} + \mathbf{G}$, y empleando desarrollos del tipo (2.12) para la parte periódica de la función de onda Bloch

$$\psi_{n,k}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n,k}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}} c_{n,k}(\mathbf{G}) \quad (2.14)$$

y el potencial local

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}, \quad (2.15)$$

se obtiene

obtiene un potencial local [16].

17 Las dos últimas ecuaciones son consistentes ya que [12] $1/\Omega \int_{\Omega} \exp[i(\mathbf{G} - \mathbf{G}')\mathbf{r}] d\mathbf{r} = \delta(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$, expresión que se usa continuamente en los posteriores desarrollos de esta sección.

$$\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2 c_{n,k}(\mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G}'} v(\mathbf{G}-\mathbf{G}') c_{n,k}(\mathbf{G}') = \epsilon_{n,k} c_{n,k}(\mathbf{G}) \quad (2.16)$$

de manera que, empleando un potencial local, para determinar la función de onda solución del problema basta con resolver un sistema de ecuaciones lineales para los coeficientes $c_{n,k}(\mathbf{G})$ y conocer la transformada de Fourier del potencial.

La densidad puede también determinarse conocidos los coeficientes $c_{n,k}(\mathbf{G})$. Empleando su definición en (2.8), la ecuación (2.14), y teniendo en cuenta que $n(\mathbf{r})$ es una función periódica que se puede expresar como un desarrollo de la forma (2.12) con coeficientes $n(\mathbf{G})$, se obtiene

$$n(\mathbf{G}) = \sum_{n,k,\mathbf{G}'} c_{n,k}^*(\mathbf{G}') c_{n,k}(\mathbf{G}'+\mathbf{G}) \quad (2.17)$$

Partiendo de (2.7), se puede obtener una forma más general, independiente de si el potencial es local o no, de (2.16)

$$\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2 c_{n,k}(\mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G}'} v(\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}+\mathbf{G}') c_{n,k}(\mathbf{G}') = \epsilon_{n,k} c_{n,k} \quad (2.18)$$

donde $v(\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}+\mathbf{G}') \equiv \langle \mathbf{k}+\mathbf{G} | v(\mathbf{r}) | \mathbf{k}+\mathbf{G}' \rangle$. Para un potencial local

$$v(\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}+\mathbf{G}') = v(\mathbf{G}-\mathbf{G}') \quad (2.19)$$

y para uno no local, usando (2.9), se encuentra ¹⁸

$$v(\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}+\mathbf{G}') = \langle \mathbf{k}+\mathbf{G} | v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | \mathbf{k}+\mathbf{G}' \rangle = \frac{1}{\Omega} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\mathbf{r}'} \quad (2.20)$$

La energía del conjunto de electrones en el espacio de momentos puede escribirse a partir de (2.11) empleando desarrollos tipo (2.12) para todos los términos del potencial y la expresión (2.14) para la función de ondas Bloch

$$\begin{aligned} E = & \underbrace{\Omega \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{n,k} \sum_{\mathbf{G}} |\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2 |c_{n,k}(\mathbf{G})|^2}_{T_s} + \underbrace{\Omega \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{G}} n^*(\mathbf{G}) v_h(\mathbf{G})}_{V_h} + \\ & + \underbrace{\Omega \sum_{\mathbf{G}} n^*(\mathbf{G}) \epsilon_{xc}(\mathbf{G})}_{V_{xc}} + \underbrace{\Omega \sum_{n,k} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} c_{n,k}^*(\mathbf{G}') v_{ec}^{ps}(\mathbf{k}+\mathbf{G}', \mathbf{k}+\mathbf{G}) c_{n,k}(\mathbf{G})}_{V_{ec}^{ps}} \end{aligned} \quad (2.21)$$

donde el término de interacción núcleo-electrón aparece en la forma general no local.

Debido al alcance infinito del potencial coulombiano, los términos hartree y de interacción

¹⁸ La ecuación análoga a la (2.12) para el caso no local es [14]

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \int_{V_{ZB}} d\mathbf{k} f(\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}+\mathbf{G}') \exp[i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}] \exp[-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\mathbf{r}']$$

núcleo-electrón tienden a infinito en $\mathbf{G}=\mathbf{0}$. Si se añade la energía correspondiente a la interacción núcleo-núcleo, la suma de los tres términos no presenta ninguna divergencia, ya que el conjunto corresponde básicamente a un sistema de partículas cargadas sobre un fondo de carga opuesta neutralizadora. En la práctica, la suma de estos tres términos se realiza de manera eficiente empleando el método de Ewald.¹⁹

Las sumatorias sobre vectores de la red recíproca son en principio infinitas, ya que los desarrollos en términos de ondas planas del tipo (2.12) requieren un número infinito de términos. En la práctica, sólo se pueden considerar unos pocos vectores de la red recíproca, que normalmente se toman como los que se encuentran en el interior de una esfera de corte con radio $G_{max}=\sqrt{2mE_{max}}/\hbar$ en torno a un cierto \mathbf{k} , o lo que es equivalente, sólo se consideran ondas planas con energía cinética $E=\hbar^2(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2/2m \leq E_{max}$. Dado que \mathbf{k} es un vector de la 1ª Zona de Brillouin, la dependencia con él en estas expresiones no es excesiva,²⁰ y el número de ondas planas que se emplea viene dado aproximadamente por el producto entre la esfera de corte y la densidad de vectores de la red recíproca, $N_{pw} \simeq \Omega(2mE_{max})^{3/2}/6\pi^2\hbar^3$. La descripción de celdas de mayor volumen requiere por tanto mayor número de ondas planas. El parámetro que normalmente se controla en los códigos computacionales es E_{max} , conocido como energía de corte o de *cutoff*. Su valor se determina realizando pruebas de convergencia: cálculos sucesivos aumentando progresivamente su valor y observando cómo varían las magnitudes del sólido en las que se está interesado (normalmente, la energía y la presión), tomándose como valor de E_{max} aquel en el que estas magnitudes ya no cambian dentro de los límites de precisión deseados.

Como se indicó al principio de este apartado 2.2, el término de interacción coulombiano entre los núcleos y los electrones es “duro”, lo que en el contexto de las ondas planas significa que requiere desarrollos con un elevado número de ellas para poderlo describir correctamente. La sustitución de este término por uno suave, obtenido a través de la teoría de pseudopotenciales, es pues imprescindible para poder llevar a la práctica los cálculos.

2.3.- Fuerza, tensión y relajación.

Habitualmente, los generadores de la red y las posiciones de los núcleos en el cristal se especifican a través de la asignación de un grupo espacial y un conjunto de posiciones Wyckoff para los átomos. Es normal, sin embargo, que quede un cierto número de parámetros a determinar en la definición de la celda y las posiciones atómicas, que no se encuentran fijados por la simetría y

¹⁹ Detalles sobre el método de Ewald pueden encontrarse en las referencias [12] y [15]. La expresión final de la energía, tras sumar los tres términos individualmente divergentes, puede verse en las referencias [14] y [15].

²⁰ I.e., para un \mathbf{G} general, $\mathbf{G} \gg \mathbf{k}$.

que son específicos del compuesto tratado.²¹ Estos parámetros libres se determinan imponiendo condiciones de equilibrio sobre la celda, que exigen que las fuerzas sobre los núcleos sean nulas y que el tensor de tensiones (*stress*) de la celda sea diagonal e isótropo, en la suposición de que sobre la celda se realiza una presión hidrostática. El proceso que conduce a las posiciones de los núcleos y forma de la celda que cumplen lo anterior se denomina “relajación” u “optimización”.

Conocida la energía de la parte electrónica del sistema (que contiene las posiciones de los núcleos explícitamente a través de los términos V_{ec} y V_{cc}), la fuerza sobre el núcleo situado en \mathbf{R}_i se puede obtener a través del teorema de Hellmann-Feynman [7,17]

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial E_e}{\partial \mathbf{R}_i} \quad (2.22)$$

Las componentes del tensor de *stress*, en tanto que se trabaje a una temperatura nula, obedecen la relación termodinámica [18]

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial E_e}{\partial u_{\alpha\beta}} \quad (2.23)$$

donde $u_{\alpha\beta}$ son las componentes del tensor de tensiones (*strain*). Esta expresión se puede desarrollar más empleando el “teorema del *stress*” de Nielsen y Martin [19]:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega} \sum_i \left\{ \frac{p_{i,\alpha} p_{i,\beta}}{m_i} + \sum_{j \neq i} r_{i,\alpha} \nabla_{i,\alpha} V_{ij} \right\} \quad (2.24)$$

donde los subíndices i y j hacen referencia tanto a electrones como a núcleos, y V_{ij} es el término de interacción coulombiano entre las partículas i y j .²²

Determinadas las fuerzas y el tensor de *stress*, la relajación se puede realizar por muchos métodos diferentes, entre los que se encuentran, por ejemplo, los de dinámica molecular (basados en la aplicación de la segunda ley de Newton) y los de gradientes conjugados [17].

21 En las partes II y III de esta memoria aparecen múltiples ejemplos. En ciertas estructuras cristalinas, como por ejemplo la tipo zincblenda (tabla 6.1, página 59), una vez fijado el volumen quedan completamente determinadas las posiciones de los átomos y la forma de la celda. Por el contrario, en estructuras como por ejemplo la tipo PbWO_4 -III (tabla 9.7, pág. 110), hay 4 parámetros de celda y 36 parámetros asociados a las posiciones Wyckoff, lo que deja 39 variables (fijado el volumen) a determinar en el proceso de relajación. En casos como este último, contar con información teórica o experimental previa de la estructura, incluso en otro compuesto y otras condiciones diferentes, que se pueda usar como configuración de partida, acelera enormemente el proceso de relajación.

22 Expresiones desarrolladas para las fuerzas y el tensor de *stress* pueden encontrarse en la referencia [14].

2.4.- Integrales en el espacio recíproco.

La densidad de carga puede escribirse en la forma

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{n,\mathbf{k}} f(\varepsilon_{n,\mathbf{k}}) |\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{1^{\text{a}} ZB} d\mathbf{k} \sum_n f(\varepsilon_{n,\mathbf{k}}) |\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.25)$$

donde $f(\varepsilon_{n,\mathbf{k}})$ da la ocupación de los niveles de energía.²³ En la segunda igualdad, la sumatoria en \mathbf{k} se ha reemplazado por una integral extendida al espacio cuasicontinuo de la primera Zona de Brillouin. La obtención de la densidad empleando esta expresión requeriría la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham para un conjunto infinito de momentos cristalinos, a fin de obtener la forma de la función de onda electrónica y las ocupaciones. Sin embargo, gracias a las propiedades de simetría traslacional y rotacional del sólido cristalino, esta integral y otras análogas pueden aproximarse por sumatorias sobre un número reducido de puntos especiales \mathbf{k}_E con unos ciertos pesos asociados ω_E .

En general, si $f(\mathbf{k})$ es una función periódica ($f(\mathbf{k}) = f(\mathbf{k} + \mathbf{G})$), con \mathbf{G} un vector de la red recíproca) y totalmente simétrica ($f(\mathbf{k}) = f(\alpha\mathbf{k})$), con α una cualquiera de las operaciones de simetría del grupo puntual del sólido) como las que aparecen habitualmente en el sólido, se puede desarrollar en una serie de ondas planas simetrizadas $A_m(\mathbf{k})$:

$$f(\mathbf{k}) = \sum_{m=0}^{\infty} f_m A_m(\mathbf{k}), \quad \text{con} \quad A_m(\mathbf{k}) = \sum_{|\mathbf{R}_m|=C_m} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m} \quad (2.26)$$

Los vectores \mathbf{R}_m , con módulo C_m , se encuentran relacionados por las operaciones de simetría puntual α del cristal y forman un conjunto llamado “estrella”. Los módulos C_m se encuentran ordenados en la forma $C_0 = 0 < C_1 < C_2 \dots < C_m$, de manera que $A_0 = 1$ y

$$f(\mathbf{k}) = f_0 + \sum_{m=1}^{\infty} f_m A_m(\mathbf{k}). \quad (2.27)$$

Las ondas planas simetrizadas verifican

$$\int_{1^{\text{a}} ZB} A_m(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = 0, \quad m = 1, 2, \dots, \infty \quad (2.28)$$

y por tanto

²³ Para un metal a temperatura nula, la ocupación es un parámetro a determinar en el cálculo [20]. Los niveles están ocupados de forma que hay bandas que no están completamente llenas (i.e. para un mismo índice de banda n , en un cierto \mathbf{k} la ocupación es 0, mientras que para otro \mathbf{k} es 2). La energía del nivel más alto ocupado es la energía de Fermi ε_F y la superficie de Fermi $\varepsilon_{n,\mathbf{k}} \equiv \varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_F$ separa los estados ocupados de los vacíos en el espacio recíproco para la banda n . En el caso de un semiconductor, $f(\varepsilon_{n,\mathbf{k}})$ simplemente actúa llenando completamente y de la misma manera todos los niveles caracterizados por (n, \mathbf{k}) con 2 electrones hasta agotar el número de electrones en el sólido (o lo que es lo mismo, para cada \mathbf{k} se van llenando los estados con diferentes n hasta agotar el número de electrones correspondientes a la celda unidad).

La ocupación máxima de un estado es de 2 electrones en todos los casos considerados en este trabajo, ya que no se han tratado posibles interacciones con el spin y, por tanto, los estados caracterizados por sus dos posibles valores aparecen degenerados.

$$\int_{1^{\text{a}} \text{ZB}} f(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = f_0 \quad (2.29)$$

Si se encuentra un cierto número de puntos especiales \mathbf{k}_E con pesos ω_E , pertenecientes a la primera Zona de Brillouin, capaces de “integrar de forma exacta” a las primeras $M-1$ ondas planas simetrizadas, en el sentido de que se cumpla

$$\sum_E \omega_E A_m(\mathbf{k}_E) = 0, \quad m=1, 2, \dots, M-1, \quad \text{con} \quad \sum_E \omega_E = 1, \quad (2.30)$$

se podrá escribir

$$\begin{aligned} \sum_E \omega_E f(\mathbf{k}_E) &= f_0 + \sum_{m=1}^{\infty} f_m \sum_E \omega_E A_m(\mathbf{k}_E) \rightarrow \\ \rightarrow f_0 &= \int_{1^{\text{a}} \text{ZB}} f(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \sum_E \omega_E f(\mathbf{k}_E) - \sum_{m=M}^{\infty} \sum_E f_m \omega_E A_m(\mathbf{k}_E) \end{aligned} \quad (2.31)$$

y, despreciando las ondas planas de frecuencias más altas,

$$\int_{1^{\text{a}} \text{ZB}} f(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \approx \sum_E \omega_E f(\mathbf{k}_E) \quad (2.32)$$

Esta última expresión resultará una buena aproximación dependiendo del número del número de ondas planas que puedan ser integradas de forma exacta por los \mathbf{k}_E y la suavidad de la función $f(\mathbf{k})$.

En el esquema de Monkhorst-Pack [21], los puntos especiales $\mathbf{k}_E \equiv \mathbf{k}_{prs}$ se definen en base a los vectores de la red recíproca \mathbf{b}_i en la forma ²⁴

$$\mathbf{k}_{prs} = \mathbf{k}_0 + u_p \mathbf{b}_1 + u_r \mathbf{b}_2 + u_s \mathbf{b}_3, \quad \text{con} \quad u_i = \frac{2n_i - q_i - 1}{2q_i}, \quad n_i = 1, 2, \dots, q_i; \quad i = p, r, s \quad (2.33)$$

y las ondas planas simetrizadas que se integran de forma exacta son aquellas con vector $\mathbf{R}_m \equiv n_p \mathbf{a}_1 + n_r \mathbf{a}_2 + n_s \mathbf{a}_3$ tal que

$$|n_i| < \frac{q_i}{2}, \quad i = p, r, s \quad (2.34)$$

Los parámetros q_i controlan el número de ondas planas que se integran de forma exacta así como el número y la definición de los puntos de especiales que se emplean. Así, en este esquema es habitual hablar de retículos o *grids* de Monkhorst-Pack de dimensiones $q_p \times q_r \times q_s$ en el espacio recíproco.

A fin de reducir el coste computacional del cálculo, interesa emplear el menor número posible de puntos especiales, sin llegar a situaciones en las que el número de ondas planas

²⁴ El conjunto de puntos inicial se puede reducir a los que no están relacionados por las operaciones puntuales del cristal. El término \mathbf{k}_0 introducido en la siguiente ecuación puede ayudar en esto, colocando el origen del retículo de Monkhorst-Pack en un lugar apropiado.

integradas de forma exacta sea muy bajo y, por tanto, la aproximación de las integrales no tenga precisión suficiente. Por supuesto, la suavidad de la función $f(\mathbf{k})$ a integrar es un factor importante a tener en cuenta. En el caso de semiconductores o aislantes, las funciones son suaves y el número de puntos especiales puede ser reducido; por el contrario, en el caso de metales, la superficie de Fermi introduce discontinuidades, lo que se traduce en la necesidad de emplear un número muy elevado de puntos especiales. Alternativamente, los integrandos se pueden “suavizar”, sustituyéndolos por funciones más suaves, cuya forma está normalmente controlada por algún tipo de parámetro de ensanchamiento o *smearing*. Esto lleva a métodos de integración tales como los debidos a Methfessel y Paxton [22], y Marzari [20].²⁵

Otra alternativa para realizar las integrales en la primera zona de Brillouin es emplear el llamado método del tetraedro. En él, el espacio recíproco se divide en tetraedros, en cuyos vértices se evalúan los integrandos de expresiones del tipo (2.25). En el interior de los tetraedros los integrandos se aproximan linealmente, consiguiéndose que las integrales sean resolubles de forma analítica. Especialmente en la forma “mejorada” de Blöch y colaboradores [23], este método puede resultar muy eficaz aplicado al caso de sólidos metálicos.

Además de la precisión deseada, el método utilizado y las características particulares del compuesto (en particular, si se trata de un metal o un aislante a temperatura nula), otro factor determinante es el tamaño de la celda en el espacio directo, ya que cuanto mayor es, menos puntos especiales suelen ser necesarios para alcanzar una buena aproximación de las integrales.²⁶ En todo caso, el número de puntos especiales es uno de los parámetros del cálculo que debe determinarse realizando pruebas de convergencia.

25 La idea básica de estos métodos es aplicar un cierto ensanchamiento similar al provocado por la temperatura (T) en la distribución de Fermi-Dirac, que a T=0 tiene un comportamiento de escalón en la energía de Fermi, pero que se suaviza a temperaturas no nulas. Este *smearing* debe ser eliminado al final del cálculo a fin de recuperar el valor correcto, esto es, restaurar la situación de T=0.

26 El caso “extremo” consiste en tener dos celdas de una misma estructura, una con el doble de tamaño que la otra, de forma que sus celdas en el espacio recíproco sean una la mitad que la otra. Para el mismo *grid* de puntos especiales, la celda más pequeña en el espacio recíproco (y más grande en el espacio directo) contendrá un número menor de puntos especiales. En el caso de estructuras diferentes pero con diferencias apreciables en el volumen de sus celdas, lo anterior también se cumple de forma aproximada.

3.- Pseudopotenciales.

Si se pretende resolver el problema del sólido empleando una base de ondas planas, las oscilaciones de las funciones de onda en las proximidades de los núcleos atómicos suponen un obstáculo apreciable para el cálculo, ya que su correcta representación requiere desarrollos con muchos términos. Las propiedades del sólido dependen, sin embargo, principalmente de los enlaces y lo que sucede en la zona entre los átomos, donde sólo los electrones de las capas atómicas más externas, de valencia, juegan un papel importante. Los electrones de las capas más internas, de *core*, cuyas funciones de onda están muy localizadas en torno a los núcleos y presentan rápidas oscilaciones, pueden por tanto no considerarse explícitamente, manteniéndolos “congelados” junto con el núcleo atómico. Al eliminar los estados de *core*, se elimina el requerimiento de que las funciones de onda de valencia sean ortogonales a ellos y por tanto estas funciones de onda pueden adoptar una forma más suave, sin nodos. De esta forma se pasa a trabajar con unos pseudopotenciales que dan la interacción *core*-valencia y producen pseudofunciones de onda suaves.²⁷

En la actualidad puede decirse que existen dos tipos de pseudopotenciales *ab initio*: los conservadores de la norma introducidos por Haman, Schlüter y Chiang, y los más recientes esquemas “suaves” debidos a Vanderbilt y Blöchl, conocidos como métodos ultrasuave y PAW (*Projector Augmented-Waves*), respectivamente. En las siguientes páginas se presentan las ideas teóricas básicas de estos esquemas de trabajo.

3.1.- Pseudopotenciales conservadores de la norma.²⁸

El punto de partida en la generación de pseudopotenciales conservadores de la norma es un cálculo en el que se tratan explícitamente los N electrones del átomo independiente, en una configuración electrónica de referencia que guarde relación con las que pueden aparecer en el sólido (definida a través de las ocupaciones f_{nl}). Considerando el átomo con simetría esférica, el problema se resuelve empleando las ecuaciones de Kohn-Sham para obtener la parte radial $u_{nl}^{AE}(r)$ de la función de ondas $\psi_{nlm}^{AE}(\mathbf{r}) = Y_{lm}(\theta, \phi) u_{nl}^{AE}(r)/r$, donde Y_{lm} son los armónicos esféricos:

$$\left\{ -\frac{d^2}{2m dr^2} + \frac{l(l+1)}{2m r^2} + v[n^{AE}] - \epsilon_{nl}^{AE} \right\} u_{nl}^{AE}(\epsilon_{nl}^{AE}; r) = 0 \quad (3.1)$$

$$n^{AE}(\mathbf{r}) = \sum_{nl} f_{nl} |\psi_{nl}^{AE}(\mathbf{r})|^2, \quad \int n^{AE}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$$

²⁷ En las referencias [12] y [24] pueden encontrarse detalles sobre los inicios del método de pseudopotenciales.

²⁸ En el resto de esta sección se siguen principalmente las referencias [25] y [14].

donde el potencial $v[n^{AE}]$ contiene los términos Hartree, de canje y correlación²⁹ y el potencial de interacción núcleo-electrón con el número atómico Z correspondiente.

Así, de la resolución de las ecuaciones anteriores se obtienen funciones de onda de todos los electrones del átomo (funciones *all-electron*). Dichas funciones se transforman para obtener las pseudofunciones suaves, a las que se les exige que cumplan, como mínimo,³⁰ las siguientes condiciones:

(i) Igualdad de los autovalores de la pseudofunción y la función *all-electron* para todos los momentos angulares l ³¹

$$\epsilon_l^{ps} = \epsilon_{nl}^{AE} \quad (3.2)$$

(ii) Igualdad de la parte radial de la pseudofunción de onda y de la función *all-electron* a partir de un cierto radio de corte r_l^c

$$u_l^{ps}(\epsilon_l^{ps}; r) = u_{nl}^{AE}(\epsilon_{nl}^{AE}; r), \quad r > r_l^c \quad (3.3)$$

(iii) Igualdad de la norma (o la carga) de la pseudofunción de onda y la función *all-electron*

$$\int_0^\infty |u_l^{ps}(\epsilon_l^{ps}; r)|^2 dr = \int_0^\infty |u_{nl}^{AE}(\epsilon_{nl}^{AE}; r)|^2 dr \rightarrow n^{ps} = n^{AE}, \quad (3.4)$$

que teniendo en cuenta la condición (ii) se reduce a

$$\int_0^{r_l^c} |u_l^{ps}(\epsilon_l^{ps}; r)|^2 dr = \int_0^{r_l^c} |u_{nl}^{AE}(\epsilon_{nl}^{AE}; r)|^2 dr \quad (3.5)$$

(iv) Carencia de nodos de la pseudofunción de onda.

Asignando una forma funcional a u_l^{ps} que cumpla con las condiciones anteriores, el pseudopotencial atómico de interacción *core*-valencia se obtiene invirtiendo la primera ecuación de las (3.1) y haciendo la sustitución $v[n^{AE}] \rightarrow v_l^{ps,scr}$:

$$v_l^{ps,scr} = \epsilon_l^{ps} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2u_l^{ps}} \frac{d^2 u_l^{ps}}{dr^2} \quad (3.6)$$

Al igual que las pseudofunciones son iguales a las funciones *all-electron* en el exterior de la esfera de corte, el pseudopotencial así definido será igual al potencial *all-electron* para $r > r_l^c$.

Con todo esto se obtiene un pseudopotencial apropiado para el átomo aislado en la configuración de referencia fijada. Este pseudopotencial no será válido para representar el átomo en

29 Usando la misma aproximación que luego se use en los cálculos en el sólido.

30 Adicionalmente, se pueden imponer más condiciones para aumentar la suavidad y “buen comportamiento” de las pseudofunciones, lo que da lugar a muchos esquemas diferentes de pseudopotenciales.

31 En este tipo de pseudopotenciales, para cada l sólo se toma como referencia un único ϵ_{nl} , esto es, un único valor del número cuántico n . En los esquemas suaves, se emplean varias energías de referencia.

el sólido, ya que “contiene información” de los electrones de valencia del átomo aislado, que apantallan el potencial debido tan sólo al *core*,³² la parte realmente “transferible” a otro entorno químico. El pseudopotencial apantallado contendrá los tres mismos términos que el potencial *all-electron* inicial, con una contribución de interacción *core*-valencia, otra tipo Hartree y una parte de canje-correlación. Para generar el pseudopotencial desapantallado habrá pues que restar las contribuciones de las pseudofunciones de valencia atómicas:

$$v_l^{ps} = v_l^{ps, scr} - v_h[n^{ps}] - v_{xc}[n^{ps}] \quad (3.7)$$

donde la densidad de carga n^{ps} es la correspondiente a las pseudofunciones de valencia del átomo.

El pseudopotencial completo se escribe a partir de estas componentes angulares en la forma

$$v^{ps}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{l,m} Y_{lm}^*(\theta, \phi) v_l^{ps}(r) \frac{\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}{r^2} Y_{lm}(\theta', \phi'), \quad (3.8)$$

que es “semi-local” en tanto que depende de las variables $\{r, \theta, \theta', \phi, \phi'\}$ debido a la dependencia con el número cuántico l (ver nota 16). En la figura 3.1 se muestra una comparación del pseudopotencial y las pseudofunciones del aluminio frente a los términos *all-electron*.

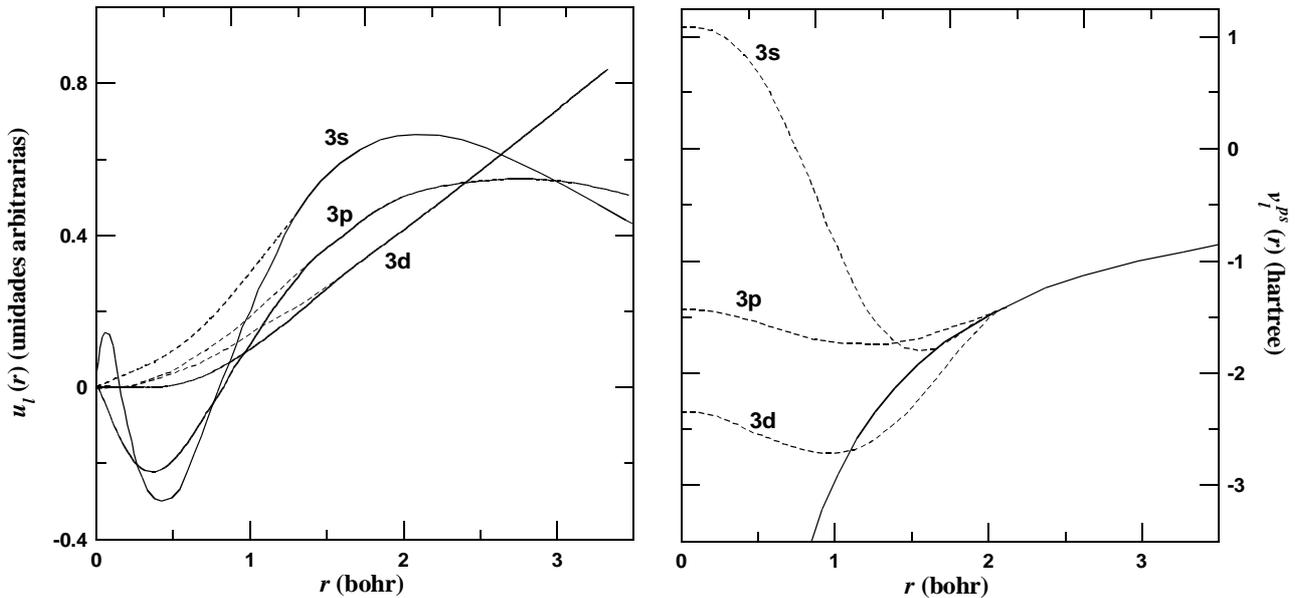


Figura 3.1: Izquierda: Funciones de onda *all-electron* (línea continua) y pseudofunciones de onda (línea discontinua) para el aluminio. Nótese que el comportamiento oscilatorio cercano al núcleo ($r=0$) efectivamente se ha eliminado.

Derecha: Componentes angulares del pseudopotencial (líneas discontinuas) correspondiente a las anteriores pseudofunciones, frente al potencial *all-electron* original (línea continua, sin dependencia con l). Se aprecia claramente el uso de dos radios de corte diferentes. Ambas gráficas han sido tomadas de la ref. [25].

³² De acuerdo con la definición del potencial $v[n^{AE}]$ tras (3.1). Tanto al potencial original como a este pseudopotencial intermedio se les aplica el adjetivo de “apantallados” (*screened*).

Con todo esto, la energía del sólido tiene la forma dada en (2.11)

$$E = \sum_i f_i \langle \psi_i^{ps} | -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + v^{ps} | \psi_i^{ps} \rangle + V_h[n] + V_{xc}[n] \quad (3.9)$$

y las funciones de onda de valencia que aparecen ahora resultan más suaves que las originales.

Las expresiones (3.7) y (3.9) se pueden utilizar con buenos resultados en muchas situaciones, pero lo cierto es que el término de canje y correlación no es lineal con la densidad, con lo que al restar $v_{xc}[n^{ps}]$ en (3.7) no se elimina completamente la contribución de la parte de valencia atómica. En el esquema que se conoce como de “correcciones no lineales de *core*” (*Non Linear Core Corrections*, NLCC) este problema se resuelve restando un término de canje-correlación que contiene la densidad total del sistema $v_{xc}[n^{ps}] \rightarrow v_{xc}[n^{ps} + n^{core}]$.³³ Esto lleva a una expresión ligeramente diferente de la energía del sólido, ya que hay que restaurar la densidad de carga de *core* sustraída en la energía de canje y correlación, sustituyendo $V_{xc}[n] \rightarrow V_{xc}[n + n^{core}]$ en la ecuación (3.9).

3.1.1.-Pseudopotenciales no locales.

Dado que en el exterior de la esfera de *cutoff* el pseudopotencial deberá reproducir el comportamiento coulombiano del potencial local real, la expresión (3.8) se puede escribir en la forma

$$v^{ps}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = v^L(r) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \sum_{l,m} Y_{lm}^*(\theta, \phi) \delta v_l^{SL}(r) \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{r^2} Y_{lm}(\theta', \phi') \quad (3.10)$$

con una parte local con v^L que contiene el largo alcance del potencial coulombiano y que se toma igual a una de las componentes v_l^{ps} con $l = l_{loc}$

$$v^L = v_{l_{loc}}^{ps}, \quad (3.11)$$

y otra no local (semilocal) que contiene el término

$$\delta v_l^{SL} = v_l^{ps} - v^L \quad (3.12)$$

y que es de corto alcance, debiéndose hacer cero para $r > r_l^c$. La sumatoria que contiene este último término se trunca en un cierto $l = l_{max}$, de manera que sólo los términos con $l < l_{max}$ del

³³ La densidad de carga de *core* requiere un elevado número de ondas planas para ser descrita correctamente debido a su localización en torno al núcleo atómico. Sin embargo, puede suavizarse sustituyendo la verdadera forma funcional por otra sin oscilaciones rápidas por debajo de un cierto radio de *cutoff*. Otra forma de mejorar los resultados, empleando todavía las ecuaciones (3.7) y (3.9), es incluir más electrones de las capas más externas del *core* entre los de valencia. Aunque este esquema es más costoso computacionalmente, funciona en cualquier código computacional (al contrario que las NLCC) y en general ofrece mejores resultados (como es de esperar al tratar de forma explícita más electrones). Así, esta es la opción preferida para la generación de algunos pseudopotenciales, como los tipo Hartwigsen, Goedecker y Hutter [26].

pseudopotencial son tratados de forma exacta, aproximándose los demás únicamente por el término local. Esta aproximación es razonable en tanto que en la ecuación de Kohn-Sham a resolver aparece un término de barrera centrífuga proporcional a $l(l+1)/r^2$ que, para l elevados, domina a corto alcance sobre el término semilocal del pseudopotencial.³⁴

La parte semilocal del pseudopotencial puede sustituirse por una forma más eficiente desde el punto de vista computacional, que permita separar las integrales correspondientes a los elementos de matriz entre dos ondas planas con diferente vector de ondas

$$\langle \mathbf{G} | \delta \hat{v}_l^{SL} | \mathbf{G}' \rangle \sim \int G(r) \delta v_l^{SL}(r) G'(r) dr \quad (3.13)$$

como el producto de dos integrales separadas, una para cada vector de ondas. De esta forma, si hay t vectores de onda diferentes, hay que calcular t integrales diferentes, en lugar de las $t(t+1)/2$ iniciales.

La forma separable de Kleinman y Bylander [24] consigue esto sustituyendo el término semilocal por uno completamente no local

$$\delta v_l^{SL} \delta(r-r') \rightarrow \langle r | \chi_{lm}^{KB} \rangle E_{lm}^{KB} \langle \chi_{lm}^{KB} | r' \rangle \quad (3.14)$$

donde

$$\begin{aligned} \langle r | \chi_{lm}^{KB} \rangle &= \frac{\delta v_l^{SL}(r) u_l^{ps}(r)}{\sqrt{\langle u_l^{ps} | (\delta \hat{v}_l^{SL})^2 | u_l^{ps} \rangle}} \\ E_{lm}^{KB} &= \frac{\langle u_l^{ps} | (\delta \hat{v}_l^{SL})^2 | u_l^{ps} \rangle}{\langle u_l^{ps} | \delta \hat{v}_l^{SL} | u_l^{ps} \rangle} \end{aligned} \quad (3.15)$$

En principio, la construcción del término de Kleinman-Bylander garantiza que se mantienen los mismos autovalores y pseudofunciones de onda que se obtienen empleando el término semilocal original, pero lo cierto es que puede generar nuevos estados “fantasma”, sin significado físico, debido a los denominadores que aparecen en las expresiones de E_{lm}^{KB} y χ_{lm}^{KB} . Estos estados se pueden encontrar [16,27] y eliminar escogiendo adecuadamente los valores de l_{loc} y r_l^c [25], de manera que la forma totalmente separable de la parte no local del pseudopotencial es muy utilizada.

34 Normalmente se toma $l_{max}=l_{loc}$. En general, la sumatoria se trunca al llegar al $l=l_{max}$ correspondiente al momento angular más elevado de los estados de valencia que pueden jugar un papel importante en el sólido. Por otro lado, se espera que $v^L=v_l^{ps}$ con el mismo valor de $l=l_{max}$ sea una buena aproximación del pseudopotencial completo. Habitualmente se toma $l_{max}=l_{loc}=2$ [25].

3.1.2.-Algunas consideraciones sobre pseudopotenciales conservadores de la norma.

Los pseudopotenciales generados de la forma explicada en los dos últimos apartados deben ser capaces de representar la interacción *core*-valencia cuando el átomo ocupa un sitio del cristal, por lo que deben tener una cierta transferibilidad, esto es, deben ser capaces de dar resultados correctos en situaciones muy diferentes, en lo que se refiere a entorno químico y estructura cristalina. Una medida importante de la transferibilidad viene dada por las propiedades de *scattering* del pseudopotencial, determinadas por el cumplimiento de la igualdad

$$\frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln u_{nl}^{AE}(\epsilon; r) = \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln u_l^{ps}(\epsilon; r) \quad (3.16)$$

para unos ciertos valores de $r \geq r_l^c$ y ϵ . Debido a la condición de normalización, esta igualdad se cumple para las energías de referencia $\epsilon = \epsilon_{nl}^{AE} = \epsilon_l^{ps}$, pero si el pseudopotencial tiene buenas propiedades de transferibilidad, (3.16) se cumplirá también en un cierto intervalo en torno a los niveles de referencia.

La transferibilidad del pseudopotencial está también relacionada con la separación de los electrones entre *core* y valencia. En ciertos casos, esta separación no resulta clara, ya que estados profundos, localizados en torno al núcleo atómico, pueden tener un pequeño pero apreciable papel sobre el enlace. A estos electrones se les denomina “de *semicore*” y son de este tipo, por ejemplo, los electrones 4d¹⁰ del Indio. Considerarlos entre los de valencia y tratarlos explícitamente supone introducir una componente dura en el pseudopotencial, que requiere un número elevado de ondas planas para ser correctamente descrita, a la vez que se aumenta apreciablemente el número de electrones a tratar. Si se consideran entre los de *core*, la utilización de correcciones no lineales de *core* puede dar cuenta de su efecto sin incrementar apreciablemente el coste computacional.

También el valor del radio de *cutoff* a partir del cual las pseudofunciones y funciones de valencia se igualan juega un papel importante: se ha comprobado que este radio debe estar situado en las proximidades del máximo más externo de la función de onda *all-electron* para que el pseudopotencial posea buenas características de transferibilidad. En ciertos casos, esto puede producir pseudopotenciales que son demasiado duros, como sucede con los elementos de las primeras filas de la tabla periódica, cuyas funciones de onda de valencia están muy localizadas en torno al núcleo atómico y además carecen de oscilaciones próximas a él (véase la figura 3.2 en la página 41).

Entre los inconvenientes de los pseudopotenciales está, pues, la necesidad de comprobar que efectivamente se comportan de forma correcta en el sólido cristalino a tratar (tanto en lo que se refiere a los resultados como a la magnitud del cálculo necesario para llegar a ellos), así como el

aumento de complejidad en las expresiones (por ejemplo, de la energía) producido por el uso de una forma no local (con lo que también hay que comprobar que no existen estados “fantasma”)

Entre las ventajas de los pseudopotenciales están una reducción casi siempre notable en el número de ondas planas necesarias, la eliminación del cálculo de los electrones de *core*, y el permitir una mejor comparación entre energías de sistemas diferentes (ya que al no tratar los electrones de *core*, se elimina su contribución a la energía total, quedando sólo la parte más importante correspondiente a los electrones de valencia). En general, el peso de estas ventajas frente al de los inconvenientes inclina la balanza a favor del uso de pseudopotenciales, que junto con las bases de ondas planas permiten el tratamiento de sistemas de considerable complejidad.

3.2.- Pseudopotenciales ultrasuaves y PAW.

En los siguientes apartados se presentan dos métodos de pseudopotenciales “suaves”, cuyo uso reduce sensiblemente el esfuerzo computacional necesario en los cálculos con respecto al esquema de trabajo de pseudopotenciales conservadores de la norma. El método ultrasuave (*ultrasoft*) de Vanderbilt [28] fue el primero en aparecer y, debido a que en él no se requiere la conservación de la carga, permite emplear radios de *cutoff* mucho mayores que los usados en los pseudopotenciales conservadores de la norma, haciendo tratables casos como los de los elementos de las primeras filas de la tabla periódica.

Posteriormente, Blöchl introdujo el método de las ondas aumentadas por proyectores (*Projector Augmented-Waves*, PAW) [29], en el que se combinan ideas de los métodos de ondas planas aumentadas (*Augmented Plane Waves*, APW)³⁵ y de pseudopotenciales. El resultado es un formalismo exacto *all-electron* que en su aplicación práctica aproximada ofrece resultados muy similares a los del esquema ultrasuave (con el que comparte muchos puntos en común, como se verá) y a los de otros métodos *all-electron*. Gracias a estos métodos ultrasuave y PAW pueden abordarse problemas computacionalmente prohibitivos empleando pseudopotenciales conservadores de la norma.

3.2.1.-Pseudopotenciales ultrasuaves.³⁶

Al igual que en el caso de los pseudopotenciales conservadores de la norma, para generar un pseudopotencial ultrasuave se empieza trabajando con la ecuación de Schrödinger de un átomo

³⁵ Los principios básicos se pueden ver en el texto de Ashcroft [12].

³⁶ En esta sección se siguen principalmente el artículo original de Vanderbilt [28] y el posterior de Laasonen [30]. A fin de que cualquier punto que no quede suficientemente claro en estas páginas se pueda encontrar fácilmente en dichas referencias, se emplea prácticamente la misma notación que ellos, así como el mismo sistema de unidades atómicas.

aislado, libre, en una cierta configuración de referencia, con un potencial apantallado v_{AE} . Asociado a él, se construye un pseudopotencial suave y local, v_{loc} , que se iguala al potencial *all-electron* a partir de un cierto radio de corte r_{loc} .

Las funciones *all-electron* Ψ_i son solución de la ecuación

$$[T + v_{AE}] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (3.17)$$

para unas ciertas energías de referencia atómicas ε_i . El índice i que identifica las funciones de onda indica la energía de referencia a la que está asociada así como sus números cuánticos angulares, $i \equiv \{\varepsilon_i, l, m\}$. Asociadas a estas funciones *all-electron*, se construyen funciones suaves ϕ_i , que se reducen a las primeras a partir de un cierto radio de corte r_i^c . En contraste con el método de pseudopotenciales conservadores de la norma, se puede tomar más de una energía de referencia para cada l (habitualmente dos), de manera que cuantas más se tomen, más se aproxima la función de ondas suave a la *all-electron*. También aparece en este momento la diferencia principal con el método de pseudopotenciales conservadores de la norma: en el esquema ultrasuave no se impone la conservación de la norma.

Por construcción de un término potencial no local v_{NL} y un operador de solape S , las funciones de onda suaves son solución del problema de autovalores generalizado

$$\{T + v_{loc} + v_{NL}\} |\phi_i\rangle = \varepsilon_i S |\phi_i\rangle \quad (3.18)$$

El potencial no local se construye en la forma

$$v_{NL} = \sum_{i,j} D_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (3.19)$$

donde ³⁷

$$D_{ij} = B_{ij} + \varepsilon_j q_{ij} = \underbrace{\langle \phi_i | \chi_j \rangle}_{B_{ij}} + \varepsilon_j \underbrace{\left\{ \int_{\Omega_R} Q_{ij} d\mathbf{r} \right\}}_{q_{ij}} \quad (3.20)$$

$$\text{con } |\chi_j\rangle = \{\varepsilon_i - T - v_{loc}\} |\phi_i\rangle \quad \text{y} \quad Q_{ij} = \Psi_i^* \Psi_j - \phi_i^* \phi_j$$

El término q_{ij} está relacionado con la conservación de la carga dentro una esfera de volumen Ω_R , cuyo radio R define un *cutoff* “global” a partir del cual tanto el potencial como las funciones de onda suaves se igualan a las correspondientes magnitudes *all-electron*. Tal como se demuestra en la referencia [28], sea cual sea el valor de este término el hamiltoniano que actúa sobre las funciones de onda suaves es hermítico, de manera que efectivamente no hay necesidad de

³⁷ En la notación del artículo original de Vanderbilt, $q_{ij} \rightarrow Q_{ij}$ y $Q_{ij} \rightarrow Q_{ij}(\mathbf{r})$. La notación aquí empleada parece más clara y corresponde al artículo de Laasonen.

conservación de la carga en el esquema ultrasuave.

Los proyectores

$$|\beta_i\rangle = \sum_j \frac{1}{B_{ji}} |\chi_j\rangle \quad (3.21)$$

por construcción son duales a las funciones de onda suaves,

$$\langle \beta_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.22)$$

y, en tanto que las funciones $|\chi_j\rangle$ están localizadas en torno a los átomos (por su definición en (3.20) se hacen nulas a partir de R , cuando $v_{loc}=v_{AE}$ y $\phi_i=\Psi_i$), ellos mismos también están localizados.

Por último, la forma matemática del operador de solape es³⁸

$$S = 1 + \sum_{i,j} q_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (3.23)$$

y en términos de él, las funciones suaves cumplen relaciones generalizadas de ortogonalidad

$$\langle \phi_i | S | \phi_j \rangle_R = \delta_{ij} \quad (3.24)$$

y de conservación de la carga

$$\langle \phi_i | S | \phi_j \rangle_R = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle_R \quad (3.25)$$

La densidad de carga de las autofunciones de valencia se define como

$$n = \sum_i \left\{ \phi_i^* \phi_i + \sum_{jk} Q_{jk} \langle \phi_i | \beta_j \rangle \langle \beta_k | \phi_i \rangle \right\} \quad (3.26)$$

donde el primer término dentro de la sumatoria es la densidad suave y el segundo es una “carga de aumentación” localizada en la esfera Ω_R en torno al átomo (debido a que los proyectores son sólo no nulos en esa zona).³⁹ Este segundo término sirve para restaurar la carga perdida [al no imponerse la conservación real de la carga, sino la expresión generalizada (3.25)] con respecto a la situación *all-electron*. Dada la fuerte localización de esta carga de aumentación en torno al átomo, este término es muy duro y, aunque a veces se puede suavizar [30], en general es una mejor opción tratarlo por separado del resto de magnitudes, empleando una energía de *cutoff* propia para él sólo.⁴⁰

38 Empleando todas las definiciones (3.19) a (3.23) es posible efectivamente demostrar (3.18).

39 Nótese que sólo en la densidad aparece una parte de aumentación. En el método PAW (al igual que en los APW en general) las expresiones de todas las magnitudes (energía, función de ondas, etc.) contienen partes de aumentación aditivas a la parte suave.

40 Esto es, para no tener que utilizar una base de ondas planas más extensa de lo necesario para los desarrollos de las funciones de onda o cualquier otra magnitud (incluida la parte suave de la densidad), se introducen dos *cutoff* diferentes, utilizándose el mayor sólo para el desarrollo de la parte de aumentación de la densidad. Esto supone emplear dos *grids* diferentes en las transformadas rápidas de Fourier, en lo que se conoce como “técnica del doble *grid*”, explicada en las referencias [30] y [31].

Todo el conjunto de operaciones matemáticas anterior sirve para determinar el pseudopotencial suave apantallado (en tanto que se está trabajando con un átomo en una cierta configuración de referencia, con unas ciertas funciones de onda de valencia propias de ella), a través de la definición de las magnitudes $|\beta_i\rangle$, Q_{ij} , v_{loc} y D_{ij} . Al igual que en el caso de los pseudopotenciales conservadores de la norma, para poder utilizar este pseudopotencial ultrasuave en otras situaciones diferentes hay que realizar un proceso de desapantallamiento, en este caso de los términos v_{loc} y D_{ij}

$$v_{loc}^{ion} = v_{loc} - \underbrace{\int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}_{v_h[n]} - v_{xc}[n+n_c] \quad (3.27)$$

$$D_{ij}^{ion} = D_{ij} - \int d\mathbf{r}' v_{loc}(\mathbf{r}') n(\mathbf{r}')$$

Nótese que, a fin de mejorar la transferibilidad del pseudopotencial, se emplea el esquema NLCC en el proceso de desapantallamiento, incluyendo una cierta densidad de carga de *core* n_c .

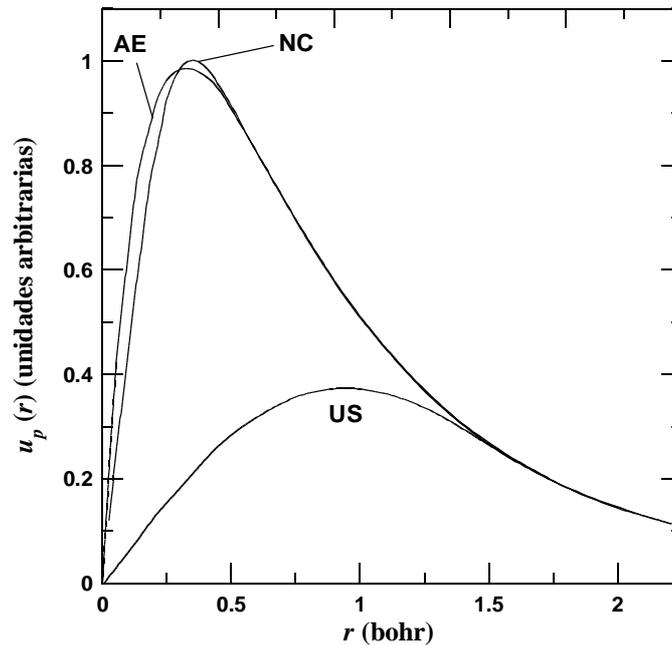


Figura 3.2: Parte radial de la función de ondas real *all-electron* (AE), comparada con las obtenidas empleando pseudopotenciales conservadores de la norma (NC) y ultrasuaves (US), para el estado 2p del oxígeno, según la referencia [28]. Es evidente el aumento de suavidad y de radio de *cutoff* del caso ultrasuave con respecto al conservador de la norma. Nótese que la función NC resulta en este caso de dureza similar que la AE, al carecer ésta última de oscilaciones que se puedan eliminar y obligar la condición de normalización a fijar un radio de corte próximo al máximo de la función AE.

El pseudopotencial desapantallado obtenido siguiendo todo el proceso anterior presenta una suavidad mucho mayor que los pseudopotenciales conservadores de la norma, ya que al eliminar la condición de normalización, el radio de *cutoff* r_l^c puede tomarse mucho más allá del máximo más externo de la función de ondas *all-electron*, típicamente a la mitad de la distancia de primeros vecinos (véase la figura 3.2). Este proceso de generación también asegura la igualdad de las derivadas logarítmicas de las pseudofunciones y las funciones *all-electron* en todas las energías de referencia ε_i , de manera que aumentando el número de estas energías de referencia, se pueden mejorar las características de *scattering* del pseudopotencial. De igual manera, cuántas más energías de referencia se empleen, más se parecerá la densidad (3.26) a la *all-electron* [28].

Llevando este pseudopotencial desapantallado al sólido cristalino que se quiere estudiar, la energía del sistema aparece en la forma correspondiente a un pseudopotencial con parte local y otra no local:⁴¹

$$E = \sum_{n,k} \langle \phi_{n,k} | \left\{ T + v_{loc}^{ion} + \sum_{ij} D_{ij}^{ion} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \right\} | \phi_{n,k} \rangle + V_h[n] + V_{xc}[n+n_c] \quad (3.28)$$

donde todos los elementos propios del método de pseudopotenciales ultrasuaves se han definido en las ecuaciones (3.19) a (3.27). Las funciones de onda del sólido se obtienen de la solución del problema de autovalores generalizado del tipo (3.18)

$$\left\{ T + v_{loc} + v_{NL} - \varepsilon_{n,k} \mathcal{S} \right\} | \phi_{n,k} \rangle = 0 \quad (3.29)$$

donde los términos desapantallados del pseudopotencial aparecen ahora apantallados por términos correspondientes al sólido⁴²

$$v_{loc} = v_{loc}^{ion} + v_h[n] + v_{xc}[n+n_c] \quad (3.30)$$

$$D_{ij} = D_{ij}^{ion} + \int d\mathbf{r} Q_{ij} (v_h[n] + v_{xc}[n+n_c])$$

Expresiones para las fuerzas sobre los átomos y el tensor de *stress* pueden también obtenerse en el formalismo de Vanderbilt, de manera que el problema del sólido cristalino es totalmente resoluble.

⁴¹ Compárese con la ecuación (3.9).

⁴² Compárese la siguiente expresión con la ecuación (2.8) para el caso en el que se haya sustituido v_{ec} por un pseudopotencial conservador de la norma v_{ec}^{ps} : el potencial efectivo que actúa sobre las funciones de onda en la ecuación de Kohn-Sham también está formado por el pseudopotencial más términos de apantallamiento correspondientes al sólido, i.e. $v = v_{ec}^{ps} + v_h + v_{xc}$.

3.2.2.-El método PAW.⁴³

El método de Blöchl parte de la definición de una transformación lineal T que relaciona las funciones de onda Ψ_n *all-electron* (obtenidas usando el potencial real de interacción entre *core* y valencia) de las ecuaciones de Kohn-Sham, con unas ciertas funciones suaves $\tilde{\Psi}_n$

$$|\Psi_n\rangle = T|\tilde{\Psi}_n\rangle = \left\{1 + \sum_{\mathbf{R}} T_{\mathbf{R}}\right\}|\tilde{\Psi}_n\rangle \quad (3.31)$$

La transformación se expresa en términos de los operadores $T_{\mathbf{R}}$, que únicamente son no nulos en un volumen $\Omega_{\mathbf{R}}$ en torno a cada posición atómica \mathbf{R} , la llamada región de aumentación.⁴⁴ Fuera de estas zonas, $T_{\mathbf{R}}=0 \quad \forall \mathbf{R}$ y las funciones de onda *all-electron* y suaves se igualan. Para cada átomo, los operadores $T_{\mathbf{R}}$ se definen en base a dos conjuntos de funciones de onda, uno *all-electron* ϕ_i y otro de funciones suaves $\tilde{\phi}_i$, donde $i \equiv \{\mathbf{R}, n, l, m\}$. A estas magnitudes se las denomina “ondas parciales” o “funciones base”. Para las *all-electron* una elección natural son los estados atómicos del átomo aislado, mientras que las suaves tienen una forma funcional tal que son iguales a las *all-electron* fuera de la zona de aumentación y suaves dentro de ella.⁴⁵ Ambos conjuntos de funciones forman bases completas.

La relación entre las ondas parciales define la transformación $T_{\mathbf{R}}$ en la forma

$$|\phi_i\rangle = \{1 + T_{\mathbf{R}}\}|\tilde{\phi}_i\rangle \quad (3.32)$$

y manipulando esta expresión se puede escribir

$$T_{\mathbf{R}}|\tilde{\phi}_i\rangle = |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle = \sum_j \{|\phi_j\rangle - |\tilde{\phi}_j\rangle\} \langle \tilde{p}_j | \tilde{\phi}_i \rangle \quad (3.33)$$

donde los \tilde{p}_j son los llamados “proyectores”, funciones que están localizadas en la zona de aumentación y cumplen

$$\langle \tilde{p}_j | \tilde{\phi}_i \rangle = \delta_{i,j} \quad (3.34)$$

La transformación que relaciona las funciones de onda *all-electron* y suaves es por tanto

$$T = 1 + \sum_j \{|\phi_j\rangle - |\tilde{\phi}_j\rangle\} \langle \tilde{p}_j | \quad (3.35)$$

y la función de onda *all-electron* se puede escribir como la suma de tres elementos

⁴³ En esta sección se sigue a las referencias [29] y [31]. Al igual que en ellas, también se usan unidades atómicas.

⁴⁴ El radio correspondiente a este volumen juega el papel del radio de corte r_i^c de los métodos descritos en las secciones anteriores y, al igual que en el caso de los pseudopotenciales ultrasuaves, puede tomarse próximo a la mitad de la distancia de primeros vecinos [31]. Esto hace que el método PAW sea aproximadamente igual de suave que el método de Vanderbilt.

⁴⁵ Las ondas parciales y los proyectores que se introducen en las siguientes líneas son los elementos que definen el “pseudopotencial” PAW, y se darán algunas indicaciones sobre su obtención al final de este apartado.

$$|\Psi_n\rangle = |\tilde{\Psi}_n\rangle + \underbrace{\sum_j |\phi_j\rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n\rangle}_{|\Psi_n^1\rangle} - \underbrace{\sum_j |\tilde{\phi}_j\rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n\rangle}_{|\tilde{\Psi}_n^1\rangle} \quad (3.36)$$

donde el primer sumando es la función de onda suave y los otros dos están definidos en términos de las ondas parciales.

Los términos $\langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n\rangle$ son los coeficientes de la expansión de la función de onda suave en la base de ondas parciales suaves dentro de la zona de aumentación⁴⁶

$$|\tilde{\Psi}_n\rangle = \sum_i c_i |\tilde{\phi}_i\rangle \rightarrow \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n\rangle = \sum_i c_i \langle \tilde{p}_j | \tilde{\phi}_i\rangle \rightarrow c_j = \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n\rangle \quad (3.37)$$

de manera que la interpretación de la ecuación (3.36) es que los proyectores \tilde{p}_j “examinan” la forma de la función de ondas suave $\tilde{\Psi}_n$ y reemplazan su carácter suave (dado por las ondas parciales suaves $\tilde{\phi}_n$) por el *all-electron* (dado por las ondas parciales *all-electron* ϕ_n).

Así, a partir de unas funciones de onda suaves, que requerirán desarrollos en ondas planas no muy extensos, y contando con expresiones para las ondas parciales y los proyectores, es posible recuperar la función de ondas completa (esto es, siempre que se trabaje con una base completa de ondas parciales, lo que en la práctica no se hace). Para poder trabajar con las funciones de onda suaves, hay que poder expresar todas las magnitudes de interés (densidad y energía principalmente) en términos de ellas y también escribir un hamiltoniano con el que se las pueda obtener.

Partiendo de la definición de la densidad en términos de las funciones de onda *all-electron* y las ocupaciones f_n

$$n(\mathbf{r}) = \sum_n f_n |\Psi_n|^2 \quad (3.38)$$

y empleando la relación (3.36) se obtiene⁴⁷

$$n(\mathbf{r}) = \underbrace{\sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\Psi}_n \rangle}_{\tilde{n}(\mathbf{r})} + \underbrace{\sum_{ij} D_{ij} \langle \phi_i | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \phi_j \rangle}_{n^1(\mathbf{r})} - \underbrace{\sum_{ij} D_{ij} \langle \tilde{\phi}_i | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\phi}_j \rangle}_{\tilde{n}^1(\mathbf{r})} \quad (3.39)$$

$$\text{con } D_{ij} = \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n \rangle$$

⁴⁶ Los coeficientes del desarrollo de la función de onda *all-electron* en términos de las ondas parciales *all-electron* dentro de la zona de aumentación tienen también la misma expresión, $|\Psi_n\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle$. Esto se puede demostrar usando las ecuaciones (3.31) y (3.32), así como el hecho de que cada $T_{\mathbf{R}}$ está localizado en su zona de aumentación, por lo que sólo se obtiene un resultado no nulo cuando este operador actúa sobre las ondas parciales correspondientes al sitio atómico \mathbf{R} (que entra en las ondas parciales a través del índice i). Una manera más rápida (pero menos ilustrativa) de obtener el mismo resultado es insertar (3.37) en el primer sumando de (3.36).

⁴⁷ Si la base de ondas parciales es completa, usando (3.37) se puede ver fácilmente que $\tilde{n} = \tilde{n}^1$ en la zona de aumentación.

Esta expresión vuelve a contener tres términos, uno para cada una de las funciones $\tilde{\Psi}_n$, ϕ_i , y $\tilde{\phi}_i$. Ni en esta ni en ninguna otra expresión, estas funciones aparecen mezcladas, de manera que la evaluación de los tres términos se puede hacer por separado. Esto es importante ya que permite utilizar espacios de integración diferentes y apropiados para cada función. Las ondas parciales son básicamente la parte radial de funciones de onda solución de una ecuación de Schrödinger y se expresan sobre un *grid* radial en el espacio directo (de posiciones), mientras que las funciones de onda suaves se desarrollan en una base de ondas planas en la forma habitual.

Separando una parte de *core* n_{zc} y otra de valencia n , la densidad de carga se puede escribir en la forma ⁴⁸

$$n = n + n_{zc} = \underbrace{\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_{zc}}_{\tilde{n}} + \underbrace{n^1 + n_{zc}}_{n^1} - \underbrace{(\tilde{n}^1 + \hat{n} + \tilde{n}_{zc})}_{\tilde{n}^1} \quad (3.40)$$

donde se ha introducido una “carga de compensación” o “de aumentación” \hat{n} cuyo objetivo es eliminar la interacción coulombiana entre zonas de aumentación diferentes. Esta carga es relativamente dura, ya que está formada por un conjunto de cargas localizadas dentro de las esferas de aumentación en torno a las posiciones atómicas. Su tratamiento en el espacio recíproco requiere pues un número relativamente elevado de ondas planas (que se puede controlar mediante una energía de *cutoff* análoga a la empleada en las otras expansiones en ondas planas), aunque también es posible suavizarla. ⁴⁹

La energía total del sistema contendrá los términos habituales del funcional de Kohn-Sham: una parte cinética, una parte de interacción Hartree y una de canje-correlación. Nuevamente, es posible descomponerla en tres términos, ⁵⁰

$$E = \tilde{E} + E^1 - \tilde{E}^1 \quad (3.41)$$

donde el primer sumando depende de las funciones $\tilde{\Psi}_n$ y \tilde{n} , el segundo de ϕ_i y n^1 , y el tercero de $\tilde{\phi}_i$ y \tilde{n}^1 .

Obtenida la energía, el hamiltoniano se obtiene derivando respecto del operador densidad de las funciones de onda suaves ⁵¹

48 Para los estados de *core*, las ondas parciales se toman iguales a las funciones de onda correspondientes, aunque se escriben como funciones de onda radiales multiplicadas por los armónicos esféricos en lugar de como un desarrollo en ondas planas. De esta forma, no hay proyectores asociados a los estados de *core*.

49 En el artículo original de Blöchl [29], se explica la manera de suavizar esta carga. Sin embargo, las implementaciones del método PAW en los códigos VASP y Abinit controlan el desarrollo de la carga de aumentación mediante una energía de *cutoff* propia.

50 En las referencias [29] y [31] pueden encontrarse las expresiones desarrolladas de la energía, escritas de dos maneras ligeramente diferentes. Por ejemplo, una diferencia es que la segunda expresión incorpora correcciones no lineales de *core* en el término de la energía de canje-correlación.

51 De acuerdo con las ecuaciones de Kohn-Sham, se cumple $E = \text{Tr}(-\nabla^2 \rho / 2) + \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, con

$$\frac{dE}{d\tilde{\rho}} = \tilde{H} \quad , \quad \text{con} \quad \tilde{\rho} = \sum_n f_n |\Psi_n\rangle\langle\Psi_n| \quad (3.42)$$

con la condición de ortogonalidad generalizada

$$\langle\tilde{\Psi}_n|\tilde{O}|\tilde{\Psi}_m\rangle = \delta_{nm} \quad , \quad \text{con} \quad \tilde{O} = 1 + \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle\{\langle\phi_i|\phi_j\rangle - \langle\tilde{\phi}_i|\tilde{\phi}_j\rangle\}\langle\tilde{p}_j| \quad (3.43)$$

donde \tilde{O} es el operador de solape, que no se reduce a la unidad ya que no hay conservación de la carga en las ondas parciales, i.e., $\langle\phi_i|\phi_j\rangle \neq \langle\tilde{\phi}_i|\tilde{\phi}_j\rangle$.

Así, las funciones de onda suaves se encuentran resolviendo el problema de autovalores

$$(\tilde{H} - \varepsilon_n \tilde{O})|\tilde{\Psi}_n\rangle = 0 \quad (3.44)$$

para un hamiltoniano ⁵²

$$\begin{aligned} \tilde{H} &= -\frac{1}{2}\nabla^2 + \tilde{v} + \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle h_{ij} \langle\tilde{p}_j| \\ \text{con } h_{ij} &= \langle\phi_i| -\frac{1}{2}\nabla^2 + v^1 |\phi_j\rangle - \langle\tilde{\phi}_i| -\frac{1}{2}\nabla^2 + \tilde{v}^1 |\tilde{\phi}_j\rangle \end{aligned} \quad (3.45)$$

donde los términos \tilde{v} , v^1 y \tilde{v}^1 son las tres partes habituales del método PAW para el potencial *all-electron* v . El potencial en este hamiltoniano tiene una forma separable, no local. Expresiones para las fuerzas sobre los átomos y el tensor de *stress* pueden también obtenerse [29].

Todo lo anterior permite resolver completamente el problema del sólido cristalino dentro del formalismo PAW. Los ingredientes iniciales del método son las ondas parciales y los proyectores, cuya generación se trata brevemente a continuación.⁵³

Como ya se indicó al principio de este apartado, las ondas parciales *all-electron* ϕ_i son la solución de la parte radial del problema del átomo aislado en una configuración de referencia, de manera que se obtienen resolviendo una ecuación del tipo (3.1) :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{at} - \varepsilon_i^1\right)|\phi_i\rangle = 0 \quad (3.46)$$

Para cada momento angular l , se emplea en principio una onda parcial, correspondiente a la energía ε_i^1 del estado de valencia más bajo. Con ella se aplica el método PAW al átomo y se estudian sus propiedades de *scattering*, de manera que se añade otra onda parcial correspondiente a la energía a la que estas propiedades empiezan a degradarse. El proceso se repite hasta que se reproducen

$n = \text{Tr}(|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|\rho)$. Si se deriva respecto al operador densidad, $dE/d\rho = -\nabla^2/2 + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|$, expresión que efectivamente tiene la forma de un operador hamiltoniano, con un operador potencial local \hat{v} que en la representación de posiciones adopta la forma $\int\int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' |\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|\hat{v}|\mathbf{r}'\rangle\langle\mathbf{r}'| = \int\int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' v(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}'|$.

⁵² Al igual que la energía, la expresión del hamiltoniano PAW derivado en la referencia [31] es diferente al de la formulación original de Blöchl [29], que se escribe en la ecuación (3.45).

⁵³ A parte de en el artículo de Blöchl, también se trata sobre la forma funcional de las funciones base y los proyectores en los artículos de Kresse y Joubert [31], y Holzwarth *et al.* [32,33].

correctamente las propiedades de *scattering* del átomo en la región de energías de la banda de valencia. Normalmente basta con emplear dos ondas parciales *all-electron* (y por tanto, también dos ondas parciales suaves y dos proyectores) por momento angular l y átomo.

Las ondas parciales suaves $\tilde{\phi}_i$ se obtienen también de un cálculo atómico con las mismas energías de referencia usadas en la obtención de las funciones base *all-electron*, pero reemplazando el potencial real v_{at} por uno de la forma

$$\omega_i = \tilde{v}_{at} + c_i \exp[-(r/r_k)^\lambda] \quad (3.47)$$

donde \tilde{v}_{at} es un potencial con una forma funcional suave, c_i es una constante que se ajusta para conseguir la igualdad de la función base suave con la *all-electron* en el exterior de la zona de aumentación de radio r_i^c , y r_k y λ son parámetros escogidos para que el potencial ω_i sea igual al *all-electron* para $r \geq r_i^c$.

Los proyectores \tilde{p}_i se definen entonces como

$$|\tilde{p}_i\rangle = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \tilde{v}_{at} - \varepsilon_1^i \right) |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (3.48)$$

Como en general los proyectores así obtenidos no tienen por qué resultar ortogonales a las ondas parciales suaves, hay que realizar un proceso iterativo en el que todos los proyectores se van redefiniendo para que cumplan la propiedad (3.34). En este proceso también se redefine la forma inicial de las funciones base.

3.2.3.-Comentarios sobre los métodos ultrasuave y PAW.

Como se ha visto en las últimas páginas, los métodos debidos a Vanderbilt y Blöchl tienen muchos puntos en común. En ambos casos aparecen los mismos elementos, tales como proyectores, zonas de aumentación o cargas de compensación. Esta última restaura la carga “perdida” debido a la no imposición de la condición de normalización, lo que tiene el efecto muy importante de permitir que en ambos métodos se pueda emplear un radio de *cutoff* próximo a la mitad de la distancia de primeros vecinos. Estas coincidencias no son de hecho pura casualidad, y Kresse y Joubert han demostrado que el método ultrasuave se obtiene realizando algunas aproximaciones sobre un esquema PAW ligeramente modificado [31].

De esta forma, los dos métodos son prácticamente equivalentes en cuanto a resultados y suavidad ⁵⁴ en casi todas las situaciones. Existen sin embargo casos en los que las cargas de compensación son muy duras, y su tratamiento en el método PAW mediante un *grid* radial resulta computacionalmente menos costoso que en el método ultrasuave, que debe usar el mismo *grid* para

⁵⁴ No obstante, los pseudopotenciales PAW suelen requerir un *cutoff* un poco más elevado que los ultrasuaves [31].

todas las magnitudes [29,31]. El método PAW también ofrece la ventaja de que es un método *all-electron*, capaz de devolver la función de ondas completa real (esto es, si no se emplean aproximaciones o éstas están dentro de unos límites muy estrictos de precisión). También puede decirse que el método de Blöchl es superior desde el punto de vista formal, ya que todas las magnitudes aparecen de forma natural, sin ser construidas por definición para que cumplan unos ciertos requisitos, como se hace en el método ultrasuave.

En todo caso, ambos métodos ofrecen una reducción muy apreciable del esfuerzo computacional con respecto a los métodos de pseudopotenciales conservadores de la norma. La razón fundamental está en el aumento del radio de *cutoff* a partir del cual la función de ondas *all-electron* es igual a la suave, que en los potenciales conservadores de la norma debe estar en torno a la posición del máximo más externo de la función de ondas *all-electron*, mucho más cerca del *core* que la distancia empleada en los potenciales suaves. Otra ventaja de los métodos PAW y ultrasuave es que emplean múltiples energías de referencia, lo que garantiza una buena descripción de las propiedades del átomo en el sólido, particularmente las de *scattering*. Como desventajas de estos métodos, está su mayor complejidad y el hecho de que, adoptando una forma separable del pseudopotencial, pueden dar lugar a estados “fantasma”, con lo que todos los cálculos deben ser cuidadosamente comprobados. En la sección dedicada a la estabilidad estructural del InAs se tendrá la oportunidad de comparar los resultados y requerimientos computacionales de los métodos “clásicos” de pseudopotenciales conservadores de la norma con los obtenidos empleando estos métodos más recientes.

4.- Cálculo de fonones mediante el método de pequeños desplazamientos.

Hasta este momento, los *cores* atómicos se han considerado estáticos, situados en posiciones $\mathbf{R}_{is} \equiv \mathbf{R}_i + \boldsymbol{\tau}_s$, donde \mathbf{R}_i es un vector de la red de Bravais que da la posición de la celda unidad dentro del cristal y $\boldsymbol{\tau}_s$ es un vector de la base, que da la posición del *core* dentro de la celda unidad. Estas posiciones son de equilibrio y vienen determinadas por las propiedades químicas y de simetría del cristal. En esta sección se considera el movimiento de los *cores* en torno a estas posiciones, en el marco de la teoría clásica de vibraciones armónicas. En este esquema de trabajo aparece de forma natural el cálculo de fonones realizando pequeños desplazamientos en una supercelda [34,35].

El punto de partida de la teoría de vibraciones armónicas⁵⁵ es la oscilación de los *cores* (etiquetados por los índices is) a lo largo de los vectores \mathbf{u}_{is} en torno a sus posiciones de equilibrio \mathbf{R}_{is} , siendo estas vibraciones de magnitud reducida, de manera que el sólido conserva básicamente su estructura original (i.e., posiciones Wyckoff, parámetros de celda, etc.). La energía potencial del cristal se podrá escribir como un desarrollo de Taylor en torno al conjunto de posiciones de equilibrio $\{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots\} \equiv \{\mathbf{R}_{is}\}$ en la forma

$$U = U(\{\mathbf{R}_{is}\}) + \sum_{is\alpha} u_{is\alpha} \frac{\partial U(\{\mathbf{R}_{is}\})}{\partial u_{is\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{isjt} \boldsymbol{\Phi}_{isjt} \mathbf{u}_{jt} + O(u^3) \quad (4.1)$$

En la suposición de que los desplazamientos \mathbf{u} son pequeños,⁵⁶ los términos de orden u^3 y superiores en este desarrollo pueden despreciarse. El primer sumando de la ecuación (4.1) es la energía en la configuración de equilibrio; el segundo es cero ya que, para la configuración de equilibrio, la energía potencial está en un mínimo; y en el tercer sumando se ha definido la matriz de constantes de fuerza o hessiano $\boldsymbol{\Phi}_{isjt}$, de componentes cartesianas (especificadas por los subíndices α y β)

$$\boldsymbol{\Phi}_{is\alpha jt\beta} = \frac{\partial^2 U(\{\mathbf{R}_{is}\})}{\partial u_{is\alpha} \partial u_{jt\beta}} = -\frac{\partial F_{is\alpha}}{\partial u_{jt\beta}}, \quad (4.2)$$

donde $F_{is\alpha} = -\partial U / \partial u_{is\alpha}$ es la componente α de la fuerza sobre el átomo is , de manera que los elementos de la matriz $\boldsymbol{\Phi}_{isjt}$ dan la variación de la fuerza sobre el átomo is al realizar un desplazamiento \mathbf{u}_{jt} en el átomo jt (o viceversa).

Las ecuaciones de movimiento clásicas para los *cores* son entonces⁵⁷

⁵⁵ Más detalles sobre la teoría de vibraciones armónicas se pueden encontrar, por ejemplo, en el texto de Ashcroft [12].

⁵⁶ O, en el caso de que sean grandes, los elementos de la matriz de constantes de fuerza son pequeños: mover un átomo no produce una modificación de las fuerzas notable.

⁵⁷ La masa de los *cores* sólo depende del índice s , esto es, del vector de la base. El índice i indica las posiciones de las

$$M_s \ddot{u}_{is\alpha} = -\frac{\partial U}{\partial u_{is\alpha}} = -\sum_{jt\beta} \Phi_{is\alpha jt\beta} u_{jt\beta} \quad \forall is \quad (4.3)$$

que tendrán soluciones de la forma

$$\mathbf{u}_{is} = \frac{1}{\sqrt{M_s}} \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q}) \exp\{i(\mathbf{q} \mathbf{R}_{is} - \omega t)\} \quad (4.4)$$

donde ω es la frecuencia, $\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q})$ el vector de polarización y \mathbf{q} el vector de onda del fonón (la vibración de la red) descrito por \mathbf{u}_{is} .

Con este tipo de soluciones, las ecuaciones (4.3) se convierten en

$$\omega^2 \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q}) = \sum_{jt} \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} \Phi_{isjt} \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q}) \exp\{i \mathbf{q} (\mathbf{R}_{jt} - \mathbf{R}_{is})\} = \mathbf{D}_{st}(\mathbf{q}) \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q}) \quad (4.5)$$

donde se ha definido la matriz dinámica

$$\mathbf{D}_{st} = \sum_{jt} \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} \Phi_{isjt} \exp\{i \mathbf{q} (\mathbf{R}_j + \boldsymbol{\tau}_t - \mathbf{R}_i - \boldsymbol{\tau}_s)\} \quad (4.6)$$

El problema de determinar los modos normales de vibración de la red a través del conjunto de ecuaciones (4.3) se transforma así en el problema de diagonalizar la matriz dinámica, cuyos autovalores serán las frecuencias al cuadrado de los fonones. Como es habitual, se impondrán condiciones periódicas de contorno de Born-von Karman, de manera que los vectores de onda de los fonones estarán definidos de manera análoga a la de los momentos cristalinos, ecuación (2.5). La existencia de autovalores negativos de la matriz dinámica (esto es, frecuencias imaginarias de fonones) supone que la configuración de partida especificada por el conjunto de posiciones $\{\mathbf{R}_{is}\}$ no es la de mínima energía.

Las sumatorias en la ecuación (4.6) se extienden, a través del índice j , a todos los vectores de la red \mathbf{R}_j que señalan las posiciones de las celdas primitivas que componen el sólido y, a través del índice t , a todos los vectores de la base $\boldsymbol{\tau}_t$ que dan la posiciones de los *cores* dentro de estas celdas primitivas.

El sólido se puede ahora dividir en superceldas (que contienen varias de las celdas primitivas originales), de manera que las posiciones de los átomos vendrán dadas por

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_i + \boldsymbol{\tau}_s &= \mathbf{R}_{l'} + \mathbf{R}_{k'} + \boldsymbol{\tau}_s \\ \mathbf{R}_j + \boldsymbol{\tau}_t &= \mathbf{R}_l + \mathbf{R}_k + \boldsymbol{\tau}_t \end{aligned} \quad (4.7)$$

donde \mathbf{R}_l y $\mathbf{R}_{l'}$ especifican las posiciones de las superceldas en todo el cristal y \mathbf{R}_k y $\mathbf{R}_{k'}$ dan las posiciones de las celdas primitivas dentro de cada supercelda.

Teniendo en cuenta (4.7), tomando el origen del sistema de referencia de manera que

celdas primitivas, que son todas iguales, con los mismos tipos de átomos.

$\mathbf{R}_l = \mathbf{0}$ y empleando la notación $\Phi[i, s; j, t] \equiv \Phi_{isjt}$, la ecuación (4.6) se reescribe en la forma

$$\begin{aligned} D_{st} &= \sum_{lkt} \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} \Phi[0, k' + s; l, k + t] \exp\{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_l + \mathbf{R}_k + \boldsymbol{\tau}_t - \mathbf{R}_k - \boldsymbol{\tau}_s)\} = \\ &= \sum_{kt} \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} \left[\sum_l \Phi[0, k' + s; l, k + t] \exp\{i\mathbf{q} \mathbf{R}_l\} \right] \exp\{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_k + \boldsymbol{\tau}_t - \mathbf{R}_k - \boldsymbol{\tau}_s)\} \end{aligned} \quad (4.8)$$

Si la supercelda se construye de manera que contenga de forma exacta el periodo espacial del fonón, cumpliéndose ⁵⁸

$$\mathbf{q} \mathbf{R}_l = 2m\pi \quad \text{con } m \in \mathbb{Z}, \quad (4.9)$$

toda la “información” del sistema (y en particular las fuerzas sobre los átomos al producirse las vibraciones) estará contenida en la supercelda. El término $\Phi[0, k' + s; l, k + t]$ será entonces independiente de l , pudiéndose tomar en particular $l=0$, de manera que la sumatoria entre corchetes de la ecuación (4.8) se podrá escribir como

$$\sum_l \Phi[0, k' + s; l, k + t] \exp\{i\mathbf{q} \mathbf{R}_l\} = \Phi[0, k' + s; 0, k + t] N_{sc} \quad (4.10)$$

donde N_{sc} es el número de superceldas en el cristal, una constante que se puede introducir en la amplitud de los fonones y no afecta al resultado. La figura 4.1 muestra esquemáticamente la construcción de la supercelda que contiene el periodo del fonón.

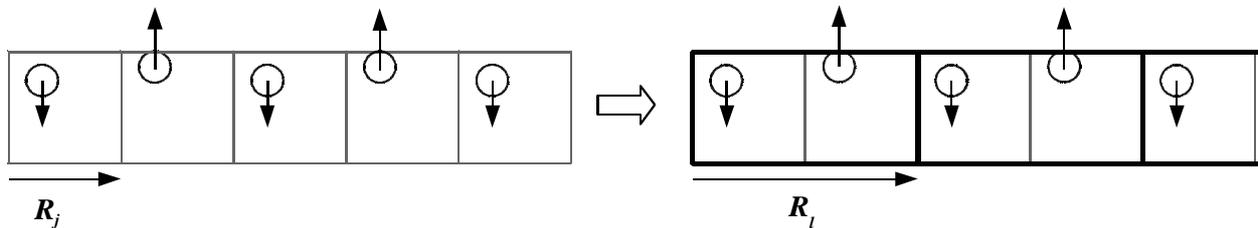


Figura 4.1: Definición de la supercelda commensurada con un fonón. A la izquierda está representado el efecto del fonón (flechas) sobre átomos (círculos) de las celdas primitivas (cuadrados de trazo fino). A la derecha se representan las superceldas (rectángulos de trazo grueso) que tienen la periodicidad del fonón. Una cualquiera de estas superceldas representa a todo el cristal, al igual que una celda primitiva lo representa cuando no hay vibraciones.

Así, en el caso particular de que el periodo espacial de la vibración de la red esté commensurado con las dimensiones de la supercelda, es posible determinar la matriz dinámica (y de ella, todos los elementos que definen el fonón de vector de ondas \mathbf{q}) construyendo la matriz de constantes de fuerza Φ en la supercelda. Para ello, en la práctica hay que desplazar uno por uno

⁵⁸ Teniendo en cuenta los desplazamientos de los *cores* producidos por el fonón, la periodicidad de la red cambia, de manera que ya no es la dada por la celda primitiva inicial, sino por una supercelda commensurada con la vibración. Así, igual que en el sólido sin vibraciones se cumplía la relación $\mathbf{G} \mathbf{R} = 2m\pi$ con \mathbf{R} un vector de la red directa y \mathbf{G} un vector de la red recíproca, en el caso de que haya un fonón de vector de ondas \mathbf{q} se cumplirá la expresión (4.9).

todos los átomos dentro de la supercelda, medir los cambios en las fuerzas atómicas ⁵⁹ y emplear una versión aproximada de la ecuación (4.2)

$$\Phi_{\alpha\beta}[0, k' + s; 0, k + t] = -\frac{\Delta F_{\alpha}[0, k' + s]}{u_{\beta}[0, k + s]} \quad (4.11)$$

Los desplazamientos $\mathbf{u}_{0, k+s} \equiv \mathbf{u}[0, k + s]$ deben ser lo bastante pequeños como para que no se abandone la aproximación armónica, pero lo bastante grandes como para producir una fuerza apreciable sobre los otros átomos, mayor que los errores numéricos existentes. Aplicando las propiedades de simetría del cristal, el número de desplazamientos a realizar se puede reducir notablemente [35].⁶⁰

En el caso general de que el vector de ondas del fonón no esté conmensurado con las dimensiones de la supercelda, la expresión (4.10) no se cumplirá. En principio, las fuerzas atómicas tienen un alcance ilimitado, de manera que el desplazamiento de un átomo en una supercelda tiene efecto sobre los átomos de otra supercelda muy distante y hay que tratar todos los átomos del cristal, empleando una supercelda que abarque todo el sólido, para poder obtener la matriz dinámica.⁶¹ Esto por supuesto es impracticable, pero lo cierto es que las fuerzas decaen con cierta rapidez, con lo que si la supercelda contiene los vecinos sobre los que el desplazamiento de un átomo genera una reacción apreciable, el cristal puede verse como compuesto por superceldas independientes entre sí a efectos de la respuesta al desplazamiento de un átomo. Con esto, al desplazar un átomo en una supercelda se desplazarán todas sus imágenes periódicas en el cristal y dentro de cada supercelda se producirá la misma reacción, de manera que la ecuación (4.10) se cumplirá aproximadamente. El que (4.10) sea una mejor o peor aproximación de la situación real dependerá principalmente del número de primeros vecinos incluidos en la supercelda, pudiéndose realizar un estudio de convergencia de las frecuencias de los fonones aumentando progresivamente el tamaño de la supercelda hasta determinar su tamaño óptimo.

Lo anterior describe las ideas básicas del método de los pequeños desplazamientos en una

59 En principio, en la configuración de equilibrio estas fuerzas deberían ser nulas, pero en la práctica las posiciones se relajan hasta que alcanzan un cierto valor pequeño, pero no nulo. En el cálculo de fonones, estas fuerzas “residuales” puede tener un efecto apreciable, ya que se trabaja con magnitudes de valor reducido. Así, es una buena práctica restar las fuerzas de la configuración inicial de las fuerzas que aparecen al realizar los desplazamientos.

60 En particular, de todos los átomos de una cierta posición Wyckoff, sólo hay que desplazar uno de ellos, ya que el resto están relacionados por operaciones de simetría del cristal. También es posible que no haya que realizar los desplazamientos en las tres direcciones del espacio, bastando con realizar el desplazamiento en una o dos direcciones.

61 Si la supercelda es del tamaño y la geometría apropiadas, este efecto de larga distancia queda contenido en cada una de las superceldas que componen el cristal, y se llega al caso anterior. Sin embargo, en la práctica construir una supercelda que verifique (4.9) para un \mathbf{q} determinado puede ser imposible desde el punto de vista de los recursos computacionales y, por supuesto, no es posible realizar el estudio de toda la primera Zona de Brillouin de forma exacta.

supercelda para la determinación de fonones. A pesar de la sencillez y las aproximaciones realizadas, este método ha ofrecido buenos resultados en muchos casos [34, 36, 35, 37, 38], siendo su rival directo la teoría de perturbaciones del funcional de la densidad [39,40]. En cuanto a esfuerzo computacional, aunque el método puede requerir una supercelda con muchos átomos para dar información de todos los vectores \mathbf{q} independientes contenidos en la primera Zona de Brillouin, también presenta la ventaja de dar el resultado exacto para todos los vectores de onda que verifiquen la ecuación (4.9). La ecuación (4.10) suele ser además una buena aproximación para los vectores de onda no conmensurados con la supercelda, de manera que un sólo cálculo (en el que se desplazará un cierto número de *cores*) puede dar una idea de lo que sucede en toda la Zona de Brillouin. En secciones posteriores se tendrá la oportunidad de ver algunos resultados obtenidos empleando este método.

5.- Detalles de los cálculos.

Las ideas teóricas del método DFT con pseudopotenciales y ondas planas se encuentran implementadas en los dos códigos computacionales que se han empleado principalmente en la elaboración de los cálculos que se presentan en las secciones posteriores de este trabajo: ABINIT y VASP.

El código ABINIT es un proyecto conjunto de la *Université Catholique de Louvain*, *Corning Incorporated* y otros, cuyo código abierto se distribuye de manera gratuita bajo los términos de la licencia GNU GPL a través de la página <http://www.abinit.org>. En la actualidad hay desarrolladores de todas partes del mundo que realizan aportaciones continuas al código. Algunos detalles sobre los algoritmos y métodos de cálculo empleados pueden encontrarse en las referencias [41,42].

El código VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) desarrollado por G. Kresse, H. Hafner y colaboradores no es gratuito, aunque el código fuente también es accesible al comprador. Más información puede encontrarse en <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp>. La principal ventaja de este código es que cuenta con un conjunto de pseudopotenciales ultrasuaves y PAW ampliamente comprobados, descritos en la referencia [31]. Por el contrario, el código ABINIT hasta hace poco tiempo sólo permitía el uso de pseudopotenciales conservadores de la norma, habiendo incorporado muy recientemente el uso de pseudopotenciales PAW.

Empleando cualquiera de estos códigos se obtiene la energía electrónica de la estructura estudiada a un volumen fijo, en muchos casos tras realizar un proceso de relajación de las posiciones iónicas y la forma de la celda. En esta memoria, la estructura se ha considerado relajada cuando las fuerzas sobre los átomos son como máximo de ~ 0.006 eV/Å y las diferencias entre las componentes diagonales del tensor de *stress* son como máximo de 1 kbar, con componentes no diagonales del mismo orden o menores.

Si se emplea una energía de *cutoff* lo suficientemente elevada, no sólo la energía sino también la presión se encontrarán “convergadas”. Si la presión calculada no lo está, se puede obtener derivando la curva $E(V)$, empleando para ello alguna de las múltiples ecuaciones de estado (EOS) disponibles en la literatura como fórmula de ajuste a los datos calculados. Este ajuste puede proporcionar también el volumen de equilibrio V_0 , y el módulo de volumen (o de *bulk*) $B_0 = -V \left\{ \partial p / \partial V \right\}_{p=0}$ y su primera derivada con respecto a la presión B'_0 , todo ello a presión nula, que normalmente puede compararse con datos experimentales. La forma empleada en este trabajo para la EOS es la de Birch-Murnaghan de 4º orden [43], en la que se parte de la suposición de que la energía se puede escribir como un desarrollo de Taylor hasta cuarto orden en términos del *strain*

f correspondiente a una situación de compresión uniforme en torno al volumen de equilibrio

$f = \{1 - (V_0/V)^{2/3}\}/2$. La presión p aparece entonces como

$$p = 3B_0 f (1 + 2f)^{5/2} \left\{ 1 + \frac{3}{2}(B'_0 - 4)f + \frac{3}{2} \left(B_0 B''_0 + (B'_0 - 4)(B'_0 - 3) + \frac{35}{9} \right) f^2 \right\} \quad (5.1)$$

Habiéndose obtenido datos de presión, volumen y energía para cada una de las estructuras consideradas en el estudio, es posible calcular la entalpía $H = E + pV$ que, a temperatura nula como aquí se ha trabajado, determina la estabilidad relativa entre fases a cada presión.

Con todo lo anterior se pueden realizar completamente estudios estáticos. El cálculo de fonones, empleando el método de pequeños desplazamientos en una supercelda, puede realizarse de forma eficiente (teniendo en cuenta los desplazamientos relacionados por la simetría del cristal) empleando el código PHON desarrollado por D. Alfè (<http://chianti.geol.ucl.ac.uk/~dario>), partiendo de configuraciones estructurales muy relajadas (en esta memoria se han exigido fuerzas sobre los átomos de ~ 0.001 eV/Å).⁶²

Por supuesto, el elemento indispensable en todo este esquema de trabajo es el ordenador. Para la realización de los cálculos aquí presentados se ha usado una gran variedad de configuraciones de *hardware*,⁶³ desde máquinas monoprocesador Intel Pentium 4 a 2.4 GHz con 1.5 GB de memoria RAM, hasta los 4 *cores* trabajando en paralelo de una máquina AMD Opteron biprocesadora de doble núcleo a 2.2 GHz con 16 GB de RAM. Hay también que agradecer el acceso a los recursos computacionales de la Universidad de La Laguna y al superordenador MARENOSTRUM del *Barcelona Supercomputing Center* (BSC).

62 También merecen ser nombrados otros códigos que se han empleado en la elaboración de este trabajo y que se pueden obtener gratuitamente a través de Internet. El programa Findsymb (<http://stokes.byu.edu/isotropy.html>), parte del paquete Isotropy desarrollado por H. T. Stokes y D. M. Hatch, resulta útil para determinar grupos espaciales y posiciones Wyckoff. EOS (<http://physig.uni-graz.at/~kde/eos.html>) por J.D. Kay realiza ajustes empleando varias ecuaciones de estado diferentes. El código XCrysDen (<http://www.xcrysden.org>) de A. Kokalj es un excelente programa para representar gráficamente las estructuras calculadas. El componente Calc del paquete OpenOffice (<http://www.openoffice.org>) es una hoja de cálculo muy útil para el tratamiento de datos y empleando OpenOffice Writer se ha escrito esta memoria.

63 Y también de sistemas operativos Linux, aunque en la mayoría de las máquinas disponibles localmente se encuentra instalado SUSE (<http://www.novell.com/linux>).

II

Estabilidad bajo presión en InAs.

El arseniuro de indio es un semiconductor de *gap* estrecho a presión ambiente, perteneciente a la familia de los compuestos III-V [44]. Al igual que otros compuestos de esta familia, tiene importancia desde el punto de vista tecnológico, siendo muy usado en la fabricación de detectores de radiación. Combinándolo con otros materiales similares, como el InP, de manera que se formen *quantum dots* [45], puede resultar útil en la fabricación de láseres.

En condiciones normales de presión y temperatura, la estructura cristalina que adopta el InAs es tipo zincblenda, el análogo binario de la estructura diamante adoptada por el Si o el C [46]. En estas condiciones, los enlaces interatómicos en InAs tienen un carácter muy poco iónico. El comportamiento bajo presión que se ha venido considerando para este tipo de compuestos sugiere que al aumentar la compresión se adoptan sucesivamente estructuras cada vez con una mayor coordinación y densidad, y propias de compuestos más iónicos en condiciones normales. Así, tras la zincblenda aparecerían estructuras tales como las tipo NaCl o CsCl [47].

La existencia de varias de estas transiciones se ha confirmado en algunos compuestos III-V, aunque recientes mejoras en los métodos de medida experimentales y de simulación teóricos han puesto otras en duda. En concreto, en el caso del compuesto InAs y otros con una ionicidad similar, cálculos de fonones mediante técnicas de respuesta lineal han mostrado la imposibilidad de que exista una fase tipo CsCl de alta presión [48], que ciertamente tampoco se ha observado

experimentalmente. De hecho, la estructura CsCl no se ha observado en ningún compuesto de este tipo, aunque hay confirmación de fases estables con la misma red de Bravais tipo bcc (*body centered cubic*, cúbica centrada en el cuerpo) pero una ocupación desordenada de los sitios atómicos [47].

Experimentalmente, el concepto de desorden en este tipo de compuestos está íntimamente relacionado con la similitud, en lo que a poder de difracción se refiere, entre las especies atómicas constituyentes. Así, en compuestos poco iónicos como el InAs, distinguir el tipo de átomo que ocupa cada sitio de la red puede resultar difícil. Sin embargo, las técnicas experimentales más recientes son capaces de hacerlo y han señalado algunas estructuras como carentes de ordenación periódica fija de las especies, próximas a una ocupación aleatoria de los sitios de la red [49,2].

La parte II de esta memoria está organizada de la siguiente manera. En la sección 6 se presenta una breve descripción de las estructuras que se han estudiado, subrayando el interés que presentan para el estudio del arseniuro de indio. La sección 7 contiene el estudio *ab initio* teórico de la evolución estructural bajo presión del InAs, en el que se han empleado las herramientas brevemente descritas en la parte I de esta memoria. De dicho estudio se puede destacar el hallazgo de estructuras estables a alta presión tipo bcc diferentes de la tipo CsCl, que pueden estar relacionadas con la observación en el laboratorio de estructuras “bcc desordenadas”. En la sección 8 se realiza un análisis más extenso de este tipo de estructuras, considerando el caso particular del compuesto InSb, en el que a alta presión hay confirmación experimental de la existencia de una estructura desordenada con red bcc.

6.- Estructuras cristalinas estudiadas.

6.1.- Estructuras tipo zincblenda y NaCl.

La estructura tipo zincblenda (zb) es la que adoptan las fases de presión ambiente de la mayoría de los compuestos formados por un catión A del grupo IIIa y un anión X del grupo Va, entre los que se encuentran el InAs y el InSb. También aparece en condiciones normales en compuestos binarios II-VI como el ZnS [47,50].

Como se ha mencionado, esta estructura es el análogo binario de la tipo diamante, con una celda tipo fcc (*face centered cubic*, cúbica centrada en las caras) del grupo espacial nº 216 $F\bar{4}3m$, en la que una especie ocupa las posiciones Wyckoff (4a) y la otra, las (4c),⁶⁴ y un único parámetro libre que corresponde a la constante de red a . Cada ion tiene 4 primeros vecinos, todos ellos a la misma distancia y de diferente especie.

Tabla 6.1: Generadores de la red y bases de las celdas primitivas tipo zincblenda (izquierda) y NaCl (derecha). En ambos casos, los dos sitios atómicos son equivalentes.

Vectores de la red	a_1	$\frac{a}{2}y + \frac{a}{2}z$	Vectores de la red	a_1	$\frac{a}{2}y + \frac{a}{2}z$
	a_2	$\frac{a}{2}x + \frac{a}{2}z$		a_2	$\frac{a}{2}x + \frac{a}{2}z$
	a_3	$\frac{a}{2}x + \frac{a}{2}y$		a_3	$\frac{a}{2}x + \frac{a}{2}y$
Posiciones	A (4a)	(0, 0, 0)	Posiciones	A (4a)	(0, 0, 0)
Wyckoff	X (4c)	(0.25, 0.25, 0.25)	Wyckoff	X (4b)	(0.5, 0.5, 0.5)

Bajo presión, en varios compuestos cristalizados en condiciones normales en la fase zincblenda se ha observado una transición de primer orden hacia una estructura tipo NaCl (*rocksalt*). Esto es lo que sucede, por ejemplo, en InAs y ZnS. Esta estructura, perteneciente al grupo espacial nº 225 $Fm\bar{3}m$, puede también describirse mediante una celda fcc, con los átomos de una especie distribuidos en sitios (4a) y los de la otra en (4b), siendo ambos sitios equivalentes. El número de primeros vecinos es en este caso 6, también todos a la misma distancia y de la otra especie. La transición zb a NaCl conlleva pues un aumento de coordinación y en ella se pasa de una estructura propia de compuestos covalentes o relativamente poco iónicos, a otra en la que cristalizan compuestos mucho más iónicos en condiciones normales de presión.⁶⁵ En ambos aspectos, esta transición es representativa de los efectos que habitualmente se espera que produzca la presión

⁶⁴ La asignación de las especies no tiene importancia, en tanto que un sitio se puede convertir en otro cambiando el origen del sistema de ejes cristalinos. En este sentido, los sitios son equivalentes.

⁶⁵ De acuerdo con la referencia [13], el carácter iónico relativo de los enlaces en el compuesto InAs es 0.36, en el ZnS 0.62 y en el NaCl 0.94.

sobre los compuestos III-V [47,51].

De acuerdo con las observaciones experimentales, el InAs es un semiconductor con un *gap* relativamente pequeño en condiciones normales, al igual que otros compuestos de la familia III-V [45]. En los cambios de estructura bajo presión, la separación entre las bandas de valencia y conducción se cierra, dando lugar a un comportamiento metálico. Así, sólo la fase tipo zincblenda se trata en los cálculos como semiconductor, mientras que la NaCl y todas las demás se han considerado metálicas.

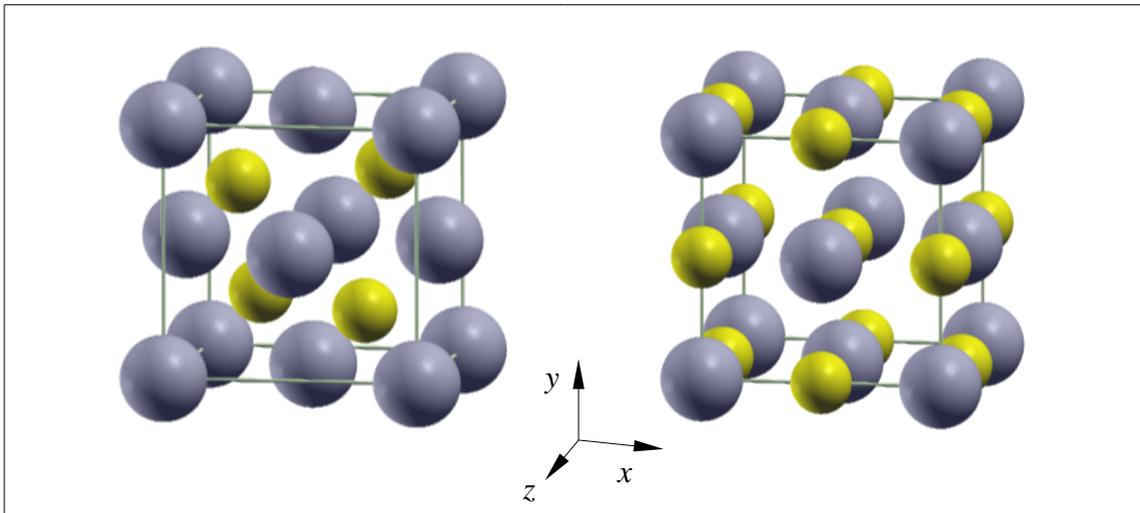


Figura 6.1: Las estructuras tipo zincblenda (izquierda) y NaCl (derecha). En amarillo se representan los átomos de arsénio y en gris los de indio.

6.2.- Estructuras $Cmcm$ y $super-Cmcm$.

La estructura conocida como $Cmcm$, debido a que pertenece al grupo espacial nº 63 $Cmcm$, ha sido descrita como una distorsión ortorrómbica de la tipo NaCl, provocada por el ablandamiento de un fonón transversal acústico (TA) en el borde de zona X. La distorsión consiste básicamente en el desplazamiento alterno de los planos atómicos (100) de la estructura NaCl en la dirección (001) paralela a dichos planos. En este movimiento, las dos especies no se desplazan en la misma cantidad, lo que produce también un cierto zig-zag de las cadenas de átomos, aunque de una amplitud normalmente reducida [51,47]. De acuerdo con datos experimentales y teóricos, esta estructura existe como fase post-NaCl en compuestos tales como InAs [51] o ZnS [50], en ambos casos tras producirse una transición de segundo orden sin cambio de volumen, como es habitual en las transiciones provocadas por el ablandamiento de un fonón.

En la tabla 6.2 se describe la celda convencional de esta fase tipo $Cmcm$, con 8 átomos en la base y dos parámetros internos, uno por cada especie. La celda primitiva contiene sólo 4 átomos y se puede llegar a ella fácilmente observando que las dos primeras posiciones están relacionadas por un desplazamiento de (0.5, 0.5, 0), al igual que las dos segundas. Si bien la celda convencional es,

pues, una supercelda y su uso implica un mayor esfuerzo computacional, también permite relacionar esta estructura de una manera sencilla con la celda de la estructura tipo Pmma-8, de acuerdo con lo que se indica en el apartado 6.4. Además, al emplear una descripción equivalente para ambas estructuras y los mismos retículos de Monkhorst-Pack, se espera que se produzca una cancelación de errores de cálculo que permita una mejor comparación de energías. Así, en los cálculos que se presentan más adelante se ha utilizado esta celda convencional.

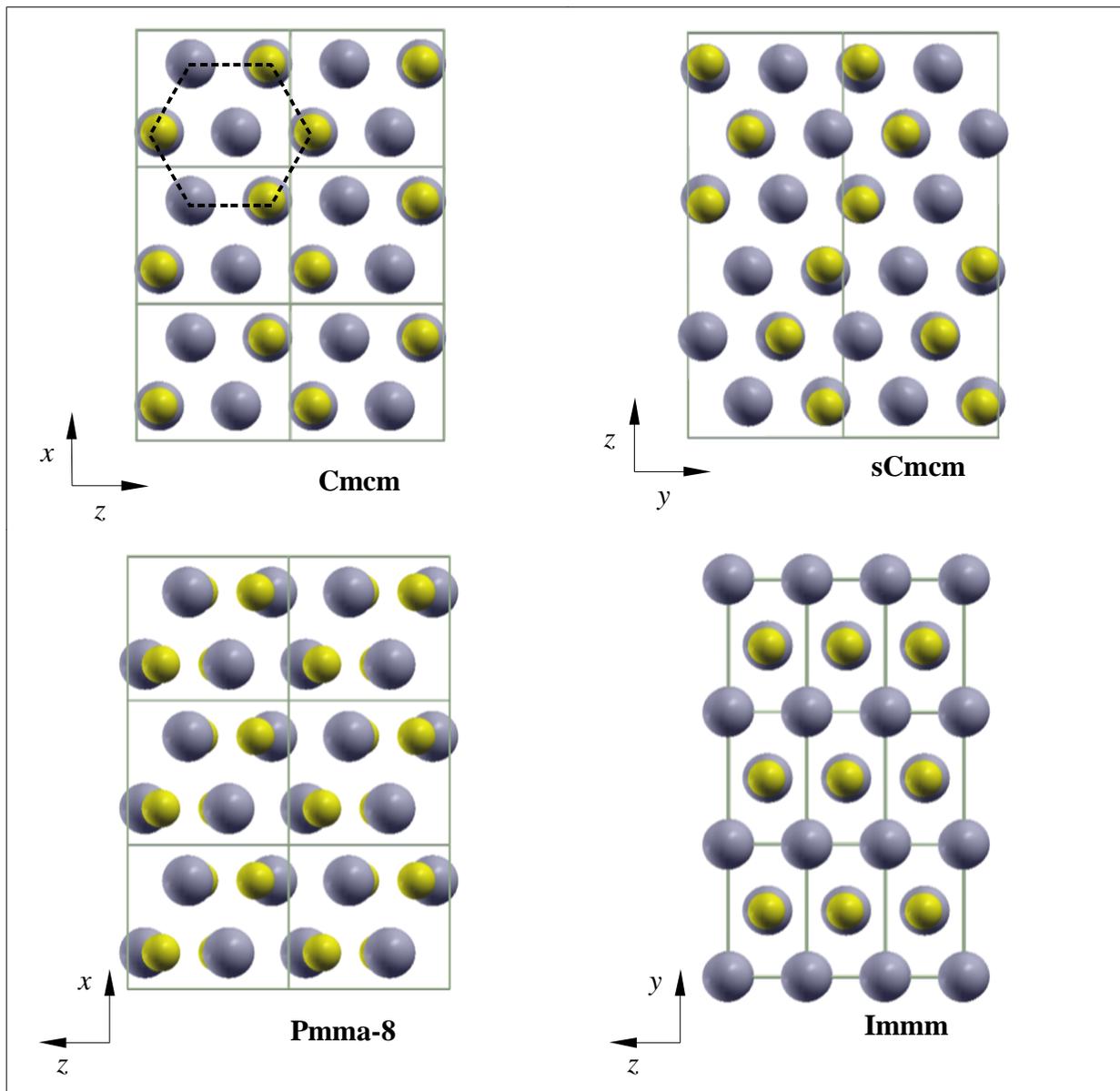


Figura 6.2: Superceldas de las estructuras tipo Cmcm (superior izquierda), sCmcm (superior derecha), Pmma-8 (inferior izquierda), de acuerdo con los parámetros experimentales de Pascarelli *et al.* [49] e Immm (inferior derecha). En la figura de la estructura Cmcm, se ha indicado a trazo discontinuo la disposición aproximadamente hexagonal de los átomos en el plano xz ; algo análogo puede hacerse en todas las otras estructuras de esta figura, de forma más o menos aproximada. Las líneas continuas marcan los límites de las celdas unidad. En amarillo se representan los átomos de arsenio y en gris los de indio.

Si en lugar de los parámetros internos y se emplean otros definidos en la forma $n=3-4$ y(In), $s=1-4$ y(As), que están relacionados con el desplazamiento de los planos tipo NaCl y el zig-zag atómico, la estructura Cmcm se encontrará en configuración de NaCl cuando $n=s=0$ y $a=b=c$.

Tabla 6.2: Descripción cristalográfica de la celda convencional de la estructura tipo Cmcm empleada en los cálculos. La forma en la que se indica la ocupación de las posiciones en este tipo de tablas puede llevar a confusión: en esta estructura, la especie *A* ocupa unas posiciones Wyckoff ($4c$) y la especie *X* otras posiciones ($4c$) diferentes. Las posiciones atómicas siempre se escriben en la base de los vectores de la red indicados.

Vectores de la red	a_1	$a x$
	a_2	$b y$
	a_3	$c z$
Posiciones Wyckoff	A X	($0, y, 0.25$), ($0.5, y+0.5, 0.25$), ($0, -y, 0.75$), ($0.5, -y+0.5, 0.75$)

De acuerdo con Kelsey y Ackland [52], la estructura tipo Cmcm puede entenderse como un apilamiento de planos hexagonales con una asignación de los sitios atómicos a las especies (“coloración”) tal que se consiguen 2 primeros vecinos del mismo tipo y 6 primeros vecinos diferentes, siendo éste el mayor número de vecinos distintos que se puede presentar en un cristal periódico de este tipo. Otras coloraciones con el mismo número y tipo de primeros vecinos llevan a las estructuras tipo Immm, de la que se habla en el apartado 6.6, y super-Cmcm (“sCmcm”), cuya celda primitiva se presenta en la tabla 6.3.⁶⁶ Esta última estructura también pertenece al grupo espacial nº 63, pero su celda primitiva contiene el triple de átomos que la correspondiente a la Cmcm (esto es, 12), con 4 parámetros internos.

La estructura tipo Cmcm puede entenderse como un apilamiento de dos planos atómicos desplazados tipo NaCl (100) en la dirección z , mientras que la super-Cmcm puede verse como el apilamiento de 6 de estos planos. La estructura super-Cmcm se diferencia de una Cmcm triplicada en la coloración, de manera que la mitad de los sitios de la super-Cmcm están ocupados de la misma forma que la Cmcm triplicada y la otra mitad presenta las especies intercambiadas, como se muestra en la figura 6.2. Cálculos de Kelsey y Ackland han mostrado que esta estructura es ligeramente más estable que la Cmcm en el compuesto InSb [52].

⁶⁶ Compárese la forma de los vectores de la red y de las posiciones atómicas ($4c$) de esta tabla con los de la anterior, en la que aparecen dichos elementos escritos para la celda convencional del mismo grupo espacial.

Tabla 6.3: Generadores de la red y posiciones atómicas de la celda primitiva tipo super-Cmcm. Si tan sólo se consideran las posiciones (4c) se obtiene la celda primitiva de la estructura Cmcm.

Vectores de la red	a_1	$a x$
	a_2	$\frac{a}{2} x + \frac{b}{2} y$
	a_3	$c z$
Posiciones Wyckoff	A X (4c)	$(-y, 2y, 0.25), (y, -2y, -0.25)$
	A X (8f)	$(-y, 2y, z), (y, -2y, z+0.5), (-y, 2y, -z+0.5), (y, -2y, -z)$

6.3.- Estructuras CsCl y B10.

La estructura tipo CsCl pertenece al grupo espacial n° 221 $Pm\bar{3}m$, y presenta una celda tipo bcc con dos átomos de distintas especies en posiciones (1a) y (1b), y una coordinación 8, siendo todos los primeros vecinos de distinta especie.

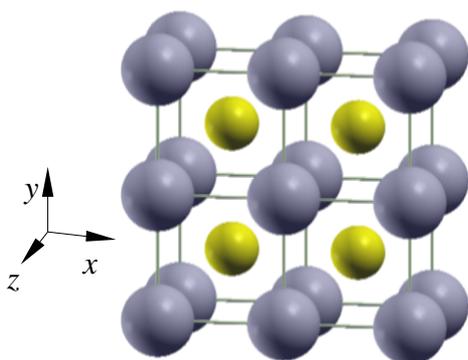


Figura 6.3: Estructura tipo CsCl. En amarillo se representan los átomos de arsénico, en gris los de indio. Las líneas indican los límites de las celdas primitivas

En base a su alto número de primeros vecinos diferentes, habitualmente se considera a esta estructura como la mejor candidata a fase estable de alta presión y, efectivamente, numerosos trabajos teóricos la han encontrado como la fase de más baja energía entre todas las consideradas a volúmenes muy comprimidos. Sin embargo, experimentalmente no se tiene constancia de su existencia en compuestos del tipo del InAs, al menos en forma *ordenada*.

El concepto de orden/desorden hace referencia a la ocupación de los sitios del cristal por las diferentes especies atómicas. Así, se puede presentar una determinada periodicidad de la ocupación de los sitios sólo hasta un cierto número de celdas (desorden a largo alcance) o incluso una ocupación totalmente aleatoria en un entorno de primeros vecinos [2,47,49]. En todo caso, debe notarse que experimentalmente es a veces difícil determinar la ocupación, ya que no se puede distinguir con facilidad entre átomos con poder de difracción similar (como sucede por ejemplo en InSb, véase la discusión de la ref. [2], pág. 152). La introducción recientemente de técnicas capaces de examinar el entorno local de una especie, como por ejemplo la XAS (*X-ray Absorption Spectroscopy*), permite una mejor determinación de la ocupación de los sitios, al menos en el caso de estructuras no demasiado complejas. Así, el efecto del desorden en estructuras tipo zb, NaCl o CsCl, que presentan primeros vecinos a una sola

distancia y de diferente tipo, es claramente detectable empleando este tipo de técnicas. En estructuras con una configuración de primeros vecinos más compleja, distinguir entre orden y desorden puede todavía resultar complicado [49].

Tabla 6.4: Celdas primitivas de las estructuras tipo CsCl (izquierda) y B10 (derecha).

Vectores de la red	a_1	$a x$	Vectores de la red	a_1	$a x + a y$
	a_2	$a y$		a_2	$-a x + a y$
	a_3	$a z$		a_3	$c z$
Posiciones	A ($1a$)	(0, 0, 0)	Posiciones	A ($2a$)	(0, 0, 0), (0.5, 0.5, 0)
Wyckoff	X ($1b$)	(0.5, 0.5, 0.5)	Wyckoff	X ($2c$)	(0, 0.5, 0.5+z), (0.5, 0, 0.5-z)

En 1999, cálculos *ab initio* realizados por Kim y colaboradores [48], encontraron inestabilidades dinámicas en la estructura tipo CsCl en los compuestos InAs, InP, GaAs y GaP. A presiones inferiores a 57 y 100 GPa en InAs e InP, respectivamente, el modo de vibración correspondiente a un fonón transversal acústico con vector de onda $M = (1/2, 1/2, 0)$,⁶⁷ provocaría que la estructura tipo CsCl fuese inestable frente a una distorsión tipo B10 (descrita más adelante en este mismo apartado). A presiones por encima de 135 y 160 GPa en InAs e InP, respectivamente, otros dos fonones acústicos degenerados en M serían responsables de la inestabilidad de la estructura tipo CsCl frente a una tipo Pmma (que se describe en el siguiente apartado). Incluso aunque no haya realmente confirmación experimental de los hallazgos de Kim *et al.*, su trabajo muestra que las fases de alta presión de los compuestos III-V pueden ser más complejas de lo esperado.

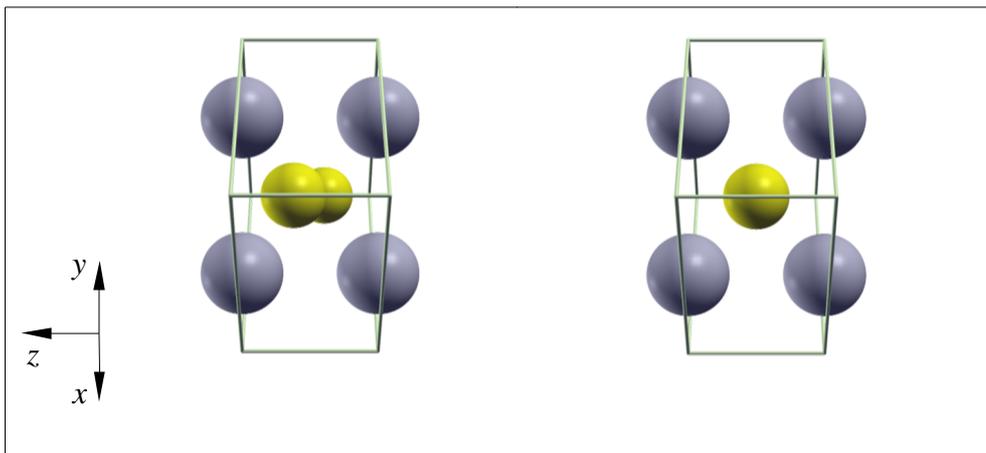


Figura 6.4: La estructura B10, en configuración propiamente de B10, con $z \neq 0$, (izquierda) y reducida a la estructura tipo CsCl (derecha).

La fase tipo B10 aparece en condiciones normales de temperatura y presión en InBi y PbO,

⁶⁷ Como es habitual, los vectores de onda se escriben en unidades de $2\pi/a$.

entre otros, y no parece que haya sido observada en ningún III-V hasta la fecha. Esta estructura pertenece al grupo espacial nº 129, $P4/nmm$, y su celda primitiva contiene el doble de átomos que la tipo CsCl. La coordinación no cambia con respecto a la estructura CsCl, aunque ahora aparecen dos distancias diferentes entre primeros vecinos de distinto tipo. La reducción a la estructura CsCl se consigue cuando $c=a$ y $z=0$, de acuerdo con la definición de los parámetros de la tabla 6.4.

6.4.- Pmma.

La estructura que se suele denominar Pmma es adoptada en condiciones normales por el compuesto AuCd entre otros. Pertenece al grupo espacial nº 51, $Pmma$, con cuatro átomos en la base, dos cationes en las posiciones Wyckoff (2f) y dos aniones en las (2e).

Según los cálculos de Kim *et al.* en la ref. [48] ya nombrados en el apartado anterior, en varios compuestos III-V y bajo condiciones de muy alta presión, la estructura Pmma es más estable que la tipo CsCl. La estructura Pmma se reduce a CsCl en las condiciones $z(\text{In})=0.25$, $z(\text{As})=0.75$, $a=c=\sqrt{2}b$, de acuerdo con la definición de los parámetros libres presentada en la tabla 6.5.

En 2003 y 2005 vieron la luz dos trabajos de Pascarelli *et al.* [51,49] en los que se asignaba el grupo espacial $Pmma$ a una fase estable a más de 30 GPa del compuesto InAs, en coexistencia con una estructura tipo Cmcn. La estructura propuesta en estos trabajos experimentales no es, sin embargo, la Pmma propuesta en el trabajo teórico de Kim *et al.*, sino una configuración con el doble de átomos en la celda unidad, en la que In y As ocupan tanto posiciones (2e) como (2f), tal y como aparece en la tabla 6.5. Para diferenciar ambas estructuras del grupo espacial nº 51, a la propuesta por Pascarelli (con 8 átomos por celda unidad) se la etiquetará “Pmma-8”.

Tabla 6.5: Celda de la estructura Pmma con 8 átomos en la base propuesta por Pascarelli como estable en InAs a alta presión (“Pmma-8”). La celda de la estructura Pmma propuesta por Kim y colaboradores como más estable que la tipo CsCl en varios III-V (“Pmma”) contiene sólo cationes A en posiciones (2f) y aniones X en (2e).

Vectores de la red	a_1	$a x$
	a_2	$b y$
	a_3	$c z$
Posiciones Wyckoff	A X (2e)	(0.75, 0, z), (-0.75, 0, -z)
	A X (2f)	(0.25, 0.5, z), (-0.25, -0.5, -z)

Con la ocupación indicada en la tabla 6.5, la celda de esta estructura Pmma-8 se puede

relacionar fácilmente con la celda convencional de la estructura Cmc_m (descrita en la tabla 6.2). Empleando superíndices P y C para denotar los parámetros libres de las estructuras tipo Pmma-8 y Cmc_m, respectivamente, es fácil ver que la primera se encuentra en la configuración de la segunda cuando se cumple $a^P=c^C$, $b^P=a^C$, $c^P=b^C$ para los parámetros de red, y $z^P(2e)=-y^C$, $z^P(2f)=y^C+0.5$, para los parámetros internos de cada una de las dos especies atómicas. Las dos últimas relaciones entre los parámetros internos implican que $z^P(2e)+z^P(2f)=0.5$ [o $z^P(2e)+z^P(2f)=1.5$ si se suma 1 a uno de los parámetros libres: debido a la periodicidad del cristal, esto no produce ningún cambio]. En la figura 6.2 se pueden comparar las estructuras Pmma-8 y Cmc_m.

Sin embargo, la ocupación de los sitios de la estructura Pmma-8 no está totalmente clara. En los primeros experimentos realizados por Pascarelli [51], dicha ocupación no se pudo determinar, obteniéndose ajustes de la misma calidad fuera cual fuese la asignación de las especies a los sitios. En un trabajo posterior, experimentos de XAS sensible al entorno del arsenio permitieron a Pascarelli y colaboradores llegar a la conclusión de que la estructura era desordenada, al obtenerse un mejor acuerdo entre patrones simulados y experimentales empleando una ocupación aleatoria de los sitios [49].⁶⁸ Hay que destacar, sin embargo, que las diferencias entre una Pmma-8 ordenada y otra desordenada son, a nivel de los espectros, mucho menores que en el caso de otras estructuras más simples, como la zb o la tipo NaCl (véase la figura 4 de la referencia [49]), en las que los átomos de una especie se agrupan formando capas en torno a los de la otra especie.

Otra estructura que se puede obtener desde la Pmma-8 es la tipo B11 y de hecho fue analizando las configuraciones de equilibrio de la primera como se encontró a la segunda en los cálculos presentados en esta memoria. Las condiciones para que dicha reducción se produzca son $a^P=b^P=\sqrt{2}a^B$, $c^P=c^B$ y $z^P(2e)=z^P(2f)$, donde los superíndices P y B hacen referencia a los parámetros de las estructuras Pmma-8 y B11, tal y como se definen en las tablas 6.5 y 6.6, y donde la condición de los parámetros internos debe ser cumplida por ambas especies.

6.5.- La estructura tipo B11.

Con el nombre de B11 se denomina a una estructura del grupo espacial tetragonal $P4/nmm$, nº 129, con 2 fórmulas unidad en posiciones $(2c)$. Esta forma cristalina es adoptada por compuestos como el CuTi o el AuCu, notablemente diferentes de los tipo III-V, y los cálculos aquí presentados son los primeros en plantearla como una fase estable de alta presión en un compuesto del tipo del InAs.

⁶⁸ No obstante, en ambos trabajos experimentales se hace incapié en que, con la coloración indicada en la tabla 6.5, la Pmma-8 está relacionada con la Cmc_m, y se presentan datos estructurales empleando dicha ocupación.

Tabla 6.6: Celda de la estructura tipo B11. Nótese que los generadores de la red se han elegido de forma diferente en esta tabla que en la ya presentada para la B10, aunque ambas estructuras pertenecen al mismo grupo espacial.⁶⁹

Vectores de la red	a_1	$a x$
	a_2	$a y$
	a_3	$c z$
Posiciones Wyckoff	A X (2c)	(0, 0.5, z), (0.5, 0, -z)

A pesar de tener el mismo grupo espacial que la estructura tipo B10, el tipo de posiciones atómicas que posee la B11 no permite que se reduzca a la estructura tipo CsCl. Esto supone que las estructuras tipo B11 y CsCl no se encuentran relacionadas por la distorsión provocada por un fonón en esta última.

Si se cumplen las condiciones $c=2a$, $z(A)=3/8$ y $z(X)=7/8$, la estructura B11 se encuentra en forma bcc, aunque con una coloración diferente a la de la estructura tipo CsCl. La coloración de la B11 es tal que aparecen primeros vecinos del mismo tipo, de manera que, en configuración de bcc, la estructura B11 es menos estable que la tipo CsCl. Sin embargo, la relajación de los parámetros internos y de celda estabilizan a esta fase frente a la CsCl en los compuestos InAs e InSb, como se muestra en la sección 8.

Si tan sólo se cumplen las condiciones $z(A)=3/8$ y $z(X)=7/8$, los átomos de la estructura B11 se encuentran en posiciones (1a) del grupo espacial $I4/mmm$, nº 139. Sin tener en cuenta la ocupación, esta configuración tipo bct (*body centered tetragonal*, tetragonal centrada en el cuerpo) es la misma que adopta el cristal formado sólo por átomos de indio en condiciones de presión ambiente. La fase de alta presión del cristal del elemento In tiene una red tipo fco (*face centered orthorhombic*, ortorrómbica centrada en las caras) y es muy similar a la bct.⁷⁰

La celda de la estructura B11 se reduce completamente a una tipo NaCl si se cumple $c^B=\sqrt{2}a^B=a^N$, $z^B(A)=1/4$ y $z^B(X)=3/4$, donde los superíndices B y N hacen referencia a las estructuras B11 y NaCl, respectivamente.

⁶⁹ La estructura B10 se podría escribir en la forma de esta tabla tomando los ejes de referencia cartesianos sobre los vectores de la red a_1 y a_2 , y redefiniendo el parámetro de celda a como $\sqrt{2}a$. Las posiciones Wyckoff no cambian según la forma en que se definan los ejes cristalinos con respecto al sistema de referencia cartesiano, y la diferencia entre las coordenadas (2c) de ambas tablas desaparece simplemente redefiniendo el parámetro z como $z+0.5$. La forma de la tabla 6.6 es ligeramente más simple que la de la tabla 6.4, pero ésta última permite ver la relación entre las estructuras B10 y CsCl más fácilmente.

⁷⁰ La fase In-II de alta presión observada por Takemura y Fujihisa [53] es una estructura del grupo espacial nº 69, $Fmmm$, con átomos en posiciones (4a), y puede obtenerse mediante una pequeña distorsión de la fase In-I.

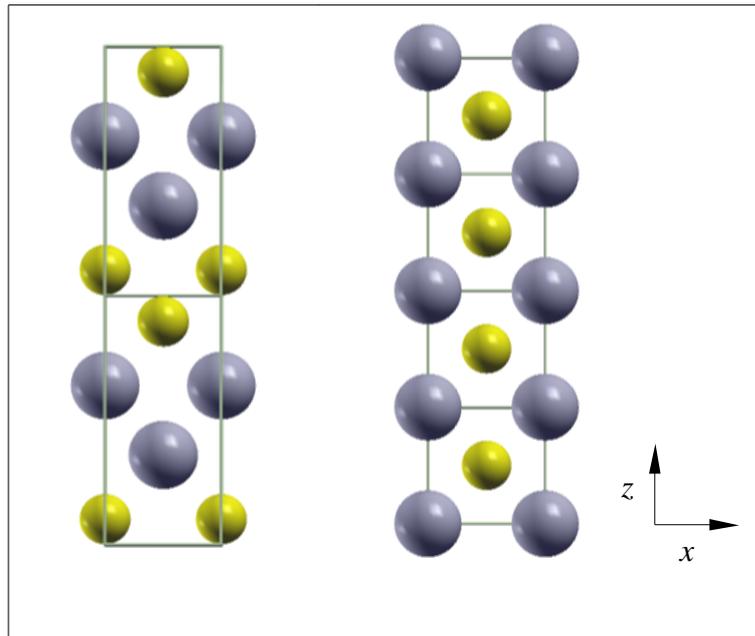


Figura 6.5: Comparación de las estructuras B11 (izquierda) y tipo CsCl (derecha). Las líneas marcan los límites de las celdas primitivas. La principal diferencia entre ambas estructuras es la ocupación de los sitios.

6.6.- d- β Sn y Immm.

La estructura d- β Sn pertenece al grupo espacial n° 119, $I\bar{4}m2$, y presenta 2 átomos en la celda unidad. Es el análogo binario de la estructura β del estaño, de la que se obtiene asignando una especie diferente a cada uno de sus dos sitios. A pesar de que inicialmente algunos experimentos propusieron a la estructura d- β Sn como fase estable en compuestos binarios, las medidas y cálculos más recientes parecen descartar su existencia. Existe, sin embargo, la posibilidad de que pueda haber fases estables similares pero desordenadas, como se propone en la referencia [54].

La fase d- β Sn es una configuración de equilibrio de la estructura tipo Immm, que también puede reducirse a otra estructura, la Immm. Según cálculos de Mujica en GaP [14], la Immm y la Immm son energéticamente menos estables que la d- β Sn a volúmenes relativamente poco comprimidos. Si se aumenta la presión, primero aparece un pequeño intervalo de volúmenes en el que las tres estructuras presentan la misma energía, para luego obtenerse a la Immm como la configuración más estable. Siguiendo esos resultados, en este trabajo se han analizado las estructuras d- β Sn e Immm, pero no la Immm.

La estructura Immm pertenece al grupo espacial n° 71, $Immm$, con una única fórmula unidad en la celda primitiva y los átomos ocupando posiciones (2a) y (2b). Al igual que las estructuras tipo Cmc y super-Cmc, la Immm corresponde a una ordenación de la celda hexagonal simple que hace máximo el número de primeros vecinos de distinto tipo [52], como se muestra en la figura 6.2.

Al contrario que en el caso de la estructura d- β Sn, las observaciones experimentales y teóricas están de acuerdo en la existencia de una fase tipo Immm al menos en un compuesto III-V, el InSb [52,47].

Tabla 6.7: Celdas primitivas de las estructuras tipo d- β Sn (izquierda) e Immm (derecha).

Vectores de la red	a_1	$a x$	Vectores de la red	a_1	$a x$
	a_2	$a y$		a_2	$b y$
	a_3	$\frac{a}{2}x + \frac{a}{2}y + \frac{c}{2}z$		a_3	$\frac{a}{2}x + \frac{b}{2}y + \frac{c}{2}z$
Posiciones	A (2a)	(-0.125, -0.125, -0.25)	Posiciones	A (2a)	(0, 0, 0.5)
Wyckoff	X (2c)	(-0.375, 0.125, 0.25)	Wyckoff	X (2b)	(-0.5, 0, 0.5)

6.7.- Estructuras cinabrio, NiAs y sc16.

Con el nombre de cinabrio se designa a la estructura del compuesto HgS en condiciones normales. Una estructura similar se ha observado en un compuesto de la familia III-V, el GaAs. Pertenece al grupo trigonal nº 154, $P3_21$, con cationes A en posiciones (3a) y aniones X en (3b).

De acuerdo con cálculos realizados por Mujica en varios compuestos III-V [14], la fase cinabrio se encuentra localizada energéticamente entre las fases zb y NaCl. Muy próxima a ella en las curvas $E(V)$ aparece la estructura sc16, con grupo espacial $205 Pa\bar{3}$ y una celda cúbica simple que contiene 8 átomos de cada especie en posiciones (8e). Esta estructura es, nuevamente, un análogo binario de otra observada en Si y Ge, la denominada bc8, y experimentalmente ha sido observada en GaAs.

A presiones más elevadas, la estructura tipo NiAs aparece próxima a la tipo NaCl en varios compuestos III-V, en algunos casos energéticamente por encima y en otros por debajo [14]. Esta proximidad puede deberse al hecho de que ambas estructuras tienen un entorno de primeros vecinos similar. La celda de la estructura tipo NiAs pertenece al grupo espacial hexagonal nº 194, $P6_3/mmc$, con cationes en posiciones (2a) y aniones en (2c).

7.- Transiciones estructurales bajo presión en InAs.

7.1.- Introducción.

A presión ambiente, el arseniuro de indio es un semiconductor con estructura cristalina tipo zincblenda. De acuerdo con observaciones experimentales [46,51], a ~ 7 GPa se produce una transición de primer orden a una fase tipo NaCl y el compuesto metaliza. Elevando aún más la presión, la estructura tipo NaCl evoluciona hacia una Cmcm en torno a 9 GPa. Cálculos teóricos de Mujica y Needs [55] presentan a esta estructura tipo NaCl como más estable que la zb a partir de 3.9 GPa, e indican que la aparición de la Cmcm se produce entre 3 y 4.5 GPa de presión, lo que deja un intervalo de estabilidad para la fase NaCl muy reducido o puede que nulo.

A presiones superiores, los cálculos teóricos de la ref. [55] proponen transiciones desde la fase Cmcm a Immm, y de ésta a una estructura tipo CsCl, a presiones de 24 y 67 GPa, respectivamente. Esta secuencia está de acuerdo con la planteada en otros compuestos de la familia III-V. Sin embargo, cálculos posteriores de fonones realizados por Kim *et al.* [48] han encontrado que, a presiones por debajo de 57 GPa, la estructura tipo CsCl es inestable frente a una distorsión provocada por un modo blando TA en el punto *M* del borde de zona, que conduce a la estructura B10. Aumentando la presión, la estructura CsCl resulta dinámicamente estable hasta 135 GPa. A partir de dicha presión, la estructura CsCl vuelve a ser inestable frente a otra distorsión de su celda, en este caso de tipo Pmma, provocada por el ablandamiento de los otros dos modos acústicos también en el punto *M* del borde de zona. Ciertamente, aunque la CsCl ha sido (y es) considerada como la mejor candidata a fase estable de muy alta presión en este tipo de compuestos, no hay observaciones experimentales de ella, aunque sí de estructuras desordenadas con la misma red de Bravais tipo bcc. Estas “bcc desordenadas” no han podido ser completamente caracterizadas.

Los resultados de los cálculos de Kim motivaron a Aquilanti y Pascarelli a realizar medidas de alta presión en InAs [51,49], encontrando una nueva fase estable a presiones por encima de 30 GPa, en coexistencia con la tipo Cmcm. Sin embargo, la estructura propuesta experimentalmente es tipo Pmma-8, muy diferente de la Pmma propuesta teóricamente por Kim y colaboradores (como se ha explicado en el apartado 6.4). En un primer trabajo, la ocupación de los sitios por las dos especies no pudo ser determinada, obteniéndose patrones de difracción de la misma calidad fuera cual fuese la asignación de las especies a las posiciones [51]. Sin embargo, en dicho trabajo se asignó tentativamente la ocupación de los sitios de manera que la estructura Pmma-8 se puede obtener por una pérdida de centrado de la estructura Cmcm. En un artículo posterior [49], simulaciones empleando datos obtenidos mediante XAS (*X-ray Absorption Spectroscopy*) permitieron concluir a Pascarelli y colaboradores que la estructura Pmma-8 es desordenada, con

diferencias pequeñas pero apreciables respecto a la estructura ordenada.

En las siguientes páginas se presenta un estudio teórico *ab initio* de la estabilidad bajo presión del compuesto InAs. Se han considerado todas las estructuras propuestas en los trabajos citados, así como algunas otras estables en compuestos similares, principalmente el InSb estudiado teóricamente por Kelsey y Ackland [52]. Además, se han estudiado varias posibles coloraciones (o formas de ocupar los sitios) de la red tipo bcc. Estas estructuras pueden estar relacionadas con las fases desordenadas observadas experimentalmente a alta presión en algunos compuestos de la familia III-V.

7.2.- Detalles de los cálculos.

Los resultados que se presentan en las páginas siguientes se enmarcan en el esquema *ab initio* descrito en la introducción teórica de la parte I de esta memoria, empleando la teoría del funcional de la densidad, pseudopotenciales y bases de ondas planas. En el pseudopotencial del elemento indio se han tratado explícitamente los electrones de las capas 4d, 5s y 5p (13 en total). Como se verá, los electrones de *semicore* 4d¹⁰ deben ser tratados explícitamente en el cálculo para obtener resultados próximos a los experimentales. Para el arsenio se ha permitido la relajación de los electrones 4s² y 4p³. La energía de canje y correlación se ha tratado mediante la aproximación LDA [6].

Todas las estructuras descritas en la sección 6 se han estudiado empleando pseudopotenciales ultrasuaves (“US”) y el código VASP [56]. Algunos cálculos se han realizado también empleando el código ABINIT [41] y pseudopotenciales conservadores de la norma tipo Hartwigsen-Goedecker-Hütter (“HG”, referencia [26]). En los cálculos realizados con el código VASP, alcanzar una convergencia de 1 meV por fórmula unidad (pfu) en la energía total de cada fase y un valor de la presión acorde con el obtenido empleando la EOS de Birch-Murnaghan de 4º orden [43], requirió una energía de *cutoff* de 416.9 eV (621.8 eV para las cargas de aumentación). Los potenciales conservadores de la norma empleados con ABINIT requirieron un *cutoff* de la base de ondas planas de 1088.5 eV para garantizar convergencia de 1 meV de las diferencias de energía entre fases. Con esta energía de *cutoff*, la presión calculada en ABINIT no está convergida y se obtuvo del ajuste de Birch-Murnaghan a las curvas $E(V)$. En todo caso, las diferencias de energía entre fases obtenidas en los dos cálculos pueden ser comparadas.

En ambos cálculos se emplearon los mismos *grids* de puntos especiales del espacio recíproco, que garantizan la convergencia de la energía de cada fase hasta el meV pfu. Así, para la estructura tipo zb, única tratada como semiconductora y con una fórmula unidad en la celda primitiva, se empleó un retículo de Monkhorst-Pack 8×8×8 ; para las estructuras NaCl y CsCl,

también con una fórmula unidad en la celda primitiva pero metálicas, se usó un *grid* $20 \times 20 \times 20$; en el caso de la celda primitiva *Immm* con una fórmula unidad se empleó un retículo $18 \times 20 \times 24$; para la estructuras B10 y B11, ambas con dos fórmulas unidad, se emplearon *grids* $14 \times 14 \times 18$ y $20 \times 20 \times 10$, respectivamente; para la *Cmcm* en forma de supercelda con cuatro fórmulas unidad, se utilizó un *grid* $12 \times 12 \times 12$; la celda de la estructura tipo super-*Cmcm* con seis fórmulas unidad requirió un retículo $12 \times 16 \times 4$ para su correcto tratamiento.

7.3.- Fases de baja presión en InAs.

De la figura 7.1, construida a partir de los resultados de energía y volumen obtenidos usando potenciales ultrasuaves, se sigue que la fase de presión ambiente en InAs es la tipo zincblenda, de acuerdo con los resultados previos de varios grupos experimentales y teóricos. En la tabla 7.1 se presentan los valores del volumen de equilibrio, y el módulo de volumen y su primera derivada obtenidos en éste y otros trabajos.

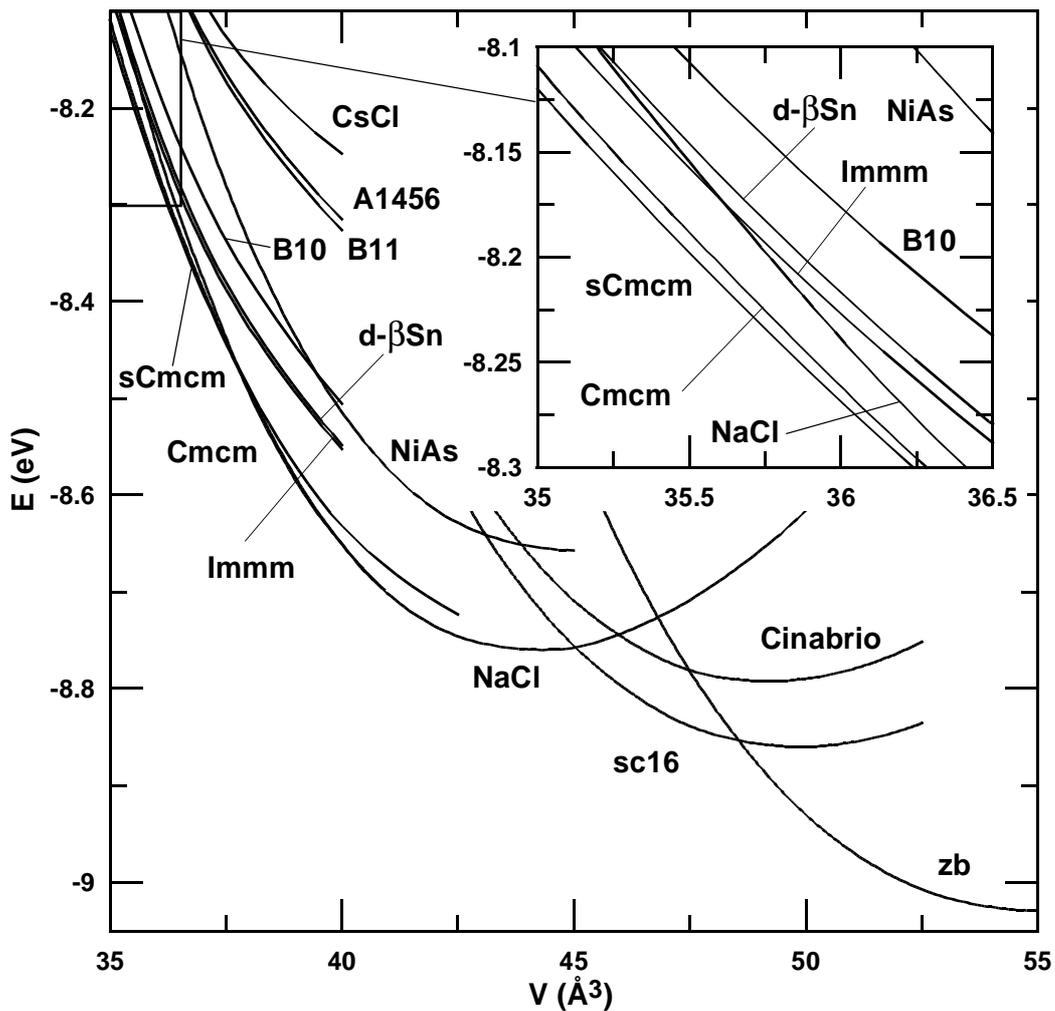


Figura 7.1: Curvas E frente a V en la zona de volúmenes poco comprimidos, de acuerdo con los cálculos realizados empleando pseudopotenciales ultrasuaves. La zona de volúmenes comprimidos se muestra en la figura 7.5. Todas las magnitudes extensivas se escriben por fórmula unidad.

Tabla 7.1: Volumen de equilibrio V_0 , y módulo de volumen B_0 y su primera derivada B'_0 de la fase zb en InAs, obtenidos de 5 maneras diferentes (véase el texto). Para los cálculos teóricos, se indica entre paréntesis la configuración electrónica del In tratada explícitamente en los cálculos y si se han usado correcciones no lineales de core (NLCC).

	V_0 (Å ³)	B_0 (GPa)	B'_0
Expt. [44]	55.59	58	-
Teor. [55] (In: 5s ² 5p ¹ , NLCC)	57.36	56	4.6
HGH (In:5s ² 5p ¹)	51.87	60	4.7
HGH (In:4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹)	54.84	59	4.5
US (In:4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹ , NLCC)	54.9	60	4.7

La primera fila de la tabla 7.1 contiene resultados experimentales y el acuerdo con los resultados teóricos de las siguientes filas es razonable. Los resultados obtenidos empleando pseudopotenciales tipo HGH y ultrasuaves considerando los electrones 4d del In entre los de valencia (filas cuarta y quinta, respectivamente) son los que presentan el volumen de equilibrio más próximo al experimental. Debe destacarse el buen acuerdo entre ambos métodos de cálculo.

Los cálculos realizados empleando pseudopotenciales tipo HGH con una configuración electrónica del In que no incluye el efecto de los electrones 4d de ninguna manera (tercera fila de la tabla) son sin duda los que peor se comparan con los experimentales. Esto demuestra la importancia de los electrones de *semicore* del átomo de indio. En los cálculos de Mujica [55], los electrones 4d del In no se relajaron, pero se emplearon correcciones no lineales de core. Los resultados así obtenidos para la fase zb están más próximos a los de la fila quinta de la tabla que a los de la tercera.⁷¹

Al aplicar presión, la primera transición observada experimentalmente es hacia la estructura tipo NaCl, que continúa luego evolucionando hacia una estructura tipo Cmcm. La figura 7.1 muestra que efectivamente el estudio teórico *ab initio* presenta como fases estables post-zb a la tipo NaCl y a la Cmcm.

La tabla 7.2 recoge diferentes valores de las presiones a las que se producen estas dos primeras transiciones. Las presiones de aparición de la fase tipo NaCl experimentales y teóricas difieren apreciablemente, es posible que debido a la naturaleza de primer orden de la transición. En esas condiciones, pueden existir barreras cinéticas cuya superación en el laboratorio requiera aplicar una presión más elevada que la de coexistencia calculada teóricamente. El carácter de primer orden de la transición zb→NaCl queda claro en las curvas $p(V)$ de la figura 7.2, obtenidas empleando los potenciales US, en las que se observa un cambio de volumen del 18.8%, en buen acuerdo con el

⁷¹ Además, el coste computacional de los tres cálculos es similar. En la ref. [55], se emplearon pseudopotenciales tipo Kerker con NLCC y un *cutoff* de 326 eV. En los cálculos con pseudopotenciales HGH con los electrones 4d del In congelados y sin NLCC se usó un *cutoff* de 544 eV. En los cálculos empleando potenciales US, se utilizó una energía de *cutoff* de 416.9 eV. El uso de pseudopotenciales ultrasuaves permite tratar explícitamente los electrones de *semicore* sin aumento significativo del coste computacional.

18% experimental de la ref. [49].

Tabla 7.2: Presiones de transición experimentales y de coexistencia teóricas (p , en GPa) en las transiciones $zb \rightarrow \text{NaCl}$ y $\text{NaCl} \rightarrow \text{Cmcm}$, obtenidas en diferentes trabajos.

	p ($zb \rightarrow \text{NaCl}$)	p ($\text{NaCl} \rightarrow \text{Cmcm}$)
Expt. [46]	7	9
Expt. [51,49]	7.5	9.2
Teor. [55] (In: $5s^25p^1$, NLCC)	3.9	3-4.5
HGH (In: $5s^25p^1$)	9.2	-
HGH (In: $4d^{10}5s^25p^1$)	4.7	~ 12
US (In: $4d^{10}5s^25p^1$, NLCC)	4.2	~ 12

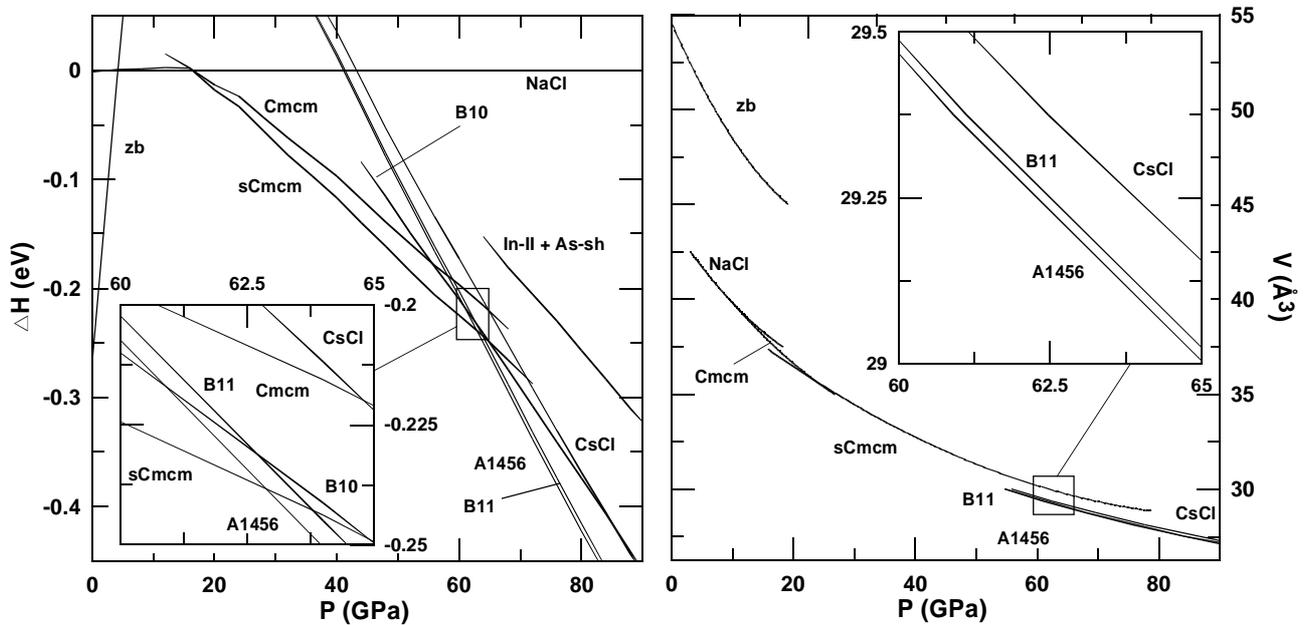


Figura 7.2: Curvas de entalpía frente a presión (izquierda) y de volumen frente a presión (derecha) obtenidas en InAs. Las entalpías están referidas a la de la fase NaCl. La estructura A1456 se obtuvo a partir de una coloración de la red bcc, como se explica en la sección 8. La curva $H(p)$ etiquetada como In-II+As-sh corresponde a la suma de las entalpías de cristales de In y As por separado, en formas fco (muy similar a la bct ambiente) para el indio y hexagonal simple para el arsenio.

Las diferencias entre los resultados teóricos para la transición $\text{NaCl} \rightarrow \text{Cmcm}$ mostradas en las filas tercera, quinta y sexta de la tabla 7.2 son pequeñas, y en particular la diferencia de 5 kbar entre los cálculos HGH y US está prácticamente dentro del error de cálculo y experimental. Por el contrario, la presión de transición de 9.2 GPa obtenida con los electrones 4d del In congelados (fila cuarta) es claramente excesiva. En base a todo esto, los restantes cálculos se realizaron tan sólo empleando los pseudopotenciales HGH y US con configuración electrónica de valencia $4d^{10}5s^25p^1$ para el indio.

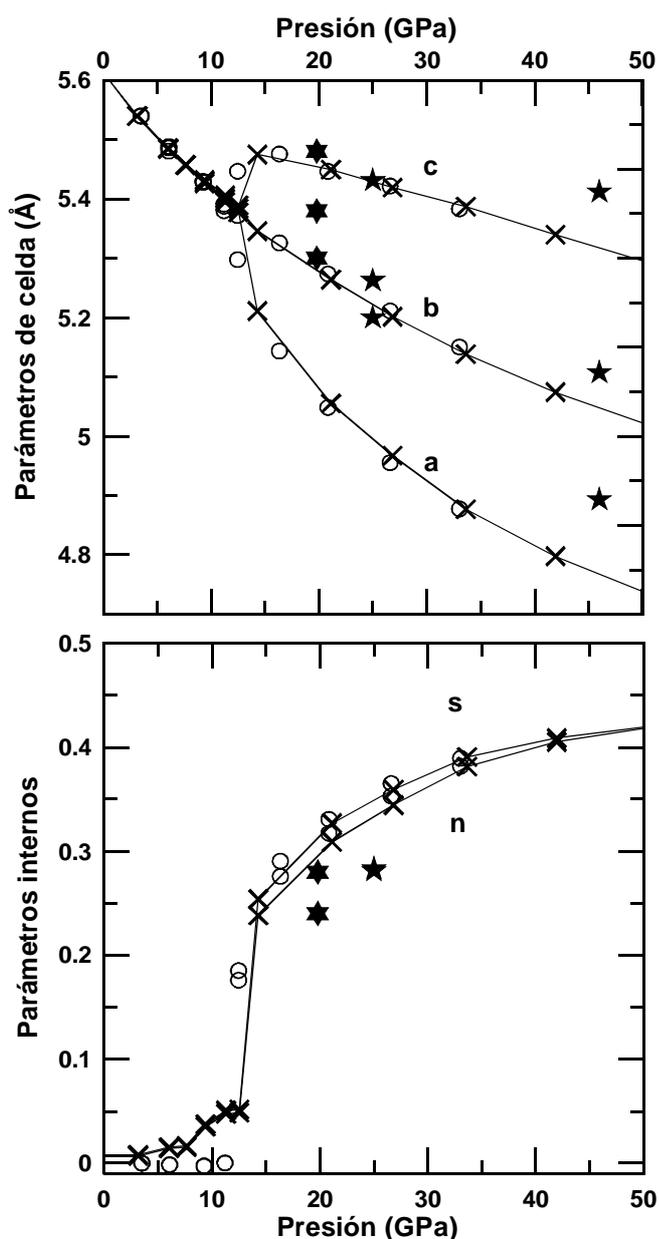


Figura 7.3: Evolución de los parámetros de celda e internos de la estructura tipo Cmcm, de acuerdo con los cálculos realizados con pseudopotenciales HGH (círculos) y US (cruces). Indicados mediante estrellas de seis y cinco puntas se presentan datos experimentales de las referencias [46] y [51], respectivamente. Los resultados experimentales de ~45 GPa corresponden a la estructura tipo Pmma-8 de acuerdo con la ref. [51].

Las presiones de transición experimentales y teóricas NaCl→Cmcm de la tabla 7.2 están, en general, en buen acuerdo, excepto en el caso del trabajo teórico [55]. En dicho trabajo, la transición se produce a una presión tan reducida que es posible incluso que no haya intervalo de estabilidad de la fase tipo NaCl. El tratamiento explícito de los electrones de *semicore* del In parece, por tanto, necesario.

Las presiones de transición teóricas de ~12 GPa, indicadas en las filas quinta y sexta de la tabla 7.2, corresponden al punto en el que la estructura tipo Cmcm deja de estar reducida a la tipo NaCl, como aparece en la figura 7.3. En torno a esa presión, los parámetros de celda *a*, *b*, y *c* empiezan a diferir en valor, y los parámetros internos *n* y *s* dejan de ser cero. Estos cambios se producen de forma suave con la presión, como corresponde a una transición de segundo orden, en acuerdo con las observaciones experimentales y teóricas previas. En general, los dos métodos de cálculo empleados en esta memoria están en buen acuerdo, produciéndose la mayor diferencia en la zona en torno a 12 GPa, donde la precisión en la relajación de la estructura juega un papel crítico.

La figura 7.3 muestra también que el acuerdo entre los parámetros estructurales experimentales y teóricos es relativamente bueno, con una cierta subestimación de los parámetros de celda calculados que puede ser debida al uso de la aproximación LDA.

El valor experimental de 9 GPa de la tabla 7.2 corresponde a los primeros indicios de aparición de la fase Cmcm, aunque Pascarelli indica que la transición no se completó hasta 14 GPa [49]. La figura 7.2 muestra que la diferencia de entalpías calculada entre las fases NaCl y Cmcm no

es apreciable hasta una presión de ~16.5 GPa, superior a la correspondiente a la aparición de la distorsión ortorrómbica según los cálculos. Así, los resultados teóricos y experimentales están de acuerdo en que la transición NaCl→Cmcm se produce de forma lenta a lo largo de un intervalo de presión de unos 5 GPa.

7.4.- Comportamiento post-Cmcm.

Como se ha indicado, hasta los 16.5 GPa de presión la fase Cmcm no presenta una entalpía menor que la NaCl. Sin embargo, a dicha presión la estructura tipo super-Cmcm presenta una entalpía muy similar a la de la estructura Cmcm. La diferencia aumenta a favor de la super-Cmcm al comprimir el volumen, como se muestra en la figura 7.2. De acuerdo con esto, los cálculos realizados no permiten establecer con claridad un intervalo de estabilidad de la fase Cmcm.

No obstante, es posible que existan barreras cinéticas importantes que bloqueen la transición de primer orden desde la fase NaCl a la super-Cmcm. En ese caso, podría aparecer la estructura Cmcm, tras una transición sin barreras de segundo orden desde la fase tipo NaCl.⁷² Esto podría explicar que, en los experimentos de Pascarelli [49], la fase Cmcm se observara hasta 30 GPa, presión a la que según estos cálculos la fase tipo super-Cmcm es de menor entalpía. Por otro lado, debe notarse también que la diferencia de entalpías no es excesiva (unos 15 meV pfu a 30 GPa), de manera que es posible que efectos de temperatura o condiciones no completamente hidrostáticas en el interior de la celda de presión hayan permitido que la fase Cmcm se establezca frente a la super-Cmcm.

La estructura super-Cmcm no fue considerada en el estudio teórico de Mujica y Needs sobre el compuesto InAs [55], pero sí en el trabajo de Kelsey y Ackland [52] sobre el compuesto similar InSb. En buen acuerdo con este último estudio, las dos estructuras del grupo espacial Cmcm calculadas en esta memoria están bastante próximas en energía, pero la super-Cmcm resulta más estable. Es importante resaltar que, aunque hay confirmación experimental de la existencia de una fase super-Cmcm en el compuesto InSb, no la hay en InAs. De acuerdo con lo dicho en el párrafo anterior, la estabilidad de la fase Cmcm podría prolongarse debido a la existencia de barreras cinéticas que impiden la transición hacia super-Cmcm. Esto haría posible que la fase super-Cmcm se observara en el laboratorio a una presión más elevada que la calculada. Así, la estructura super-Cmcm podría estar relacionada con la fase de alta presión observada por Pascarelli [51,49] que, sin

⁷² Así, se estaría ante una situación análoga a la de las transiciones scheelita a fergusonita o PbWO₄-III (BaWO₄-II) en el wolframato de plomo (bario), como se explica en la parte III de esta memoria. En estos compuestos, cálculos teóricos predicen una transición desde la estructura de presión ambiente tipo scheelita hacia la estructura PbWO₄-III (BaWO₄-II), en torno a los 5 GPa de presión. Por el contrario, los experimentos de difracción de rayos X indican que se produce primero una transición de segundo orden scheelita→fergusonita a 9 (7) GPa y, a presiones de 15 (10) GPa, otra desde fergusonita hacia PbWO₄-III (BaWO₄-II).

embargo, ha sido caracterizada como tipo Pmma-8. En el apartado 7.4.1 se tratará en más detalle la estructura Pmma-8.

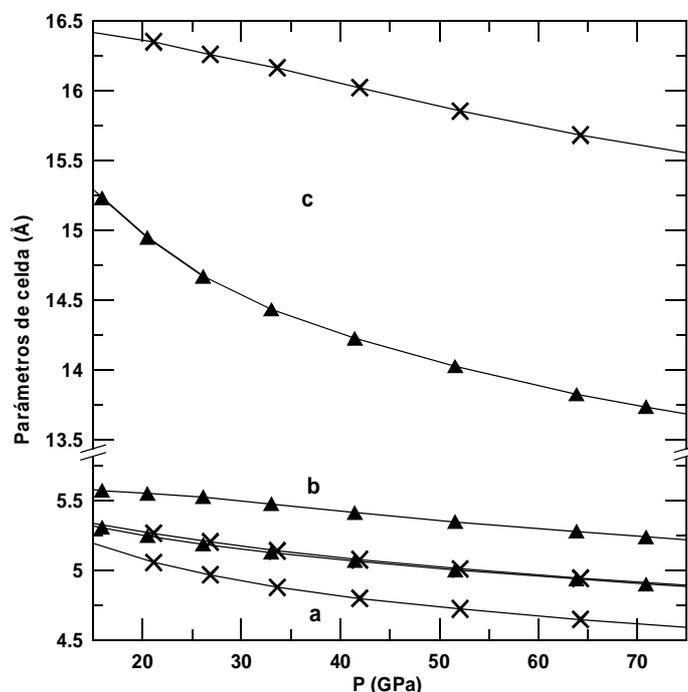


Figura 7.4: Evolución con la presión de los parámetros de celda de las estructuras super-Cmcm (triángulos) y Cmcm (cruces, mismos datos que en la figura 7.3). A efectos de comparación, el parámetro c de la Cmcm aparece multiplicado por 3. En las dos estructuras, el parámetro a es el más corto, seguido del b y por último el c .

Tabla 7.3: Parámetros estructurales de las fases super-Cmcm y B11, ambas de menor entalpía que la Cmcm en InAs a presiones elevadas según estos cálculos. Entre corchetes se dan los valores calculados de super-Cmcm en InSb, según la referencia [52], y de B11 en CuTi, según la base de datos ICSD [57].

	super-Cmcm	B11
V (\AA^3)	32.5 [51.42]	28.75 [28.435]
P (GPa)	41.4 [6]	68.0
b/a	1.068 [1.031]	
c/a	2.630 [2.838]	2.166 [1.894]
In ₁	(4c): (0, 0.095, 0.25) [(0, 0.110, 0.25)]	(2c): (0, 0.5, 0.360) [(0, 0.5, 0.350)]
In ₂	(8f): (0, 0.387, 0.089) [(0, 0.413, 0.085)]	
As ₁	(4c): (0, 0.619, 0.25) [(0, 0.606, 0.25)]	(2c): (0, 0.5, 0.897) [(0, 0.5, 0.875)]
As ₂	(8f): (0, 0.884, 0.075) [(0, 0.915, 0.079)]	

En la figura 7.4 se muestra la evolución con la presión de los parámetros de celda de las estructuras super-Cmcm y Cmcm. Sin tener en cuenta la ocupación de los sitios, las dos estructuras del grupo espacial Cmcm son prácticamente iguales. Sin embargo, la diferente ocupación de los

sitios atómicos hace que la celda convencional de super-Cmcm tenga un parámetro de celda c aproximadamente 3 veces mayor que el de la estructura Cmcm, mientras que los parámetros a y b son similares. En la tabla 7.3 aparece comparada la super-Cmcm obtenida en InAs con la estructura calculada por Kelsey y Ackland en InSb, muy próxima a la observada experimentalmente en dicho compuesto [52]. Como puede verse, el acuerdo entre los resultados obtenidos en los dos compuestos es bastante bueno.

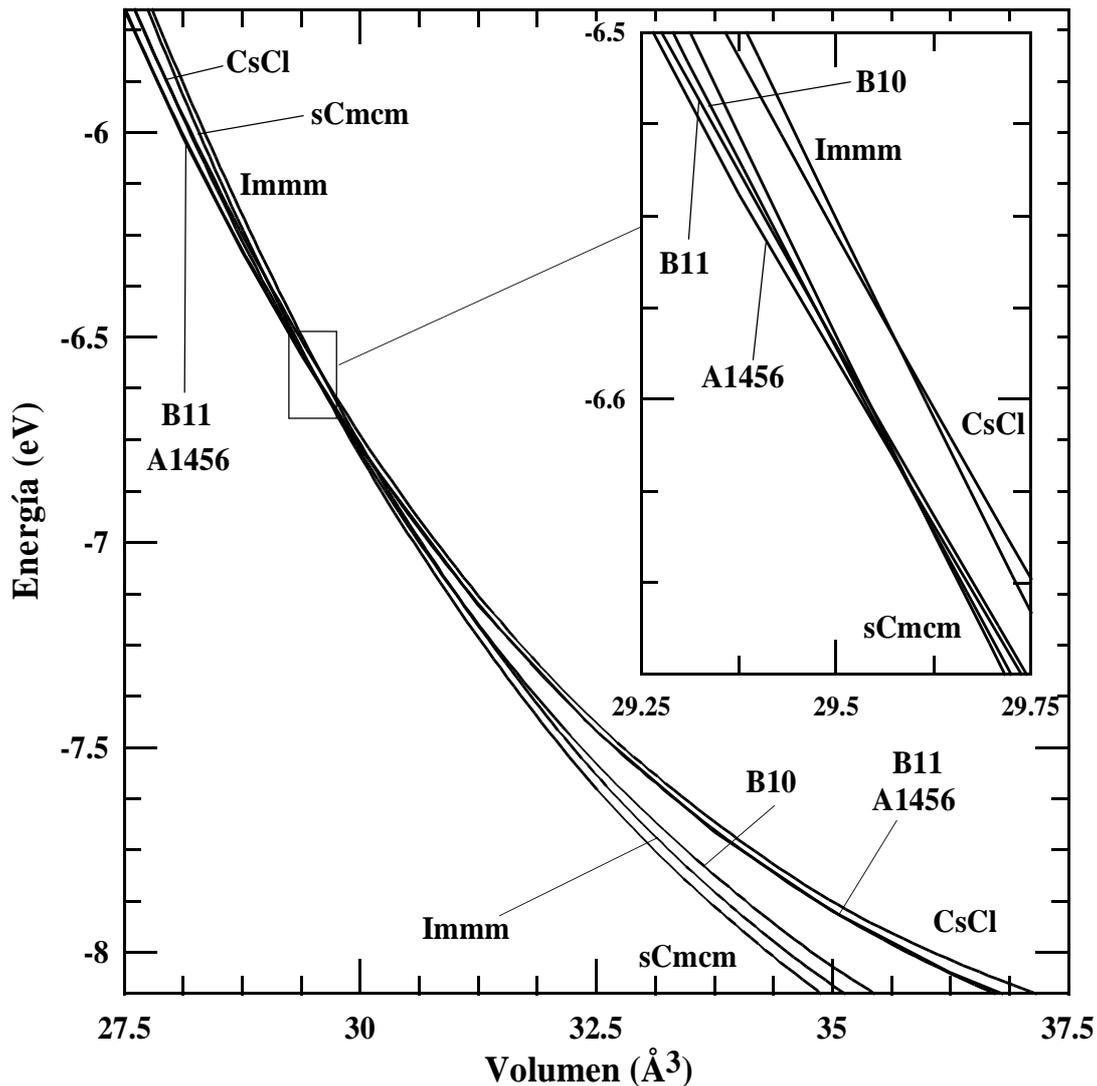


Figura 7.5: Curvas de energía-volumen calculadas en la zona de volúmenes comprimidos. La estructura A1456 se obtuvo a partir de una coloración de la red bcc, véase la sección 8. El intervalo de volúmenes muy comprimidos puede verse con mayor claridad en la figura 8.5, página 90.

En la figura 7.5 se han representado las curvas $E(V)$ relevantes para el comportamiento post-sCmcm de alta presión en InAs. Según los cálculos de esta memoria, a muy alta presión las fases más estables son la B11 y la A1456, que pueden verse ambas como coloraciones de la misma red bcc de la estructura CsCl, aunque con la muy notable diferencia respecto a ella de presentar

primeros vecinos del mismo tipo. La diferencia de entalpías entre las estructuras B11 y A1456 es realmente pequeña, de 5 a 7 meV pfu a favor de la A1456 en el intervalo de 63 a 81 GPa de presión, por lo que es posible que en el laboratorio se pudiera observar una mezcla de ambas fases. De estas dos estructuras y de otras similares se habla en más detalle en la sección 8, dedicándose el resto de este apartado a comentar los resultados de estabilidad de alta presión en InAs de otros autores.

7.4.1.-Pmma-8.

De acuerdo con Pascarelli y colaboradores [51,49] la estructura Pmma-8 sería la fase estable en InAs a presiones por encima de 30 GPa. Si las posiciones atómicas se asignan de manera que la estructura Pmma-8 se obtiene eliminando la condición de centrado de la Cmc_m,⁷³ según los datos obtenidos por Pascarelli a 46 GPa se tiene $z[\text{In}(2e)]=0.375$, $z[\text{In}(2f)]=0.1065$, $z[\text{As}(2e)]=0.8776$ y $z[\text{As}(2f)]=0.5570$, con lo que $z[\text{In}(2e)]+z[\text{In}(2f)]=0.4815$ y $z[\text{As}(2e)]+z[\text{As}(2f)]=1.4346$. En esas condiciones, la estructura Pmma-8 se encuentra muy próxima a la configuración de Cmc_m, de acuerdo con lo dicho en la sección 6.4. Los parámetros de celda de esta estructura Pmma-8 también se encuentran muy próximos de los de la estructura Cmc_m a la misma presión, como se puede ver en la figura 7.3. Por tanto, con esta ordenación, la estructura tipo Pmma-8 de Pascarelli es en todo caso una pequeña distorsión de la Cmc_m, y en este trabajo no ha podido ser encontrada.

Para tratar de localizar el mínimo correspondiente a la estructura propuesta por Pascarelli, se estudió el mapa de configuraciones definido por los cuatro parámetros internos z_i de la estructura Pmma-8. El espacio fue dividido de acuerdo con los autovectores del hessiano [o matriz de constantes de fuerzas, véase su definición en la ecuación (4.2), página 49] calculado a partir de la estructura Pmma-8 reducida a configuración de Cmc_m.

En la figura 7.6 se han representado las energías correspondientes a las configuraciones estructurales definidas en el subespacio de los dos modos más bajos en energía, estando situado en el eje x el menor de todos y en el y , el siguiente. A parte de configuraciones sobre los ejes x e y , se han estudiado configuraciones situadas sobre las diagonales. Los valores de los cuatro parámetros internos z en las diagonales del mapa quedan determinados por cuatro ecuaciones que fijan ángulos con respecto a estos ejes x e y de 45°, y de 90° con respecto a los otros 2 autovectores correspondientes a los autovalores más altos. Los parámetros de celda fueron completamente relajados para cada conjunto fijo de valores de los parámetros internos.

⁷³ Cálculos realizados empleando los datos estructurales experimentales y las 6 posibles formas de ocupar la celda primitiva de la estructura Pmma-8, muestran que efectivamente esta ocupación es la más estable de todas ellas.

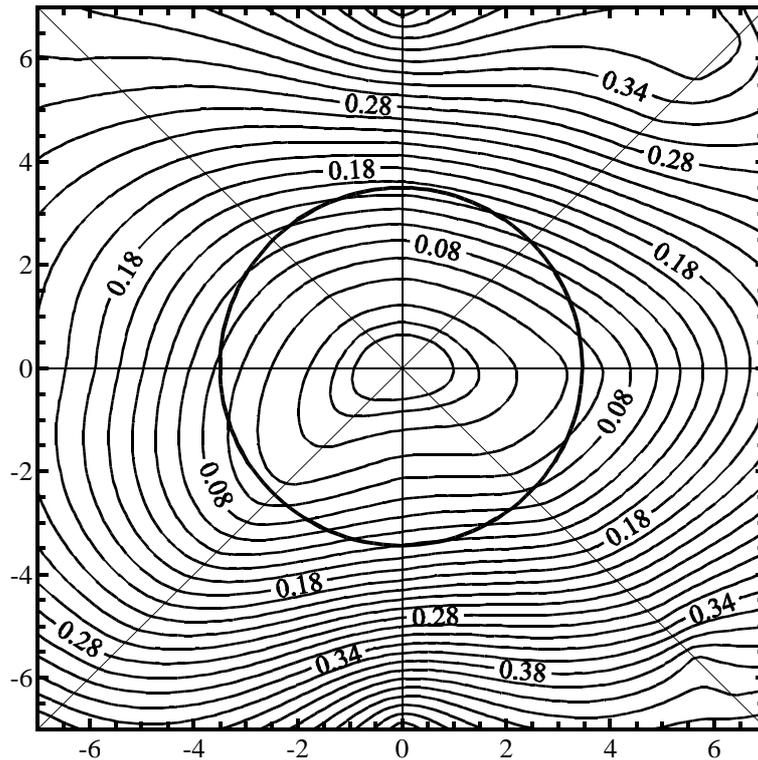


Figura 7.6: Mapa de energía de las diferentes configuraciones estructurales definidas en el espacio de los dos modos más bajos del hessiano de los parámetros internos de la estructura Pmma-8. Se consideraron configuraciones a lo largo de las diagonales y los ejes horizontal y vertical. Se indica la diferencia de energía (en eV pfu) respecto de la configuración de Cmcn central, que posee la energía más baja. Los ejes están dados en unidades arbitrarias y el círculo marca la distancia a la que debería encontrarse la estructura Pmma-8 de Pascarelli. Este mapa corresponde a un volumen de 32.5 \AA^3 .

En todos los volúmenes analizados, el autovalor más bajo del hessiano es muy pequeño, a veces incluso ligeramente negativo. Fruto de ello es el “valle” en la dirección x de la figura 7.6, que se deforma progresivamente al alejarse del centro de la figura.⁷⁴ La existencia de autovalores negativos del hessiano indicaría la presencia de una configuración estructural próxima a la Cmcn, pero de menor energía. Sin embargo, en este caso no aparece una configuración realmente diferente con una energía inferior a la del centro del mapa, sino una Pmma-8 todavía reducida a Cmcn pero con fuerzas sobre los átomos ligeramente más bajas que las de la configuración de referencia. Así, el autovalor negativo parece originado por una cierta falta de precisión en la relajación de la estructura tipo Cmcn.

Por contra, el comportamiento “anómalo” de las curvas de energía en el extremo superior derecho de la figura 7.6 sí marca una configuración estructural diferente, correspondiente a la estructura B11, aunque a este volumen todavía no es más estable que la estructura Cmcn. Los mapas obtenidos empleando como ejes los autovectores asociados a los autovalores más altos no

⁷⁴ Esto es, cuando se aleja de la configuración de Cmcn que se usó como punto de partida para calcular el hessiano, y el “significado” de sus autovectores y autovalores deja de ser válido, de manera que el eje x ya no corresponde a la dirección de mínimo cambio de la energía. Por supuesto, el espacio puede seguirse explorando en base a las 4 direcciones perpendiculares definidas por el hessiano.

mostraron ninguna otra configuración de equilibrio.

Así, los cálculos presentados en esta memoria, realizados tanto utilizando pseudopotenciales conservadores de la norma como ultrasuaves, no muestran la existencia de una configuración estable tipo Pmma-8 ordenada diferente de la correspondiente a las estructuras Cmcn y B11. Sin embargo, a pesar de que dicho mínimo se ha buscado exhaustivamente sin resultado, es

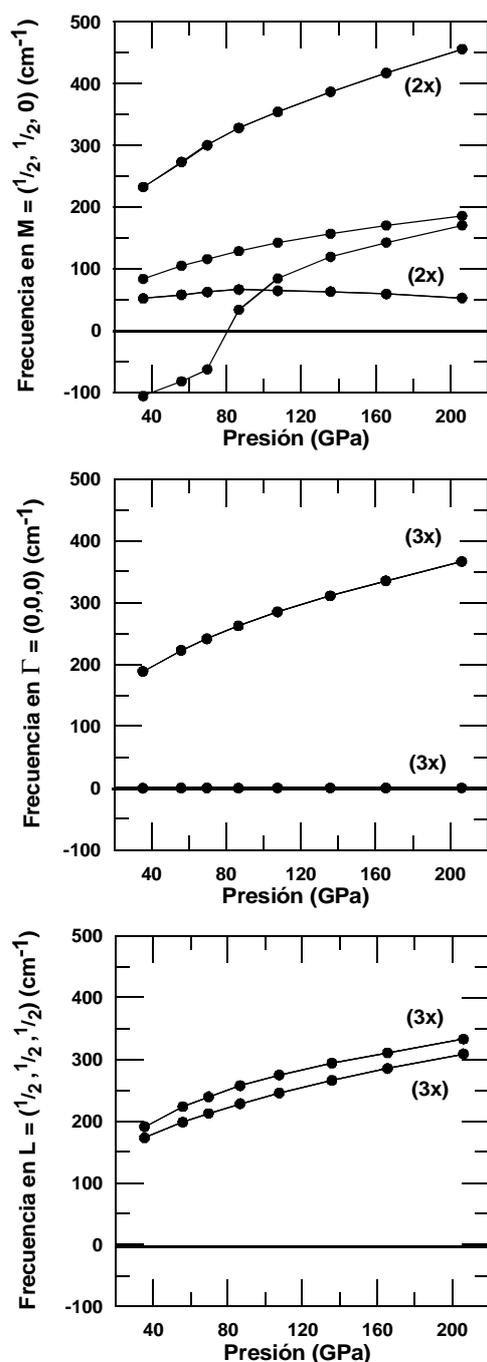


Figura 7.7: Evolución con la presión de las frecuencias de fonones de la fase CsCl en InAs, en los puntos M y L del borde zona y en su centro Γ . Compárese con la figura 3 de la ref. [48].

posible que efectivamente exista y que hagan falta cálculos de mayor precisión o que incluyan otros efectos que puedan darse en condiciones de laboratorio. También hay que tener en cuenta que el efecto del desorden, en el sentido de una ocupación totalmente aleatoria de los sitios del cristal como apunta el último trabajo de Pascarelli [49], puede ser importante para la estabilidad de la estructura y no se ha considerado en estos cálculos. Por último, cabe la posibilidad ya mencionada de que la fase observada experimentalmente esté relacionada con la super-Cmcn que se ha encontrado estable en este trabajo.

7.4.2.-B10 y Pmma.

Sugeridas como más estables que la estructura CsCl por Kim y colaboradores [48], la figura 7.5 muestra claramente la presencia de una B10 diferente y más estable que la CsCl hasta casi el volumen más comprimido representado. El comportamiento de esta estructura en estos cálculos está pues de acuerdo con el planteado en la referencia [48], aunque la presión a la que se reduce a CsCl es superior, 85 GPa frente a los 57.5 GPa de Kim. En todo caso, el acuerdo con los cálculos de Kim para esta fase es, al menos, cualitativamente correcto. Es de destacar que, sin tener en cuenta la fase super-Cmcn, la B10 sería la fase estable post-Cmcn hasta unos 60 GPa, momento en el que las estructuras B11 y A1456 presentarían

una entalpía inferior. Sin embargo, la estructura tipo super-Cmcn es más estable que la B10 hasta

65 GPa y esta última fase no tiene un intervalo de estabilidad según estos cálculos. Nótese que las estructuras super-Cmcm y B11 no pueden obtenerse mediante una distorsión provocada por un fonón en la estructura CsCl. Así, aunque en este caso el cálculo de fonones establece que la fase CsCl es inestable, no permite determinar la verdadera estructura estable.

En cuanto a la estructura Pmma de 4 átomos en la celda unidad planteada por Kim, en estos cálculos no ha sido posible encontrarla, habiéndose obtenido siempre que la configuración de mínima energía de esta estructura correspondía a una configuración tipo CsCl.

Cálculos de fonones realizados empleando el método de los pequeños desplazamientos [58]⁷⁵ en una supercelda $2 \times 2 \times 2$ de la estructura CsCl⁷⁶ han permitido observar un modo $TA(M)$ con frecuencias imaginarias (negativas en la figura 7.7) a presiones por debajo de unos 80 GPa. Este modo conduce a la estructura B10, de acuerdo con lo indicado en la ref. [48] y también con los cálculos estáticos realizados. Sin embargo, no sucede lo mismo con el otro modo transversal acústico, degenerado con el longitudinal acústico en M , que conducen a la estructura Pmma según Kim y colaboradores. Ciertamente, como puede verse en la figura 7.7, estos modos son relativamente blandos, pero al aplicar el patrón de distorsión correspondiente a ellos a la celda de la estructura CsCl, no se ha encontrado una estructura diferente de menor energía, al contrario que en el caso de la B10.⁷⁷

En todo caso, los cálculos de Kim y colaboradores presentan un intervalo de estabilidad dinámica de la estructura CsCl entre 55 y 135 GPa, así que a esas presiones no habría posible competencia en estabilidad por parte de las estructuras B10 o Pmma con las tipo B11 y A1456, que son inferiores en entalpía a la tipo CsCl a cualquier presión.

7.4.3.-Immm.

Por último, queda hacer algunos comentarios sobre los cálculos de Mujica de la ref. [55]. Sin considerar las estructuras super-Cmcm, B10, B11 ni otras coloraciones de la bcc, como se hizo en dicho artículo, las fases estables post-Cmcm según este trabajo resultan ser la Immm y la CsCl,

⁷⁵ Estos cálculos de fonones no tienen en cuenta el efecto Lyddane-Sachs-Teller [45], que produce ruptura de degeneración de modos ópticos en Gamma en materiales aislantes (o semiconductores a 0 K) muy iónicos. El InAs no es muy iónico [13] ni tampoco aislante a altas presiones [51], así que en este caso no tiene importancia esta carencia del método de cálculo.

⁷⁶ Con esta supercelda, las frecuencias en los bordes de zona M y L se pueden calcular de forma exacta, dado que los vectores de onda de los fonones están conmensurados con las dimensiones de la supercelda. Por ejemplo, para el borde de zona M , en esta supercelda se cumple $2\pi/a(1/2, 1/2, 0) \cdot a(2, 2, 2) = 2 \cdot 2\pi$.

⁷⁷ Las causas de las diferencias con los cálculos de Kim, Ozoliņš y Zunger son totalmente desconocidas y ciertamente no ayuda la falta de indicaciones en la referencia [48] sobre los parámetros usados en los cálculos (*cutoff*, relajación o no de los electrones 4d del In, si las fases se consideraron como metálicas, etc). Tan sólo puede decirse que, tras realizar múltiples cálculos con ABINIT y VASP, tanto de tipo dinámico como estático, los resultados de Kim y colaboradores no han podido ser completamente reproducidos.

al igual que en los cálculos de Mujica. Incluso la presión de coexistencia entre las fases Immm y CsCl coincide, con un valor de unos 65 GPa.

7.5.- Conclusiones sobre estabilidad estructural en InAs.

En la tabla 7.4 se presentan las fases y presiones de transición/coexistencia obtenidas en éste y otros trabajos dedicados al InAs. En las dos primeras transiciones de fase, de zb a NaCl y de ésta a Cmcm existe, como mínimo, un acuerdo cualitativo entre todos los estudios experimentales y teóricos.

Tabla 7.4: Fases estables (I, II, etc...) y presiones de transición experimentales y de coexistencia teóricas (p , en GPa) en InAs, según diferentes trabajos.

	I	p	II	p	III	p	IV	p	V
Nelmes [46] (Expt.)	zb	7	NaCl	9	Cmcm				
Pascarelli [51,49] (Expt.)	zb	7.5	NaCl	9.2	Cmcm	30	Pmma-8		
Mujica [55] (Th.)	zb	3.9	NaCl	3-4.5	Cmcm	24	Immm	67	CsCl
Este trabajo	zb	4.17	NaCl	12	Cmcm	16.5	sCmcm	62.9	A1456
								63.8	B11

Las diferencias entre las presiones teóricas y experimentales de aparición de la fase tipo NaCl es tal vez mayor de lo habitual para este tipo de cálculos. La presión de transición NaCl→Cmcm obtenida en este trabajo está, sin embargo, en muy buen acuerdo con la experimental. Dado que la transición zb→NaCl es marcadamente de primer orden mientras que la transición NaCl→Cmcm es de segundo orden, puede que la diferencia entre las medidas teóricas y experimentales se deba a la existencia de barreras energéticas apreciables en la transición zb→NaCl, no presentes en la segunda transición. La superación en el laboratorio de dichas barreras puede requerir una presión más elevada que la calculada, que corresponde al valor de coexistencia de la presión entre las dos fases, de acuerdo con el corte de las curvas de entalpía.

La diferencia en entalpía entre las fases NaCl y Cmcm está dentro de la precisión de estos cálculos en el intervalo entre los 12 y 16.5 GPa. Por tanto, no puede establecerse claramente la estabilidad de la fase Cmcm frente a la tipo NaCl, a pesar de ser estructuralmente diferentes a esas presiones.⁷⁸ Sin embargo, es posible que en las condiciones de laboratorio se establezca la fase tipo Cmcm y que, incluso, resulte la fase estable a presiones por encima de 16.5 GPa, cuando la super-Cmcm es ya una clara competidora en entalpía. La transición hacia super-Cmcm podría estar bloqueada por la presencia de barreras cinéticas que no estarían presentes en la transición a Cmcm.

⁷⁸ Como se ha visto, los parámetros estructurales calculados en Cmcm están en un acuerdo relativamente bueno con los experimentales.

Aumentando más la presión, la fase estable según estos cálculos es la tipo super-Cmcm, sin que se haya podido encontrar una fase Pmma-8 ordenada. La presencia de una fase super-Cmcm estable está confirmada experimentalmente en otro compuesto similar al InAs, el InSb. Si la Pmma-8 existe como fase estable, es posible que sea una ligera distorsión de la estructura Cmcm, indistinguible de ella dentro de la precisión de estos cálculos, o que sea efectivamente desordenada como sugiere el trabajo más reciente de Pascarelli [49]. Como demuestran los cálculos de esta memoria para la estructura bcc (sección 8), la ocupación de los sitios puede tener un efecto muy importante sobre la estabilidad. Aunque se han probado todas las ocupaciones posibles no aleatorias de la celda primitiva de la estructura Pmma-8, tal vez se podría realizar un estudio análogo al presentado en la sección 8, considerando superceldas de la estructura Pmma-8 y diferentes coloraciones de ellas. Esto resultaría, sin duda, bastante costoso computacionalmente, dado el número de átomos involucrado.

A presiones en torno a 60 GPa, las estructuras B11 y A1456 aparecen como las de menor entalpía, encontrándose muy próximas entre sí. Como se verá en la sección 8, estas estructuras tienen prácticamente forma bcc y hay indicaciones experimentales de la existencia a alta presión de estructuras “tipo bcc” y una ocupación que no corresponde a la de la estructura tipo CsCl.

Experimentalmente, incluso empleando las técnicas más recientes, puede resultar difícil en ciertas estructuras distinguir una ordenación completamente desordenada (aleatoria) de otra que simplemente es compleja pero ordenada. Como ya se ha mencionado, en la ref. [49] se presentan simulaciones de patrones XAS de fases ordenadas y desordenadas. Ocupar los sitios atómicos de forma aleatoria en una estructura tipo NaCl produce un patrón muy diferente al del cristal ordenado, cosa que no sucede en la Pmma-8. La diferencia se debe a que la estructura tipo NaCl posee una configuración de primeros vecinos formando capas de átomos de una especie en torno a un átomo de distinto tipo, mientras que la Pmma-8 tiene una configuración más compleja. Las fases B11 y A1456 también presentan una configuración de primeros vecinos que no es en forma de capas, por lo que podrían corresponder a la descripción experimental de una fase desordenada. Así, las estructuras B11 y A1456 podrían ser las bcc desordenadas observadas experimentalmente.

Por otro lado, la diferencia de entalpías entre estas coloraciones de la red bcc no es excesiva, de manera que estas estructuras podrían aparecer mezcladas, formando una estructura todavía bcc pero con una ocupación de los sitios de la red que resultaría aleatoria.

En todo caso, los resultados aquí presentados muestran, al menos, la existencia de estructuras más estables que la tipo CsCl a alta presión en InAs. Las estructuras tipo B11 y A1456 deberían ser tenidas en cuenta en futuros trabajos teóricos y experimentales en compuestos de la familia III-V.

8.- Estabilidad de estructuras tipo bcc.

8.1.- Estructuras B11 y CsCl.

Las estructuras tipo CsCl y B11 pueden verse como dos coloraciones diferentes de una red de Bravais tipo bcc (*body centered cubic*), la primera correspondiente a una ocupación de los planos en la dirección z en la que las dos especies se alternan en forma AX y la segunda con un apilamiento AXXA, de manera que la mitad de los primeros vecinos son de la misma especie,.

En principio, la estructura B11 debería ser una mala candidata a fase estable, ya que presenta una configuración estructural con primeros vecinos del mismo tipo, entre los que pueden existir importantes fuerzas de repulsión. En la tabla 8.1 se muestran los valores de la energía de las estructuras CsCl y B11, en configuración bcc ideal sin relajar ($c/a=2$, $z(\text{In})=3/8$, $z(\text{As})=7/8$) y totalmente relajada. Como puede verse, la estructura B11 en configuración bcc es, efectivamente, menos estable que la estructura CsCl. Sin embargo, la relajación de los parámetros de celda e internos permiten que la estructura B11 se estabilice frente a la CsCl.

Tabla 8.1: Energía (eV pfu) de las estructuras CsCl y B11, en este último caso tanto en configuración bcc sin relajar ["B11(bcc)"] como tras una relajación completa ("B11"). Se muestran resultados obtenidos usando pseudopotenciales tipo Hartwigsen-Goedecker-Hütter ("HGH"), ultrasuaves ("US") y PAW, en todos los casos relajando los electrones 4d del In y usando la aproximación LDA. Estos cálculos corresponden a un volumen por fórmula unidad de 27.5 \AA^3 .

	CsCl	B11(bcc)	B11	CsCl – B11(bcc)	CsCl – B11
HGH	-1704.459	-1704.279	-1704.533	-0.180	0.074
US	-5.643	-5.447	-5.695	-0.196	0.052
PAW ⁷⁹	-5.667	-5.474	-5.695	-0.193	0.028

Debe notarse que la relajación no produce cambios drásticos (en concreto, no cambia el tipo de primeros vecinos) en la estructura B11, como puede verse en la tabla 7.3 y en la figura 8.1.⁸⁰ Hay que subrayar el hecho de que es la coloración de la estructura tipo B11 lo que permite que haya parámetros libres que relajar, de manera que es tanto la coloración como la relajación lo que hace que esta estructura sea estable. Por su parte, de acuerdo con los cálculos ya presentados en el apartado 7.4.2, la coloración tipo AX favorece la configuración bcc sin parámetros libres a alta

⁷⁹ El objetivo de esta tabla es mostrar que la diferencia entre las estructuras CsCl y B11 existe con independencia del pseudopotencial empleado. Aunque puede parecer que empleando pseudopotenciales PAW la diferencia disminuye notablemente, los cálculos muestran que la separación entre la B11 y la CsCl aumenta con la presión, y en concreto a un volumen de 26 \AA^3 la B11 se encuentra a 0.049 eV por debajo de la CsCl según cálculos PAW.

Resultados obtenidos con otros pseudopotenciales, a 27.5 \AA^3 , son: 0.032 eV a favor de la B11 totalmente relajada para potenciales US-LDA con electrones 4d del In incluidos en el core congelado, y 0.045 eV a favor de la B11 para potenciales US-GGA e In con electrones 4d relajados.

⁸⁰ Al igual que los restantes cálculos presentados más adelante, los datos de esta figura se obtuvieron empleando pseudopotenciales US con la aproximación LDA para la energía de canje y correlación, y tratando los electrones 4d del Indio explícitamente.

presión. Esto es lo que sucede con las estructuras tipo B10 y Pmma, que se encuentran reducidas a la estructura CsCl a las presiones más altas estudiadas.⁸¹

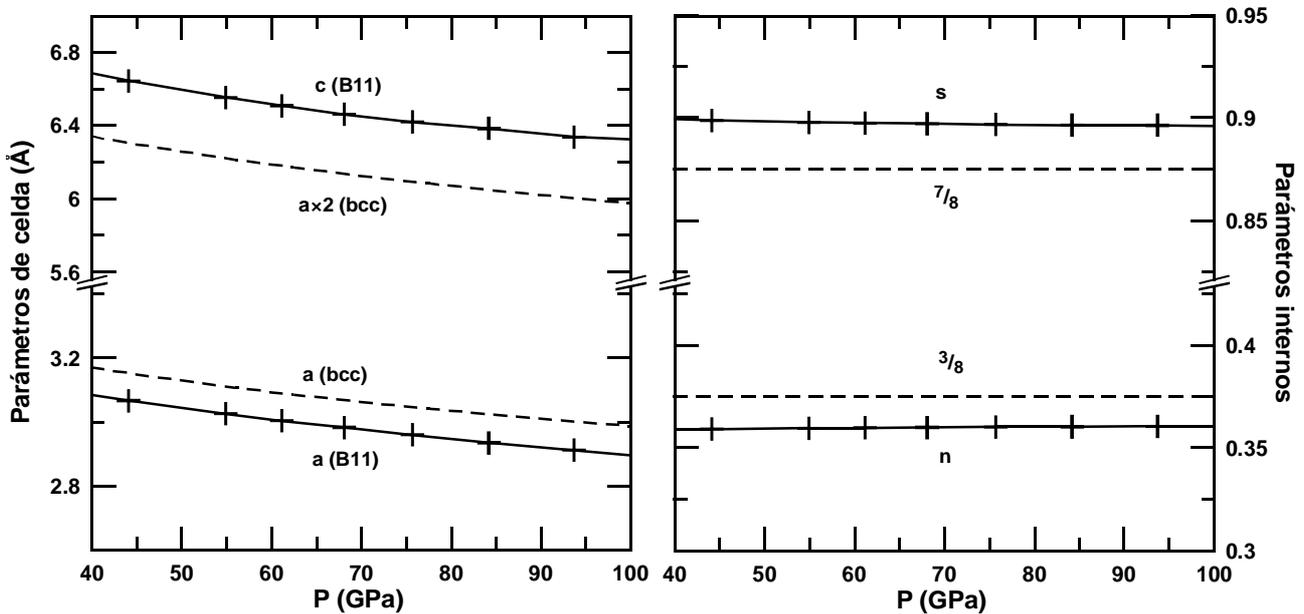


Figura 8.1: Evolución con la presión de los parámetros de celda (izquierda) e internos (derecha) de la estructura B11. Como comparación, se incluyen en líneas discontinuas los parámetros de una celda bcc ideal doblada en el eje z, construida a partir de la fase CsCl calculada. Las diferencias se mantienen prácticamente constantes con la presión.

Una indicación de la causa de la mayor estabilidad de la estructura B11 frente a la CsCl puede darla el análisis de las distancias de primeros vecinos con la presión. En la figura 8.2 se han representado las distancias interatómicas In-As, In-In y As-As más cortas, para las estructuras tipo NaCl, Cmc_m, super-Cmc_m, CsCl y B11.

Se han representado también las distancias entre átomos del mismo tipo en un cristal compuesto tan sólo por un elemento. En el caso del indio, las estructuras In-I e In-II que se han observado experimentalmente [53] son muy similares y ambas pueden verse aproximadamente como tipo bct (*body centered tetragonal*); las distancias In-In calculadas en ambas estructuras son por tanto también muy similares. En el caso del As, se han realizado cálculos con el cristal en su forma de presión ambiente simple hexagonal y, por comparación con la bct del In, en forma bcc.⁸² El objetivo de los cálculos en cristales de In y As por separado es dar una idea aproximada de las distancias posibles entre átomos de la misma especie, sin que se pretenda entrar a discutir la secuencia de transiciones estructurales de estos elementos.

81 A pesar de que en los cálculos de Kim y colaboradores sí aparece una estructura Pmma más estable que la CsCl a muy alta presión, la estructura CsCl es dinámicamente estable entre 57 y 135 GPa de presión. Así, la conclusión es básicamente la misma si se aceptan los resultados de fonones de esos autores en lugar de los aquí presentados: dado que la estructura B11 es siempre más estable que la CsCl, existe un intervalo de estabilidad de la B11 frente a la CsCl en la zona donde la ordenación AX favorece la configuración bcc.

82 De hecho, de acuerdo con los cálculos realizados, la forma bct en el caso del As se reduce a bcc, al contrario de lo que sucede en el caso del In, en el que la forma bct es más estable que la bcc.

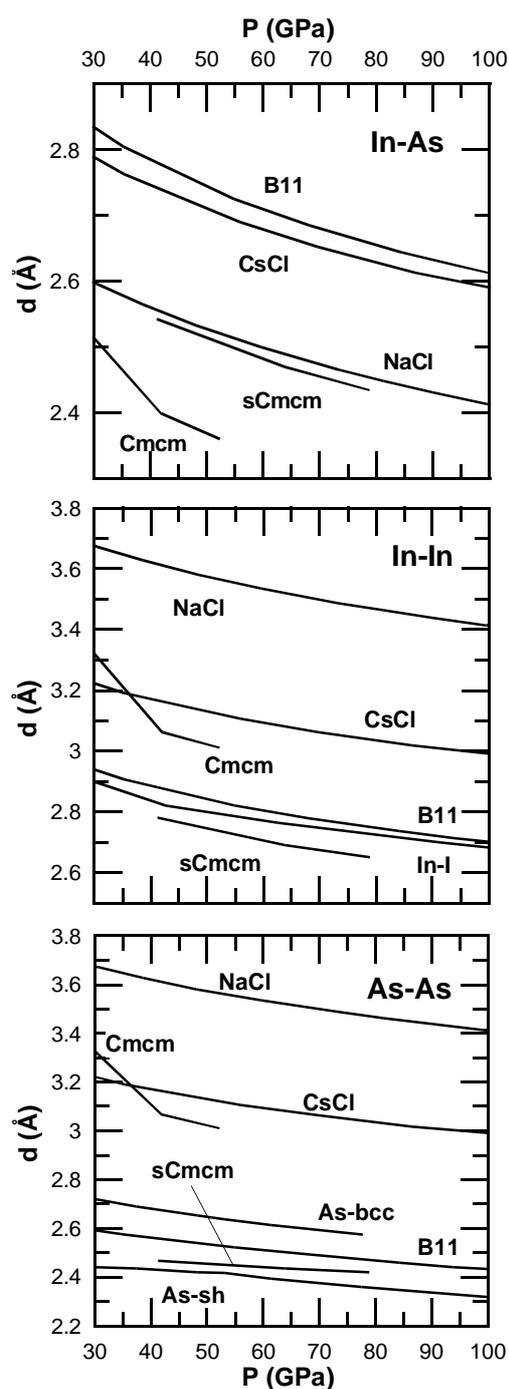


Figura 8.2: Evolución con la presión de las distancias más cortas In-As, In-In y As-As en las fases NaCl, Cmcmm, super-Cmcmm, B11 y CsCl del compuesto InAs, así como de la estructura In-I para el cristal de In, y simple hexagonal (sh) y bcc para el de As.

De acuerdo con la sucesión de fases estables $\text{NaCl} \rightarrow \text{Cmcmm} \rightarrow \text{sCmcmm}$, la figura 8.2 muestra la tendencia de las distancias In-In y As-As a reducirse y a asemejarse cada vez más a las de los cristales de In y As.⁸³ La estructura B11 sigue mejor esta tendencia que la tipo CsCl, presentando distancias In-In y As-As muy similares a las de la estructura super-Cmcmm de alta presión.

De acuerdo con lo dicho en la sección 6.2, la estructura super-Cmcmm puede entenderse como una Cmcmm triplicada a lo largo del eje z , con la ocupación de una mitad de la celda invertida con respecto a la de la otra. Una relación de ese tipo existe también entre las estructuras B11 y CsCl. Al igual que en la estructura B11, en la super-Cmcmm aparece una “frontera” en la que hay distancias In-In y As-As muy cortas. También al igual que en el caso de la estructuras B11 y la CsCl, la estructura super-Cmcmm resulta más estable que la Cmcmm.

En lo que respecta a la distancia In-As, la estructura B11 se parece más que cualquiera de las otras fases a la tipo CsCl, aunque hay que tener en cuenta que esta distancia es la que menos varía entre las diferentes estructuras (el eje vertical de la primera gráfica de la figura 8.2 sólo abarca un intervalo de 0.6 Å, la mitad que en las otras).

La estructura B11 puede considerarse como una bcc tipo CsCl en la que aparecen defectos (ocupaciones erróneas) que llevan a la existencia de primeros vecinos del mismo tipo. Debido a la baja

ionicidad del compuesto, las fuerzas entre átomos de la misma especie no son muy diferentes de las

83 Esto podría indicar una tendencia del material a descomponerse en dos partes diferentes: cristal de In por un lado y cristal de As por otro. Sin embargo, la entalpía del compuesto a alta presión está por debajo de la suma de las entalpías de los dos cristales de los elementos, como puede verse en la figura 7.2 de la página 74, de manera que la separación sería energéticamente desfavorable.

existentes entre átomos de distinta especie. Esto hace que los defectos en la estructura CsCl conduzcan a un acortamiento de las distancias interatómicas, que incluso se traduce en un empaquetamiento algo más denso, como se ve en las curvas $p(V)$ de la figura 7.2. Así, a alta presión y en este tipo de compuestos poco iónicos, no parece tan importante el efecto de la repulsión entre primeros vecinos de la misma especie.

8.2.- Otras coloraciones de la red bcc.

La estabilidad de la estructura B11 deja abierta la cuestión de si pueden existir otras coloraciones estables de la red bcc con primeros vecinos del mismo tipo. Para tratar de contestar a esta pregunta se han analizado todas las posibles coloraciones diferentes de la red bcc con 2, 4, 6 y 8 átomos en la celda unidad, formadas a base de apilamientos de planos tipo (001) CsCl en la dirección z , y relajadas luego completamente.

Las estructuras serán nombradas indicando los sitios que se encuentran ocupados por el catión A (indio) de la celda bcc ideal de partida, estando implícito que el resto de los sitios están ocupados por aniones X (arsenio).⁸⁴ Así, la estructura B11, con el apilamiento AXXA, se nombraría en la forma A14 y al apilamiento AXXAAAXX le corresponde la etiqueta A1456. Todas las estructuras consideradas pueden verse en la figura 8.3.

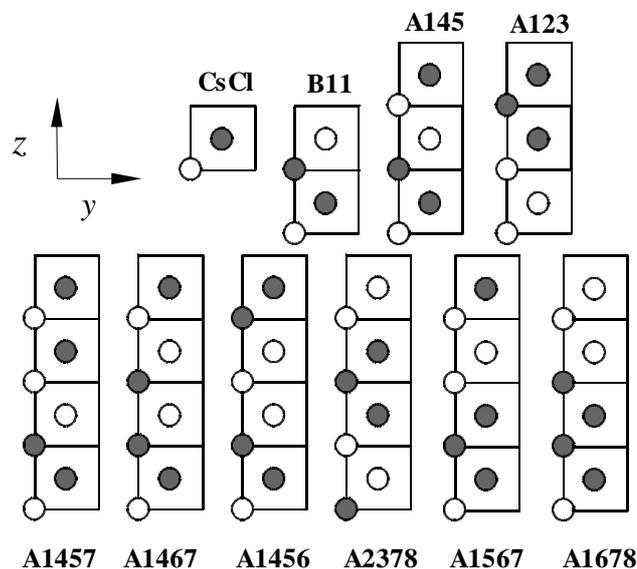


Figura 8.3: Coloraciones de la red de Bravais bcc estudiadas. En blanco se muestran los átomos de indio y en gris los de arsenio.

Evidentemente, sólo existe una forma de colorear la red bcc de 2 átomos usando una fórmula unidad AX, que corresponde a la estructura tipo CsCl. Si se añaden dos planos más de

⁸⁴ Esta notación es muy similar a la empleada en el estudio de fases d - β Sn en la ref. [52].

átomos en la dirección vertical, la red bcc se puede colorear en forma B11 o en forma AXAX, que no es sino una CsCl doblada en el eje z . Para la bcc de 6 átomos, son configuraciones posibles las A145 y A156, además de la CsCl triplicada. Las posiciones de la bcc de 8 átomos se pueden ocupar empleando las configuraciones correspondientes a cuatro celdas tipo CsCl, dos B11, o de cualquiera de las otras 6 formas mostradas en la figura 8.3. Debe indicarse que las estructuras CsCl y B11 fueron calculadas como superceldas en todos los casos posibles, obteniéndose diferencias de energía de 1-2 meV pfu con respecto a sus celdas primitivas. Esto garantiza que no se han cometido errores en la elección de los *grids* de Monkhorst-Pack y que las energías de todas estas estructuras, tan diferentes en tamaño, se pueden comparar.

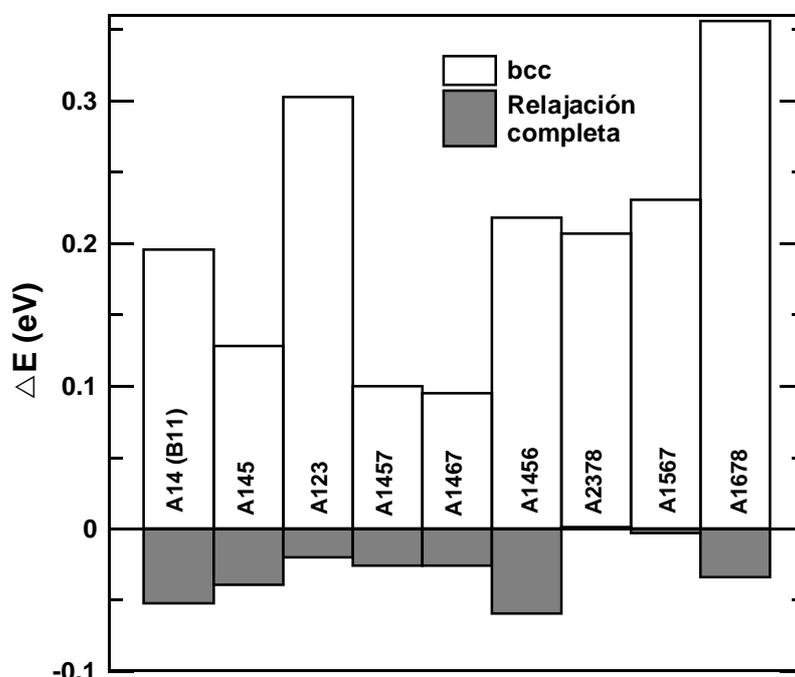


Figura 8.4: Energías de las diferentes coloraciones de la red bcc estudiadas, en configuraciones bcc ideal y completamente relajada. La energía de la estructura CsCl (bcc ideal con 2 átomos en la celda unidad) se ha tomado como origen. Esta figura corresponde a un volumen de 27.5 \AA^3 , unos 85 GPa.

La figura 8.4 muestra tanto la energía de la configuración bcc ideal como la obtenida tras la relajación completa de la estructura, en ambos casos referida a la energía de la fase CsCl. Las energías de las configuraciones bcc ideales pueden entenderse en base al número de parejas AA o XX con respecto al número de parejas AX del apilamiento tipo CsCl, esto es, en base al número de errores con respecto a la ordenación con el máximo número posible de primeros vecinos diferentes. Así, cuantas más parejas AA o XX aparecen, más inestable es la configuración. La estructura A1678 (AXXXAAA), con 6 parejas AA o XX sobre 8 tipo AX que tiene la bcc tipo CsCl con el mismo número de átomos, tiene el mayor número posible de errores respecto a la ordenación tipo

CsCl y, en configuración bcc ideal, presenta la mayor diferencia en energía respecto a ella. Las estructuras B11 (AXXA) y A1456 (AXXAAAXX) presentan también un número de errores elevado: 2 errores en 4 parejas y 4 errores en 8 parejas, respectivamente. Las estructuras A1457 (AXXAAXAX) y A1467 (AXXAXAAX) presentan tan sólo 2 parejas AA o XX sobre las 8 AX que podría tener, y su diferencia en energía con la CsCl es bastante pequeña (de hecho, la menor entre las estructuras estudiadas). Todo esto indica que la estructura bcc ideal favorece una configuración de primeros vecinos de distinto tipo.

La figura 8.4 también muestra que la relajación de los parámetros internos y de celda tiene un efecto muy importante sobre la energía, haciendo que 7 de las 9 estructuras sean más estables que la tipo CsCl a 27.5 \AA^3 , mientras que las dos restantes resultan muy próximas a ella en energía. En la figura 8.5 aparece representada la evolución con el volumen de las energías de todas estas estructuras. En dicha figura se ve claramente que todas las coloraciones consideradas son más estables que la tipo CsCl a volúmenes muy comprimidos.

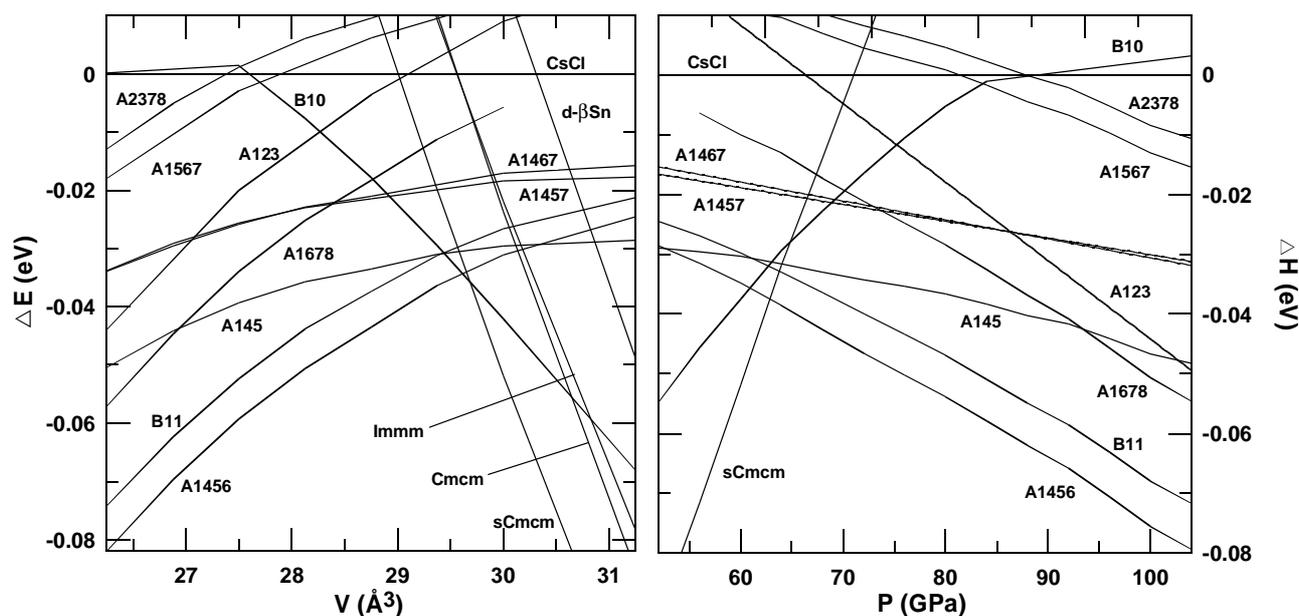


Figura 8.5: Variación de la energía con respecto al volumen (izquierda) y de la entalpía con respecto a la presión (derecha) de las estructuras tipo bcc en InAs. La energía/entalpía de la fase CsCl se ha tomado como referencia.

Un resultado importante de este estudio ha sido el encontrar otra estructura con energía ligeramente inferior a la B11, la estructura A1456 con coloración AXXAAAXX. La diferencia de energía entre las estructuras B11 y A1456 es de 5-7 meV pfu en la zona de volúmenes comprimidos de interés. Ambas fases presentan una cierta similitud, pudiendo verse a la A1456 como dos estructuras tipo B11 yuxtapuestas.

Las estructuras A1467 (AXXAXAAX) y A2378 (XAAXXXAA) también pueden

entenderse como dos B11 yuxtapuestas, pero resultan sin embargo mucho menos estables que ella. En el caso de la estructura A1467, esto puede deberse a que el número de errores respecto a la estructura tipo CsCl es muy bajo (sólo 2 de 8 posibles emparejamientos son erróneos), con lo que efectivamente es de esperar que su energía esté más próxima a la de la estructura tipo CsCl que a la de la B11.

La diferencia entre las estructuras A1456 y A2378 radica básicamente en la forma de la unión entre las dos estructuras tipo B11 que las forman. La estructura A1456 presenta una “cadena In-In-In” con tres átomos de indio en configuración de primeros vecinos tipo bcc, mientras que la estructura A2378 presenta una cadena As-As-As, como se muestra en la figura 8.3. En la figura 8.5 estas estructuras ocupan las posiciones de los extremos en el eje de energía, con la A1456 como la estructura más estable respecto a la tipo CsCl. Como ya se ha indicado, el elemento indio cristaliza en una celda tipo bct, mientras que el arsenio lo hace en una simple hexagonal (a presiones moderadas, al menos). La mayor estabilidad de la estructura tipo bcc A1456 puede deberse a que los átomos de indio de la cadena In-In-In se encuentran en una configuración similar a la bct del cristal de In. Esta configuración de los átomos de In no sería, por tanto, demasiado desfavorable desde el punto de vista del entorno químico (esto es, desde el punto de vista de los enlaces). Por el contrario, los átomos de arsenio integrantes de la cadena As-As-As no se encuentran en una configuración próxima a la simple hexagonal.

Sin embargo, las estructuras tipo bcc con cadenas largas de átomos de As no son inestables frente a la estructura CsCl en todo el intervalo de volúmenes estudiado. Por debajo del volumen de 27.5 \AA^3 , incluso la estructura A2378 es más estable que la tipo CsCl. El estudio del cristal de As revela una característica importante: a volúmenes inferiores a $\sim 27.5 \text{ \AA}^3$, la estructura simple hexagonal es menos estable que la bcc. Así, a partir de un cierto volumen, los tres átomos de arsenio en configuración de primeros vecinos tipo bcc de la estructura A2378 parecen encontrarse también en posiciones “correctas” en lo que a entorno químico se refiere.

El número de errores respecto a la configuración tipo CsCl y la existencia de cadenas largas de As, con varios átomos de este elemento en posiciones de primeros vecinos en configuración casi bcc, permiten plantear una posible explicación de la figura 8.5. Las tres estructuras A1467, A1457 y A145 tienen el menor número de errores respecto a la estructura CsCl y, en su evolución bajo compresión, se mantienen próxima a ella, con curvas $E(V)$ y $H(p)$ de pendiente reducida. Las curvas de las restantes estructuras presentan pendientes mucho mayores. Las estructuras A2378, A1567, A123 y A1678 sólo son más estables que la tipo CsCl a partir de un cierto volumen, debido a que las cadenas largas de As sólo resultan favorables a partir de una cierta compresión. Las estructuras B11 (AXXA) y A1456 (AXXAAAXX), con las cadenas más cortas posibles de átomos de As y un

número elevado de errores respecto a la tipo CsCl, son las coloraciones más estables entre todas las estudiadas.

Tabla 8.2: Algunas coloraciones de la celda bcc de 8 átomos tras una relajación completa de los parámetros de celda e internos, para un volumen por fórmula unidad de 27.5 \AA^3 . Las posiciones aparecen escritas en términos de los vectores de la red. En las dos primeras columnas aparecen superceldas de las estructuras CsCl y B11. La estructura B11 primitiva correspondiente a la supercelda mostrada tiene posiciones atómicas In (0, 0.5, 0.360) y As (0, 0.5, 0.898), y un cociente $c/a = 2.177$.

Estructura	CsCl	B11	A1456	A2378
E (eV)	-5.642	-5.697	-5.702	-5.642
p (GPa)	86.5	84.2	84.1	85.1
a (Å)	3.018	2.934	2.940	2.939
c (Å)	12.072	12.776	12.725	12.738
c/a	4	4.354	4.328	4.334
Posiciones atómicas	In: (0,0, 0)	In: (0,0, 0.000)	In: (0,0, 0.000)	As: (0,0, 0.000)
	As: (0.5,0.5, 0.125)	In: (0.5,0.5, 0.139)	As: (0.5,0.5, 0.129)	In: (0.5,0.5, 0.124)
	In: (0,0, 0.25)	As: (0,0, 0.269)	As: (0,0, 0.231)	In: (0,0, 0.264)
	As: (0.5,0.5, 0.375)	As: (0.5,0.5, 0.371)	In: (0.5,0.5, 0.360)	As: (0.5,0.5, 0.390)
	In: (0,0, 0.5)	In: (0,0, 0.500)	In: (0,0, 0.500)	As: (0,0, 0.500)
	As: (0.5,0.5, 0.625)	In: (0.5,0.5, 0.639)	In: (0.5,0.5, 0.640)	As: (0.5,0.5, 0.610)
	In: (0,0, 0.75)	As: (0,0, 0.769)	As: (0,0, 0.769)	In: (0,0, 0.736)
As: (0.5,0.5, 0.875)	As: (0.5,0.5, 0.871)	As: (0.5,0.5, 0.871)	In: (0.5,0.5, 0.876)	

Este estudio no excluye la posibilidad de que otras coloraciones de la red bcc, con más átomos en la base que las aquí estudiadas y una coloración con un periodo de repetición mayor, puedan ser energéticamente más estables que las analizadas. En todo caso, resulta claro que la fase tipo CsCl es inestable frente a coloraciones en las que hay primeros vecinos del mismo tipo. Este resultado puede estar relacionado con la falta de observaciones experimentales de la estructura tipo CsCl y la detección, en su lugar, de estructuras calificadas como “bcc desordenadas”, con configuraciones estructurales que no han podido ser completamente descritas. Un compuesto en el que se ha observado una fase de este tipo es el InSb, sobre el que se trata brevemente en el siguiente apartado.

8.3.- Estabilidad en InSb.

A presión ambiente, el InSb es un semiconductor tipo zincblenda. De acuerdo con las medidas realizadas por Nelmes y McMahan [47], el comportamiento bajo presión de este compuesto es realmente complicado y su estudio teórico en profundidad está fuera de los objetivos

de esta tesis.⁸⁵ En lo que aquí interesa, las dos fases de más alta presión identificadas experimentalmente son tipo *Immm* y bcc desordenada, produciéndose la transición de la primera a la segunda a una presión de 21 GPa. Es también importante subrayar que los cálculos de fonones de Kim *et al.* [48] no encontraron inestabilidades dinámicas de la estructura tipo *CsCl* en este compuesto. Empleando el mismo pseudopotencial ultrasuave para el In que en los cálculos anteriores y uno para el Sb en el que se tratan explícitamente los electrones de la configuración $5s^25p^3$, junto con el mismo *cutoff* de 416.9 eV y los mismos *grids* de Monkhorst-Pack empleados en los apartados anteriores, se han estudiado las fases *zb*, *Immm*, *CsCl*, *B11* y *A1456* del compuesto InSb.

La figura 8.6 muestra las curvas $E(V)$ y $H(p)$ obtenidas. En ellas, la fase tipo *zb* aparece como la más estable a presión ambiente, con un volumen de equilibrio de 67.3 \AA^3 , muy próximo al experimental de 67.99 \AA^3 .

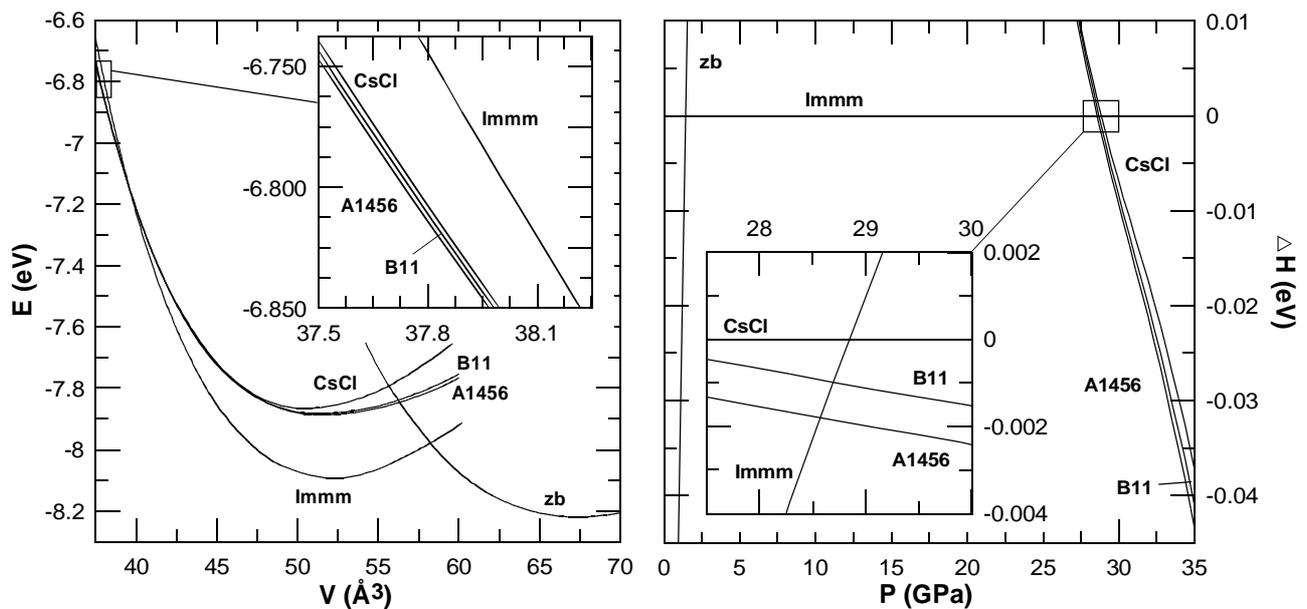


Figura 8.6: Curvas energía frente a volumen (izquierda) y entalpía frente a presión (derecha) calculadas en InSb. Todas las magnitudes extensivas aparecen escritas por fórmula unidad (pfu).

Las fases tipo *CsCl*, *B11* y *A1456* resultan todas más estables que la *Immm* a partir de una presión de unos 28.5 GPa. A esta presión, las tres estructuras tipo bcc tienen la misma entalpía dentro de la precisión de estos cálculos, pero la diferencia aumenta al comprimir más el volumen, apareciendo la estructura *A1456* como la más estable, seguida de la *B11* y por último de la *CsCl*. De acuerdo con lo indicado al final del apartado 7.5, la estructura *A1456* podría encajar con la descripción de una estructura bcc desordenada. La presión de 28.5 GPa está próxima a los 21 GPa experimentales para la aparición de la estructura bcc desordenada.

⁸⁵ En el trabajo de Kelsey y Ackland [52] puede encontrarse un estudio teórico de varias de las transiciones observadas experimentalmente.

La diferencia de entalpías entre las tres estructuras tipo bcc es interesante. En InSb a 40 GPa, la estructura A1456 está a 4-5 meV pfu por debajo de la B11, siendo la separación entre la B11 y la CsCl de 5 meV. En InAs a la misma presión, la estructura A1456 está a 3 meV por debajo de la B11, que a su vez está 20 meV por debajo de la CsCl. Así, en ambos compuestos hay una diferencia similar de entalpía entre las estructuras A1456 y B11, pero en InSb la diferencia energética con la tipo CsCl es mucho menor que en InAs. El enlace en InSb es menos iónico que en InAs.⁸⁶ Por tanto, en InSb la repulsión entre átomos de distinta especie debe parecerse más a la existente entre átomos del mismo tipo. Así, en InSb tendrá menos importancia la especie a la que pertenezcan los primeros vecinos. Esto justifica el que las estructuras A1456 y B11, tipo bcc con primeros vecinos de la misma especie, se encuentren más próximas en entalpía a la bcc tipo CsCl en el caso del compuesto InSb que en el InAs. Siguiendo esta línea de razonamiento, el resto de las estructuras estudiadas en InAs en el apartado 8.2 deben encontrarse muy próximas en energía a las tres analizadas en InSb.

La proximidad en energía de todas las estructuras tipo bcc en InSb posibilita el que puedan aparecer formando una mezcla. Una superposición de todas estas estructuras podría formar otra estructura también tipo bcc pero con una ordenación que resultaría aleatoria. Así, las observaciones experimentales podrían corresponder a una mezcla de las estructuras tipo bcc analizadas en este estudio.

8.4.- Conclusiones.

De acuerdo con los cálculos realizados, los apartados anteriores muestran la existencia de estructuras más estables que la tipo CsCl, con una configuración aproximadamente bcc y una ordenación de los sitios diferente a la de la estructura CsCl.

La baja ionicidad del enlace en InAs e InSb supone que las fuerzas de repulsión entre átomos de distinta y de la misma especie son similares. Esto hace que el compuesto no tenga que evolucionar hacia una fase de alta presión que presente el menor número posible de primeros vecinos del mismo tipo. La presencia de primeros vecinos iguales incluso permite un empaquetamiento algo más denso que en la estructura tipo CsCl.⁸⁷

Lo anterior explica la estabilidad de estructuras tales como la B11, pero también es importante la forma de la red de los cationes y los aniones por separado. Así, las estructuras tipo bcc distorsionadas que se han estudiado guardan una notable similitud estructural con las formas

⁸⁶ De acuerdo con la referencia [13], en InAs el carácter iónico relativo es 0.36 y en InSb, 0.32. El compuesto menos iónico de la familia III-V es el GaSb, con 0.26.

⁸⁷ Véase la figura 7.2 de la página 74.

(aproximadamente) bcc de baja y alta presión del cristal de indio. También existe relación entre la estabilidad de las estructuras tipo bcc estudiadas y de las estructuras del cristal de arsénio a diferentes presiones.

La existencia de estas estructuras tipo bcc puede dar cuenta de las observaciones experimentales de fases “bcc desordenadas”, no completamente caracterizadas, en varios compuestos de la familia III-V. Una sola de estas estructuras (la A1456 o la B11) podría corresponder a la bcc desordenada observada experimentalmente, pero también es posible, en base a las reducidas diferencias de entalpía entre las estructuras tipo bcc analizadas, que se pudiera observar una mezcla formada por varias de ellas.

Por supuesto, este estudio no excluye la posibilidad de que exista otra estructura más estable tipo bcc, con un periodo de repetición de la coloración mayor o, incluso, con una ordenación totalmente aleatoria. En todo caso, las estructuras analizadas son buenas candidatas a fase estable de alta presión en los compuestos InAs e InSb estudiados. Podría resultar interesante analizar la situación en otros compuestos similares.

III

Estabilidad estructural en compuestos tipo scheelita.

Los compuestos ternarios del tipo ABX_4 , con dos cationes A^{n+} y $B^{(4m-n)+}$, y un anión X^{m-} , forman una extensa familia con muy diversa composición química, con miembros del tipo de los tetrafluoruros dobles (por ejemplo, el $YLiF_4$), los wolframatos (por ejemplo, el $PbWO_4$), los molibdatos ($HgMoO_4$), los perrenatos ($CsReO_4$) y los tetracloruros ($GdLiCl_4$), por citar algunos.

Muchos de estos compuestos tienen uso industrial o tecnológico. Por ejemplo, el wolframio, importante por su dureza y resistencia a la corrosión, se puede extraer de los wolframatos de hierro y manganeso, conocidos bajo el nombre genérico de wolframitas (nombre que también se aplica a su estructura cristalina). Otros wolframatos de importancia son los de plomo y calcio, pertenecientes a la familia de las scheelitas y que se emplean en la fabricación de los detectores tipo centelleador (*scintillator*). En la estructura de scheelita cristalizan también otros compuesto que se emplean en la fabricación de láseres, como es el caso de los tetrafluoruros de itrio (III) y litio (I) ($YLiF_4$), y de gadolinio (III) y litio (I) ($GdLiF_4$).

Todo esto ha estimulado la investigación de las características de estos compuestos, incluidas sus transiciones estructurales. Aumentando continuamente en número desde 1970, existen en la actualidad gran cantidad de estudios experimentales sobre compuestos ABX_4 en condiciones de alta presión y/o temperatura. Los sucesivos avances en las técnicas de laboratorio han permitido obtener cada vez más información, en ocasiones corrigiendo observaciones previas menos precisas.

A nivel teórico, existe un número apreciable de trabajos que tratan estos compuestos en condiciones normales de temperatura y presión (por ejemplo, las referencias [59,60,61,62]), pero el número de estudios centrados en las transiciones estructurales es bastante inferior. Es posible que esto se deba a la complejidad y variedad de las estructuras cristalinas que adoptan estos compuestos, difíciles de abordar sin hacer uso de los más recientes métodos de cálculo.

A continuación se presenta un estudio teórico desde primeros principios de los compuestos YLiF_4 , CaWO_4 , SrWO_4 , BaWO_4 y PbWO_4 , que adoptan la estructura tipo scheelita en condiciones normales y que presentan un comportamiento similar bajo presión. Este trabajo se ha realizado en estrecha colaboración con el grupo experimental integrado por F. J. Manjón y D. Errandonea, entre otros muchos colaboradores. El contar con su experiencia en este campo, así como con información experimental de primera mano, sin duda ha enriquecido notablemente este estudio *ab initio*. En particular, debe hacerse notar que las referencias [63], [64], [65] y [66] contienen parte de los resultados teóricos *ab initio* que se presentan en esta memoria.

Esta parte III está organizada de la siguiente manera. En la sección 9 se dan algunas indicaciones sobre las estructuras que se han estudiado como candidatas a ser fases estables en estos compuestos ABX_4 , principalmente en base a su observación experimental o a su posición en el diagrama de Baxendale. Este diagrama, al que se dedica la sección 10, plantea una ordenación sistemática de los compuestos en base a los radios de los iones y en muchos casos es capaz de predecir las estructuras relacionadas por una transición bajo presión, de acuerdo con la ley fenomenológica conocida como “regla noreste” (N-E).

Tras esas dos secciones, en la sección 11 se presenta el estudio teórico realizado en YLiF_4 . Esta sección se encuentra dividida en dos partes principales: una dedicada al estudio de la primera transición estructural desde la fase tipo scheelita de presión ambiente hacia una estructura tipo fergusonita, y otra en la que se tratan los cambios estructurales a presiones superiores. Esta separación en términos de las diferentes transiciones de fase se emplea también en la sección 12, dedicada al estudio de los wolframatos de calcio, estroncio, bario y plomo. Sin embargo, en el estudio de los wolframatos hay que distinguir entre las transiciones de fase que se observan experimentalmente y las previstas por la teoría, debido a que la presencia de barreras cinéticas “bloquean” algunas de las transiciones propuestas por los cálculos *ab initio*. El estudio de los modos Raman e infrarrojos en PbWO_4 de la sección 13 completa el análisis de los wolframatos. La parte III de esta memoria se cierra en la sección 14, con una recapitulación de toda la información presentada y algunos comentarios sobre otros compuestos tipo ABX_4 .

9.- Estructuras cristalinas.

En los siguientes apartados se describen brevemente las estructuras tomadas en consideración en el estudio de las transiciones estructurales en compuestos tipo ABX_4 . A modo de referencia rápida, la tabla 9.1 recopila la información cristalográfica básica de estas estructuras, indicando su grupo espacial, número de fórmulas unidad Z que contiene la celda convencional (que se reduce a la mitad si se trabaja con una celda primitiva de las estructuras con centrado C o I), las posiciones Wyckoff de los cationes A y B , y de los aniones X , y el apartado de esta sección en el que se dan más detalles sobre dicha estructura (entre ellos, algunos de los compuestos en los que se ha observado y la razón de haberla tenido en cuenta en este estudio).

Valores de parámetros libres medidos experimentalmente pueden encontrarse en las referencias que se indican en cada apartado y también, en muchos casos, en la base de datos ICSD [57]. Los parámetros obtenidos en los cálculos se muestran en la sección 11 y el apéndice de la página 157.

Tabla 9.1: Estructuras consideradas en el estudio de la estabilidad bajo presión de compuestos tipo ABX_4 .

Estructura	Grupo espacial	Z	Posiciones Wyckoff	Apartado
scheelita	88, $I4_1/a$	4	$A (4b), B (4a), X (16f)$	9.1
zircón	141, $I4_1/amd$	4	$A (4a), B (4b), X (16h)$	9.1
raspita	14, $P2_1/n$	4	$A (4e), B (4e), X 4 \times (4e)$	9.1
fergusonita	15, $C2/c$	4	$A (4e), B (4e), X 2 \times (8f)$	9.2
M' -fergusonita	14, $P2_1/c$	4	$A (4e), B (4e), X 4 \times (4e)$	9.2
$HgWO_4$	15, $C2/c$	4	$A (4c), B (4e), X 2 \times (8f)$	9.2
$LaTaO_4$	14, $P2_1/c$	4	$A (4e), B (4e), X 4 \times (4e)$	9.3
$YLiF_4$ -Sen	14, $P2_1/c$	4	$A (4e), B (4e), X 4 \times (4e)$	9.3
$Cmca$	64, $Cmca$	8	$A (8e), B (8f), X (8d), X (8e), X 2 \times (8f)$	9.4
$SrUO_4$	57, $Pbcm$	4	$A (4d), B (4a), X (8e), X (4c), X (4d)$	9.4
pseudoscheelita	62, $Pnma$	4	$A (4c), B (4c), X 2 \times (4c), X (8d)$	9.4
$BaMnF_4$	36, $Cmc2_1$	4	$A (4a), B (4a), X 4 \times (4a)$	9.4
wolframita	13, $P2/c$	2	$A (2f), B (2e), X 2 \times (4g)$	9.5
badeleyita	14, $P2_1/c$	2	$A (2d), B (2a), X 2 \times (4e)$	9.5
$P2_1/n$ ($PbWO_4$ -III / $BaWO_4$ -II)	14, $P2_1/n$	8	$A 2 \times (4e), B 2 \times (4e), X 8 \times (4e)$	9.6

9.1.- Estructuras tipo scheelita, zircón y raspita.

Con el nombre de scheelita ⁸⁸ se conoce a la estructura de presión ambiente del CaWO_4 , aunque el nombre se aplica de forma genérica a la estructura de otros muchos compuestos que cristalizan en la misma forma, como por ejemplo el wolframato de plomo (compuesto que a presión ambiente, en configuración de scheelita, recibe el nombre particular de estolcita) o el molibdato de calcio (powellita). También aparece como estructura de alta presión, por ejemplo en el ZrSiO_4 tras la forma zircón de presión ambiente.

La estructura tipo scheelita pertenece al grupo espacial tetragonal nº 88, $I4_1/a$. La celda convencional contiene 4 fórmulas unidad ABX_4 de 6 átomos, aunque es más “económico” desde el punto de vista computacional trabajar con una celda primitiva de 12 átomos. Los cationes A y B ocupan posiciones Wyckoff ($4b$) y ($4a$), respectivamente, y el anión, ($16f$). La descripción cristalográfica de esta estructura se presenta en la tabla 9.2, para la elección de origen 2, $I4_1a/Z$, siguiendo la nomenclatura de las *International Tables for Crystallography* [67].

Tabla 9.2: Celda primitiva de la estructura tipo scheelita. Los generadores de la red aparecen escritos en términos de los vectores unitarios cartesianos x , y , z . Las posiciones están escritas en la base definida por los generadores indicados. Los signos \pm significan que hay que considerar tanto las coordenadas con signo positivo como con signo negativo.

Generadores de la red	a_1	$-\left(\frac{a}{2}\right)x + \left(\frac{a}{2}\right)y + \left(\frac{c}{2}\right)z$
	a_2	$+\left(\frac{a}{2}\right)x - \left(\frac{a}{2}\right)y + \left(\frac{c}{2}\right)z$
	a_3	$+\left(\frac{a}{2}\right)x + \left(\frac{a}{2}\right)y - \left(\frac{c}{2}\right)z$
Posiciones Wyckoff	$A (4b)$	$\pm (0.875, 0.625, 0.25)$
	$B (4a)$	$\pm (0.375, 0.125, 0.25)$
	$X (16f)$	$\pm (y+z, x+z, x+y), \pm (0.5-y+z, -x+z, 0.5-x-y),$ $\pm (0.5+x+z, -y+z, x-y), \pm (0.5-x+z, 0.5+y+z, 0.5-x+y)$

En términos de la red integrada sólo por los cationes, la estructura ha sido descrita como formada por dos redes tipo diamante, una para cada uno de los cationes, con todas las distancias $A-A$ iguales entre sí y también iguales a las $B-B$ [68]. Una característica interesante de las estructuras de los compuestos ABX_4 es que pueden presentar similitudes con las de compuestos tipo AX_2 , y en el caso de scheelita existe relación con las estructuras del rutilo TiO_2 [69] y de la fluorita CaF_2 [70].

⁸⁸ Esta estructura recibe su nombre en honor al descubridor del wolframio, K. W. Scheele. En castellano, la estructura aparece nombrada en las formas “scheelita” y “chelita”, siendo la primera la que se usa en esta memoria. En todo caso, se espera que la información del grupo espacial y las posiciones Wyckoff presentada en estas páginas permita identificar claramente las estructuras más allá de los nombres empleados.

Los cationes tipo A se encuentran rodeados por 8 tetraedros formados por 4 aniones X que rodean a un catión B . En la literatura, habitualmente se emplea la forma $[c_A-c_B]$ para expresar la coordinación, con c_A y c_B como el número de primeros vecinos tipo X de los cationes A y B , respectivamente. Así, la coordinación de la estructura scheelita es [8-4].

Las distancias $B-X$ son, en general, menores que las $A-X$ y mucho menores que las $A-B$, por lo que puede decirse que la estructura está formada por cationes A y unidades BX_4 relativamente aisladas con valencia negativa. Según la composición química, estas unidades pueden ser más o menos compresibles que las AX_8 [71,59,68], lo que puede tener importancia para la posterior evolución bajo presión del compuesto [68].

Como ya se ha mencionado al principio de este apartado, la scheelita es la fase de alta presión de algunos compuestos que cristalizan en la estructura zircón, también tetragonal pero con grupo espacial nº 141, $I4_1/amd$, y 4 fórmulas unidad en la celda convencional, distribuidas en sitios (4a) y (4b) para los cationes A y B , respectivamente, y (16h) para los aniones. No es previsible que ningún compuesto con la scheelita como fase de presión ambiente sufra una transición a la estructura zircón aumentando la presión, pero sí es posible que dicha transición se produzca por efecto de la temperatura o bajo una presión *negativa*. Esta transición estaría de acuerdo con lo que sucede en el compuesto $ZrSiO_4$ y lo previsto por el diagrama de Bastide.

Un caso único entre los compuestos estudiados en esta memoria es el del $PbWO_4$ a presión ambiente, ya que puede encontrarse de manera natural cristalizado tanto en forma scheelita como en la estructura llamada raspita. La celda de raspita contiene 4 fórmulas unidad en posiciones (4e) del grupo espacial nº 14 y, normalmente, se escribe en una orientación de los ejes y elección del origen (*setting*) no estándar, el $P2_1/n$.⁸⁹ La coordinación de la estructura raspita es [7-6]. Debe notarse que no existe una relación estructural simple entre las estructuras scheelita y raspita. Esta falta de relación queda demostrada por las muy diferentes coordinaciones de ambas estructuras y el hecho de que hace falta una temperatura de unos 670 K para producir una transición no reversible raspita→scheelita en el wolframato de plomo [96]. De acuerdo con las energías calculadas en los 5 compuestos tratados en esta memoria, la fase tipo raspita está muy próxima a la scheelita sólo en el compuesto $PbWO_4$.

Medidas experimentales y cálculos teóricos han permitido determinar el *gap* de este tipo de compuestos ABX_4 en condiciones normales, encontrado una diferencia muy notable de energía entre las bandas de valencia y conducción (por ejemplo, ~4 eV en el caso del $PbWO_4$ y el $CaWO_4$ [59]). Esto justifica que todos los compuestos y fases estudiados en esta memoria se hayan considerado como semiconductores.

⁸⁹ Con esta configuración, la raspita pertenece al tipo de estructuras de las que se habla en el apartado 9.3.

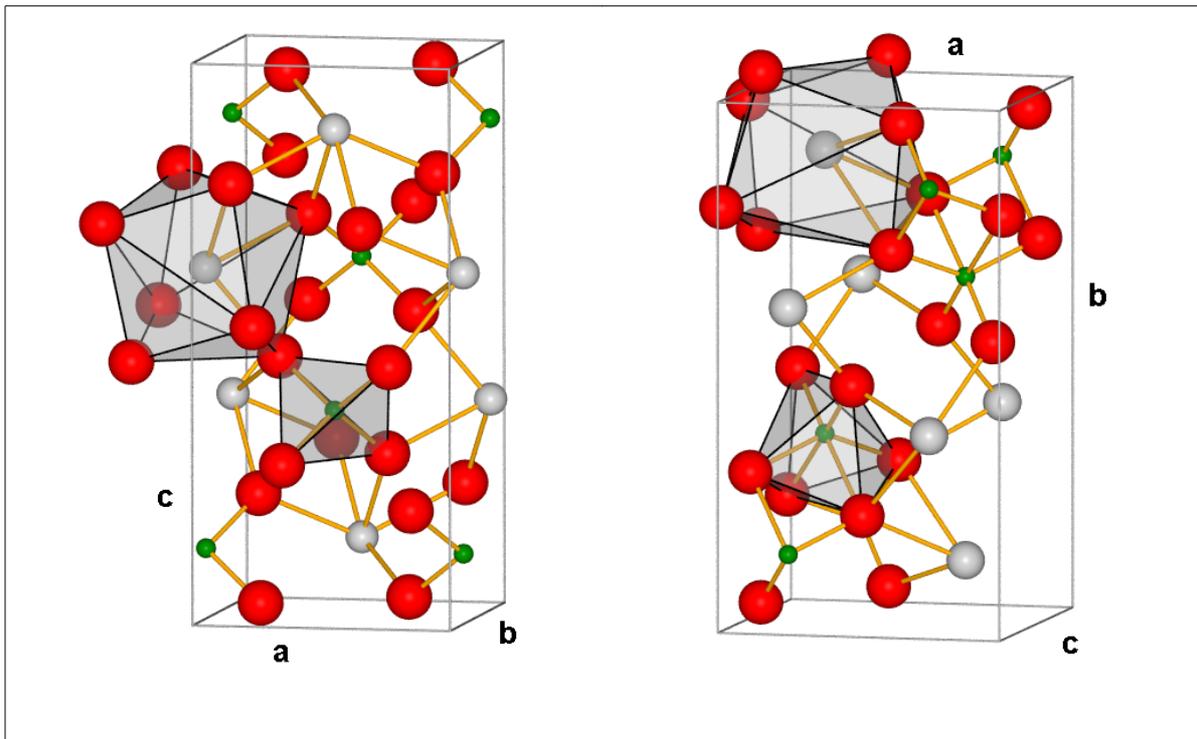


Figura 9.1: Estructuras tipo scheelita (izquierda) y fergusonita (derecha), de acuerdo con los cálculos realizados en CaWO_4 y PbWO_4 , respectivamente. Los átomos de oxígeno se representan en rojo, los del catión *A* en gris y los del catión *B* en verde. Se han indicado también los poliedros de coordinación. En la elaboración de estas figuras se han empleado radios atómicos extraídos de la recopilación realizada por Shannon [72].

9.2.- Estructuras tipo fergusonita, *M'*-fergusonita y HgWO_4 .

A presión ambiente, algunos tantalatos y niobatos de tierras raras (como, por ejemplo, el NdTaO_4 y el YNbO_4) adoptan la estructura conocida como *M*-fergusonita [73,74]. Bajo presión, esta estructura ha sido observada experimentalmente como segunda fase estable en varios compuestos tipo ABX_4 que cristalizan en scheelita a presión ambiente, entre los que se encuentran el YLiF_4 [71], el CaWO_4 [63], el BaWO_4 [75] y el BaMoO_4 [76].

La *M*-fergusonita (o simplemente “fergusonita”, como se llamará normalmente a esta estructura en el resto de esta memoria) puede representarse mediante una celda primitiva con 2 fórmulas unidad en el grupo espacial monoclinico nº 15 empleando el *setting* $C2/c$, cuya descripción cristalográfica se muestra en la tabla 9.3 y que se ha usado para realizar los cálculos. Sin embargo, la comparación con los parámetros estructurales de la fase scheelita es más simple si la configuración de la fergusonita se expresa en el *setting* no estándar $I2/a$ del grupo espacial nº 15. Así, en el texto, las tablas y las gráficas de las secciones 11 y 12 es este último *setting* el que se emplea.

La estructura fergusonita $I2/a$ se reduce a la tipo scheelita cuando se cumplen las relaciones $a^F=c^F=a^S$, $b^F=c^S$ y $\beta^F=90^\circ$, donde el superíndice *F* hace referencia a la fergusonita y el *S* a la

scheelita. Lo anterior supone que la distorsión monoclinica desaparece completamente y la celda adopta la simetría tetragonal centrada en el cuerpo característica de la estructura scheelita. En los casos estudiados en esta memoria, la fergusonita se ha encontrado siempre a bajas presiones en configuración de scheelita. Conforme aumenta la presión, los cálculos indican que se produce una transición suave, de segundo orden o débilmente de primer orden, hacia una estructura tipo fergusonita propiamente, aunque la estructura resultante en algunas ocasiones no difiere demasiado de la de partida. Experimentalmente se han observado transiciones de fase scheelita→fergusonita tanto bajo presión como con temperatura, en algunos casos con cambios de volumen apreciables. El mecanismo responsable de la transición no está completamente claro, habiéndose observado el ablandamiento de un fonón acústico transversal en el centro de zona en transiciones producidas por temperatura [71].

Tabla 9.3: Celda primitiva de la estructura fergusonita en el *setting* $C2/c$. Aunque los cálculos se han realizado en este *setting*, para comparar con las estructuras tipo scheelita y M' -fergusonita se han traducido los parámetros al $I2/a$, no estándar.

Generadores de la red	a_1	$\left(\frac{a}{2}\right)x - \left(\frac{b}{2}\right)y$
	a_2	$\left(\frac{a}{2}\right)x + \left(\frac{b}{2}\right)y$
	a_3	$c \cos(\beta)x + c \sin(\beta)z$
Posiciones Wyckoff	A (4e)	(-y, y, 0.25), (y, -y, 0.75)
	B (4e)	(-y, y, 0.25), (y, -y, 0.75)
	$X_{i=1,2}$ (8f)	$(x_i - y_i, x_i + y_i, z_i), (-x_i - y_i, -x_i + y_i, -z_i + 0.5),$ $(-x_i + y_i, -x_i - y_i, -z_i), (x_i + y_i, x_i - y_i, z_i + 0.5)$

En la evolución desde scheelita, la coordinación del anión B puede aumentar debido a la reducción de dos distancias $B-X$, mientras que las distancias $A-X$ no sufren cambios tan apreciables. Así, normalmente la coordinación de la estructura fergusonita se escribe en la forma [8-4+2].

Es posible representar la estructura tipo fergusonita (y también la scheelita) mediante una supercelda del grupo espacial n° 14, también monoclinico como el n° 15 pero sin ningún centrado. La celda resultante posee 24 átomos, distribuidos en posiciones Wyckoff (4e), de manera que los cationes A y B de la celda convencional $I2/a$ siguen ocupando el mismo tipo posiciones. Los aniones, que en la estructura fergusonita ocupan dos posiciones (8f), se pueden separar en cuatro posiciones (4e), agrupadas de dos en dos, con diferencias de (0.5, 0.5, 0.5) entre las coordenadas de los átomos que integran cada pareja. La celda así obtenida es una representación doblada de la

fergusonita primitiva, pero si se elimina el requerimiento del centrado “rompiendo” las parejas de aniones, se obtiene una verdadera estructura del grupo espacial n° 14. Esta estructura se conoce como M' -fergusonita⁹⁰ y puede ser más estable que la (M -)fergusonita en ciertos compuestos y condiciones de temperatura y presión, incluso aunque las diferencias estructurales entre las dos fergusonitas sean relativamente pequeñas (como se verá en el estudio del compuesto $YLiF_4$).

La estructura a presión ambiente de los compuestos $HgWO_4$ y $HgMoO_4$ ha sido confundida en algunos experimentos con la tipo fergusonita, con la que comparte grupo espacial y posiciones Wyckoff salvo para el catión A, que ocupa posiciones (4c). De los compuestos estudiados en esta memoria, éste es el caso del $BaWO_4$, en el que experimentos más precisos refutaron los primeros resultados experimentales, en los que se había identificado una fase de alta presión tipo $HgWO_4$ [75]. Ciertamente, en los cálculos aquí presentados la estructura tipo fergusonita siempre ha resultado más estable que la tipo $HgWO_4$.

9.3.- Estructuras del grupo espacial n° 14 con cuatro fórmulas unidad en posiciones 4e.

De acuerdo con el trabajo de Depero y Sangaletti [69], el grupo espacial en el que cristalizan más compuestos tipo ABO_4 es el monoclinico n° 14, con *setting* estándar $P2_1/c$. Varias de las

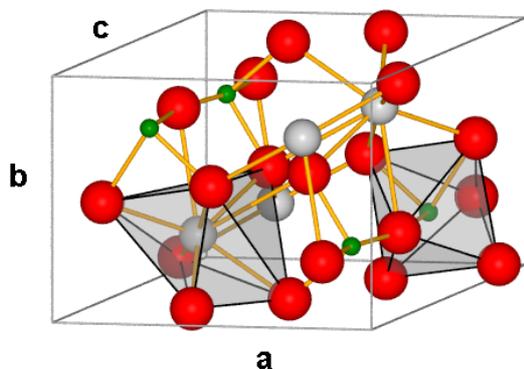


Figura 9.2: La estructura tipo $LaTaO_4$ en el compuesto $SrWO_4$. Nótese la diferencia de tamaño entre los dos cationes (en gris y verde).

estructuras estudiadas en esta memoria pueden representarse mediante una celda de este grupo, con 4 fórmulas unidad y átomos en posiciones (4e). Este es el caso de las estructuras ya mencionadas tipo raspita y M' -fergusonita,⁹¹ y también de las tipo $LaTaO_4$, $YLiF_4$ -Sen (como se denominará en esta memoria a la estructura de alta presión propuesta por Sen y colaboradores como tercera fase estable del compuesto $YLiF_4$ [77]) y $Cmca$ (estructura de la que se habla en el siguiente apartado).

Los generadores de la red y las posiciones de una de estas celdas se muestran en la tabla 9.4. Lo que distingue a las estructuras son los valores de sus 21 parámetros libres (4 de la celda

90 Esta no es, sin embargo, una nomenclatura utilizada de manera universal y el nombre de M' - (o M'^-) fergusonita se emplea también para designar las estructuras de presión ambiente de ciertos tantalatos (p. ej. $YTaO_4$) y fluoruros ($MnLiF_4$) [68,73]. En los compuestos aquí estudiados, la optimización de las posiciones y la celda partiendo de la estructura del $YTaO_4$ lleva a la wolframita, y ése es por tanto el nombre que se usará para designarla; para la estructura del $MnLiF_4$ se usará el nombre “badeleyita”. De ambas estructuras se habla en el apartado 9.5. Así pues, en este texto el nombre M' -fergusonita se reserva para la distorsión de la fergusonita perteneciente al grupo monoclinico n° 14.

91 De acuerdo con lo indicado en el apartado 9.2, esto supone que también se puede representar la fergusonita y la scheelita en una supercelda de este tipo.

monoclínica y 3 para cada una de las 6 posiciones Wyckoff diferentes), que pueden provocar diferencias muy notables. Por ejemplo, la estructura M' -fergusonita tiene una coordinación catiónica [8-4+2], mientras que la tipo LaTaO_4 tiene [6+2-6] y la estructura YLiF_4 -Sen una [10-8].

La estructura tipo LaTaO_4 aparece a presión ambiente en algunos tantalatos de tierras raras (como, por supuesto, el propio LaTaO_4 pero también, por ejemplo, el CeTaO_4) y es fase de alta presión de otros (por ejemplo, el NdTaO_4 , que cristaliza a presión ambiente en fergusonita) así como de compuestos químicamente muy diferentes (por ejemplo, el NaCrF_4). Bajo temperatura, en el compuesto LaTaO_4 ha sido observada una transición hacia una estructura ortorrómbica tipo BaMnF_4 . Esta transición parece estar de acuerdo con los cálculos que se presentan en secciones posteriores, en los que las curvas Energía-Volumen de las fases LaTaO_4 y BaMnF_4 se aproximan progresivamente conforme disminuye el volumen. En el caso del BaWO_4 , las dos fases llegan a ser iguales, adoptando la misma configuración estructural, con la misma celda y posiciones atómicas.

Tabla 9.4: Celda del grupo espacial nº 14, $P2_1/c$, con 4 fórmulas unidad en posiciones Wyckoff (4e).

Vectores de la red	a_1	$a x$
	a_2	$b y$
	a_3	$c \cos(\beta) x + c \sin(\beta) z$
Posiciones Wyckoff	A (4e)	$(x, y, z), (-x, y+0.5, -z+0.5),$ $(-x, -y, -z), (x, -y+0.5, z+0.5)$
	B (4e)	$(x, y, z), (-x, y+0.5, -z+0.5),$ $(-x, -y, -z), (x, -y+0.5, z+0.5)$
	$X_{i=1,2,3,4}$ (4e)	$(x_i, y_i, z_i), (-x_i, y_i+0.5, -z_i+0.5),$ $(-x_i, -y_i, -z_i), (x_i, -y_i+0.5, z_i+0.5)$

9.4.- Estructuras ortorrómbicas tipo $Cmca$, SrUO_4 , pseudoscheelita y BaMnF_4 .

Analizando diferentes configuraciones de equilibrio de la celda mostrada en la tabla 9.4, se encontró una estructura estable a alta presión en CaWO_4 que luego resultó ser también estable en todos los demás compuestos estudiados en esta memoria. La estructura hallada corresponde a una celda primitiva perteneciente al grupo espacial ortorrómbico nº 64, $Cmca$, con los cationes A en sitios (8e) y los B en (8f), y los aniones en posiciones (8d), (8e) y $2 \times (8f)$, con un total de 8 fórmulas unidad en la celda convencional. La celda primitiva usada en los cálculos aparece en la tabla 9.5.

La red catiónica de esta estructura se puede relacionar con la de una M' -fergusonita (y por extensión, con la fergusonita y la scheelita) con ángulo monoclinico próximo a 90° de la siguiente manera. Observando la celda convencional de la estructura M' -fergusonita desde el eje c , plano a - b ,

con el eje b apuntando hacia arriba, hay 2 cationes en la mitad superior de la celda, uno sobre el otro, y una distribución similar en la mitad inferior. Si los átomos situados en los extremos superior e inferior se desplazan a lo largo del plano $a-c$ de manera que sus posiciones Wyckoff cambien en $\sim(0.5, 0, 0.5)$, en el plano $a-b$ se forman dos cadenas en zig-zag, una en cada mitad de la celda. Mirando esta celda desde el eje a , plano $c-b$ con el eje b apuntando hacia arriba, los cationes se encuentran prácticamente alineados unos sobre otros, formando columnas. Éste es el aspecto básico de la red catiónica de la estructura Cmca. En el proceso, el parámetro b de la celda de fergusonita se reduce a la mitad, mientras que el c aumenta al doble y la distancia a permanece constante, con lo que el volumen de la celda inicial y final es el mismo.

Tabla 9.5: Celda primitiva de la estructura Cmca encontrada en los cálculos.

Vectores de la Red	a_1	$a x$
	a_2	$\left(\frac{a}{2}\right)x + \left(\frac{b}{2}\right)y$
	a_3	$c z$
Posiciones Wyckoff	A (8e)	(0.25-y, 2y, 0.25), (0.25+y, -2y, 0.75), (0.75+y, -2y, 0.75), (0.75-y, 2y, 0.25)
	B (8f)	(-y, 2y, z), (y-0.5, -2y, z+0.5), (-y-0.5, 2y, -z+0.5), (y, -2y, -z)
	X ₁ (8e)	(0.25-y, 2y, 0.25), (0.25+y, -2y, 0.75) (0.75+y, -2y, 0.75), (0.75-y, 2y, 0.25)
	X ₂ (8f)	(-y, 2y, z), (y-0.5, -2y, z+0.5), (-y-0.5, 2y, -z+0.5), (y, -2y, -z)
	X ₃ (8d)	(x, 0, 0), (-x-0.5, 0, 0.5), (-x, 0, 0), (x-0.5, 0, 0.5)
	X ₄ (8f)	(-y, 2y, z), (y-0.5, -2y, z+0.5), (-y-0.5, 2y, -z+0.5), (y, -2y, -z)

La coordinación de la estructura tipo Cmca es bastante elevada, de [9-6] o [9+1-6+1] según el compuesto. Este tipo de coordinación es el esperado para una fase de alta presión y se parece a la coordinación de presión ambiente [8-6] de otra fase también ortorrómbica, la tipo SrUO₄. Esta última estructura pertenece al grupo espacial n° 57, $Pbcm$, y posee 4 fórmulas unidad en posiciones (4d) y (4a) para los cationes A y B, respectivamente, y (8e), (4c) y (4d) para los aniones. En la mayoría de los compuestos estudiados, las estructuras Cmca y SrUO₄ se encuentran próximas en energía.

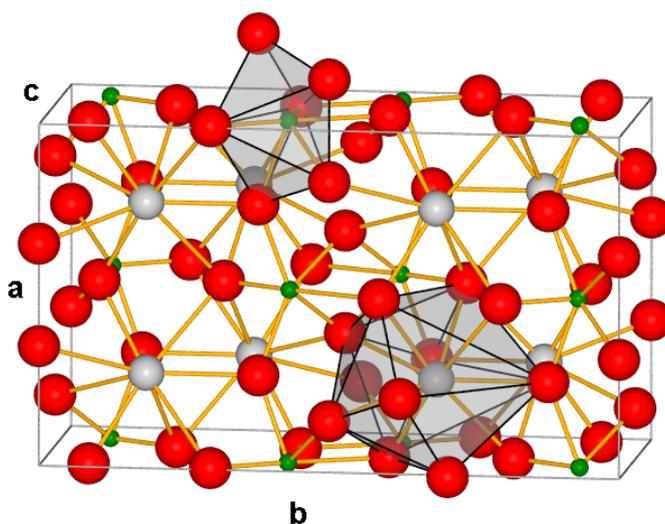


Figura 9.3: Estructura tipo Cmca, de acuerdo con los cálculos realizados en el wolframato de plomo. Átomos en rojo: oxígeno; gris: plomo; verde: wolframio.

Otra estructura ortorrómbica que ha sido estudiada en esta memoria es la pseudoscheelita, perteneciente al grupo espacial nº 62. En ella cristalizan a presión ambiente compuestos como el CsReO_4 . Otros compuestos similares la adoptan a alta presión tras encontrarse en forma de scheelita [68]. En esta estructura, los cationes aparecen en posiciones Wyckoff ($4c$), y los aniones en $2 \times (4c)$ y ($8d$).

La estructura ya mencionada tipo BaMnF_4 es también ortorrómbica, perteneciente al grupo espacial nº 36 y con las 4 fórmulas unidad de su celda convencional en posiciones ($4a$). En el compuesto LaTaO_4 , esta estructura se ha observado experimentalmente a alta temperatura y los cálculos realizados parecen indicar la posibilidad de una transición hacia ella provocada por presión.

9.5.- Estructuras tipo wolframita y MnLiF_4 (“badeleyita”).

Con el nombre genérico de wolframita se denomina a las estructuras isomorfas que adoptan, en condiciones de presión y temperatura normales, el MnWO_4 (hübnerita) y el FeWO_4 (ferberita). Otros compuestos que cristalizan en esta estructura a presión ambiente son el NiWO_4 y el CdWO_4 , mientras que algunos tantalatos como el YTao_4 y el YbTaO_4 adoptan una estructura muy similar.⁹² A alta presión, la fase tipo wolframita es una de las propuestas usualmente como fase estable en compuestos tipo ABX_4 , en gran medida debido a que teóricamente su configuración, con

⁹² Las diferencias entre la wolframita y la estructura de los tantalatos radica únicamente en los valores de los parámetros de celda y posiciones atómicas medidos experimentalmente, y en cualquier caso son bastante similares. Las diferencias seguramente se deben tan sólo a la distinta composición química y, en el estudio realizado, partir de los valores de la estructura del YTao_4 o la wolframita conduce a la misma configuración final, con la misma energía y presión. Véase también la nota 90.

coordinación idéntica para ambos cationes [6-6], se considera favorecida por las fuerzas interatómicas que aparecen en condiciones de alta compresión [78,68].

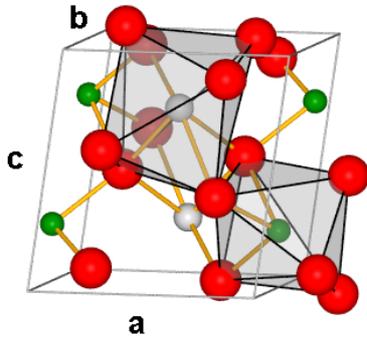


Figura 9.4: Estructura tipo wolframita calculada en $YLiF_4$. En gris se marcan los poliedros de coordinación de los aniones en torno a los cationes.

Entre los compuestos tratados en esta memoria, la wolframita se ha propuesto como fase estable en $CaWO_4$, $SrWO_4$ e $YLiF_4$. En un primer momento, Errandonea y colaboradores [68] identificaron la segunda fase de alta presión del $CaWO_4$ como tipo wolframita, para más tarde, en base a un análisis más extenso que incluía algunos de los cálculos *ab initio* aquí presentados, rectificar la identificación a fergusonita [63]. En el compuesto $SrWO_4$, medidas de alta presión XANES (*X-Ray Absorption Near Edge*) muy sensibles al entorno local del W han permitido a Kuzmin *et al.* determinar que la coordinación de

dicho catión es 6, proponiéndose la estructura tipo wolframita como la más probable [79]; sin embargo, tanto los trabajos experimentales de Errandonea [63] como de Grzechnik [80] están en contra de dicha identificación, al igual que los cálculos teóricos que se presentan en esta memoria. Por último, medidas realizadas por Grzechnik y colaboradores han permitido determinar la existencia de una fase post-fergusonita en $YLiF_4$, aunque no caracterizarla. Cálculos *ab initio* de Li y colaboradores [81] en este tetrafluoruro proponen a la wolframita como dicha fase, pero estudios teóricos de Sen [77,82], Minisini [83] y los de esta propia memoria no están de acuerdo (ni con los cálculos de Li ni entre ellos mismos). En el estado actual de conocimiento de estos compuestos, parece que la presencia de la wolframita a alta presión en los compuestos tipo ABX_4 no es tan común como se ha venido planteando.

La estructura tipo wolframita pertenece al grupo espacial nº 13, $P2/c$, con dos fórmulas unidad en la celda y átomos distribuidos en posiciones $(2f)$ y $(2e)$ para los cationes A y B , respectivamente, y $2 \times (4g)$ para los aniones.

Tabla 9.6: Celda primitiva de la estructura tipo wolframita.

Vectores de la red	a_1	$a x$
	a_2	$b y$
	a_3	$c \cos(\beta) x + c \sin(\beta) z$
Posiciones Wyckoff	$A (2f)$	$(0.5, y, 0.25), (0.5, -y, 0.75)$
	$B (2e)$	$(0, y, 0.25), (0, -y, 0.75)$
	$X_{i=1,2} (4g)$	$(x_i, y_i, z_i), (-x_i, y_i, -z_i+0.5), (-x_i, -y_i, -z_i), (x_i, -y_i, z_i+0.5)$

La estructura tipo $MnLiF_4$ ha sido propuesta también como posible fase de alta presión del compuesto $YLiF_4$, en el trabajo de Errandonea *et al.* de la ref. [68] y principalmente en base a su posición en el diagrama de Bastide. Esta estructura puede verse como una super-estructura de la badeleyita, nombre con el que se conoce a la configuración de presión ambiente del compuesto ZrO_2 . Pertenece al grupo espacial número 14, con 2 fórmulas unidad distribuidas en la posición $(2d)$ para los iones tipo A , $(2a)$ para los B , y $2 \times (4e)$ para los X .

9.6.- Estructuras tipo $PbWO_4$ -III y $BaWO_4$ -II (“ $P2_1/n$ ”).⁹³

En condiciones de alta temperatura y presión, Chang observó en 1971 una transición en $PbWO_4$ desde la scheelita de condiciones normales hasta una estructura monoclinica nueva, sin relación con la wolframita, la raspita ni la propia scheelita [84]. Caracterizada más tarde por Ritcher [85] como perteneciente al grupo espacial nº 14 y con 48 átomos en la celda, la misma estructura fue observada posteriormente por Fujita y Kawada en $BaWO_4$, en condiciones similares de presión y temperatura [86,87].

Es importante subrayar que en ambos compuestos la estructura no fue observada sólo bajo presión, sino que hizo falta también aumentar la temperatura, obteniéndose curvas de coexistencia con scheelita en la forma $T(K) = 255.051 + 256.410 \cdot p(GPa)$, con T entre 623 y 923 K para el $PbWO_4$, y $T(K) = -734.547 + 377.736 \cdot p(GPa)$, con T entre 873 y 1273 K para $BaWO_4$.

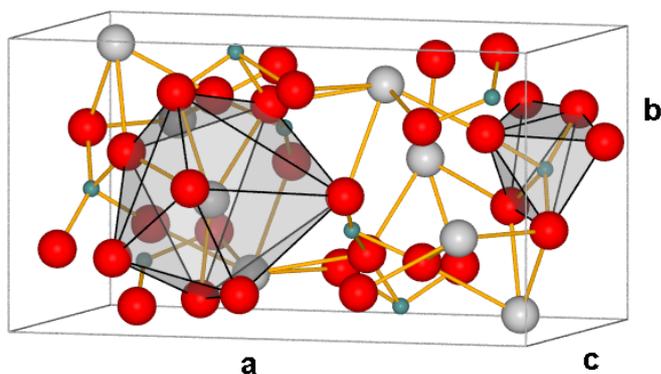


Figura 9.5: Estructura $BaWO_4$ -II del wolframato de bario. En rojo, los átomos de oxígeno, en gris los de bario y en verde los de wolframio. Nótese la diferencia de tamaño existente entre los dos cationes, de acuerdo con la ref. [72].

$PbWO_4$ -III/ $BaWO_4$ -II en patrones de difracción de rayos X de los compuestos $PbWO_4$ y $BaWO_4$ a alta presión, como fase estable tras fergusonita. Medidas Raman, una técnica más local que la difracción de rayos X, realizadas por Manjón [65,66] han detectado indicios de la presencia de estas

De hecho, medidas experimentales de rayos X debidas a Panchal sólo bajo presión en $BaWO_4$, han encontrado como fase post-scheelita a la fergusonita y descartado a la $BaWO_4$ -II [75], y trabajos similares de Grzechnik en $PbWO_4$ parecen descartar la $PbWO_4$ -III también como fase tan sólo de alta presión [70]. Sin embargo, experimentos de Errandonea [63,64] han encontrado indicios de la presencia de la estructura

⁹³ Los sufijos “III” y “II” hacen referencia a las fases conocidas en el $PbWO_4$ y el $BaWO_4$ en los años 1970, de manera que en ambos compuestos se conocía la fase I tipo scheelita y en el $PbWO_4$ se había observado, además, una fase II tipo raspita. Aunque en esta memoria se usa este etiquetado de las estructuras, debe quedar claro que no corresponde a la sucesión de estructuras bajo presión obtenida en los cálculos *ab initio*. Como nombre genérico para este tipo de estructuras, aplicable a cualquier compuesto, se usará también normalmente el nombre “ $P2_1/n$ ”.

estructuras tipo $P2_1/n$ a presiones reducidas en $PbWO_4$ y $BaWO_4$.

La discrepancia entre todos estos resultados puede deberse a que la transición estructural scheelita a fergusonita es de segundo orden, sin barreras energéticas que superar, mientras que la transición a la estructura $PbWO_4$ -III/ $BaWO_4$ -II desde scheelita es claramente de primer orden. Muestra de ello son los aumentos de densidad muy apreciables del 8.7% y el 12.7 % para las transiciones scheelita→ $PbWO_4$ -III y scheelita→ $BaWO_4$, respectivamente, según las medidas de Ritcher y Kawada. En este tipo de transición posiblemente hay que vencer importantes barreras energéticas, lo que requiere una presión muy elevada y/o la aplicación de alta temperatura. Si no se cumplen estas condiciones, puede favorecerse una transición previa, completa o parcial, del cristal hacia la estructura tipo fergusonita.

Hay que destacar también que, en base a la coordinación [8-6]⁹⁴ de estas estructuras tipo $P2_1/n$, la transición desde scheelita [8-4] está de acuerdo con la regla N-E del diagrama de Bastide, y que la coordinación del wolframio es la habitual para fases de alta presión en compuestos ABX_4 .

La descripción cristalográfica de la estructura $P2_1/n$ se presenta en la tabla 9.7, escrita en el *setting* no estándar $P2_1/n$, como es usual en la literatura.

Tabla 9.7: Celda de las estructuras tipo $PbWO_4$ -III y $BaWO_4$ -II (" $P2_1/n$ "), escrita en el *setting* $P2_1/n$.

Vectores de la Red	a_1	$a x$
	a_2	$b y$
	a_3	$c \cos(\beta)x + c \sin(\beta)z$
Posiciones Wyckoff	A (2×) B (2×) (4e) X (8×)	(x, y, z), (-x+0.5, y+0.5, -z+0.5), (-x, -y, -z), (x+0.5, -y+0.5, z+0.5)

⁹⁴ Aunque las dos estructuras son prácticamente idénticas, en la $BaWO_4$ -II el número de primeros vecinos tipo O de uno de los dos Ba no equivalentes es 9, mientras que el otro tiene efectivamente sólo 8.

10.- El diagrama de Bastide.

La información experimental sobre las estructuras de los compuestos tipo ABX_4 ha sido objeto de varios intentos de organización sistemática, siendo los más recientes los debidos a Fukunaga [88] (sólo para compuestos ABO_4) y a Bastide [74] (en el que se consideran aniones O^{2-} y F^-).

En ambos casos, los compuestos se ordenan en diagramas cuyos ejes son función de los radios iónicos, $y = k = r_A / r_B$, $x = t = (r_A + r_B) / 2 r_X$ en el caso del diagrama de Fukunaga, e $y = r_B / r_X$, $x = r_A / r_X$ en el diagrama de Bastide, donde el subíndice indica el ión al que corresponde el radio r . Los radios iónicos empleados provienen de medidas experimentales realizadas en diferentes compuestos y estructuras, y presentan distintos valores según la coordinación iónica.⁹⁵ En el diagrama de Fukunaga se emplea como radio catiónico el correspondiente a la coordinación 6 (que es aproximadamente la coordinación media en las estructuras de los compuestos ABX_4) y para el anión, un radio medio independiente de la estructura y el tipo de cationes. Por el contrario, en el diagrama de Bastide sí se tiene en cuenta la coordinación de cada catión en la estructura de presión ambiente, aunque para el anión se toma nuevamente un radio medio. Otro punto importante es la asignación de la etiqueta A o B a los cationes, que en el diagrama de Bastide se realiza solamente en base al criterio $r_A > r_B$. En general, el diagrama de Bastide es más completo y más simple que el de Fukunaga y siempre se hará referencia a él, aunque la información de ambos es básicamente la misma [89].

Debido al etiquetado de los cationes según su tamaño y a haberse tenido en cuenta la coordinación de cada catión en cada estructura, el diagrama de Bastide está claramente dividido en dominios dentro de los cuales los compuestos, en su forma de presión ambiente, comparten la misma coordinación. Los límites entre los dominios se pueden establecer de forma aproximada estudiando casos extremos. Por ejemplo, el límite entre la zona de coordinación $[C_A-6]$ y $[C_A-4]$ se determina por la posición en el diagrama de las estructuras tipo wolframita del $FeWO_4$ (que presenta el valor mínimo de r_B / r_X para las estructuras de coordinación [6-6]) y de la tipo fergusonita del $YNbO_4$ (que tiene el valor máximo del mismo parámetro entre las estructuras [8-4]), tal como se muestra en la figura 10.1. La posición de los compuestos con dos cationes idénticos, tipo AX_2 , permite también situar los dominios tipo $[C_A-C_A]$ a lo largo de la diagonal del diagrama.

⁹⁵ Tanto Fukunaga como Bastide emplean la lista de radios efectivos recopilada por Shannon [72] y en esta memoria también se usa.

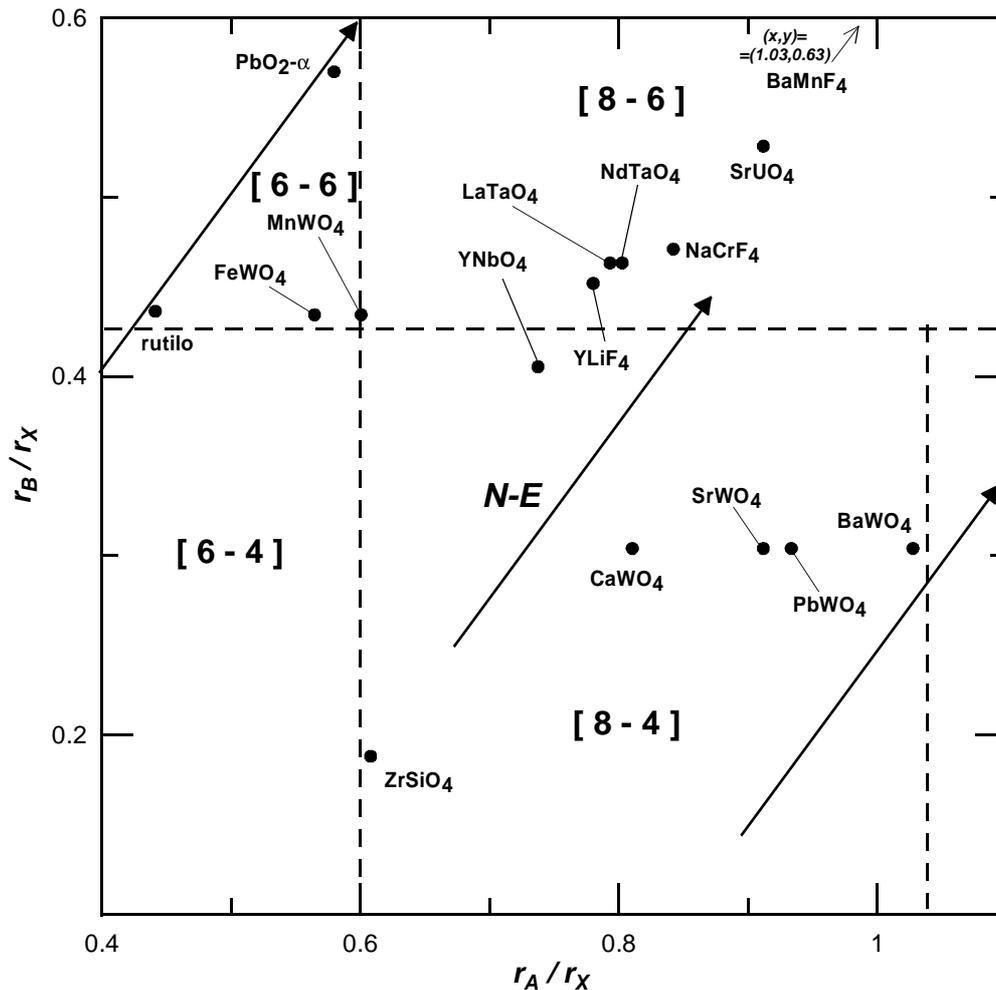


Figura 10.1: Diagrama de Bastide con algunos de los compuestos cuyas estructuras de presión ambiente se han estudiado en este trabajo. Las líneas discontinuas marcan los límites aproximados de separación entre dominios, cuyas coordinaciones se indican entre corchetes. Las flechas marcan la dirección N-E. La estructura del compuesto ZrSiO_4 en condiciones normales de presión y temperatura se conoce como zircón; los compuestos YLiF_4 , CaWO_4 , SrWO_4 , PbWO_4 y BaWO_4 cristalizan en la estructura scheelita; YNbO_4 y NdTaO_4 adoptan la forma fergusonita; FeWO_4 y MnWO_4 son tipo wolframita; y los compuestos LaTaO_4 y NaCrF_4 presentan la misma estructura tipo LaTaO_4 .

Con el diagrama ordenado de esta manera, la mayoría de los compuestos se concentran en los dominios de baja coordinación. Dominios como por ejemplo el de coordinación [8-6], que corresponde a la coordinación de varias estructuras de alta presión (por ejemplo, las estructuras tipo fergusonita y $\text{PbWO}_4\text{-III}/\text{BaWO}_4\text{-II}$) se encuentran mucho menos poblados.

En estas condiciones, el diagrama de Bastide permite realizar algunas predicciones sobre el comportamiento bajo presión de los compuestos ABX_4 , de acuerdo con una ley fenomenológica conocida como “regla noreste” (N-E). En los compuestos AX_2 , la presión produce un aumento “escalonado” de la coordinación catiónica, sufriendose transiciones de fase al pasar de un dominio a otro siguiendo la dirección N-E del diagrama. Este “recorrido” se suele explicar en términos de los radios iónicos: el anión posee un radio mayor y, por tanto, puede comprimirse más que el catión, lo que significa un aumento del cociente r_A/r_X cuando aumenta la presión. Más aún, no sólo la

coordinación aumenta de esta forma, sino que las estructuras adoptadas corresponden a las de presión ambiente de los compuestos situados en dirección N-E. Este sería el caso, por ejemplo, de los compuestos TiO_2 , SnO_2 y PbO_2 , que cristalizan a presión ambiente en la estructura rutilo (TiO_2) y bajo presión adoptan todos la forma cristalina conocida como $\text{PbO}_2\text{-}\alpha$ [88].

En los compuestos ABX_4 , si ambos cationes experimentan una reducción de su radio de manera similar con respecto al anión, el comportamiento bajo presión vendrá dado por trayectorias paralelas a la N-E que siguen los compuestos AX_2 . Una transición que cumple con esta regla es, por ejemplo, la zircón \rightarrow scheelita en ZrSiO_4 . Sin embargo, la verificación exacta de la regla N-E no se da de manera general en los compuestos ternarios. Una diferencia entre los compuestos ABX_4 y los AX_2 es que en los primeros no tiene que producirse un cambio de coordinación notable para que se dé una transición estructural (por ejemplo, la coordinación de las estructuras zircón y scheelita es la misma).

Otra diferencia más importante se debe a la existencia de dos radios catiónicos distintos, para los iones A y B . En algunos compuestos, los radios de ambos cationes pueden ser mucho más pequeños que el del anión X , de manera que sus fases de alta presión se encontrarán siguiendo la dirección N-E. Sin embargo, también pueden darse situaciones en las que el catión A es aproximadamente del mismo tamaño que el anión, mientras que el catión B sigue siendo mucho más pequeño. En estos casos, si la compresibilidad está determinada tan sólo por el tamaño del ión, la dirección a seguir para encontrar la estructura de alta presión tendrá una mayor componente norte [89].⁹⁶

Así, en general el diagrama de Bastide tan sólo puede indicar que las estructuras de alta presión se encuentran, aproximadamente, en dirección N-E respecto de la estructura de presión ambiente, dando una idea de la coordinación en base a los dominios situados en esa dirección. Aún así, el diagrama proporciona bastante información acertada y útil. Además del ya mencionado caso de la transición del ZrSiO_4 , está el de las scheelitas del PbWO_4 y el BaWO_4 , que tienen en dirección N-E el dominio [8-6], de acuerdo con el hecho de que las fases de alta presión observadas experimentalmente sean del tipo fergusonita (coordinación [8-4+2]) o $\text{PbWO}_4\text{-III/BaWO}_4\text{-II}$ (coordinación [8-6]). Otro ejemplo es el comportamiento bajo presión del CaWO_4 , en el que la fase post-scheelita se identificó inicialmente como wolframita, lo que no estaría de acuerdo con el diagrama, para más tarde ser caracterizada como fergusonita en experimentos más precisos, lo que sí está relativamente de acuerdo con la regla N-E.

⁹⁶ En concreto, de los compuestos estudiados en este trabajo, los casos extremos de cocientes r_A/r_X corresponden a las scheelitas del YLiF_4 con $r_Y/r_F=0.780$ (y $r_{Li}/r_F=0.452$), y del BaWO_4 con $r_{Ba}/r_O=1.027$ (y $r_W/r_O=0.304$). Como se verá en las páginas siguientes, la regla N-E aplicada al diagrama de Bastide parece cumplirse al menos de forma aproximada en todos los casos.

11.- Transiciones estructurales en tetrafluoruro de itrio (III) y litio (I).

11.1.- Antecedentes.

En 2002, medidas experimentales de rayos X en YLiF_4 permitieron a Grzechnik y colaboradores identificar una primera transición estructural desde la fase de presión ambiente, tipo scheelita, a otra tipo fergusonita [71]. Esta transición ocurre en torno a los 10 GPa de presión, siendo totalmente reversible y sin discontinuidades en el volumen o los parámetros de celda. En ella, la celda de la estructura scheelita sufre una distorsión lenta y progresiva, en la que se pasa de la configuración tetragonal a otra monoclinica, ambas centradas en el cuerpo, aumentando la coordinación catiónica de [8-4] a [8-4+2]. Aumentando aún más la presión, se observó el comienzo de otra transición de fase a unos 17 GPa, aunque la estructura final no pudo ser caracterizada. En este compuesto también han sido observadas experimentalmente ciertas anomalías en los espectros Raman y de fotoluminiscencia a presiones de 5-7 GPa, sin relación aparente con las transiciones estructurales ya mencionadas [90,91,92].

Con posterioridad a las medidas experimentales, varios trabajos teóricos han abordado el comportamiento bajo presión del compuesto YLiF_4 . En 2004, Sen y colaboradores [77], empleando técnicas de dinámica molecular, propusieron la aparición, en torno a 6 GPa y a baja temperatura, de una estructura tipo M' -fergusonita, muy similar a la tipo fergusonita pero con la notable diferencia de carecer de centrado. Simulaciones adicionales [82] para determinar el diagrama presión-temperatura (p - T) completo del compuesto permitieron a estos autores concluir que, a temperaturas por encima de 400K, la fase más estable es tipo (M -)fergusonita. A baja temperatura, a 16 GPa la M' -fergusonita daría paso a la estructura YLiF_4 -Sen, con el mismo grupo espacial y posiciones Wyckoff, pero con una coordinación mucho más elevada [10-8] (véase el apartado 9.3).

En 2005, Li y colaboradores [81] realizaron cálculos DFT empleando pseudopotenciales y ondas planas en los que se obtuvo una transición scheelita→fergusonita con características similares a la observada experimentalmente. Dicho estudio teórico propuso, como estructura estable de muy alta presión, a la tipo wolframita. Empleando el mismo método de cálculo, en 2006 Minisini y colaboradores [83] compararon la evolución estructural de las celdas scheelita, fergusonita y M' -fergusonita bajo presión, encontrando que ambas fergusonitas estaban reducidas a la estructura tipo scheelita hasta 10 GPa. Según dicho trabajo, no habría diferencias de entalpía apreciables entre las tres fases hasta 14 GPa. A partir de dicha presión, la estructura M' -fergusonita aparecería como la fase más estable, sin ninguna otra transición en el compuesto hasta los 20 GPa de presión máxima estudiada.

Las anomalías de los espectros han sido explicadas de forma teórica en los trabajos de

Errandonea [68], Sen [77] y Minisini [83]. En el primero de ellos, las discontinuidades de los espectros se atribuyen a una transformación bajo presión entre dos politipos de la estructura tipo scheelita, diferenciados tan sólo por una distinta orientación de los tetraedros LiF_4 . Aunque estos politipos no se han observado experimentalmente de forma directa, el comportamiento de ciertas distancias de primeros vecinos podría apuntar a su existencia. En los trabajos de Sen y Minisini, las anomalías serían provocadas por el comienzo de la transición scheelita \rightarrow fergusonita.

Todo lo anterior demuestra que el comportamiento bajo presión del tetrafluoruro de itrio (III) y litio (I) no está totalmente claro, a pesar de existir un notable interés en él. En esta sección se presenta un estudio *ab initio* en el marco de la teoría del funcional de la densidad empleando pseudopotenciales y ondas planas. En él se ha intentado encontrar una explicación a las anomalías de los espectros Raman y de luminiscencia, y determinar la tercera fase estructural del YLiF_4 bajo presión. En primer lugar se darán detalles de los cálculos realizados, para pasar a continuación a tratar el comportamiento del compuesto a las presiones propias de la primera transición y las anomalías, y concluir con un apartado dedicado al intervalo de presiones correspondiente a la segunda transición. En este último apartado se ha intentado determinar la tercera fase estable bajo presión estudiando las estructuras ya presentadas en la sección 9.

11.2.- Detalles de los cálculos.

Todos los cálculos han sido realizados con el código VASP [56]. A fin de obtener resultados lo más precisos posibles, manteniendo unos requerimientos computacionales bajos, se han empleado pseudopotenciales tipo PAW [29]. Para alcanzar una convergencia de 1-2 meV por fórmula unidad (pfu) en la energía de cada estructura considerada y 0.1 GPa en su presión, fue necesario emplear un *cutoff* de 1300 eV, que es bastante alto para este tipo de cálculos (por ejemplo, en el trabajo de Minisini se emplearon 700 eV). Para describir las cargas de aumentación se empleó una energía de *cutoff* de 1500 eV, habiéndose comprobado que con 2100 eV se obtienen los mismos resultados.

La energía de canje y correlación fue tratada dentro del esquema GGA Perdew-Wang '91 [93,10] que, como se verá, produce una sobrestimación en torno al 4% del volumen de equilibrio de la fase scheelita calculada respecto al observado experimentalmente. Cálculos realizados empleando la aproximación LDA muestran una subestimación del mismo orden en el volumen de equilibrio, pero peores resultados del módulo de volumen y su primera derivada, lo que justifica la elección de la aproximación GGA para la energía de canje y correlación.

Los puntos especiales para la integración en el espacio recíproco se escogieron de acuerdo con el esquema de Monkhorst-Pack [21], buscando una convergencia en la energía de cada

estructura también de 1-2 meV. Los retículos que se han empleado en las estructuras más importantes se indican a continuación (el número de átomos en el interior de la celda de cada estructura puede verse en la tabla 9.1 de la página 99). Para la estructura scheelita, se empleó un retículo $2 \times 2 \times 3$ (genera 7 puntos especiales); para la fergusonita, $3 \times 3 \times 3$ (genera 10 puntos especiales); wolframita, $3 \times 3 \times 4$ (14 puntos especiales); M' -fergusonita, $3 \times 1 \times 3$ (5 puntos especiales); $Cmca$, $2 \times 2 \times 3$ (6 puntos especiales); y $P2_1/n$ (tipo $PbWO_4$ -III), $1 \times 2 \times 3$ (4 puntos especiales).

Con todo esto queda garantizada una buena convergencia de las diferencias de energía entre estructuras con celdas de muy diferentes tamaños. En particular, cálculos al mismo volumen por fórmula unidad (pfu), empleando una celda primitiva de la estructura fergusonita con 12 átomos y una supercelda del grupo espacial nº 14 con 24,⁹⁷ mostraron diferencias de energía de menos de 1 meV pfu. Esto asegura el poder distinguir energéticamente las dos fergusonitas.

Las posiciones atómicas y parámetros de celda fueron relajados hasta alcanzar fuerzas sobre los átomos inferiores a 0.006 eV/\AA y diferencias entre las componentes diagonales del tensor de *stress* inferiores a 0.1 GPa. Un signo de la buena calidad de los cálculos es que las presiones calculadas y las obtenidas mediante una ecuación de estado tipo Birch-Murnaghan de 4º orden [43] presentan diferencias del orden del kbar, que está dentro del error de las medidas experimentales y de la precisión exigida en los cálculos.

11.3.- Primera transición estructural.

Las estructuras que se han considerado como posibles fases estables en el $YLiF_4$ son todas las indicadas en la sección 9 y, entre ellas, las que tienen interés a presiones hasta que se produce la primera transición estructural son la scheelita, las dos fergusonitas, la raspita, la zircón y la $HgWO_4$.

Como puede verse en la figura 11.1, las dos estructuras fergusonita tienen la misma energía que la tipo scheelita a presiones en torno a cero. Es más, de acuerdo con la figura 11.2, los parámetros de celda de las dos estructuras tipo fergusonita son prácticamente idénticos a los de la scheelita hasta aproximadamente 8 GPa. Así, en estos cálculos la estructura scheelita aparece como la fase estable de presión ambiente, con el volumen de equilibrio mostrado en la tabla 11.1. En dicha tabla puede verse la sobreestimación ya mencionada del volumen de equilibrio a causa de la aproximación GGA. En todo caso, el valor obtenido es similar al de otros trabajos teóricos sobre el mismo compuesto. Las configuraciones estructurales de las fases tipo scheelita calculada y medida experimentalmente se presentan en la tabla 11.2.

97 Lo que supone tener una estructura tipo M' -fergusonita, pero respetando el centrado de la tipo fergusonita.

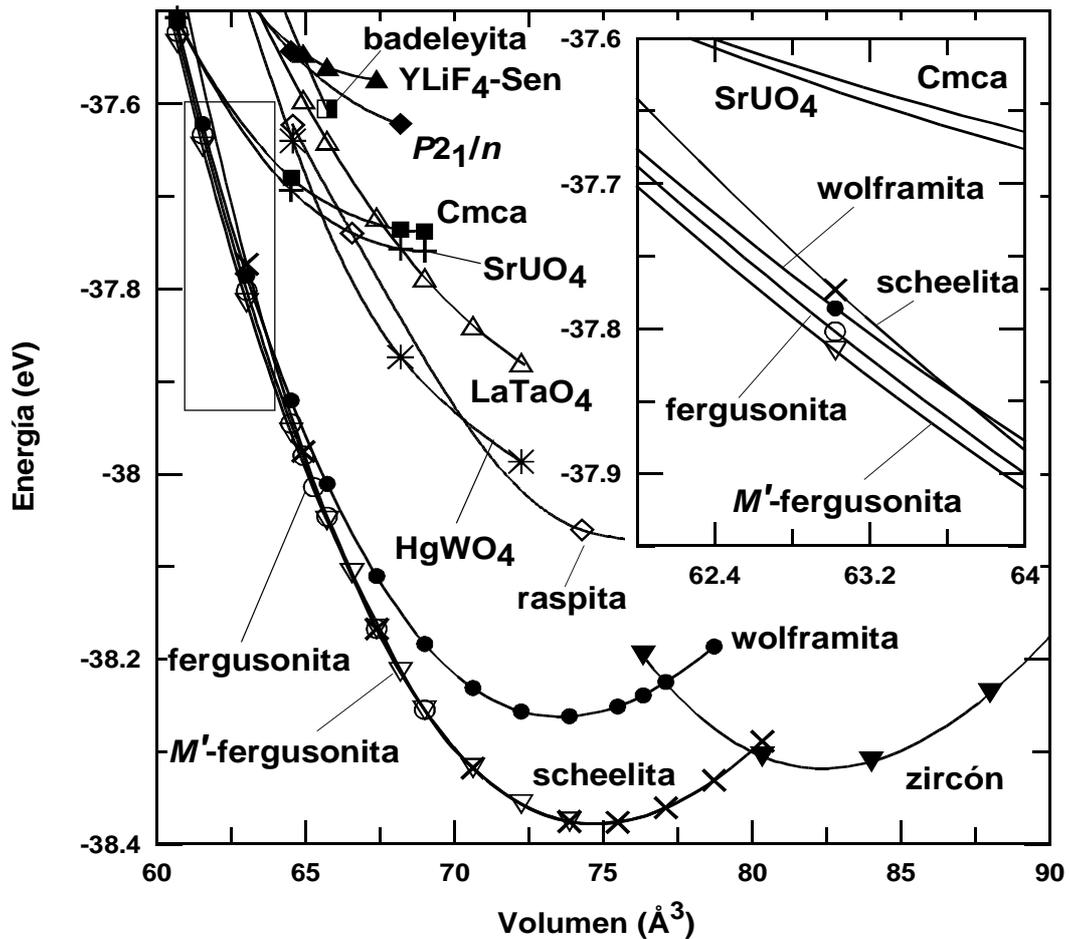


Figura 11.1: Curvas de energía frente a volumen en la zona de baja compresión en YLiF_4 . Tanto la energía como el volumen aparecen escritos por fórmula unidad. La ampliación corresponde al rectángulo marcado en la imagen principal. La etiqueta $P2_1/n$ hace referencia a la estructura tipo $\text{PbWO}_4\text{-III}/\text{BaWO}_4\text{-II}$.

Tabla 11.1: Volumen de equilibrio V_0 , módulo de volumen B_0 y su primera derivada respecto a la presión B'_0 de la fase scheelita en YLiF_4 . Se muestran datos experimentales (“Expt”) y teóricos, estos últimos obtenidos mediante técnicas de dinámica molecular (“DM”) o mediante cálculos del tipo explicado en la parte I de esta memoria, empleando pseudopotenciales ultrasuaves (US) y PAW, y las aproximaciones LDA y GGA.

	Ref. [71]	Ref. [77]	Ref. [81]	Ref. [81]	Este trabajo	Este trabajo
	Expt	DM	US-LDA	PAW-GGA	PAW-LDA	PAW-GGA
$V_0(\text{Å}^3)$	71.6	74.4	68.2	73.5	68.4	74.7
$B_0(\text{GPa})$	81.0	-	122.2	94.8	95.0	77.3
B'_0	4.97	-	4.97	4.97	4.59	4.52

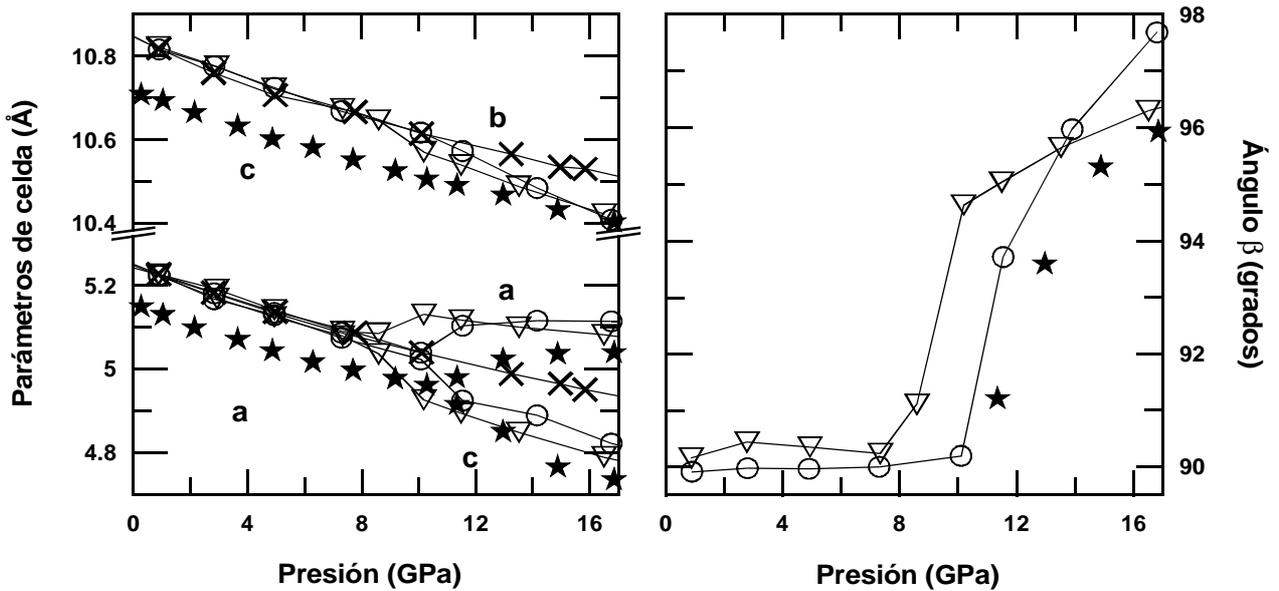


Figura 11.2: Evolución con la presión de los parámetros de celda de las estructuras scheelita (cruces), fergusonita (círculos) y M' -fergusonita (triángulos) del compuesto $YLiF_4$. Las estrellas corresponden a los resultados experimentales de la ref. [71].

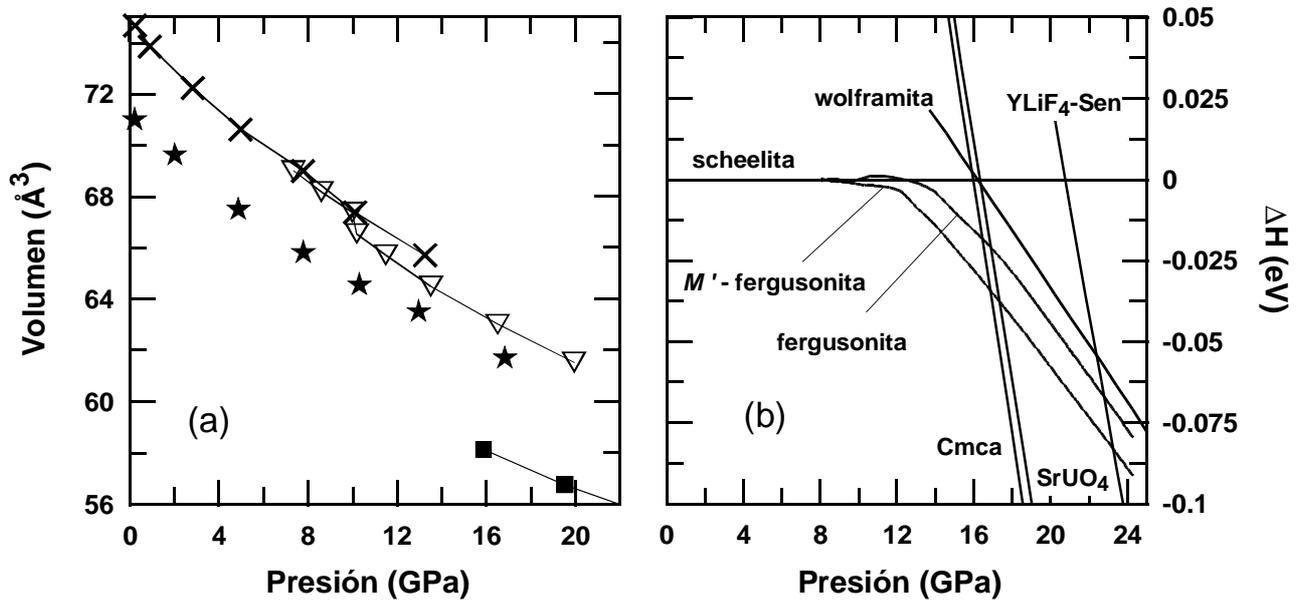


Figura 11.3: (a) Curvas Volumen-Presión de las estructuras estables en $YLiF_4$ según este trabajo: scheelita (cruces), M' -fergusonita (triángulos) y Cmca (cuadrados). Mediante estrellas se muestran los resultados experimentales de la ref. [71].

(b) Variación de la entalpía con la presión de las estructuras más importantes estudiadas en $YLiF_4$. La entalpía de la fase scheelita se ha tomado como referencia.

Tabla 11.2: Parámetros estructurales de las fases estables en YLiF_4 según este trabajo. Junto al nombre de cada estructura se indica, entre paréntesis, su grupo espacial y el número de fórmulas unidad en su celda convencional (Z). Entre corchetes aparecen datos experimentales de la ref. [71], los de la estructura M' -fergusonita obtenidos a partir de los de fergusonita, como se explica en el apartado 9.2.

	scheelita (88, $I4_1/a$, $Z=4$)	M' -fergusonita (14, $P2_1/c$, $Z=4$)	$Cmca$ (64, $Cmca$, $Z=8$)
$V(\text{Å}^3)$	67.38 [64.58]	64.51 [62.51]	56.76
p (GPa)	10.1 [10.3]	13.5 [13.3]	19.5
Parámetros de celda			
a (Å)	5.04 [4.96]	5.10 [5.042]	7.52
b (Å)		10.49 [10.42]	12.34
c (Å)	10.61 [10.50]	4.85 [4.78]	4.90
β (°)		96.4 [95.28]	
Posiciones Wyckoff			
Y	(4 <i>b</i>): (0, 0.25, 0.625) [(0, 0.25, 0.625)]	(4 <i>e</i>): (0.254, 0.879, 0.017) [(0.25, 0.879, 0)]	(8 <i>e</i>): (0.25, 0.146, 0.25)
Li	(4 <i>a</i>): (0, 0.25, 0.125) [(0, 0.25, 0.125)]	(4 <i>e</i>): (0.265, 0.347, 0.999) [(0.25, 0.362, 0)]	(8 <i>f</i>): (0, 0.413, 0.208)
F ₁	(16 <i>f</i>): (0.230, 0.586, 0.541) [(0.221, 0.581, 0.540)]	(4 <i>e</i>): (0.395, 0.032, 0.749) [(0.430, 0.032, 0.756)]	(8 <i>e</i>): (0.25, 0.326, 0.25)
F ₂		(4 <i>e</i>): (0.950, 0.302, 0.134) [(0.937, 0.296, 0.136)]	(8 <i>f</i>): (0.0, 0.205, 0.458)
F ₃		(4 <i>e</i>): (0.891, 0.553, 0.282) [(0.930, 0.532, 0.256)]	(8 <i>d</i>): (0.667, 0, 0)
F ₄		(4 <i>e</i>): (0.509, 0.777, 0.740) [(0.437, 0.796, 0.636)]	(8 <i>f</i>): (0, 0.088, 0.069)

De acuerdo con la figura 11.2, a partir de 7.5 GPa de presión los parámetros de celda a y c de la estructura M' -fergusonita empiezan a diferenciarse del parámetro a de la scheelita, aumentado uno y disminuyendo el otro. También, a esta presión el parámetro b de la M' -fergusonita empieza a disminuir con respecto al c de la scheelita, y el ángulo monoclinico β deja de ser de 90° . Estos cambios estructurales marcan el inicio de una transición scheelita $\rightarrow M'$ -fergusonita en acuerdo con la observada por Sen y colaboradores a 6 GPa. Las curvas $V(p)$ de la figura 11.3.a no muestran ninguna discontinuidad en esta transición, con lo que puede clasificarse como de segundo orden. Esta clasificación está de acuerdo con la realizada en otros trabajos, tanto experimentales como teóricos. En la figura 11.3.b no se aprecia una diferencia de entalpía entre las fases M' -fergusonita y scheelita hasta 11.6 GPa. A dicha presión, la estructura M' -fergusonita se convierte en la fase más estable, con unos parámetros de celda e internos significativamente diferentes a los de la scheelita. Así, de acuerdo con estos cálculos, la transición scheelita $\rightarrow M'$ -fergusonita se produce de una forma

lenta en un intervalo de unos 4 GPa.

Un valor de entre 7.5 y 11.6 GPa para la presión de la primera transición está en un acuerdo razonable con el de 10 GPa de las observaciones experimentales de Grzechnik y colaboradores, aunque en dicho trabajo la transición sería de scheelita a fergusonita. Como muestran las figuras 11.2 y 11.3, la estructura tipo fergusonita experimenta un comportamiento muy similar al de la M' -fergusonita, pero a presiones entre 10 y 13 GPa. Según los cálculos de esta memoria, la fase tipo fergusonita es siempre menos estable que la M' -fergusonita, con una diferencia de ~ 15 meV pfu de energía, muy apreciable dados los 1-2 meV pfu de precisión de estos cálculos. Sin embargo, puede que esta separación en energía sea lo bastante pequeña como para que efectos de temperatura

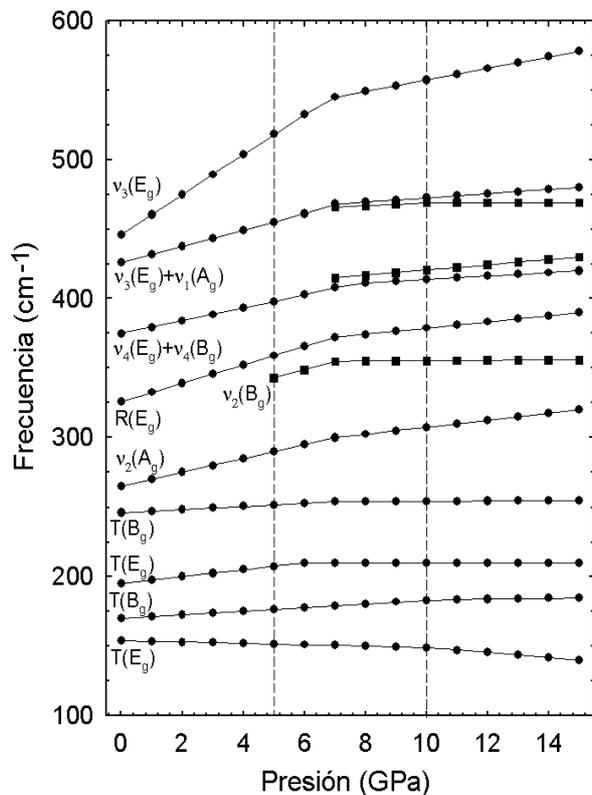


Figura 11.4: Evolución con la presión de las frecuencias Raman en $YLiF_4$, según las medidas experimentales de las refs. [90] y [91].

estabilicen a la fergusonita frente a la M' -fergusonita,⁹⁸ tal como se plantea en la referencia [82]. Cabe también indicar que los cálculos a 0 K de Minisini y colaboradores están de acuerdo con los aquí presentados y que, si bien Li plantea una transición scheelita a fergusonita, lo cierto es que no tomó en consideración la fase tipo M' -fergusonita.⁹⁹

En la figura 11.4 se pueden observar claramente las anomalías Raman medidas en la estructura tipo scheelita entre 5 y 7 GPa de presión. La primera anomalía aparece en el modo transversal E_g ¹⁰⁰ de menor frecuencia, relacionado con vibraciones en el plano xy [68], y que se ablanda progresivamente hasta que su pendiente se vuelve ligeramente negativa. La segunda afecta a los modos E_g más altos, que son modos de vibración internos de las unidades LiF_4 [95] y sufren

98 Como comparación, experimentalmente se ha medido una temperatura de unos 670K en la transición raspita \rightarrow scheelita en $PbWO_4$. La diferencia de energía calculada entre la raspita y la scheelita en $PbWO_4$ es de unos 20 meV pfu (como se verá en la sección 12, dedicada a los wolframatos). Así, parece más o menos correcto el que a la diferencia de 15 meV entre scheelita y fergusonita en $YLiF_4$ le corresponda una temperatura de 400K, como proponen Sen y colaboradores.

99 Hay que indicar que la estructura tipo M' -fergusonita no es más estable que la fergusonita en ninguno de los 4 wolframatos que se presentan más adelante, aunque lo cierto es que tampoco hay ningún indicio experimental de la presencia de una fase de este tipo en los wolframatos.

100 La nomenclatura utilizada es la siguiente [94]. La letra E indica que el modo es doblemente degenerado en frecuencias. Una A o una B indican que el modo es simétrico o antisimétrico, respectivamente, frente a la rotación C_4 en torno al eje z de la scheelita. Los subíndices g o u identifican los modos como pares o impares,

cambios de pendiente más o menos bruscos. Por último, es fácil apreciar la aparición de nuevos modos hacia la mitad del intervalo de presión representado.

La técnica experimental Raman es muy local, capaz de distinguir las estructuras que forman una mezcla, al contrario de lo que sucede con las técnicas de rayos X. De acuerdo con los cálculos, desde 7.5 GPa las fases scheelita y M' -fergusonita son estructuralmente diferentes pero se encuentran en coexistencia. Así, las anomalías observadas en las frecuencias Raman a 5-7 GPa pueden explicarse por el comportamiento de los parámetros de celda y de primeros vecinos de la estructura M' -fergusonita. Bajo presión, el único parámetro a de la celda de scheelita en el plano xy evoluciona hacia los parámetros de celda a y c de la estructura M' -fergusonita, tal como se muestra

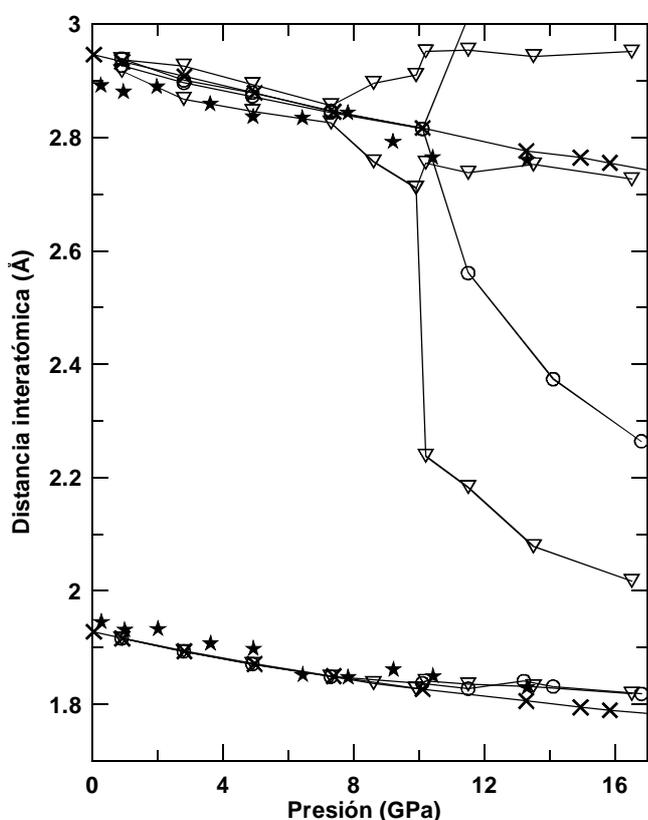


Figura 11.5: Dependencia con la presión de las distancias de primeros vecinos Li-F inferiores a 3 Å, para las estructuras scheelita (cruces), fergusonita (círculos) y M' -fergusonita (triángulos) de $YLiF_4$. Los datos experimentales de la ref. [71] se marcan con estrellas.

en la figura 11.2. Estos cambios en los parámetros de celda provocarían la anomalía en el modo E_g de menor frecuencia. Los cambios que se muestran en la figura 11.3 de las distancias de primeros y segundos vecinos Li-F (muy notables estos últimos y más ligeros los primeros, aunque también apreciables) afectarían a la forma de las unidades LiF_4 . Esto provocaría los cambios en los modos E_g más altos. La aparición de los nuevos modos Raman correspondería a la aparición de la fase M' -fergusonita, menos simétrica que la tipo scheelita.¹⁰¹

Debe notarse que la estructura fergusonita sufre cambios en los parámetros de celda y distancias de primeros vecinos similares a los de la M' -fergusonita. Sin embargo, las presiones a las que estos cambios suceden en la fergusonita son más elevadas y, por tanto, están

respectivamente, frente a la inversión. Sólo los modos g pueden ser activos Raman.

¹⁰¹ Aunque en esta memoria no se han realizado cálculos de fonones en el $YLiF_4$, sí se han realizado en el compuesto similar $PbWO_4$. En él se ha comprobado que efectivamente el modo E_g de menor frecuencia de la estructura scheelita (y, por extensión, de una fergusonita no muy distorsionada) corresponde a una vibración en el plano xy (principalmente de los átomos de Pb) y que los modos más altos corresponden a vibraciones internas de las unidades WO_4 (con los átomos de Pb prácticamente inmóviles).

También se ha comprobado que la reducción de simetría en una transición scheelita→fergusonita produce una ruptura de degeneración en frecuencia de modos Raman. Todo esto se comenta en más detalle en la sección 13.

en peor acuerdo con las presiones de 5-7 GPa a las que se observan experimentalmente las anomalías.

La figura 11.3 permite observar el aumento de coordinación del catión *B* con la presión. A presiones reducidas, la configuración tipo scheelita presenta a los átomos de litio rodeados por 4 primeros vecinos tipo flúor. Cuando el volumen se comprime y el YLiF_4 adopta la estructura fergusonita, se produce una disminución de dos distancias de segundos vecinos, obteniéndose una coordinación 4+2. En todo caso, debe notarse que las unidades LiF_4 son relativamente duras y hacen falta presiones elevadas para conseguir modificar el entorno de los átomos de litio.

La transición scheelita \rightarrow *M'*-fergusonita puede considerarse apoyada por la regla N-E del diagrama de Bastide. El dominio de coordinación [8-4+2] efectivamente aparece en dirección N-E respecto a la posición del compuesto YLiF_4 en el diagrama. Además, el compuesto NaCrF_4 , que está prácticamente justo en la diagonal N-E con respecto al YLiF_4 , tiene estructura tipo LaTaO_4 . Dicha estructura guarda relación con la *M'*-fergusonita, ya que ambas tienen la misma celda del grupo espacial nº 14 con átomos en posiciones (4*e*), y una coordinación catiónica similar ([8-4+2] para la estructura tipo *M'*-fergusonita y [6+2-6] para la estructura del compuesto NaCrF_4).

Para cerrar este apartado dedicado a la zona de baja presión, queda indicar que la posición de la fase zircón en las curvas $E(V)$ hace que pudiera ser una fase estable a presiones *negativas*. Así, desde un punto de vista puramente teórico, la transición zircón \rightarrow scheelita, observada en otros compuestos y prevista por el diagrama de Bastide, parecería cumplirse también en YLiF_4 .

11.4.- Segunda transición.

A presiones elevadas en YLiF_4 , se han considerado como candidatas a ser la tercera fase estable de alta presión las estructuras tipo wolframita (estable según el trabajo de Li [81]), YLiF_4 -Sen (encontrada por Sen aplicando técnicas de dinámica molecular en este fluoruro [77]), badeleyita y pseudoscheelita (propuestas en el trabajo de Errandonea y colaboradores [68]), las estructuras de los compuestos LaTaO_4 y BaMnF_4 en condiciones normales (relacionadas entre sí y con la primera como fase post-fergusonita en algunos compuestos tipo ABX_4), la estructura $\text{P2}_1/\text{n}$ (del tipo de las estructuras isomorfas BaWO_4 -II y PbWO_4 -III, observadas experimentalmente en condiciones de alta temperatura y presión en los wolframatos de bario y plomo, respectivamente [86,84]) y la estructura del compuesto SrUO_4 (situado en dirección N-E respecto al YLiF_4 en el diagrama de Bastide).

Además, se ha estudiado la estructura con grupo espacial *Cmca* descrita en el apartado 9.4. Como ya se ha indicado, esta estructura *Cmca* se obtuvo como una configuración de equilibrio de la celda formada por 24 átomos en posiciones (4*e*) del grupo espacial monoclinico nº 14. De acuerdo con los cálculos presentados en esta memoria, es estable a alta presión en YLiF_4 , PbWO_4 , BaWO_4 ,

CaWO_4 y SrWO_4 , aunque entre ellos tan sólo en el tetrafluoruro de itrio y litio hay indicaciones experimentales que podrían apuntar a su existencia en condiciones de alta presión y baja temperatura. En los wolframatos, la estructura Cmca aparece según los cálculos a presiones superiores, o muy próximas, a las máximas alcanzadas en el laboratorio hasta la fecha.

Las curvas de energía frente a volumen de la figura 11.6 muestran a la Cmca ¹⁰² como la fase estable a volúmenes más comprimidos, con la tipo SrUO_4 , también ortorrómbica, muy próxima. De acuerdo con las curvas de entalpía de la figura 11.3, a 17 GPa la Cmca se convierte en la fase de menor entalpía (a esa presión, la estructura SrUO_4 posee una entalpía superior en 15 meV). Este valor de la presión de transición está en un acuerdo excelente con el indicado por Grzechnik [71]. Como se muestra en la figura 11.3, la transición M' -fergusonita \rightarrow Cmca es bastante brusca, de manera que la presencia de barreras cinéticas entre estas estructuras puede provocar un intervalo de coexistencia en la celda de presión.¹⁰³ Nótese que la estructura tipo wolframita propuesta por Li y colaboradores también aparece tras una transición brusca de primer orden, y lo mismo sucede con la transición M' -fergusonita \rightarrow YLiF_4 -Sen propuesta en el trabajo de Sen.

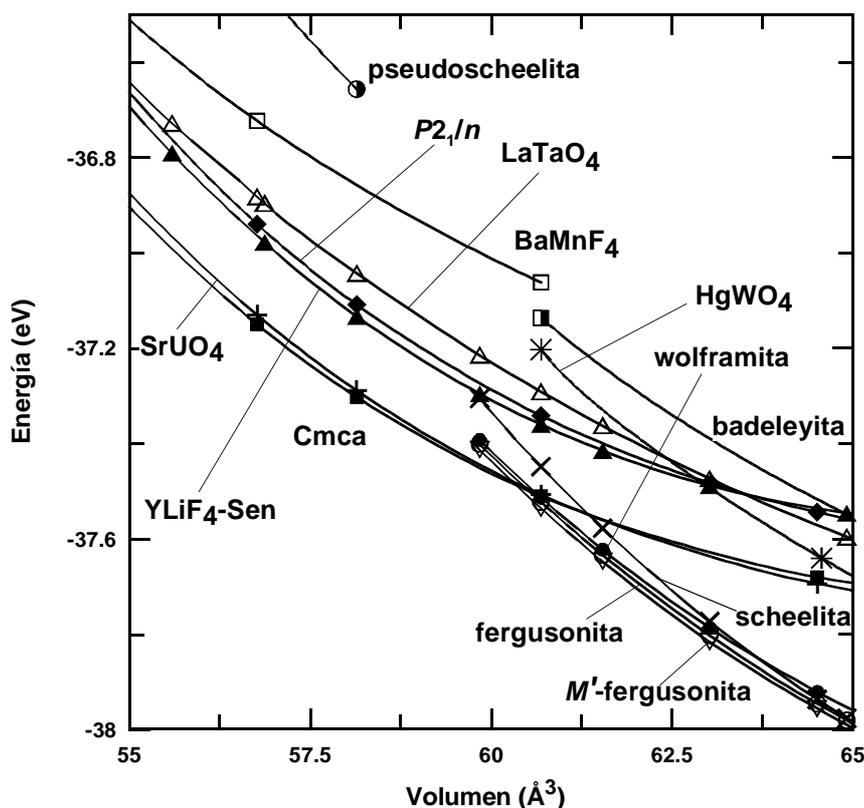


Figura 11.6: Curvas de energía frente a volumen en la zona relevante para la segunda transición de fase en YLiF_4 . La fase marcada como $\text{P2}_1/n$ es la tipo PbWO_4 -III/ BaWO_4 -II.

102 La evolución con la presión de los parámetros de celda de la estructura Cmca aparece en la figura 12.6, página 146, para los 5 compuestos tipo ABX_4 estudiados en esta memoria.

103 Esto es lo que sucede en la transición $\text{scheelita} \rightarrow \text{PbWO}_4$ -III en el compuesto PbWO_4 , de acuerdo con las medidas Raman que se comentan en la sección 13.

Otro dato que apunta a la Cmca como fase estable es su coordinación de primeros vecinos. A 19.5 GPa, hay 9 átomos de flúor a distancias entre 2.2 y 2.5 Å de cada catión de itrio, con los siguientes a distancias de más de 3 Å; en torno a los cationes de litio se distribuyen seis primeros vecinos de flúor a distancias de 1.8-2.2 Å, seguidos de otro más a 2.4 Å, y con el resto a distancias de más de 2.8 Å. Así, la coordinación de la estructura Cmca es [9-6+1], y habría aumentado desde la [8-4+2] de la *M'*-fergusonita de acuerdo con el comportamiento esperado bajo presión. Merece la pena subrayar que la coordinación catiónica de la Cmca está muy próxima a la de otras estructuras estables a alta presión en compuestos ABX_4 , como son las tipo LaTaO₄ y PbWO₄-III.

El diagrama de Bastide también parece apoyar la secuencia *M'*-fergusonita→Cmca propuesta. Al N-E del compuesto NaCrF₄ (cuya estructura está relacionada con la *M'*-fergusonita, como se indicó en el apartado anterior) se encuentra el compuesto SrUO₄, cuya estructura de presión ambiente presenta dos similitudes con la estructura Cmca: tiene simetría ortorrómbica y una coordinación [9-6] a alta presión. Además, como muestra la figura 11.6, las fases tipo Cmca y SrUO₄ se encuentran muy próximas energéticamente en el compuesto YLiF₄.

Tabla 11.3: Parámetros calculados de las fases tipo wolframita e YLiF₄-Sen, comparados con los obtenidos por Li [81] y Sen [77], escritos entre corchetes. En cuanto a la wolframita, hay que indicar que el ángulo monoclinico de esta estructura en el compuesto FeWO₄ (uno de los compuestos prototipo para esta forma cristalina) es de 90.08° y por tanto muy próximo al obtenido en esta memoria. El acuerdo entre las estructuras YLiF₄-Sen obtenidas en este trabajo y en el de Sen es bastante correcto.

	Wolframita	YLiF ₄ -Sen
$V(\text{Å}^3)$	73.86 [71.65]	58.14 [55.0]
p (GPa)	-0.3 [0]	17.54 [18]
Parámetros de celda		
a (Å)	5.136 [4.989]	6.017 [5.99]
b (Å)	5.363 [5.432]	9.656 [9.68]
c (Å)	5.362 [5.308]	4.288 [3.99]
β (°)	90.510 [94.962]	110.998 [108]
Posiciones Wyckoff		
Y	(0.5, 0.750, 0.25) [(0.5, 0.744, 0.25)]	(0.731, 0.394, 0.865) [(0.726, 0.403, 0.863)]
Li	(0, 0.246, 0.25) [(0, 0.204, 0.25)]	(0.774, 0.814, 0.896) [(0.783, 0.796, 0.819)]
F ₁	(0.263, 0.0638, 0.062) [(0.252, 0.061, 0.038)]	(0.864, 0.609, 0.924) [(0.887, 0.603, 0.937)]
F ₂	(0.264, 0.435, 0.433) [(0.253, 0.430, 0.412)]	(0.630, 0.510, 0.315) [(0.637, 0.525, 0.336)]
F ₃		(0.103, 0.674, 0.546) [(0.116, 0.674, 0.540)]
F ₄		(0.512, 0.747, 0.003) [(0.499, 0.705, 0.880)]

En cuanto a las otras estructuras consideradas, la wolframita nunca llega a ser más estable que la *M'*-fergusonita, manteniendo una separación de 20-30 meV pfu de energía. Esto está de acuerdo con los cálculos de Minisini [83] y la diferencia con el resultado de Li [81] se debe, en gran parte, a que en su trabajo no se consideró la estructura tipo *M'*-fergusonita. Seguramente también afecta el hecho de que en la ref. [81] la estructura fergusonita no aparezca reducida a scheelita a presión ambiente, lo que muestra una cierta falta de precisión en esos cálculos. Por otro lado, la transición scheelita→wolframita no está de acuerdo con la regla N-E del diagrama de Bastide: compárese, en la figura 10.1 de la página 112, la posición del YLiF₄ con la de los compuestos FeWO₄ y MnWO₄, que cristalizan en forma wolframita a presión ambiente.

La estructura YLiF₄-Sen presenta una coordinación elevada al igual que la Cmca, aunque su valor [10-8] está tal vez algo más fuera de lo normal para compuestos tipo ABX₄. De acuerdo con los cálculos de esta memoria, la estructura YLiF₄-Sen sería más estable que la *M'*-fergusonita a presiones por encima de los 23.3 GPa. Dicha presión es bastante más elevada que los 16 GPa obtenidos por Sen y la diferencia seguramente se debe a las diferencias entre los métodos de cálculo. Esta diferencia no parece impedir, sin embargo, una notable similitud entre las estructuras calculadas en ambos trabajos, como se muestra en la tabla 11.3. Muy próximas a la estructura YLiF₄-Sen aparecen las tipo P2₁/n (PbWO₄-III) y LaTaO₄ (a la que pertenece el NaCrF₄ ya nombrado), estructuras ambas que están de acuerdo con las predicciones del diagrama de Bastide.

En todo caso, hay que destacar que la entalpía de la fase Cmca es muy inferior que la de cualquiera otra de las estructuras consideradas en este estudio. Así, incluso si se pudiera mejorar el método de cálculo y los resultados variasen, es de esperar que esta estructura ortorrómbica siga siendo energéticamente muy competitiva a alta presión.

11.5.- Conclusiones.

A presión ambiente, los resultados de este trabajo están en buen acuerdo con las observaciones experimentales y los cálculos teóricos previos. Así, la estructura estable en condiciones normales es tipo scheelita, con un volumen de equilibrio que se diferencia del experimental en lo habitual dadas las aproximaciones empleadas.

A presiones más elevadas, la estructura *M'*-fergusonita parece una mejor candidata que la fergusonita a ser la segunda fase estable del compuesto YLiF₄. La *M'*-fergusonita presenta una entalpía menor y sufre cambios estructurales a presiones que pueden corresponder mejor a las de las anomalías Raman y de fotolumiscencia. No obstante, debe notarse que ambas fergusonitas están muy próximas estructural y energéticamente, lo que podría explicar la observación experimental de la (*M*-)fergusonita. El diagrama *p-T* de la referencia [82] indica también que la temperatura puede

tener un efecto importante sobre la estabilidad relativa de las dos fergusonitas.

A presiones en torno a 17 GPa, la fase más estable según este estudio es la tipo Cmca descrita en el apartado 9.4 y no considerada en ningún trabajo previo sobre este compuesto. La presión de esta transición coincide con la medida experimentalmente y las características estructurales de esta fase parecen estar de acuerdo con lo previsto por el diagrama de Bastide. Las otras estructuras propuestas en trabajos anteriores presentan energías significativamente más altas. Así, aunque no puede descartarse que alguna otra estructura, no considerada en estos cálculos, sea más estable en $YLiF_4$, lo cierto es que la Cmca es la mejor de las candidatas evaluadas.

12.- Comportamiento bajo presión de los wolfratos de calcio, estroncio, bario y plomo.

12.1.- Antecedentes.

Los wolfratos de Ca, Sr, Ba y Pb han recibido bastante atención por parte de la comunidad científica en los últimos tiempos, debido principalmente a sus usos tecnológicos, tales como la fabricación de láseres y detectores tipo *scintillator*.

Está firmemente establecido que los cuatro compuestos cristalizan a presión ambiente en la estructura tipo scheelita. El compuesto PbWO_4 presenta la característica especial de poderse encontrar, de manera natural, también en forma de raspita [96]. El comportamiento bajo presión de estos compuestos no está, sin embargo, tan claro.

En el compuesto CaWO_4 , experimentos realizados en la década de 1970 mostraron la existencia de una primera transición de fase en torno a 10 GPa. Ya en 2003, Errandonea y colaboradores identificaron dicha fase como del tipo wolframita, una de las candidatas habituales a fase estable de alta presión en los compuestos tipo ABX_4 , e incluso propusieron un mecanismo de transformación scheelita \rightarrow wolframita [68]. Sin embargo, en el mismo año Grzechnik caracterizó la segunda fase de alta presión en CaWO_4 como tipo fergusonita. Un trabajo más reciente de Errandonea en 2005, asegurando condiciones hidrostáticas en el interior de la celda de presión, ha confirmado la existencia de la estructura tipo fergusonita a alta presión, descartando la wolframita [63]. En base al deterioro de los espectros de difracción, en este último estudio también se comenta la posibilidad de que el wolfrato de Ca sufra un proceso de amorfización a presiones superiores a 15 GPa.

En SrWO_4 , los grupos experimentales de Kuzmin [79], Grzechnik [80] y Errandonea [63] han observado recientemente una segunda fase bajo presión con coordinación 6 para el wolframio, identificada por Kuzmin como wolframita, y por Grzechnik y Errandonea como fergusonita. En todos los casos, la transición se produce en torno a los 10 GPa, y es importante subrayar que Grzechnik descarta la posibilidad de que la estructura pueda ser del tipo $\text{PbWO}_4\text{-III}/\text{BaWO}_4\text{-II}$ a estas presiones. Según los trabajos [80] y [63], en torno a 15 GPa aparecen indicios de amorfización o descomposición química.

Experimentos de Chang a principios de la década de 1970 mostraron la existencia de una fase de alta presión y temperatura en PbWO_4 , bautizada como $\text{PbWO}_4\text{-III}$ [84,85]. Poco tiempo después, esta estructura fue también observada en BaWO_4 por Fujita, compuesto en el que se la designó como $\text{BaWO}_4\text{-II}$ [87,86]. Sin embargo, experimentos posteriores sólo bajo presión no encontraron rastro de esas estructuras, sugiriéndose fases de alta presión tipo HgWO_4 en ambos

wolframatos. Medidas más recientes han corregido esas caracterizaciones: de acuerdo con Grzechnik [70], Panchal [75] y Errandonea [64], la primera transición en PbWO_4 se produciría a 4.5 GPa (según Grzechnik, hacia una fase no identificada, aunque descarta las tipo fergusonita, PbWO_4 -III, BaMnF_4 , LaTaO_4 y HgWO_4) ó 9 GPa (según Errandonea, hacia fergusonita), con una segunda transición a 16.7 GPa (Errandonea, PbWO_4 -III). En BaWO_4 , la primera transición tendría lugar a 7 GPa (Panchal y Errandonea, fergusonita), seguida de otra a 14 GPa (Panchal, estructura no identificada) o a 10 GPa (Errandonea, BaWO_4 -II). Hay que subrayar que, en los experimentos a temperatura ambiente realizados por Errandonea, las fases PbWO_4 -III y BaWO_4 -II aparecen tras la fergusonita a presiones superiores a las medidas en las experiencias de Chang y Fujita, realizadas en condiciones de alta temperatura.

Existe todavía otro conjunto más de medidas bajo presión en PbWO_4 (BaWO_4) de interés, en este caso de frecuencias Raman, realizadas por Manjón y colaboradores [65,66]. En ellas se han observado indicios de la presencia de la fase PbWO_4 -III (BaWO_4 -II) a presiones de unos 6 GPa (7 GPa), en coexistencia con la tipo scheelita. Aumentando la presión, a 8 GPa (7.5 GPa) aparecen indicios de la fase fergusonita junto con las otras dos ya existentes. Si se comprime todavía más el volumen, por encima de 14.6 GPa (9.5 GPa) la única fase que se observa es la tipo $\text{P2}_1/\text{n}$.¹⁰⁴

Como se puede concluir por la variedad de las medidas experimentales, las medidas en los dos wolframatos de Pb y Ba no resultan sencillas. Concretamente, en PbWO_4 los espectros de difracción presentan un ensanchamiento de los picos apreciable incluso a presiones bajas, próximas a la segunda transición de fase. A presiones de 20 GPa (47 GPa) podría producirse una amorfización del sólido, de acuerdo con las experiencias de Errandonea en PbWO_4 (BaWO_4).

A nivel teórico, el comportamiento bajo presión del wolframato de plomo ha sido estudiado por Li *et al.* [98], obteniendo una estructura raspita muy inferior en energía a la tipo scheelita y confirmando la posibilidad de una transición a alta presión a PbWO_4 -III (aunque aparentemente en ese trabajo no se tomó en consideración ninguna otra estructura como candidata a fase estable).

Todo lo anterior muestra el interés de estudiar de una forma sistemática los cuatro wolframatos y aclarar su comportamiento. En las páginas siguientes se presentan resultados teóricos *ab initio* que pretenden ayudar a ello.

¹⁰⁴ Muy recientemente, Errandonea y colaboradores han publicado resultados de medidas ópticas en PbWO_4 [97]. En base a los cambios en el *gap* entre las bandas de valencia y conducción, en dicho trabajo se concluye que el compuesto sufre transiciones estructurales a 6.3 y 12.2 GPa. La variedad de resultados experimentales, dependiendo de la técnica utilizada y las condiciones de medida, es buena muestra de las dificultades a las que hay que hacer frente en el laboratorio y subraya la importancia de los cálculos *ab initio* como forma de obtener más información.

12.2.- Detalles de los cálculos.

Empleando el código VASP, se han estudiado las estructuras del apartado 9 cuya existencia en los cuatro wolframatos es más probable, en base a indicaciones experimentales o a su posición en el diagrama de Bastide. En todos los casos se ha realizado una optimización completa de la celda y las posiciones atómicas, de la misma forma que en el caso del YLiF₄.

A fin de conseguir la misma convergencia en la energía total y en la presión de cada fase (1 meV pfu y 0.1 GPa, respectivamente), y también una comparación similar entre las estructuras tipo scheelita calculada y experimental en cada compuesto (en lo que se refiere a volumen de equilibrio, módulo de volumen y su primera derivada), se han empleado los siguientes pseudopotenciales y energías de *cutoff*: en CaWO₄ se han utilizado pseudopotenciales ultrasuaves, con un *cutoff* de 850 eV para la base de ondas planas (1300 eV para representar la parte de aumentación); en los cálculos de SrWO₄, también realizados empleando pseudopotenciales ultrasuaves, se utilizó un *cutoff* de 495 eV (700 eV para las cargas de aumentación); en BaWO₄ se emplearon pseudopotenciales tipo PAW, con 875 eV como energía de *cutoff* (888.8 eV para las cargas de aumentación); y en PbWO₄, pseudopotenciales ultrasuaves y un *cutoff* de 692.5 eV (1225 eV para la parte de aumentación). En todos los casos, se empleó la aproximación GGA Perdew-Wang '91 para describir la energía de canje y correlación.

Las energías de *cutoff* empleadas en los tres wolframatos en los que se usaron pseudopotenciales ultrasuaves se pueden comparar directamente. El valor de la energía de *cutoff* en este tipo de compuestos está determinado principalmente por el pseudopotencial del oxígeno, que contiene componentes 2s y 2p muy localizadas en torno al núcleo y, por tanto, muy duras (véase la figura 3.2 de la página 41). Los resultados en los compuestos de Sr y Pb son correctos en comparación con los experimentales, lo que demuestra que el *cutoff* empleado en ellos es apropiado y que, por tanto, el empleado en el wolframato de Ca es excesivo.

En el estudio de estos tres wolframatos se emplearon las mismas configuraciones electrónicas de valencia en los pseudopotenciales del W y el O, 5d⁵6s¹ y 2s²2p⁴, respectivamente. En el pseudopotencial del Ca se trataron explícitamente los electrones de la configuración 4s², en el Sr los 4p⁶5s² y en el Pb los 5d¹⁰6s²6p². Así, aunque el *cutoff* empleado en el wolframato de calcio es excesivo, el bajo número de electrones tratados compensa para producir un esfuerzo computacional similar en todos estos compuestos, de forma que ha parecido deseable emplear el mayor *cutoff* posible.

Hay que resaltar que los resultados así obtenidos establecen secuencias de transiciones estructurales bajo presión coherentes (como se verá en las siguientes páginas) y que la elección del tipo de pseudopotencial y aproximación para la energía de canje y correlación (siempre que sea

GGA) no parece tener efectos realmente importantes sobre las curvas $E(V)$. Por ejemplo, cálculos en PbWO_4 usando pseudopotenciales PAW, con un *cutoff* de 800 eV y la aproximación GGA PBE [11] para la energía de canje y correlación, conducen a una fase tipo scheelita con $V_0=94.44 \text{ \AA}^3$, $B_0=64.1 \text{ GPa}$ y $B'_0=4.7$. Estos valores están muy próximos a los de la scheelita obtenida empleando los pseudopotenciales ultrasuaves ya indicados (tal y como se muestra en la tabla 12.1). Las presiones de transición tampoco cambian significativamente: empleando los pseudopotenciales PAW, la presión de coexistencia scheelita \rightarrow LaTaO_4 es 9.15 GPa y, usando los ultrasuaves, 9.35 GPa.

12.3.- Situación a presión ambiente.

Las curvas de energía frente a volumen (en la zona de volúmenes poco comprimidos) y entalpía frente a presión para los cuatro wolframatos pueden verse en las figuras 12.1 y 12.2, respectivamente. De acuerdo con estas figuras, la estructura estable a presión ambiente es del tipo scheelita en todos los compuestos estudiados.¹⁰⁵ La tabla 12.1 muestra los resultados de ajustes de una curva tipo Birch-Murnaghan de 4º orden a los datos de energía y volumen. Los volúmenes de equilibrio aparecen sobreestimados en la forma habitual para la aproximación GGA y este tipo de compuestos, mientras que las pendientes y las curvaturas son bastante similares a los experimentales. Respecto al trabajo teórico de Li [98] en PbWO_4 , cabe indicar que, si bien su volumen de equilibrio de 88.2 \AA^3 está más próximo al experimental, el módulo de volumen indicado de 185 GPa¹⁰⁶ es casi el triple del experimental. Así, es posible que la forma de las curvas $E(V)$ mostradas en la ref. [98] no sea correcta.

Las diferencias de los volúmenes de equilibrio corresponden a las diferencias de los radios iónicos de los cationes A. El ión Ba^{2+} tiene un radio de 1.42 \AA y el Ca^{2+} , de 1.12 \AA (en ambos casos, para una coordinación 8 y siguiendo la referencia [72]), lo que supone un cociente de 1.27. Este valor se compara relativamente bien con los de 1.32 y 1.29 para los cociente de volúmenes de equilibrio según teoría y experimento, respectivamente. El cociente de los radios de los iones Pb^{2+} y Sr^{2+} es 1.02, y está de acuerdo con que el cociente de sus volúmenes sea 1.04 según los cálculos y 1.03 según las medidas experimentales. Así, dado que los cálculos *ab initio* reproducen la situación de presión ambiente, es de suponer que sean capaces de estudiar la situación bajo presión.

¹⁰⁵ En el apéndice de la página 157 se da información estructural detalla de la fase scheelita de los cuatro wolframatos. En dicho apéndice se han concentrado todas las tablas con valores de los parámetros internos y de celda de las estructuras más importantes según estos cálculos.

¹⁰⁶ De hecho, las tres fases calculadas por Li (scheelita, raspita y PbWO_4 -III) presentan módulos de volumen muy altos, próximos a 200 GPa. Esto puede apuntar a algún tipo de error sistemático, en los cálculos estáticos y/o en el ajuste a la ecuación de estado. La elección de la aproximación LDA para el canje y correlación usada en ese trabajo, si bien no parece la más acertada, no es probable que produzca diferencias tan notables entre los resultados teórico y experimental.

Tabla 12.1: Volumen de equilibrio (V_0), módulo de volumen (B_0) y su primera derivada (B'_0), y radio del catión A (r_A , radio iónico efectivo para coordinación 8 según la ref. [72]) para los cuatro wolfratos estudiados. Entre corchetes aparecen valores experimentales de las referencias [63] y [64].

Compuesto	V_0 (\AA^3)	B_0 (GPa)	B'_0	r_A (\AA)
CaWO ₄	79.6 [78.0]	72.2 [74]	4.3 [5.6]	1.12
SrWO ₄	90.5 [86.8]	62.4 [63]	5.2 [5.2]	1.26
BaWO ₄	105.2 [100.7]	52.0 [55.5]	5.0 [5.0]	1.42
PbWO ₄	94.0 [89.4]	66 [66]	4.7 [5.6]	1.29

En el caso del compuesto PbWO₄ a presión cero, la estructura raspita se encuentra muy próxima a la scheelita, con una diferencia de energía de unos 20 meV pfu. El volumen de equilibrio de la curva de raspita es de 94.9 \AA^3 , lo que supone una diferencia del 0.9% respecto al volumen de equilibrio V_0 de la scheelita. Experimentalmente, se ha medido una diferencia del 0.5% [96], mientras que en los cálculos de Li la diferencia entre los volúmenes de equilibrio es también del 0.9% [98]. Sin embargo, en los cálculos de la ref. [98] la curva de la fase raspita se encuentra muy por debajo de la correspondiente a la scheelita, a unos 150 meV pfu de energía, lo que puede ser una diferencia excesiva para dos fases que aparecen de forma natural en condiciones normales de presión y temperatura. En cuanto a los otros compuestos estudiados, sólo en el caso del wolfrato de calcio la fase tipo raspita se encuentra próxima a la scheelita, aunque sin llegar a estar tan próxima como en el wolfrato de plomo.

Al igual que en el compuesto YLiF₄, la curva $E(V)$ de la fase tipo zircón aparece a la derecha y por encima de la scheelita en los cuatro wolfratos, sugiriendo que podría ser estable si se aplicara una presión *negativa*, de acuerdo con el esquema de transiciones previsto por el diagrama de Bastide.

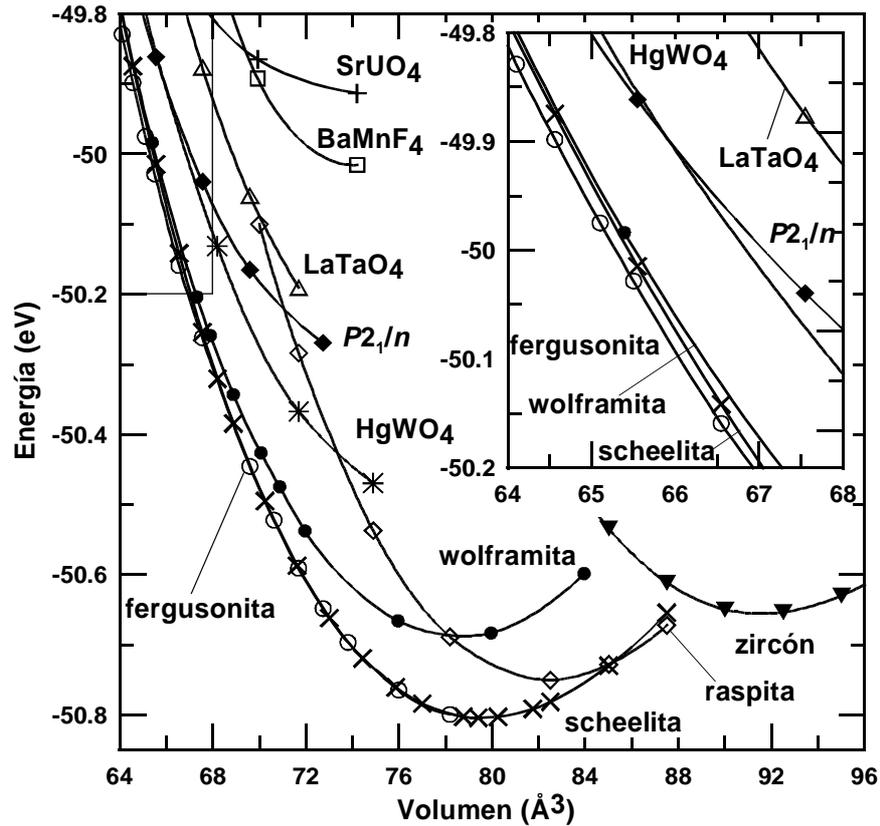


Figura 12.1.a) CaWO_4 : curvas $E(V)$ relevantes para la primera transición de fase. En menor tamaño se muestra la zona marcada en la figura principal. La etiqueta $P2_1/n$ indica la curva de la estructura tipo $\text{PbWO}_4\text{-III}/\text{BaWO}_4\text{-II}$. La zona de volúmenes más comprimidos se puede observar en la figura 12.4.

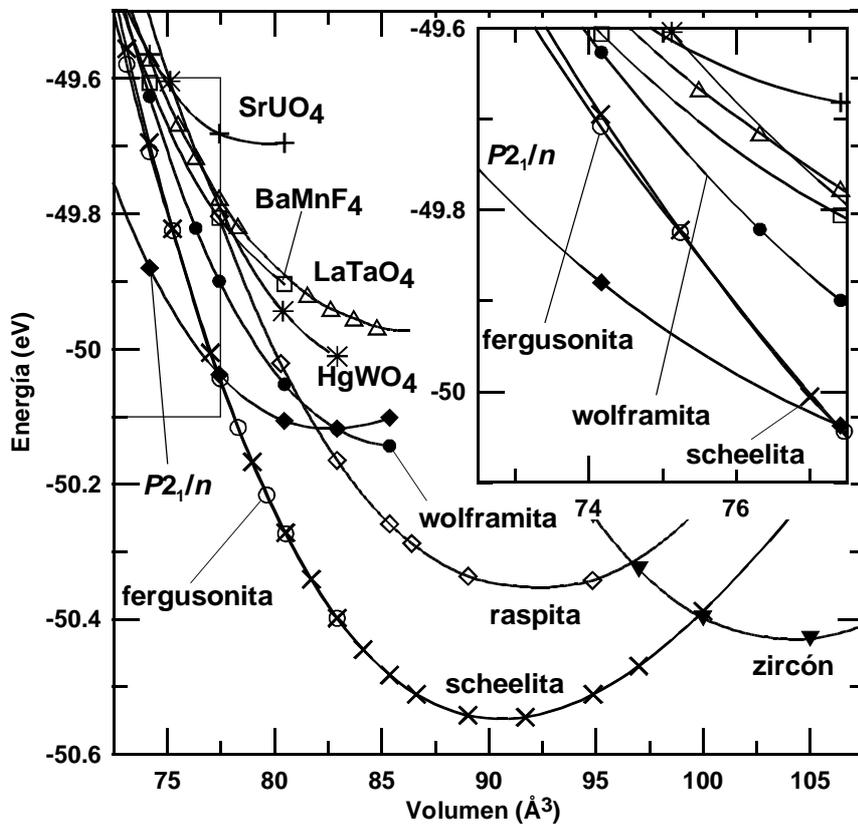


Figura 12.1.b) SrWO_4 : curvas $E(V)$ a volúmenes poco comprimidos.

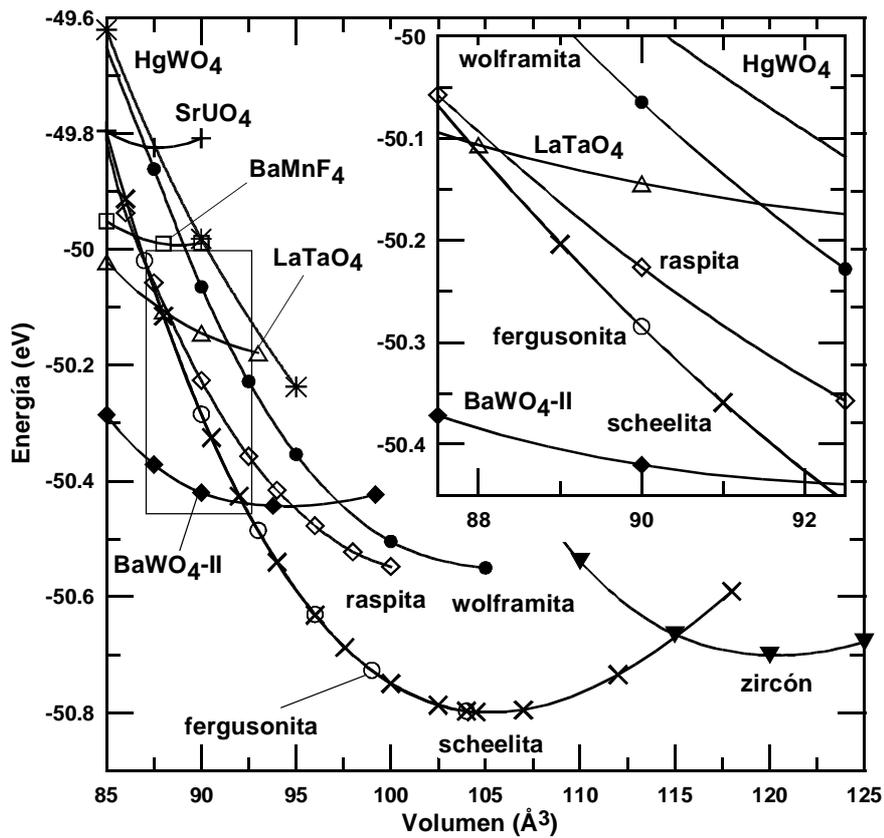


Figura 12.1.c) $BaWO_4$: curvas $E(V)$ relevantes para la primera transición de fase. La etiqueta P2/n indica la curva de la estructura tipo $PbWO_4$ -III/ $BaWO_4$ -II. La zona de volúmenes más comprimidos se puede observar en la figura 12.4.

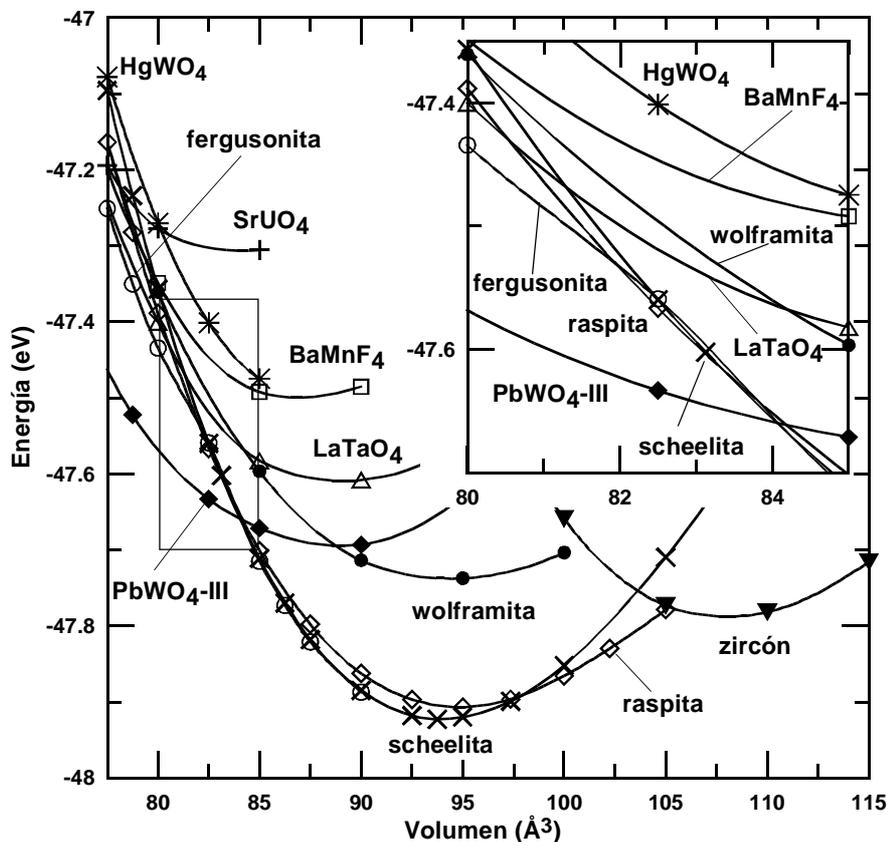


Figura 12.1.d) $PbWO_4$: curvas $E(V)$ a volúmenes poco comprimidos.

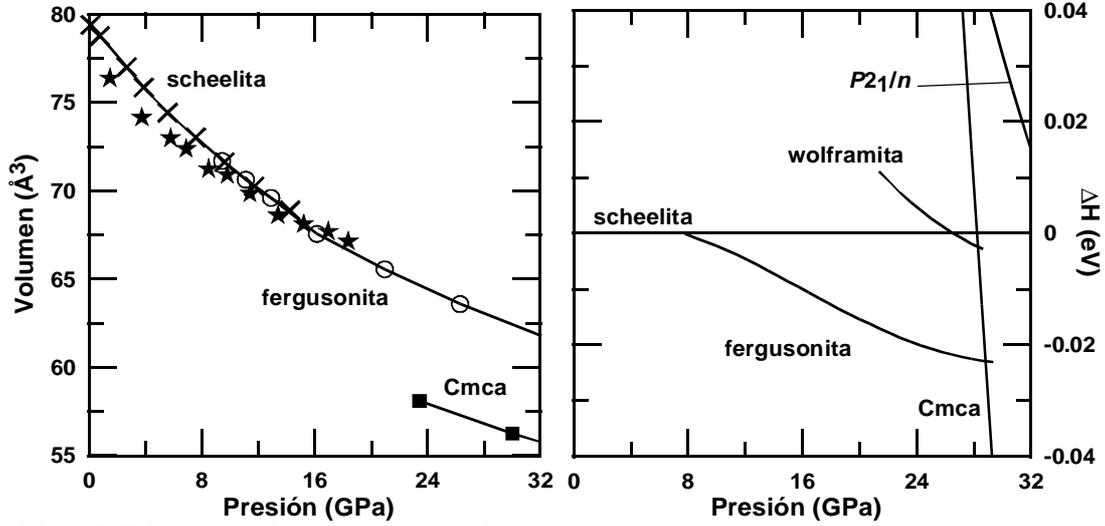


Figura 12.2.a) CaWO_4 : curvas $V(p)$ (izquierda) y $H(p)$ (derecha) calculadas. La entalpía de la fase scheelita se ha tomado como referencia en la figura de la derecha. En la figura de la izquierda, las estrellas indican resultados experimentales de la referencia [63].

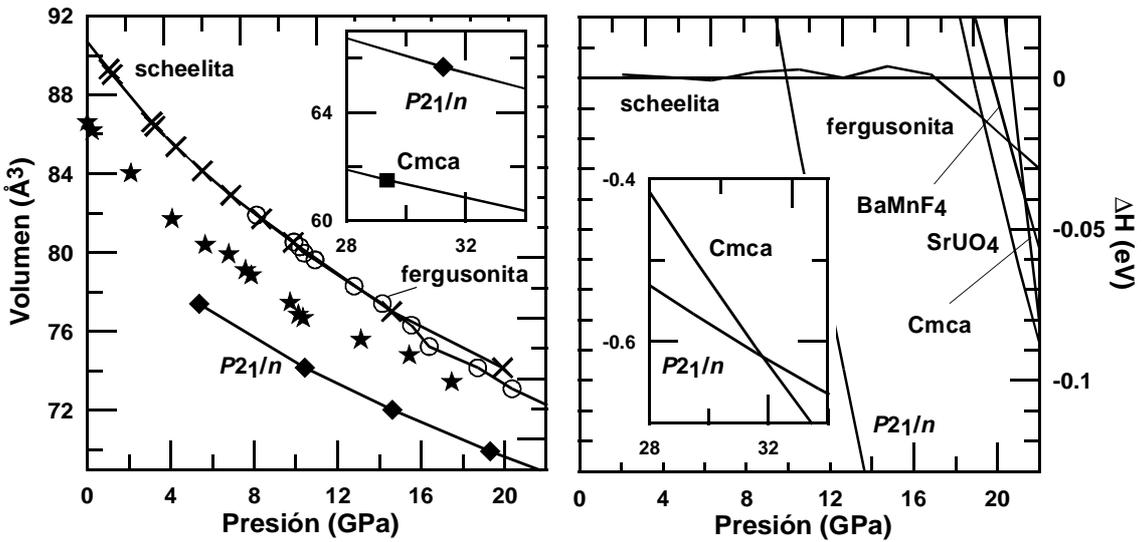


Figura 12.2.b) SrWO_4 : curvas $V(p)$ y $H(p)$ calculadas. En menor tamaño se muestra la zona relevante para la transición a la estructura Cmca, situada fuera de los ejes principales. En la figura de la izquierda, las estrellas indican resultados experimentales de la referencia [63].

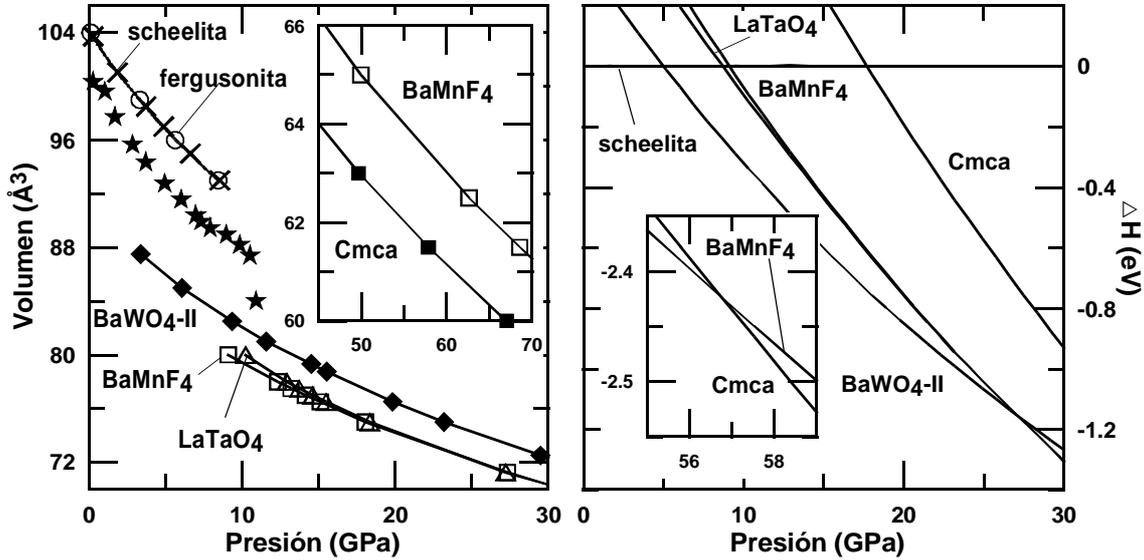


Figura 12.2.c) BaWO_4 : curvas $V(p)$ (izquierda) y $H(p)$ (derecha) calculadas. En menor tamaño se muestra la zona relevante para la transición a la estructura tipo Cmca . En la figura de la izquierda se representan con estrellas datos experimentales de la referencia [64].

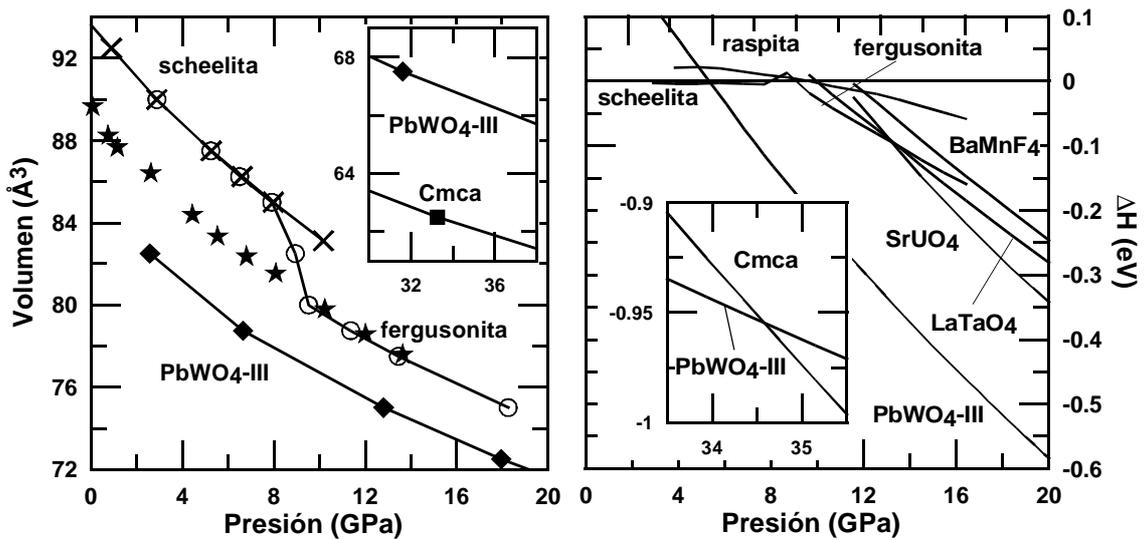


Figura 12.2.d) PbWO_4 : curvas $V(p)$ y $H(p)$ calculadas. En menor tamaño se muestra la zona relevante para la transición a la estructura Cmca , situada fuera de los ejes principales. En la figura de la izquierda, las estrellas indican resultados experimentales de la referencia [64].

12.4.- Transiciones scheelita→fergusonita.

Las gráficas de la figura 12.1 muestran que, al disminuir el volumen, la estructura tipo scheelita da paso a otras fases más estables, que en el caso del compuesto CaWO_4 es fergusonita, y en SrWO_4 , BaWO_4 y PbWO_4 , tipo $\text{P2}_1/\text{n}$ (BaWO_4 -II/ PbWO_4 -III).

Olvidando de momento la estructura tipo $\text{P2}_1/\text{n}$, la fergusonita se estabiliza frente a la scheelita de manera similar en todos los compuestos. A presión ambiente, la estructura fergusonita se encuentra reducida a scheelita, con la misma configuración estructural y energía. Conforme aumenta la presión, las dos estructuras se van diferenciando cada vez más, en un proceso relativamente lento y suave.

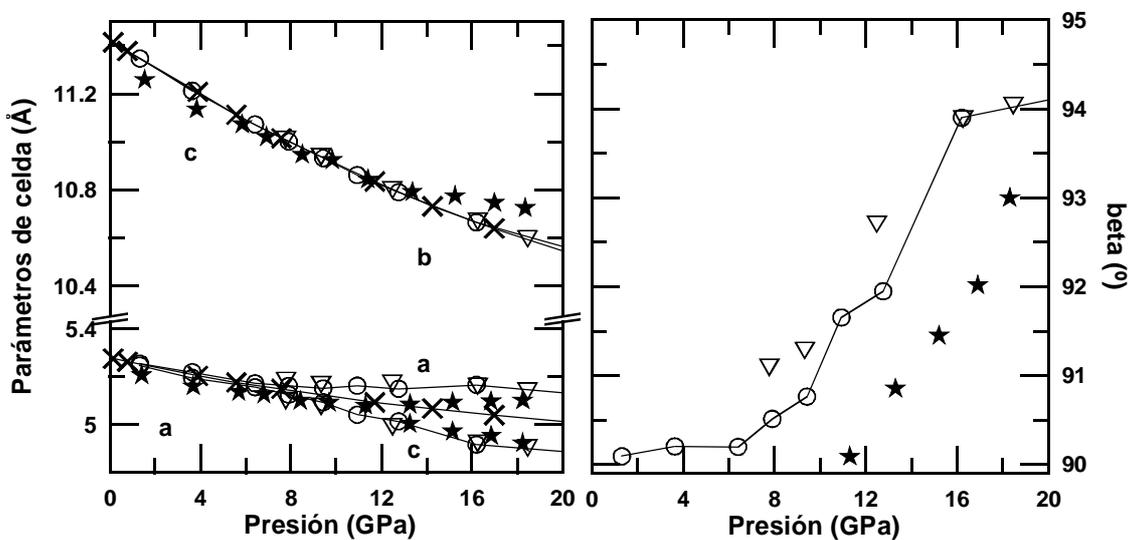


Figura 12.3.a) CaWO_4 : evolución con la presión de los parámetros de celda a y c de la estructura scheelita (cruces), y a , b , c y β de las estructuras fergusonita (círculos) y M' -fergusonita (triángulos). Las estrellas indican los resultados experimentales de la ref. [63].

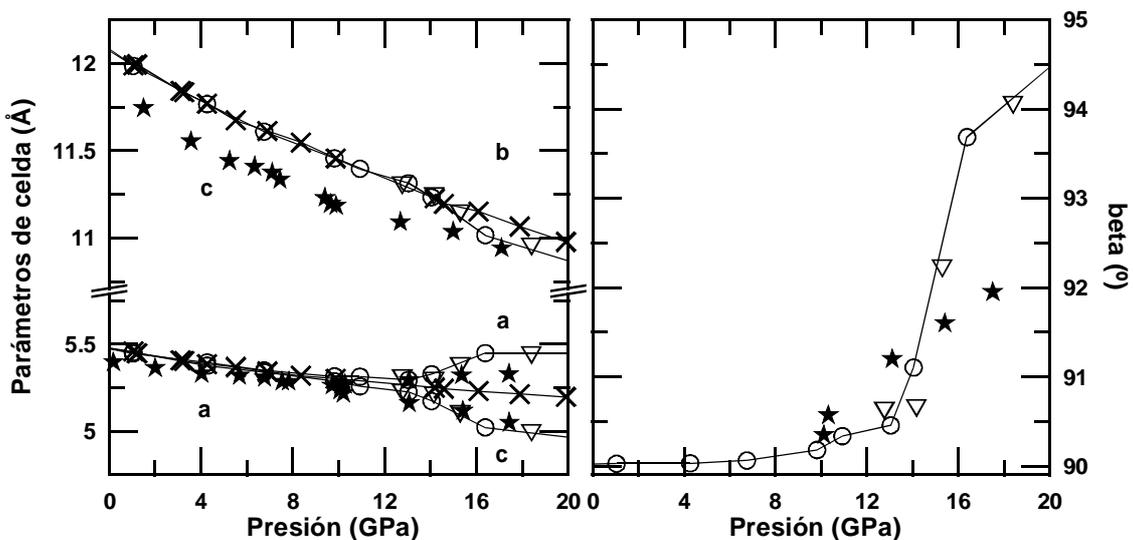


Figura 12.3.b) SrWO_4 : dependencia con la presión de los parámetros de celda de las estructuras scheelita (cruces), fergusonita (círculos) y M' -fergusonita (triángulos). Los datos experimentales marcados con estrellas provienen de la ref. [63].

En la figura 12.3 se puede ver la evolución de los parámetros de celda de la estructura tipo fergusonita. Estos parámetros están en un acuerdo relativamente bueno con las medidas de laboratorio, apareciendo las mayores diferencias en PbWO_4 . Sin embargo, hay que tener en cuenta que los estudios experimentales en el wolframato de plomo son difíciles, ya que los picos de difracción son muy anchos incluso a presiones reducidas.¹⁰⁷

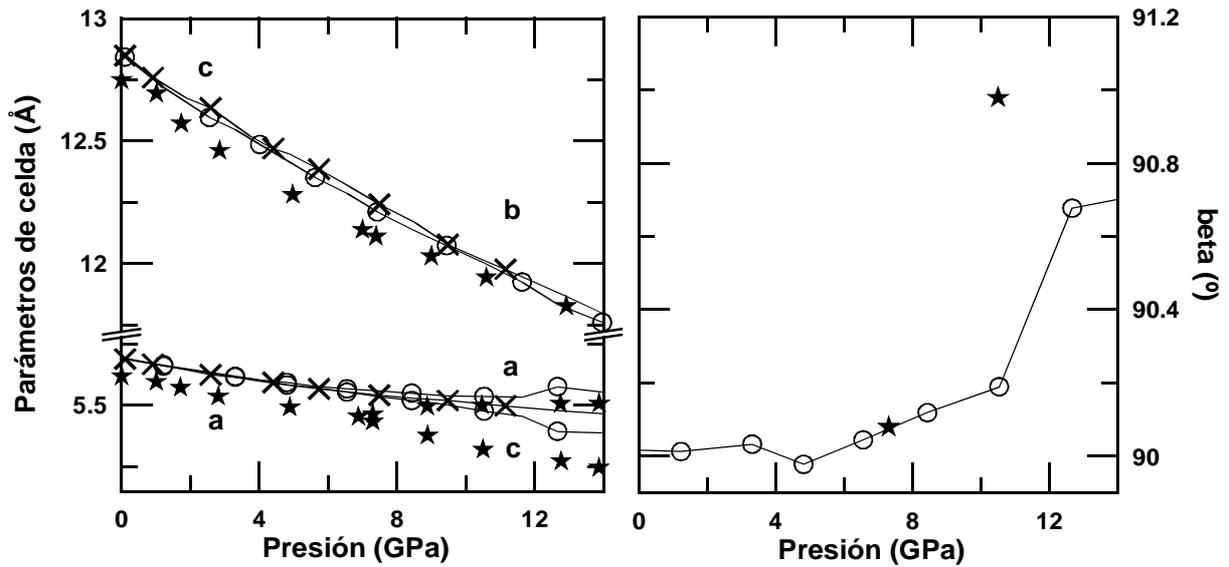


Figura 12.3.c) BaWO_4 : dependencia con la presión de los parámetros de celda de la estructuras scheelita (cruces) y fergusonita (círculos). Los datos experimentales (marcados con estrellas) pertenecen a la ref. [64].

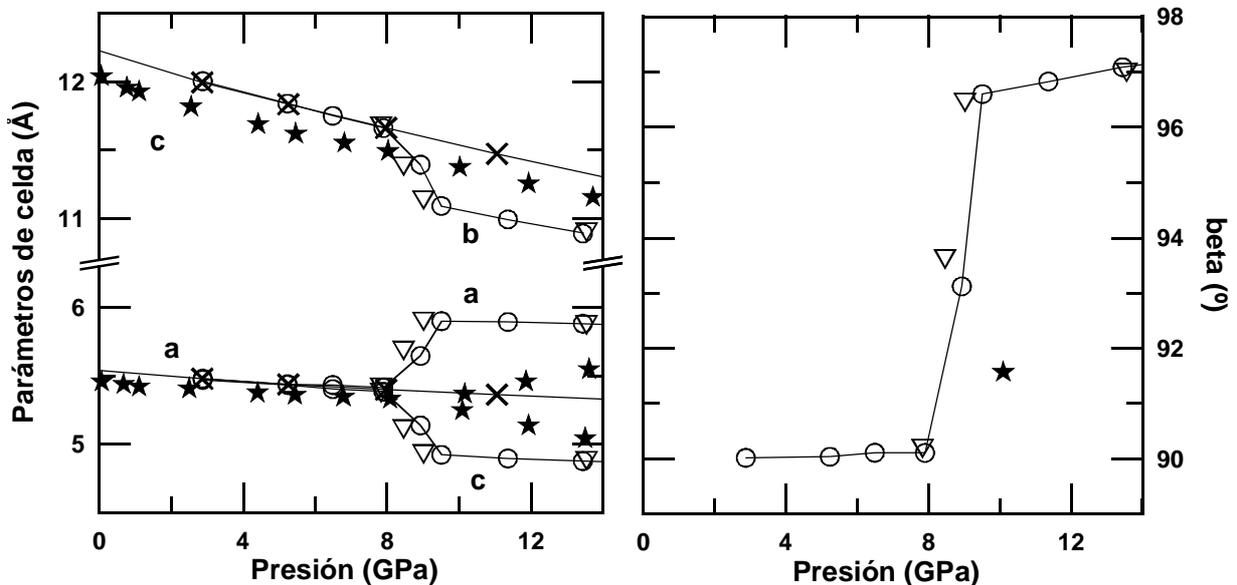


Figura 12.3.d) PbWO_4 : evolución de los parámetros de celda de las estructuras scheelita (cruces), fergusonita (círculos) y *M'*-fergusonita (triángulos) bajo presión. Las estrellas corresponden a datos experimentales de la ref. [64].

¹⁰⁷ Debido a esto, no se pudieron determinar los parámetros internos de la fergusonita en la ref. [64] y ni tan siquiera caracterizar la estructura de alta presión en la ref. [70].

Las presiones de aparición de la estructura tipo fergusonita en los cuatro compuestos también están de acuerdo con las observadas experimentalmente según las referencias [63] y [64], como se puede ver en la tabla 12.2.

Tabla 12.2: Presiones (en GPa) de aparición de la estructura fergusonita, según la evolución de los parámetros de celda y el momento en el que hay una diferencia apreciable entre las curvas de entalpía de scheelita y fergusonita. Para la evolución de la celda se dan dos valores. El más bajo corresponde al primer indicio de la aparición de la estructura fergusonita y el más alto a la presión a la que ya la distorsión es muy apreciable, de acuerdo con lo presentado en las figuras 12.3. Los valores experimentales provienen de las referencias [63,64]. El primer valor indicado corresponde a medidas ADXRD y el segundo, a medidas XANES.

Compuesto	Según los parámetros de	Según el corte de las curvas de	Experimental
	celda	entalpía	
CaWO ₄	8 - 13	8	10.8 - 11.3
SrWO ₄	10 - 14	17	9.9 - 13.7
BaWO ₄	7.5 - 13	(siempre igual a la scheelita)	7.1 - (no observada)
PbWO ₄	8 - 9	9	9.1 - 9

Como se ve en la tabla 12.2, los métodos ADXRD (*Angle Dispersive X-Ray Diffraction*) y XANES (*X-Ray Absorption Near Edge*) empleados en las referencias [63] y [64] ofrecen resultados diferentes, sobre todo en los compuestos SrWO₄ y BaWO₄. El método ADXRD es capaz de detectar cambios generales en la estructura, mientras que la técnica XANES utilizada es sensible a los cambios locales en torno a los átomos de W. Las diferencias entre los resultados de ambos métodos de medida se pueden explicar en base a la figura teórica 12.3.

Según los resultados teóricos mostrados en la figura 12.3.b, en el compuesto SrWO₄ la transición scheelita→fergusonita se produce en dos etapas: a unos 10 GPa aparecen los primeros cambios en los parámetros celda, que son bastante pequeños y se mantienen constantes hasta aproximadamente 14 GPa, presión a la que la distorsión aumenta apreciablemente. El valor de 10.1 GPa de las medidas ADXRD parece estar de acuerdo con la aparición de los primer indicios de la distorsión, mientras el de 13.7 GPa XANES corresponde a la presión a la que la distorsión es muy apreciable según los cálculos. Una distorsión tan apreciable en la celda afectará a las unidades WO₄, que al ser bastante duras no se habrán deformado hasta ese momento.¹⁰⁸ Este cambio en el entorno del catión de wolframio es el que se ha detectado mediante la técnica XANES.

En el compuesto BaWO₄ (figura 12.3.c), el comportamiento teórico también está de acuerdo con el experimental. La distorsión calculada de la estructura fergusonita respecto a la scheelita es bastante pequeña (aunque apreciable) y el resultado es que las medidas ADXRD son capaces de detectarla, pero las XANES no.

¹⁰⁸ Las unidades WO₄ tendrán un comportamiento similar al de las unidades LiF₄ que ya se comentó en la sección anterior. Véase el comportamiento de las distancias Li-F en la figura 11.5 de la página 121.

En el caso del compuesto CaWO_4 mostrado en la figura 12.3.a, la transición scheelita a fergusonita no se produce en dos etapas tan claramente diferenciadas como en caso del SrWO_4 . Así, en XANES y ADXRD se han medido presiones muy similares, en torno a 11 GPa. Este valor parece en buen acuerdo con el correspondiente a una diferencia apreciable entre las estructuras fergusonita y scheelita según los cálculos.

La presión de aparición de la distorsión tipo fergusonita en PbWO_4 está de acuerdo con la experimental. El acuerdo entre las dos medidas experimentales de XANES y ADXRD seguramente se debe a la misma razón que en el caso del compuesto CaWO_4 : los cambios estructurales son apreciables desde el momento en que se inicia la distorsión de scheelita a fergusonita.

De acuerdo con la evolución de los parámetros de celda (figura 12.3), y las curvas $E(V)$ y $V(p)$ (figuras 12.1 y 12.2), las transiciones scheelita a fergusonita son de segundo orden o débilmente de primer orden (este último podría ser el caso, sobre todo, en el compuesto PbWO_4). Esto produce que las curvas de entalpía de las fases scheelita y fergusonita se mantengan próximas, dentro de la precisión de los cálculos, más allá de la presión a la que aparece la distorsión en los parámetros de celda. El caso del BaWO_4 es extremo, ya que en el intervalo de presiones estudiado no se ha observado una separación de las curvas de entalpía superior a la precisión del cálculo. Sin duda, esto se debe al hecho de que en este compuesto la distorsión de la estructura fergusonita respecto a la scheelita es bastante pequeña.

Un detalle importante de estos cálculos es que la estructura tipo M' -fergusonita no parece diferenciarse de la fergusonita, contrariamente a lo que sucede en el caso del YLiF_4 . Es posible que la precisión de los cálculos no sea suficiente para detectar diferencias de energía tan pequeñas como las encontradas en el estudio del fluoruro, pero lo cierto es que tampoco hay datos experimentales que puedan apoyar la presencia de una fase tipo M' -fergusonita. En todo caso, debe recordarse que la estructura tipo M' -fergusonita en el YLiF_4 no es excesivamente diferente de la fergusonita.

Otro detalle interesante lo muestran las curvas $E(V)$ obtenidas en el compuesto CaWO_4 (figura 12.1.a). En ellas se ve que, aunque la estructura tipo fergusonita es más estable, la tipo wolframita se encuentra muy próxima en energía. Esto puede justificar la observación experimental de la estructura tipo wolframita en los primeros experimentos, sin condiciones hidrostáticas en el interior de la celda de presión, de Errandonea y colaboradores [68].

En conclusión, las anteriores transiciones teóricas scheelita→fergusonita parecen estar de acuerdo con las observaciones experimentales más recientes. Sin embargo, hay que recordar que la figura 12.2 muestra que, en el caso de los compuestos SrWO_4 , PbWO_4 y BaWO_4 , las estructuras tipo $\text{PbWO}_4\text{-III}/\text{BaWO}_4\text{-II}$ son más estables que la fergusonita.

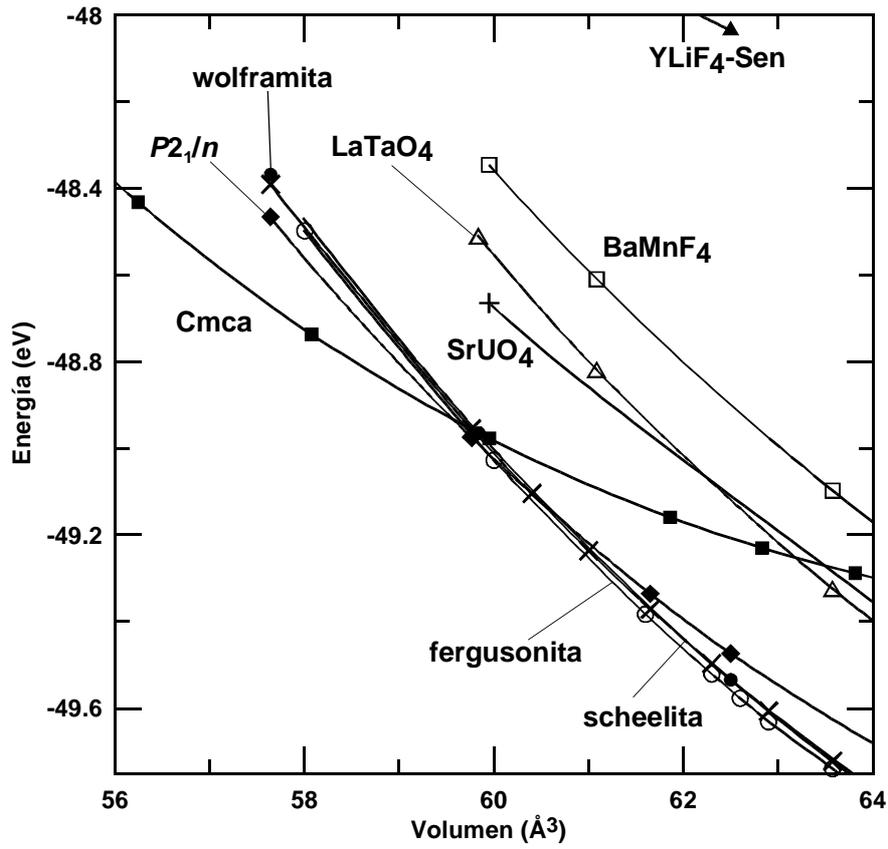


Figura 12.4.a) CaWO_4 : curvas $E(V)$ calculadas en la zona de volúmenes comprimidos.

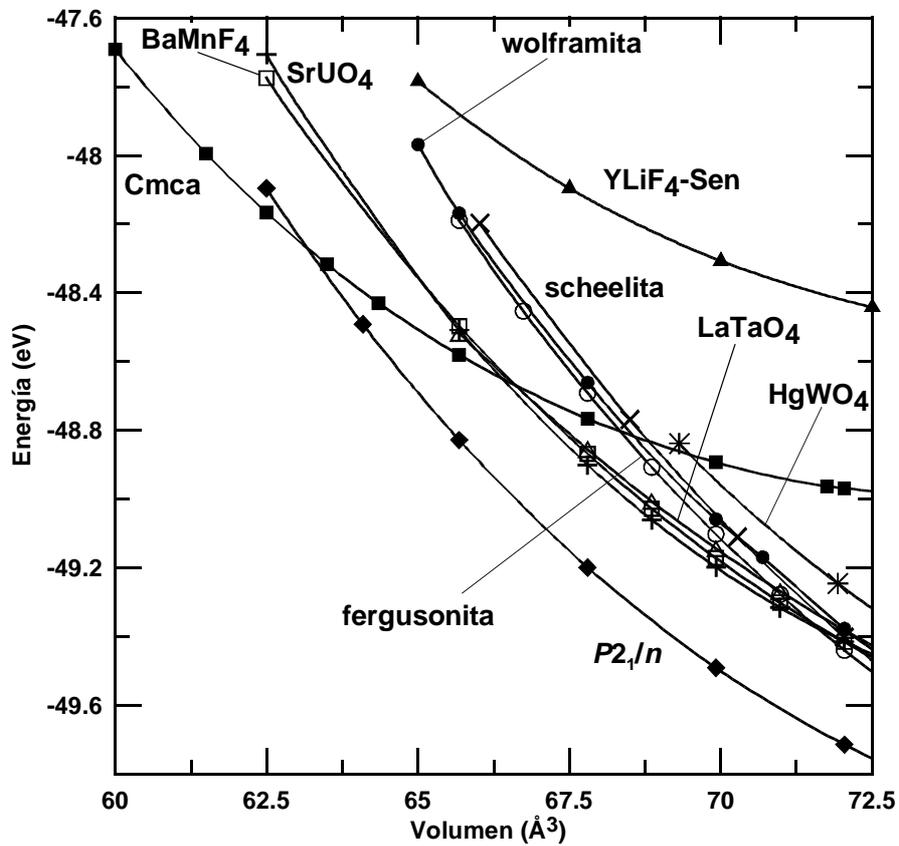


Figura 12.4.b) SrWO_4 : curvas $E(V)$ calculadas.

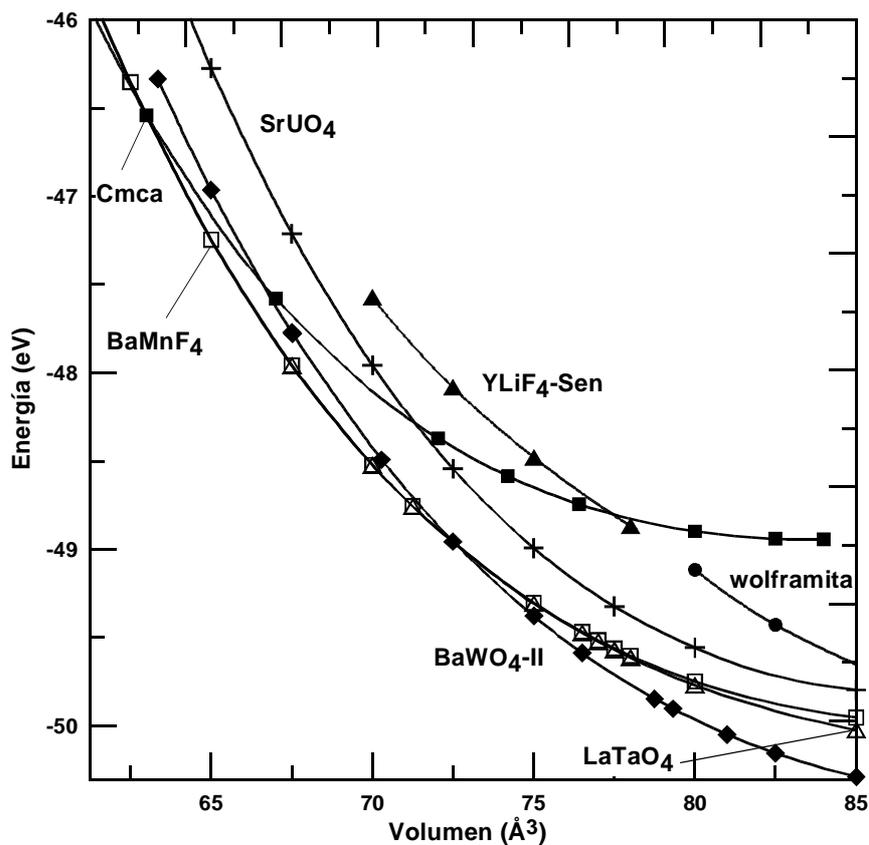


Figura 12.4.c) BaWO₄: curvas $E(V)$ calculadas a volúmenes comprimidos.

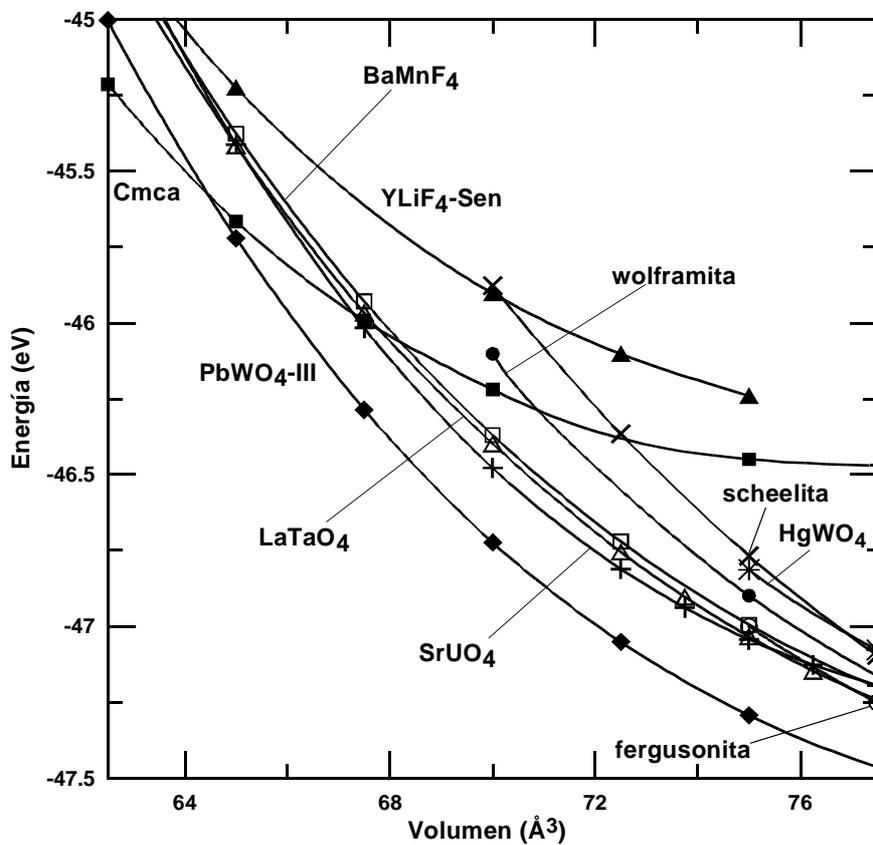


Figura 12.4.d) PbWO₄: curvas $E(V)$ calculadas.

12.5.- Fases tipo $P2_1/n$ ($PbWO_4$ -III/ $BaWO_4$ -II).

En el wolframato de calcio, la estructura tipo $P2_1/n$ sólo resulta competitiva frente a la fergusonita a volúmenes muy comprimidos, aunque sin llegar a ser estable en ningún momento. En los otros tres compuestos aquí estudiados, la transición scheelita $\rightarrow P2_1/n$ se produce a una presión inferior que la scheelita \rightarrow fergusonita, de acuerdo con las presiones de coexistencia que aparecen recopiladas en la tabla 12.3.

Tabla 12.3: Presiones de coexistencia (p , en GPa) calculadas a partir de las curvas de entalpía de la figura 12.2. La etiqueta $P2_1/n$ hace referencia a las estructuras isomorfas tipo $BaWO_4$ -II y $PbWO_4$ -III.

Compuesto	I	p	II	p	III	p	IV
$CaWO_4$	scheelita	8	fergusonita	28.8	Cmca	-	-
$SrWO_4$	scheelita	9.8	$P2_1/n$	31.8	Cmca	-	-
$BaWO_4$	scheelita	5.1	$P2_1/n$ ($BaWO_4$ -II)	27.0	$BaMnF_4$	56.9	Cmca
$PbWO_4$	scheelita	5.3	$P2_1/n$ ($PbWO_4$ -III)	34.6	Cmca	-	-

Las transiciones a la estructura del grupo espacial $P2_1/n$ son claramente de primer orden, con variaciones importantes de la densidad (volumen). En el caso del compuesto $PbWO_4$, la densidad aumenta en un 9% de acuerdo con los cálculos, que se compara bien con el aumento medido por Ritcher del 8.7% [85]. En el $BaWO_4$ el aumento calculado es del 12.6%, frente al 12.7% experimental de Kawada [87].¹⁰⁹ En el $SrWO_4$, compuesto en el que no se ha observado experimentalmente una estructura de este tipo, el aumento de densidad calculado es del 8%, muy similar al cambio en $PbWO_4$. Nótese que en el diagrama de Bastide los compuestos $SrWO_4$ y $PbWO_4$ se encuentran muy próximos.

En cuanto a las presiones de transición, las ecuaciones de coexistencia entre las fases scheelita y $P2_1/n$ en $PbWO_4$ y $BaWO_4$, obtenidas de datos experimentales por Ritcher [85] y Kawada [87], respectivamente, son sólo válidas en intervalos de alta temperatura (véase el apartado 9.6). Sin embargo, es posible calcular una presión aproximada de coexistencia a 0 K, ya que las pendientes de estas ecuaciones deben ser proporcionales a la temperatura.¹¹⁰ En el caso del $PbWO_4$, esta presión de coexistencia entre las fases scheelita y $P2_1/n$ a 0 K puede estimarse en 1.5 GPa, mientras que en el $BaWO_4$ es de 4.3 GPa. Hay que destacar la notable diferencia entre las curvas experimentales de ambos compuestos que, si bien tienen pendientes similares, presentan un término

¹⁰⁹ De acuerdo con la ref. [85], la mayor densidad de la $BaWO_4$ -II en comparación con la $PbWO_4$ -III está relacionada con que uno de los dos Ba no equivalentes tiene una coordinación 9, mientras que el otro Ba, al igual que los dos Pb de la $PbWO_4$ -III, presentan coordinación 8.

¹¹⁰ En concreto, para una transición de primer orden es $dT/dP = T \cdot V / L$, donde V es el cambio de volumen y L , el calor asociado al cambio de fase [99].

independiente muy diferente, lo que provoca la diferencia entre las presiones de coexistencia a 0 K.

En BaWO_4 , la presión calculada de 5.1 GPa parece en relativo buen acuerdo con la obtenida a partir de la curva de Kawada, lo que no sucede con los 5.3 GPa calculados en PbWO_4 y la presión obtenida de la ecuación de Ritcher. El valor de 1.8 GPa de Li [98] sí está en buen acuerdo con la presión a 0 K obtenida de datos experimentales en PbWO_4 . Sin embargo, de acuerdo con la ref. [98] este valor corresponde a una transición desde la fase raspita a la $\text{PbWO}_4\text{-III}$ y debe recordarse que la raspita está bastante separada en energía de la scheelita en esos cálculos, lo que no parece correcto.¹¹¹ Por otro lado, resulta interesante que dos experimentos hayan informado de transiciones en PbWO_4 a presiones en torno a los 4.5 GPa (referencias [64] y [70]), incluso aunque en ninguno de los dos la fase se identificara como $\text{PbWO}_4\text{-III}$. En cualquier caso, debe tenerse en cuenta que, aunque la presión de coexistencia calculada en el PbWO_4 no concuerda con la obtenida de los datos experimentales de Ritcher, el cambio de volumen sí está en buen acuerdo, y que los cálculos en BaWO_4 parecen también en acuerdo con los datos experimentales. Todo esto apunta a que los resultados obtenidos en este estudio teórico son algo más que cualitativamente correctos.

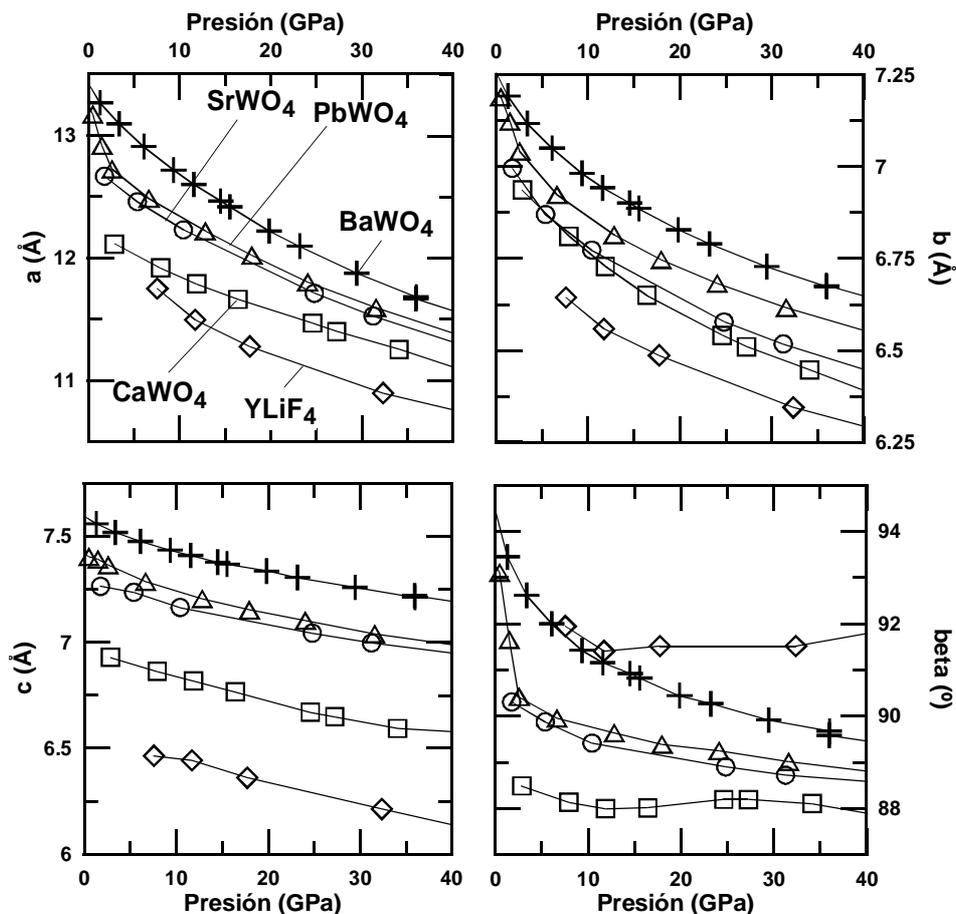
Experimentalmente, a temperaturas y presiones reducidas, las transiciones scheelita \rightarrow $\text{P2}_1/\text{n}$ no han sido observadas, detectándose en su lugar transiciones scheelita \rightarrow fergusonita. Esto puede deberse a que esta última transición es de segundo orden, sin barreras energéticas apreciables que superar. La transición scheelita \rightarrow $\text{P2}_1/\text{n}$, siendo claramente de primer orden, requiere una reordenación importante de los átomos y la superación de barreras energéticas que pueden ser muy elevadas. Así, es posible que experimentalmente haga falta alcanzar presiones más altas que las de coexistencia calculadas y/o aplicar temperatura para provocar la transición a la estructura $\text{P2}_1/\text{n}$. En el caso de que estas condiciones no se cumplan, la transición scheelita \rightarrow fergusonita podría verse favorecida. Esto explicaría la observación de la estructura $\text{P2}_1/\text{n}$ a alta temperatura en los experimentos de Chang y Ritcher en PbWO_4 [84,85] y de Fujita y Kawada en BaWO_4 [86,87]. También explicaría que, en las medidas de difracción de rayos X realizadas por Errandonea [64] a temperatura ambiente, se detectaran las estructuras $\text{P2}_1/\text{n}$ a presiones muy superiores a las estimadas teóricamente, a partir de 15 y de 10 GPa en PbWO_4 y BaWO_4 , respectivamente.

Por otro lado, las medidas Raman recientemente realizadas por Manjón [65,66] muestran indicios de las fases tipo $\text{P2}_1/\text{n}$ a presiones muy próximas a las obtenidas en estos cálculos. A dichas presiones, las estructuras $\text{P2}_1/\text{n}$ se encontrarían mezcladas con las tipo scheelita y fergusonita, de manera que su observación mediante técnicas de difracción de rayos X, menos locales que la espectroscopía Raman, podría ser difícil. Esto justificaría las observaciones experimentales de

¹¹¹ Efectivamente, es muy probable que la diferencia entre los resultados aquí presentados y los de Li *et al.* se deba a la muy distinta posición de la curva de raspita en las figuras $E(V)$ de ambos trabajos. Véase también la nota 106.

Errandonea. Según el estudio de Manjón, sólo a presiones más elevadas, en mejor acuerdo con las medidas de rayos X, desaparecen del todo las fases scheelita y fergusonita, y los wolframatos de Pb y Ba adoptan completamente estructuras tipo $P2_1/n$. Todo esto nuevamente apunta a que las transiciones hacia las estructuras tipo $P2_1/n$ están “bloqueadas” por barreras energéticas importantes.

En el compuesto $SrWO_4$ los cálculos presentan a la estructura $P2_1/n$ como fase estable, en contra de las medidas experimentales. Concretamente, en el trabajo de Grzechnik [80] se descarta la presencia de una fase de este tipo a presiones en torno a 10 GPa. De acuerdo con lo dicho en los párrafos anteriores, es posible que esta estructura no pueda ser observada experimentalmente a baja temperatura hasta presiones más elevadas. Por analogía con las medidas de Errandonea en $PbWO_4$ y $BaWO_4$, la estructura $P2_1/n$ en $SrWO_4$ se podría observar experimentalmente entre 15 y 20 GPa de presión. Sin embargo, Grzechnik indica que a esas presiones el wolframato de estroncio puede haberse descompuesto, de forma que la observación experimental de la fase $P2_1/n$ a baja temperatura sea imposible en el wolframato de estroncio.



De acuerdo con el diagrama de Bastide, una transición en el compuesto $SrWO_4$, desde la estructura scheelita con coordinación [8-4] a la $P2_1/n$ [8-6], cumple la regla N-E. Dada la similitud

entre los radios de los cationes Sr^{2+} y Pb^{2+} (véase la tabla 12.1), es razonable que los wolframatos de estroncio y plomo presenten un comportamiento similar bajo presión, tal y cómo se presenta en estos cálculos. De la misma forma, el hecho de que en CaWO_4 el radio del catión A sea mucho menor que en los otros wolframatos estudiados, puede justificar que su comportamiento sea diferente. Es más, los cocientes r_A/r_X en CaWO_4 e YLiF_4 están muy próximos entre sí (0.81 y 0.78, respectivamente [72]) y en ambos casos la transición es desde la estructura scheelita hacia una estructura tipo fergusonita. Los cocientes en los otros wolframatos son sensiblemente mayores (0.91, 1.03 y 0.93, para SrWO_4 , BaWO_4 y PbWO_4 , respectivamente) y todos presentan una fase tipo $\text{P2}_1/n$ muy baja en energía.¹¹²

12.6.- Fases estables a más de 30 GPa.

De acuerdo con la tabla 12.3, todos los wolframatos sufren otras transiciones en torno a 30 GPa. En el caso de los compuestos CaWO_4 , SrWO_4 y PbWO_4 , las transiciones se producen directamente a la estructura de simetría Cmca descrita en el apartado 9.4, mientras que en BaWO_4 la transición se produce primero a la estructura tipo BaMnF_4 y luego, en torno a 57 GPa, a la Cmca .

En la ref. [64], los patrones de difracción de alta presión (10-15 GPa) del BaWO_4 se han identificado como producidos por la estructura $\text{BaWO}_4\text{-II}$. Sin embargo, se indica que las estructuras tipo LaTaO_4 y BaMnF_4 ofrecen ajustes de calidad similar, lo que podría estar relacionado con la proximidad energética calculada de todas estas fases a alta presión en BaWO_4 .

El comportamiento de las fases BaMnF_4 y LaTaO_4 en BaWO_4 resulta de interés, ya que parece el caso extremo de lo observado teóricamente en los otros compuestos analizados en este trabajo. A baja compresión, las curvas $E(V)$ de las estructuras tipo LaTaO_4 y BaMnF_4 se encuentran bastante separadas, con la tipo LaTaO_4 muy por debajo en energía. Conforme aumenta la compresión, ambas curvas se aproximan cada vez más, hasta que se alcanzan 16 GPa, presión a la que la diferencia de energía ya está dentro de la precisión de los cálculos. A lo largo de este recorrido, ambas fases sufren cambios apreciables en su configuración estructural para acabar siendo iguales, estando la configuración final más cercana de la BaMnF_4 que de la LaTaO_4 de partida.

¹¹² La diferencia entre los cocientes r_A/r_X en CaWO_4 e YLiF_4 es de algo menos del 4%, mientras que la diferencia en el caso del CaWO_4 y el SrWO_4 es casi del 11%. Una diferencia también del 11% existe entre estos cocientes en BaWO_4 y el PbWO_4 , y de hecho ambos compuestos sufren un comportamiento bajo presión diferente, como se puede ver en la tabla 12.3.

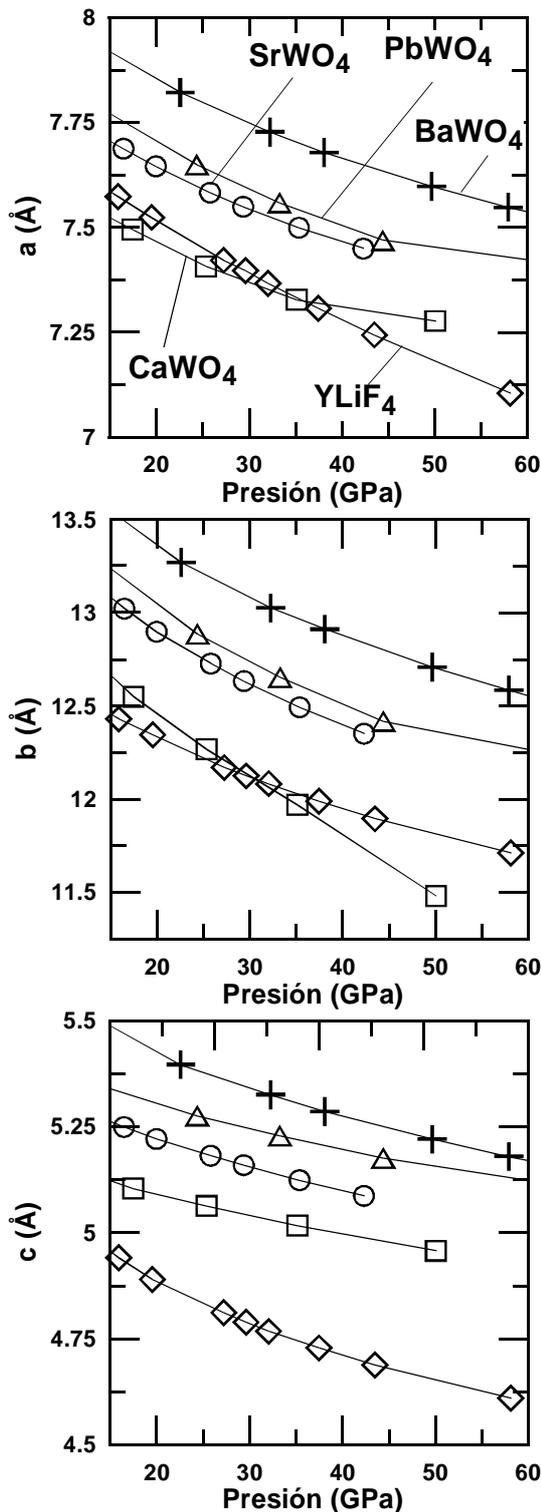


Figura 12.6: Evolución de la celda Cmca con la presión, en YLiF₄ (diamantes), CaWO₄ (cuadrados), SrWO₄ (círculos), BaWO₄ (cruces) y PbWO₄ (triángulos).

Aunque en ningún otro de los compuestos aquí estudiados se ha llegado a obtener igualdad entre las energías de las fases tipo BaMnF₄ y LaTaO₄, en todos los casos se observa que sus curvas $E(V)$ se aproximan conforme disminuye el volumen, lo que puede apuntar a un carácter general de esta transformación en este tipo de compuestos. Experimentalmente, la transición LaTaO₄→BaMnF₄ ha sido observada bajo temperatura en el propio compuesto LaTaO₄.

En cuanto a la transición a la estructura Cmca, tomando como referencia la posición del compuesto SrUO₄,¹¹³ se encuentra más o menos apoyada por la regla N-E del diagrama de Bastide, según la posición del compuesto considerado. De los 5 compuestos estudiados, el YLiF₄ y el CaWO₄ son los situados más a la izquierda en el diagrama (es decir, con r_A/r_X menores) y tienen al compuesto SrUO₄ más claramente en dirección N-E. Los tres compuestos restantes lo tienen más al N. En el caso extremo del BaWO₄, el compuesto SrUO₄ está prácticamente al N-W. Sin embargo, de acuerdo con lo dicho en la sección 10, es posible que la regla N-E no se cumpla de forma exacta para compuestos con uno de los radios catiónico muy grande en comparación con el del anión, debiendo considerarse una trayectoria N o incluso N-W en casos extremos. De acuerdo con una regla del diagrama de Bastide modificada de esa manera, las transiciones calculadas parecen correctas.

Aunque la transición a la estructura Cmca está, pues, de acuerdo con el conocimiento teórico que se tiene de los materiales tipo ABX₄, lo cierto es que en los 4 compuestos aquí estudiados la presión requerida para

¹¹³ En base a sus similitudes estructurales con la Cmca y al hecho de que a volúmenes comprimidos se encuentra relativamente cerca de ella en energía, como ya se hizo en el estudio del YLiF₄.

observarla en condiciones de baja temperatura es relativamente alta. A esas presiones, hay indicaciones experimentales de que se puede producir una amorfización o una descomposición química del wolfrato. Concretamente, en la referencia [64] se informa de indicios de amorfización a presiones de 20 y 47 GPa en PbWO_4 y BaWO_4 , respectivamente, y en la referencia [80] se plantea la ya comentada posibilidad de que el SrWO_4 sufra una descomposición química a presiones por encima de 15 GPa.

12.7.- Conclusiones.

A presión ambiente, los resultados obtenidos en este estudio teórico *ab initio* están en buen acuerdo con los datos experimentales, mostrando a la fase scheelita como la más estable en los 4 wolfratos analizados, seguida de cerca por la raspita en PbWO_4 . Esta buena descripción del comportamiento en condiciones normales hace pensar que las herramientas empleadas son capaces de describir correctamente el comportamiento bajo presión.

Las transiciones scheelita→fergusonita calculadas están también en buen acuerdo con las observadas experimentalmente. De hecho, el acuerdo es tan correcto que, por ejemplo, las dos presiones medidas experimentalmente por técnicas ADXRD y XANES en el compuesto SrWO_4 también pueden relacionarse con el comportamiento obtenido en este estudio teórico. Por otro lado, debe notarse que información no accesible experimentalmente, como por ejemplo los parámetros internos de la estructura tipo fergusonita en el compuesto PbWO_4 , sí se ha podido obtener en el estudio *ab initio*.

En los compuestos PbWO_4 y BaWO_4 se han observado experimentalmente, mediante técnicas de rayos X, transiciones scheelita→ $\text{P}2_{1/n}$ a alta presión y alta temperatura, y transiciones scheelita→fergusonita→ $\text{P}2_{1/n}$ sólo bajo presión. A presiones de ~5 GPa en PbWO_4 y BaWO_4 , los cálculos aquí presentados encuentran a la fase $\text{P}2_{1/n}$ más estable que la tipo fergusonita. La diferencia con las observaciones experimentales puede explicarse en base al carácter de las transiciones consideradas. Al ser la transición scheelita→ $\text{P}2_{1/n}$ de primer orden, puede verse desfavorecida frente a la transición de segundo orden a fergusonita, salvo que se alcancen las condiciones apropiadas para superar las barreras energéticas que separan a la estructura scheelita de la tipo $\text{P}2_{1/n}$. Así, haría falta aplicar temperatura o una presión más elevada que la de coexistencia calculada para que las fases $\text{P}2_{1/n}$ se convirtieran en las más estables. Resultados de medidas Raman recientes están en mejor acuerdo con los resultados teóricos que los de medidas de rayos X.

Estos cálculos plantean también una transición desde la estructura scheelita a la $\text{P}2_{1/n}$ en SrWO_4 , sin corroboración experimental directa, pero de acuerdo con la regla N-E del diagrama de Bastide debido a la proximidad con el PbWO_4 . En base a la comparación entre las presiones teóricas

y experimentales en PbWO_4 y BaWO_4 , la presión que habría que alcanzar en el laboratorio, en un experimento de baja temperatura, para observar la fase tipo $\text{P2}_1/\text{n}$ en SrWO_4 sería de 15-20 GPa. Sin embargo, es posible que a esas presiones el wolframato de estroncio se descomponga químicamente o amorfice.

La similitud entre el comportamiento bajo presión del CaWO_4 y el YLiF_4 también parece de acuerdo con la regla N-E. Ambos compuestos presentan una transición scheelita \rightarrow fergusonita y una fase tipo $\text{P2}_1/\text{n}$ bastante alta en energía.

A presiones más elevadas, la estructura tipo Cmca aparece como tercera fase estable en tres de los wolframatos y como cuarta fase estable, tras la tipo BaMnF_4 , en BaWO_4 . Nuevamente, el diagrama de Bastide parece de acuerdo con esta diferencia, al estar el wolframato de bario bastante separado de los otros compuestos, muy próximo al límite del dominio [8-4]. La estructura Cmca puede ubicarse próxima a la tipo SrUO_4 en el diagrama de Bastide y su aparición parece estar de acuerdo con una regla N-E modificada. Sin embargo, la estructura Cmca aparece a presiones superiores a 30 GPa y es posible que el wolframato no se pueda someter a presiones tan elevadas sin que amorfice o se descomponga.

13.- Frecuencias Raman e infrarrojas en wolframato de plomo.

13.1.- Introducción.

A nivel experimental, la espectroscopía con radiación de onda larga, tipo Raman o infrarroja (IR), permite distinguir claramente diferentes estructuras de un mismo compuesto que pueden estar en coexistencia, siendo así una técnica más local que la difracción de rayos X. La radiación de baja energía empleada sólo es capaz de dar información sobre los fonones muy próximos al centro de zona [12]. Así, el cálculo teórico de las frecuencias de vibración Raman e infrarrojas puede realizarse empleando el método de los pequeños desplazamientos [58] aplicado a la celda primitiva de la estructura considerada. El costo computacional no resulta por tanto excesivo, sobre todo si se tienen en cuenta las simetrías del cristal, que pueden reducir el número de desplazamientos necesarios a un valor muy por debajo de los tres por átomo de la celda que harían falta de no tener en cuenta las simetrías.

En las páginas siguientes se presentan de forma breve resultados teóricos y experimentales de frecuencias Raman e IR en PbWO_4 , cristalizado en las estructuras scheelita, fergusonita y $\text{PbWO}_4\text{-III}$.¹¹⁴ En el estudio presentado en la referencia [65], las diferencias entre los espectros de las tres estructuras han permitido confirmar experimentalmente la presencia de la estructura tipo $\text{PbWO}_4\text{-III}$ a una presión próxima a la teórica indicada en la sección anterior.

13.2.- Sobre los cálculos.

Las fuerzas sobre los átomos son magnitudes clave en el método de los pequeños desplazamientos en una supercelda, ya que a partir de ellas se obtiene la matriz dinámica cuyos autovalores y autovectores son las frecuencias y los vectores de polarización de los fonones. En estos cálculos se han empleado pseudopotenciales tipo PAW, con la forma de la energía de canje y correlación GGA propuesta por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [11] y con un *cutoff* de la base de ondas planas de 625 eV. Los resultados así obtenidos son muy similares a los presentados en las páginas anteriores en lo que respecta a la presión y el volumen, aunque ligeramente más precisos en lo que se refiere a las fuerzas.

Otra magnitud importante es el desplazamiento atómico empleado, que debe ser lo bastante pequeño como para mantenerse dentro de las condiciones de la aproximación armónica (esto es, que haya una relación lineal entre las fuerzas y los desplazamientos), pero lo suficientemente grande como para que tenga un efecto apreciable sobre las fuerzas atómicas. En estos cálculos, se han

¹¹⁴ En el compuesto BaWO_4 se ha realizado un estudio combinado experimental y teórico análogo al que se presenta en este apartado para el PbWO_4 . Dado que la situación en ambos compuestos es muy similar, ha parecido más claro centrarse sólo en uno de los dos casos. Los detalles y resultados del estudio en el compuesto BaWO_4 pueden verse en la referencia [66].

realizado desplazamientos que producen fuerzas como máximo de ~ 0.1 eV/Å, que deben compararse con los 0.001 eV/Å exigidos para las estructuras relajadas.

Como se verá, los resultados obtenidos empleando estos parámetros están en un acuerdo razonable con las medidas experimentales, con diferencias máximas de ~ 30 cm⁻¹ en las frecuencias de ciertos modos, aunque la diferencia en general es bastante inferior, en torno a 10 cm⁻¹.

13.3.- Modos Raman e infrarrojos en estructuras tipo scheelita, fergusonita y PbWO₄-III.

La tabla 13.1 muestra las frecuencias experimentales y calculadas para la estructura tipo scheelita en PbWO₄. De acuerdo con la referencia [65], de los 36 modos de vibración posibles, la mitad son Raman y la otra mitad IR, existiendo 5 modos degenerados en ambos casos. En estructuras centrosimétricas como las tres consideradas, los modos Raman son simétricos o pares (*gerade*) frente a la inversión con respecto al centro de inversión de la estructura scheelita, mientras que los IR son antisimétricos o impares (*ungerade*) [45]. Los modos también se pueden clasificar en base al cambio de signo frente a la rotación en torno al eje de mayor orden de la estructura (de orden cuatro para la estructura scheelita y de orden dos para la fergusonita y la PbWO₄-III), de manera que existen modos simétricos designados por la letra A y antisimétricos por la B. Los modos E son doblemente degenerados en frecuencia.

Tabla 13.1: Frecuencias (en cm⁻¹) activas Raman (*g*) e infrarrojas (*u*) en la estructura tipo scheelita del PbWO₄, de acuerdo con medidas experimentales (“ ω expt.”) de las refs. [65,100,101], y los cálculos realizados (“ ω th.”).

Modo	ω expt. [65]	ω th.	Modo	ω expt. [100,*,101]	ω th.
B _g	58	59	A _u	0	-2
E _g	65	69 (doble)	E _u	0	-5 (doble)
A _g	77	80	E _u	58	83 (doble)
E _g	90	101 (doble)	A _u	73	66
A _g	178	197	E _u	104	121 (doble)
E _g	193	201 (doble)	B _u	-	222
A _g	323	314	A _u	251	240
B _g	328	318	E _u	288	278 (doble)
B _g	357	355	A _u	384	374
E _g	362	358 (doble)	B _u	-	394
E _g	752	747 (doble)	A _u	756	758
B _g	766	765	E _u	764	750 (doble)
A _g	906	893	B _u	862*	894

Como puede verse en la tabla 13.1, el acuerdo entre las medidas experimentales y teóricas es bastante razonable, con diferencias máximas de unos 20 cm^{-1} .¹¹⁵ Debe indicarse que las medidas experimentales cuyos datos aparecen en la tabla se han realizado a presión ambiente, mientras que los cálculos corresponden a una presión de unos 2 GPa. Sin embargo, debido a la sobreestimación del volumen calculado con respecto al experimental debido al uso de la aproximación GGA, los volúmenes en ambos casos son bastante similares (véase la figura 12.2.d).

Es importante destacar que los modos A_u y E_u más bajos calculados presentan frecuencias muy próximas a 0, tal y como debe ser ya que corresponden a los tres modos acústicos en Gamma.

Hay que indicar también que los modos normales calculados presentan la forma esperada para la estructura scheelita de un compuesto tipo ABX_4 , de acuerdo con lo indicado en las referencias [68] y [95]. Así, los modos de menor frecuencia corresponden a vibraciones en las que prácticamente sólo se desplazan los átomos de plomo y, en concreto, en el modo E_g más bajo sólo hay vibración en el plano xy . Los modos de frecuencias más altas corresponden a vibraciones internas de las unidades WO_4 , con átomos de plomo prácticamente inmóviles.

Algo que estos cálculos no tienen en cuenta es la posible aparición de un campo eléctrico entre iones “convenientemente” separados por la vibración del fonón en Gamma. Esto puede producir un desdoblamiento apreciable de algunos modos de alta frecuencia si el material es lo suficientemente iónico, en lo que se conoce como efecto Lyddane-Sachs-Teller.¹¹⁶ Aunque no parece que los datos experimentales y teóricos aquí indicados difieran excesivamente, este tipo de desdoblamiento produce un efecto notable en los modos E_u y A_u más altos de la estructura tipo scheelita en el compuesto similar $BaWO_4$ (ver tabla II de la ref. [66]).

La tabla 13.2 muestra las frecuencias obtenidas en la fase fergusonita a ~ 9 GPa. En la transición scheelita a fergusonita se pierde la simetría tetragonal, lo que conlleva la desaparición de las degeneraciones y el que aparezcan 18 frecuencias activas Raman y otras tantas IR. Aunque uno de los modos acústicos calculados presenta una frecuencia de -16 cm^{-1} y, en general, existe una mayor diferencia con los datos experimentales que en el caso ya visto de la estructura scheelita, el acuerdo entre teoría y experimento sigue siendo razonable.

115 Como comparación, en la referencia [60] las frecuencias calculadas en el zircón también muestran diferencias máximas de este orden respecto a las medidas experimentales.

116 También conocido como LO-TO *splitting*: de acuerdo con las referencias [12,13,45], en un material muy iónico los modos longitudinales ópticos (LO) en Gamma pueden producir una separación de los iones de diferente carga, de manera que se forme una distribución similar a la de dos placas cargadas en un condensador. El campo eléctrico que aparece produce un aumento de la frecuencia de los modos longitudinales ópticos con respecto a la de los transversales ópticos (TO), rompiendo su degeneración.

Tabla 13.2: Frecuencias (en cm^{-1}) teóricas y experimentales (éstas sólo para los modos *gerade*, obtenidas por espectroscopía Raman) en la estructura fergusonita en PbWO_4 , a una presión de ~ 9 GPa.

Modo	ω expt. [65]	ω th.	Modo	ω th.
B_g	44	65	A_u	-16
A_g	53	78	B_u	-4
B_g	85	84	B_u	-2
B_g	136	134	A_u	85
A_g	144	150	B_u	91
B_g	158	173	B_u	114
B_g	-	206	A_u	161
B_g	-	247	B_u	210
A_g	261	295	B_u	215
A_g	320	303	A_u	295
A_g	352	365	A_u	306
A_g	396	377	A_u	356
B_g	446	440	B_u	388
B_g	471	467	B_u	463
A_g	693	661	B_u	610
B_g	725	689	B_u	705
B_g	779	752	A_u	720
A_g	872	846	A_u	854

En el caso de la estructura monoclinica $\text{PbWO}_4\text{-III}$ se obtienen 144 frecuencias, correspondientes a los 3 grados libertad de cada uno de los 48 átomos que integran la celda unidad primitiva. Más que dar los valores de dichas frecuencias, a continuación se indican las dos características principales que distinguen el espectro de esta estructura de los dos ya presentados. En primer lugar, el propio número de frecuencias es una diferencia notable. Experimentalmente, la presencia de 72 frecuencias activas Raman frente a las 13 y 18 de las estructuras scheelita y fergusonita, respectivamente, debería ser claramente visible. Sin embargo, hay que tener en cuenta que las intensidades de algunos de los modos de la estructura $\text{PbWO}_4\text{-III}$ pueden ser pequeñas, lo que dificultaría su observación, y que el intervalo de frecuencias abarcado por el espectro de la estructura $\text{PbWO}_4\text{-III}$ no es muy diferente al de la fergusonita o la scheelita, con lo que muchas frecuencias están muy próximas y puede ser difícil resolverlas en el laboratorio.

La segunda diferencia principal se debe a la presencia de *gaps* en los espectros Raman de las estructuras tipo scheelita y fergusonita. En la estructura tipo scheelita, la tabla 13.1 muestra una zona vacía de ~ 400 cm^{-1} entre los 358 y 747 cm^{-1} . En la fergusonita, el *gap* es más reducido, pero todavía apreciable, de unos 200 cm^{-1} entre los 467 y los 661 cm^{-1} según la tabla 13.2. La estructura

PbWO₄-III posee un espectro mucho más uniforme y, según los cálculos realizados, presenta 21 frecuencias en el *gap* de la scheelita y 7 en el de la fergusonita. Así, “picos” medidos experimentalmente en estas zonas podrían deberse a la fase PbWO₄-III.

Los espectros Raman experimentales de la referencia [65] pueden ser explicados en base a todo lo anterior, junto con la evolución bajo presión de las intensidades. De esta forma, en dicha referencia se indica que existen modos de la estructura scheelita hasta una presión de 9.5 GPa, de PbWO₄-III desde los 6.2 hasta los 17 GPa (máxima presión alcanzada), y de fergusonita entre los 7.9 y los 14.6 GPa. Una presión de aparición de la estructura fergusonita de 7.9 GPa está en excelente acuerdo con el valor de 8 GPa de la tabla 12.2 para el inicio de la deformación monoclinica de la celda de scheelita, y el valor de 6.2 GPa para la aparición de la estructura PbWO₄-III también está muy próximo al de 5.3 GPa indicado en la tabla 12.3.

El hecho de que la fase tipo fergusonita haya podido ser observada cuando ya hay indicios de la PbWO₄-III indica que la transición hacia a ésta última estructura es muy lenta. Esto refuerza la idea de que hay importantes barreras cinéticas entre la estructura PbWO₄-III y la scheelita, al contrario que entre la scheelita y la fergusonita. Por otro lado, la mezcla de fases justifica las medidas de rayos X, en las que tan sólo se ha detectado la fase PbWO₄-III una vez desaparecida completamente la fergusonita (entre los 15 y 17 GPa de presión). Con una técnica menos local que la espectroscopía Raman, resulta imposible detectar los rastros de la fase tipo P2₁/n a presiones reducidas.

14.- Recapitulación y conclusiones generales sobre compuestos tipo scheelita.

Los resultados presentados en los capítulos 11 y 12 muestran la capacidad de los métodos *ab initio* para abordar problemas complejos empleando los métodos de cálculo estático más recientes. Efectivamente, dentro de los límites impuestos por las aproximaciones empleadas, los resultados obtenidos a presiones reducidas se comparan correctamente con las observaciones experimentales.¹¹⁷ Los cálculos predicen la estabilidad de la fase scheelita, con valores del volumen de equilibrio, y del módulo de volumen y su primera derivada, en buen acuerdo con los experimentales. También está de acuerdo con las observaciones experimentales la proximidad de la fase raspita calculada en PbWO_4 .

A presiones más elevadas, existe una cierta falta de acuerdo entre las observaciones de distintos grupos experimentales, con fases post-scheelita del tipo fergusonita o $\text{P}2_{1/n}$. Los cálculos muestran que sólo en YLiF_4 y CaWO_4 la fase del tipo fergusonita (tipo M' - y M -, respectivamente, aunque debe recordarse que las dos son bastante similares) es la de menor entalpía. En SrWO_4 , PbWO_4 y BaWO_4 la fase $\text{P}2_{1/n}$ es la más estable de todas las estudiadas.

Sin embargo, los cálculos muestran también que la transición scheelita→fergusonita es de segundo orden, sin barreras energéticas importantes que superar, en contraste con la transición scheelita→ $\text{P}2_{1/n}$ que es marcadamente de primer orden. Así, en condiciones en las que no se puedan superar las barreras energéticas que separan a las estructuras scheelita y $\text{P}2_{1/n}$, aparecerá, en lugar de ésta última, la fase tipo fergusonita. Esto justifica que las observaciones experimentales con rayos X de la fase $\text{P}2_{1/n}$ hayan requerido presiones más elevadas que las de coexistencia teóricas, o un incremento tanto de la presión como de la temperatura.

Por otro lado, las medidas Raman comentadas en el sección 13 son capaces de detectar indicios de varias fases en coexistencia e indican la existencia de las fases tipo $\text{P}2_{1/n}$ desde presiones muy próximas a las estimadas de forma teórica. Sin embargo, también indican que existe coexistencia de la fase $\text{P}2_{1/n}$ con las tipo scheelita y fergusonita hasta presiones más elevadas, en relativo buen acuerdo con las medidas de rayos X.

La diferencia entre el comportamiento de los 5 compuestos aquí analizados puede entenderse en base a sus radios iónicos, tal como plantea el diagrama de Bastide. Los dos compuestos de menor cociente r_A/r_X sufren transiciones hacia fergusonita, mientras que los demás, con radios del catión A más próximos a los del anión X , ven favorecida la transición directa desde la estructura de presión ambiente hacia la fase tipo $\text{P}2_{1/n}$.

¹¹⁷ Es también interesante la comparación con otros métodos de cálculo diferentes. Como se recordará, en el caso del YLiF_4 los parámetros estructurales de la fase tipo YLiF_4 -Sen aquí calculados son muy similares a los obtenidos por Sen y colaboradores mediante técnicas de dinámica molecular. La estabilidad relativa de dicha fase no resulta, sin embargo, igual en ambos trabajos.

Tabla 14.1: Transiciones estructurales obtenidas en este trabajo, comparadas con algunas observaciones experimentales. Entre paréntesis se indican las presiones de transición experimentales y de coexistencia teóricas, en GPa. De acuerdo con las curvas de entalpía calculadas, las transiciones teóricas entre corchetes son menos favorables que las otras indicadas.

Compuesto	Referencia	Secuencia de transiciones estructurales
YLiF ₄	ADXRD [71]	scheelita→fergusonita (10)→estructura no identificada (17)
	Este trabajo	scheelita→M'-fergusonita (7.5)→Cmca (17)
CaWO ₄	ADXRD [63]	scheelita→fergusonita (10.5)
	XANES [63]	scheelita→fergusonita (11.3)
	Raman [102]	scheelita→estructura monoclinica (10)
	Este trabajo	scheelita→fergusonita (8)→Cmca (28.8)
SrWO ₄	ADXRD [63]	scheelita→fergusonita (9.9)
	XANES [63]	scheelita→fergusonita (13.7)
	Raman [103]	scheelita→estructura monoclinica (11.5)
	Este trabajo	scheelita→P2 ₁ /n (9.8)→Cmca (31.8) [scheelita→fergusonita (10)]
BaWO ₄	ADXRD [64]	scheelita→fergusonita (7.1)→P2 ₁ /n (10.7)
	XANES [64]	scheelita→P2 ₁ /n (9.8)
	Raman [66]	scheelita→scheelita + P2 ₁ /n (6.9)→scheelita + fergusonita + P2 ₁ /n (7.5)→ →P2 ₁ /n (9.5)
	Este trabajo	scheelita→P2 ₁ /n (5.1)→BaMnF ₄ (27)→Cmca (57) [scheelita→fergusonita (7.5)]
PbWO ₄	ADXRD [64]	scheelita→fergusonita (9.1)→P2 ₁ /n (14.6)
	XANES [64]	scheelita→fergusonita (9)→P2 ₁ /n (16.7)
	Raman [65]	scheelita→scheelita + P2 ₁ /n (6.2)→scheelita + fergusonita + P2 ₁ /n (7.9)→ →fergusonita + P2 ₁ /n (9.5)→P2 ₁ /n (14.6)
	Este trabajo	scheelita→P2 ₁ /n (5.3)→Cmca (34.6) [scheelita→fergusonita (8)]

A presiones próximas o por encima de las máximas alcanzadas en los experimentos de laboratorio, la fase tipo Cmca aparece como estable según estos cálculos. Incluso si estas presiones no pudieran alcanzarse experimentalmente, debido a limitaciones técnicas o porque el sólido cristalino dejara de existir como tal, es importante resaltar este comportamiento general de todos los compuestos estudiados. La posición de la estructura Cmca en el diagrama de Bastide puede estimarse en base a la del compuesto SrUO₄, que tiene características estructurales similares. Así, las transiciones a la estructura Cmca estarían apoyadas por la regla N-E, o una modificación de ella

con mayor componente norte para tener en cuenta la similitud entre los radios de los iones A y X .

La presión de aparición de la Cmca como fase estable también parece relacionada con la posición del compuesto en el diagrama de Bastide: en el $YLiF_4$, el compuesto más a la izquierda en el diagrama, se tiene la menor presión y en el $BaWO_4$, que tiene el mayor valor r_A/r_X , aparece la mayor.

Otro hecho importante del que parece dar cuenta la regla N-E del diagrama de Bastide es la inexistencia a alta presión de la fase tipo wolframita que, aunque ha sido propuesta repetidamente en compuestos tipo ABX_4 , no aparece como estable en ninguno de los compuestos estudiados en esta memoria.

La aplicación de la regla noreste del diagrama de Bastide parece, pues, cumplirse al menos de manera aproximada. En base a ella se pueden corroborar la mayoría de los comportamientos observados en los cálculos. Dado que en la elaboración del diagrama se emplean radios iónicos que tienen en cuenta la valencia y la coordinación del elemento en el cristal (esto es, las condiciones del átomo en sólido), el diagrama de Bastide ciertamente presenta mucha información de una manera muy simple y puede ser una herramienta útil para realizar predicciones sobre compuestos ABX_4 .

En base a todo esto, pueden hacerse algunos comentarios en otros materiales de la misma familia. Experimentos recientes en $BaMoO_4$ realizados por Panchal y colaboradores [76] han encontrado una transición de scheelita a fergusonita a 5.8 GPa, y otra posterior, entre los 7.2 y 9.5 GPa, a una estructura tipo $LaTaO_4$ o Cmca. La similitud entre los radios de los iones de Mo y W permitiría explicar la presencia de la fergusonita en base a su presencia en el $BaWO_4$. La tercera fase estable podría ser efectivamente tipo $LaTaO_4$ o Cmca, aunque en principio también podría pensarse en la aparición de una fase tipo $BaWO_4$ -II a esas presiones. Efectivamente, las tres fases aparecen en el wolframato a alta presión.

Otro estudio reciente de Errandonea en el compuesto $EuWO_4$ [104] apunta a la existencia de una transición desde scheelita a fergusonita en dicho compuesto. Dada la similitud entre los radios del Eu y el Sr, la aplicación de la regla de Bastide indica que sería posible una situación similar a la del wolframato de estroncio. Así, la estructura fergusonita sería observada experimentalmente debido a las barreras existentes con una fase tipo $P2_1/n$. Se podría esperar que, a presiones más elevadas, se observara la aparición de esta fase tipo $P2_1/n$ y, tras ésta, una tipo Cmca.

Apéndice: Configuraciones estructurales en los wolframatos de Ca, Sr, Ba y Pb.

Las siguientes tablas recogen los parámetros de celda (a , b y c en Å, y β en grados) e internos (para los cationes A =Ca, Sr, Ba y Pb, los cationes B =W y los aniones X =O) de las estructuras de mayor importancia según los cálculos realizados en los cuatro wolframatos estudiados. Se han escogido volúmenes (V , en Å³ y escrito por fórmula unidad AWO_4 de 6 átomos) y presiones (p , en GPa) por existir datos experimentales con los que comparar (indicados entre corchetes) o por estar próximos a las presiones de coexistencia calculadas.

1) Estructuras tipo scheelita. Los datos experimentales provienen de la ref. [63] para el $CaWO_4$ y el $SrWO_4$, y de [64] para el $BaWO_4$ y el $PbWO_4$.

	CaWO ₄	SrWO ₄	BaWO ₄	PbWO ₄
V	78.76 [76.36]	90 [86.41]	102.52 [99.620]	94.0 [88.33]
p	0.8 [1.4]	0.4 [0.2]	0.9 [1.0]	0 [0.7]
a	5.262 [5.205]	5.467 [5.391]	5.669 [5.603]	5.538 [5.436]
c	11.378 [11.275]	12.046 [11.893]	12.760 [12.693]	12.258 [11.957]
A (4 <i>b</i>)	(0, 0.25, 0.625) [(0, 0.25, 0.625)]	(0, 0.25, 0.625) [(0, 0.25, 0.625)]	(0, 0.25, 0.625) [(0, 0.25, 0.625)]	(0, 0.25, 0.625) [(0, 0.25, 0.625)]
W (4 <i>a</i>)	(0,0.25,0.125) [(0, 0.25, 0.125)]	(0,0.25,0.125) [(0, 0.25, 0.125)]	(0, 0.25, 0.125) [(0, 0.25, 0.125)]	(0,0.25,0.125) [(0, 0.25, 0.125)]
O (16 <i>f</i>)	(0.244,0.097,0.038) [(0.229,0.091,0.042)]	(0.237,0.111,0.042) [(0.250,0.092,0.042)]	(0.231, 0.123, 0.046) [(0.234, 0.098, 0.050)]	(0.2334, 0.1114, 0.0436) [(0.248, 0.107, 0.051)]

2) Estructuras tipo fergusonita. Igual que en el caso anterior, los datos experimentales indicados entre corchetes se han extraído de las refs. [63,64]. En ninguna de las referencias conocidas hay datos experimentales de los parámetros internos en PbWO_4 .

	CaWO_4	SrWO_4	BaWO_4	PbWO_4
V	70.625 [69.87]	79.635 [76.96]	92 [89.98]	80 [80.08]
p	10.9 [11.3]	11.397 [11.182]	9.45 [7.3]	9.5 [10.1]
a	5.162 [5.069]	5.314 [5.263]	5.538 [5.465]	5.900 [5.369]
b	10.861 [10.851]	11.397 [11.182]	12.073 [12.109]	11.090 [11.373]
c	5.041 [5.081]	5.259 [5.231]	5.503 [5.439]	4.923 [5.248]
β	91.655 [90.091]	90.336 [90.35]	90.114 [90.087]	96.601 [91.57]
$A (4e)$	(0.25, 0.623, 0) [(0.25, 0.610, 0)]	(0.25, 0.624, 0) [(0.25, 0.603, 0)]	(0.25, 0.625, 0) [(0.25, 0.613, 0)]	(0.25, 0.617, 0)
$W (4e)$	(0.25, 0.132, 0) [(0.25, 0.132, 0)]	(0.25, 0.128, 0) [(0.25, 0.124, 0)]	(0.25, 0.126, 0) [(0.25, 0.128, 0)]	(0.25, 0.152, 0)
$O_1 (8f)$	(0.912, 0.963, 0.242) [(0.931, 0.968, 0.242)]	(0.904, 0.961, 0.235) [(0.931, 0.960, 0.262)]	(0.894, 0.958, 0.227) [(0.949, 0.976, 0.254)]	(0.905, 0.955, 0.225)
$O_2 (8f)$	(0.492, 0.217, 0.822) [(0.485, 0.219, 0.864)]	(0.485, 0.213, 0.840) [(0.490, 0.228, 0.878)]	(0.476, 0.209, 0.854) [(0.467, 0.222, 0.883)]	(0.453, 0.213, 0.767)

3) Estructuras tipo P2₁/n (PbWO₄-III/BaWO₄-II). Los datos experimentales marcados con “*” aparecen en la ref. [64], los restantes en la ref. [87] para BaWO₄ y la [85] para PbWO₄.

	CaWO ₄	SrWO ₄	BaWO ₄	PbWO ₄
<i>V</i>	67.55	74.17	82.5 [84.01]* [88.14]	72.5 [82.27]
<i>p</i>	11.9	10.4	9.3 [10.9]*	17.9
<i>a</i>	11.787	12.229	12.717 [12.841]* [13.159]	12.019 [12.709]
<i>b</i>	6.728	6.772	6.982 [7.076]* [7.161]	6.747 [7.048]
<i>c</i>	6.818	7.165	7.436 [7.407]* [7.499]	7.153 [7.348]
<i>β</i>	87.993	89.412	91.418 [93]* [93.76]	89.389 [90.57]
<i>A₁ (4e)</i>	(0.146, 0.679, 0.164)	(0.154, 0.665, 0.163)	(0.162, 0.655, 0.163) [(0.158, 0.653, 0.156)]	(0.160, 0.672, 0.166) [(0.149, 0.689, 0.157)]
<i>A₂ (4e)</i>	(0.129, 0.948, 0.624)	(0.134, 0.955, 0.626)	(0.135, 0.957, 0.632) [(0.143, 0.936, 0.642)]	(0.133, 0.962, 0.622) [(0.144, 0.941, 0.632)]
<i>W₁ (4e)</i>	(0.090, 0.165, 0.085)	(0.086, 0.165, 0.086)	(0.082, 0.163, 0.084) [(0.080, 0.158, 0.092)]	(0.086, 0.168, 0.080) [(0.084, 0.164, 0.088)]
<i>W₂ (4e)</i>	(0.105, 0.460, 0.640)	(0.099, 0.461, 0.642)	(0.091, 0.461, 0.650) [(0.085, 0.445, 0.655)]	(0.099, 0.468, 0.643) [(0.089, 0.452, 0.650)]
<i>O₁ (4e)</i>	(0.088, 0.031, 0.315)	(0.094, 0.024, 0.299)	(0.108, 0.028, 0.288) [(0.109, 0.024, 0.297)]	(0.104, 0.020, 0.288) [(0.096, 0.017, 0.285)]
<i>O₂ (4e)</i>	(0.200, 0.583, 0.800)	(0.195, 0.603, 0.773)	(0.184, 0.603, 0.778) [(0.174, 0.585, 0.797)]	(0.197, 0.612, 0.774) [(0.184, 0.586, 0.784)]
<i>O₃ (4e)</i>	(0.048, 0.663, 0.479)	(0.049, 0.658, 0.473)	(0.049, 0.651, 0.475) [(0.052, 0.636, 0.470)]	(0.045, 0.663, 0.474) [(0.056, 0.645, 0.475)]
<i>O₄ (4e)</i>	(0.234, 0.259, 0.070)	(0.221, 0.273, 0.074)	(0.213, 0.268, 0.062) [(0.211, 0.253, 0.057)]	(0.225, 0.272, 0.066) [(0.216, 0.256, 0.055)]
<i>O₅ (4e)</i>	(0.069, 0.241, 0.799)	(0.066, 0.258, 0.812)	(0.058, 0.269, 0.817) [(0.050, 0.271, 0.823)]	(0.069, 0.261, 0.812) [(0.052, 0.273, 0.827)]
<i>O₆ (4e)</i>	(0.196, 0.345, 0.463)	(0.185, 0.328, 0.485)	(0.178, 0.332, 0.510) [(0.172, 0.309, 0.522)]	(0.186, 0.346, 0.478) [(0.175, 0.310, 0.524)]
<i>O₇ (4e)</i>	(0.026, 0.404, 0.166)	(0.018, 0.391, 0.175)	(0.020, 0.376, 0.183) [(0.022, 0.365, 0.189)]	(0.0200, 0.391, 0.178) [(0.026, 0.378, 0.186)]
<i>O₈ (4e)</i>	(0.086, 0.909, 0.948)	(0.084, 0.915, 0.951)	(0.079, 0.920, 0.954) [(0.074, 0.930, 0.947)]	(0.083, 0.911, 0.949) [(0.079, 0.920, 0.942)]

4) Estructuras tipo Cmca.

	CaWO ₄	SrWO ₄	BaWO ₄	PbWO ₄
<i>V</i>	69.9	60.0	61.5	62.5
<i>p</i>	30.0	35.4	57.9	33.3
<i>a</i>	7.910	7.499	7.548	7.558
<i>b</i>	13.049	12.493	12.585	12.653
<i>c</i>	5.419	5.124	5.180	5.228
<i>A</i> (8 <i>e</i>)	(0.25, 0.164, 0.25)	(0.25, 0.168, 0.25)	(0.25, 0.173, 0.25)	(0.25, 0.171, 0.25)
<i>W</i> (8 <i>f</i>)	(0, 0.409, 0.226)	(0, 0.413, 0.228)	(0, 0.419, 0.232)	(0, 0.417, 0.228)
<i>O</i> ₁ (8 <i>e</i>)	(0.25, 0.348, 0.25)	(0, 0.359, 0.25)	(0.25, 0.370, 0.25)	(0.25, 0.364, 0.25)
<i>O</i> ₂ (8 <i>f</i>)	(0, 0.212, 0.495)	(0, 0.211, 0.534)	(0, 0.208, 0.559)	(0, 0.207, 0.543)
<i>O</i> ₃ (8 <i>d</i>)	(0.657, 0, 0)	(0.651, 0, 0)	(0.649, 0, 0)	(0.650, 0, 0)
<i>O</i> ₄ (8 <i>f</i>)	(0, 0.084, 0.094)	(0, 0.082, 0.088)	(0, 0.078, 0.090)	(0, 0.081, 0.087)

5) Estructuras tipo Raspita en PbWO₄ y tipo BaMnF₄ en BaWO₄. Entre corchetes, datos extraídos de la base de datos ICSD [57].

Raspita en PbWO ₄		BaMnF ₄ en BaWO ₄	
<i>V</i>	95 [89.37]	<i>V</i>	70 [95.36]
<i>p</i>	-0.3	<i>p</i>	30.9
<i>a</i>	13.900 [13.555]	<i>a</i>	5.527 [5.984]
<i>b</i>	5.057 [4.976]	<i>b</i>	13.009 [15.098]
<i>c</i>	5.729 [5.561]	<i>c</i>	3.894 [4.222]
<i>β</i>	109.354 [107.63]	<i>A</i> (4 <i>a</i>)	(0.4963, 0.3796, 0.5) [(0.454, 0.344, 0.5)]
<i>A</i> (4 <i>e</i>)	(0.152, 0.203, 0.181) [(0.150, 0.194, 0.167)]	<i>W</i> (4 <i>a</i>)	(0.9963, 0.3889, 0) [(0.000, 0.416, 0)]
<i>W</i> (4 <i>e</i>)	(0.077, 0.747, 0.617) [(0.077, 0.749, 0.612)]	<i>O</i> ₁ (4 <i>a</i>)	(0.2412, 0.3001, 0) [(0.196, 0.298, 0)]
<i>O</i> ₁ (4 <i>e</i>)	(0.023, 0.043, 0.728) [(0.016, 0.051, 0.729)]	<i>O</i> ₂ (4 <i>a</i>)	(-0.2487, 0.3002, 0) [(-0.275, 0.336, 0)]
<i>O</i> ₂ (4 <i>e</i>)	(0.058, 0.441, 0.393) [(0.059, 0.435, 0.388)]	<i>O</i> ₃ (4 <i>a</i>)	(0.2464, 0.4999, 0) [(0.337, 0.465, 0)]
<i>O</i> ₃ (4 <i>e</i>)	(0.153, 0.612, 0.908) [(0.151, 0.615, 0.900)]	<i>O</i> ₄ (4 <i>a</i>)	(0.9963, 0.4062, 0.5) [0.016, 0.422, 0.5]
<i>O</i> ₄ (4 <i>e</i>)	(0.182, 0.879, 0.527) [(0.190, 0.883, 0.539)]		

Conclusiones.

En primer lugar, cabe señalar que los trabajos teóricos realizados muestran la potencia de los métodos de cálculo *ab initio* aplicados al estudio de sólidos cristalinos. Estos métodos no sólo son capaces de reproducir correctamente comportamientos observados experimentalmente, sino también de aportar información adicional, a veces difícilmente accesible en el laboratorio. En todo caso, la combinación de resultados experimentales y teóricos es la mejor manera de alcanzar un entendimiento lo más completo posible de los problemas abordados.

Algo que debe tenerse presente en este tipo de estudios es que no se puede descartar la posibilidad de que alguna otra estructura, no considerada, resulte más estable que las analizadas. Sin embargo, lo cierto es que en los estudios realizados se ha tenido en cuenta un buen número de candidatas razonables a ser fases estables, por lo que es de esperar que las secuencias estructurales bajo presión calculadas guarden relación con las reales.

Otro punto que debe tenerse en cuenta es que los cálculos de energía total presentados corresponden a una situación de red estática (temperatura nula). El efecto de una temperatura distinta de cero sobre la estabilidad relativa entre fases puede ser importante.

Además de las estructuras consideradas y las aproximaciones empleadas en los estudios teóricos, otras causas de las diferencias con los resultados experimentales pueden deberse a dificultades en las medidas realizadas en el laboratorio. Efectos que pueden influir en estas medidas son, por ejemplo, la falta de condiciones hidrostáticas en el interior de la celda de presión y el tamaño y pureza de las muestras.

Centrando la atención en el estudio dedicado al compuesto InAs, los cálculos realizados muestran transiciones de fase $zb \rightarrow NaCl \rightarrow Cmcm$ en acuerdo con las observaciones experimentales. Sin embargo, la estabilidad de la fase Cmcm queda en entredicho debido a la presencia de una fase tipo super-Cmcm muy competitiva en energía. Esta fase super-Cmcm no ha sido observada experimentalmente en InAs, pero sí en el compuesto similar InSb. Es posible, sin embargo, que la estructura super-Cmcm guarde alguna relación con la tipo Pmma-8 observada en experimentos recientes. Los cálculos presentados en esta memoria no han encontrado una fase estable de alta presión tipo Pmma-8, aunque las observaciones experimentales atribuyen un carácter desordenado a esta estructura que podría analizarse en más detalle.

A presiones superiores, la estructura CsCl resulta menos estable que otras estructuras también con red tipo bcc, pero con ocupaciones de los sitios tales que aparecen átomos de la misma especie en configuración de primeros vecinos. La estabilidad de estas estructuras está relacionada con la baja ionicidad de los compuestos, en los que las fuerzas entre átomos de diferente y de la

misma especie son similares. Las estructuras estudiadas en esta memoria pueden corresponder, por separado o formando algún tipo de mezcla, a las fases “bcc desordenadas” observadas en algunos experimentos. En todo caso, la existencia de estas estructuras tipo bcc demuestra que el conocimiento de los compuestos de la familia III-V no es todavía completo.

El estudio realizado de los compuestos YLiF_4 , CaWO_4 , SrWO_4 , BaWO_4 y PbWO_4 abre las puertas a un mejor entendimiento del comportamiento bajo presión de la familia de materiales tipo ABX_4 . En este sentido, la regla N-E aplicada al diagrama de Bastide parece corroborar las secuencias estructurales encontradas y se presenta como una ley útil para el análisis del comportamiento bajo presión.

Los cinco compuestos tipo ABX_4 estudiados teóricamente experimentan una primera transición desde la estructura tipo scheelita de coordinación [8-4] hacia una fase de coordinación aproximadamente [8-6]. En los compuestos con un catión A de menor tamaño, la transición es hacia una estructura tipo fergusonita, mientras que, en los compuestos con cationes A mayores, la transición es hacia la estructura $\text{P2}_1/\text{n}$ (tipo PbWO_4 -III/ BaWO_4 -II). Sin embargo, experimentalmente se observa una estructura tipo fergusonita estable en todos estos compuestos.

La diferencia entre las predicciones teóricas y las medidas experimentales puede deberse a la diferente naturaleza de las dos transiciones consideradas. La transición scheelita→fergusonita es de segundo orden y en ella no hay barreras energéticas que superar. Por el contrario, la transición scheelita→ $\text{P2}_1/\text{n}$ es fuertemente de primer orden y en ella se produce una reordenación importante de los átomos, lo que requiere superar barreras cinéticas importantes. Así, esta última transición sólo se producirá en el laboratorio a alta temperatura y/o presiones superiores a las de coexistencia calculadas teóricamente, como efectivamente se comprueba.

En los compuestos tipo ABX_4 analizados se observan otras transiciones a presiones más elevadas, en todos los casos finalmente hacia una estructura tipo Cmca , propuesta por primera vez en los estudios teóricos de esta memoria. Aunque es posible que esta estructura no pueda llegar a observarse experimentalmente en los wolframatos analizados, sí puede corresponder a la fase de alta presión observada experimentalmente en YLiF_4 .

Publicaciones.

- “Theoretical study of ZnS under high pressure”, J. López-Solano, A. Mujica, P. Rodríguez-Hernández y A. Muñoz, *phys. stat. sol. (b)* **235** (2), 452 (2003). (Contribución a la conferencia HPSP X).
- “High-pressure structural study of the scheelite tungstates CaWO_4 and SrWO_4 ”, D. Errandonea, J. Pellicer-Porres, F. J. Manjón, A. Segura, Ch. Ferrer-Roca, R. S. Kumar, O. Tschauner, J. López-Solano, P. Rodríguez-Hernández, S. Radescu, A. Mujica, A. Muñoz y G. Aquilanti, *Phys. Rev. B* **72** (17), 224103 (2005).
- “Theoretical and experimental study of CaWO_4 and SrWO_4 under pressure”, P. Rodríguez-Hernández, J. López-Solano, S. Radescu, A. Mujica, A. Muñoz, D. Errandonea, J. Pellicer-Porres, A. Segura, Ch. Ferrer-Roca, F. J. Manjón, R. S. Kumar, O. Tschauner y G. Aquilanti, *J. Phys. Chem. Solids* **67**, 2164 (2006). (Contribución a la conferencia SMEC 2005).
- “Theoretical study of the scheelite-to-fergusonite phase transition in YLiF_4 under pressure”, J. López-Solano, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz y F. J. Manjón, *J. Phys. Chem. Solids* **67**, 2077 (2006). (Contribución a la conferencia SMEC 2005).
- “Theoretical study of the YLiF_4 phase transitions under pressure”, J. López-Solano, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz y F. J. Manjón, *Phys. Rev. B* **73** (9), 094117 (2006).
- “Determination of the high-pressure crystal structures of BaWO_4 and PbWO_4 ”, D. Errandonea, J. Pellicer-Porres, F. J. Manjón, A. Segura, Ch. Ferrer-Roca, R. S. Kumar, O. Tschauner, J. López-Solano, P. Rodríguez-Hernández, S. Radescu, A. Mujica, A. Muñoz y G. Aquilanti, *Phys. Rev. B* **73** (22), 174106 (2006).
- “Crystal stability and pressure-induced phase transitions in scheelite AWO_4 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Eu}$) binary oxides. I: A review of recent theoretical, ADXRD, XANES, and Raman studies”, J. López-Solano, P. Rodríguez-Hernández, S. Radescu, A. Mujica, A. Muñoz, D. Errandonea, F. J. Manjón, J. Pellicer-Porres, N. Garro, A. Segura, Ch. Ferrer-Roca, R. S. Kumar, O. Tschauner y G. Aquilanti, *phys. stat. sol. (b)* **244**, No. 1, 325-330 (2007). (Contribución a la conferencia HPSP XII).

- “Crystal stability and pressure-induced phase transitions in scheelite AWO_4 ($A = Ca, Sr, Ba, Pb, Eu$) binary oxides. II: Towards a systematic understanding”, F. J. Manjón, D. Errandonea, J. López-Solano, P. Rodríguez-Hernández, S. Radescu, A. Mujica, A. Muñoz, N. Garro, J. Pellicer-Porres, A. Segura, Ch. Ferrer-Roca, R. S. Kumar, O. Tschauer y G. Aquilanti, *phys. stat. sol. (b)* **244**, No. 1, 295-302 (2007). (Contribución a la conferencia HPSP XII).
- “Structural phase transitions of InAs under pressure”, J. López-Solano, A. Muñoz y A. Mujica, *phys. stat. sol. (b)* **244**, No. 1, 274-278 (2007). (Contribución a la conferencia HPSP XII).
- “Lattice dynamics study of scheelite tungstates under high pressure I: $BaWO_4$ ”, F. J. Manjón, D. Errandonea, N. Garro, J. Pellicer-Porres, P. Rodríguez-Hernández, S. Radescu, J. López-Solano, A. Mujica y A. Muñoz, *Phys. Rev. B* **74**, 144111 (2006).
- “Lattice dynamics study of scheelite tungstates under high pressure II: $PbWO_4$ ”, F. J. Manjón, D. Errandonea, N. Garro, J. Pellicer-Porres, J. López-Solano, P. Rodríguez-Hernández, S. Radescu, A. Mujica y A. Muñoz, *Phys. Rev. B* **74**, 144112 (2006).

Bibliografía

- [1] B.H. Bransden y C.J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules* (Longman Scientific & Technical, New York, 1991).
- [2] T. Suski y W. Paul (Editores), *High Pressure in Semiconductor Physics I, Semiconductors and Semimetals, Volume 54* (Academic Press, London, 1998).
- [3] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [4] R.O. Jones y O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).
- [5] J.C. Inkson, *Many-body theory of solids* (Plenum, New York, 1986).
- [6] W. Kohn y L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [7] R.G. Parr y W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [8] S. Goedecker, M. Teter y J. Hutter, *Phys. Rev. B* **54**, 1703 (1996).
- [9] M. Fuchs, J.L.F. Da Silva, C. Stampfl, J. Neugebauer y M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **65**, 245212 (2002).
- [10] Y. Wang y J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **44** (24), 13298 (1991).
- [11] J.P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [12] N.W. Ashcroft y N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, 1976).
- [13] C. Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido* (Editorial Reverté, Barcelona, 1993).
- [14] A. Mujica, *Tesis: Estabilidad estructural y polimorfismo en semiconductores IVa y IIIa-Va a alta presión* (Universidad de La Laguna, 2000).
- [15] P.J.H. Denteneer, *Tesis: The Pseudopotential-Density-Functional Method Applied to Semiconducting Crystals* (Technische Universitet Eindhoven, 1987).
- [16] X. Gonze, R. Stumpf y M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **44** (16), 8503 (1991).
- [17] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias y J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [18] L.D. Landau y E.M. Lifshitz, *Teoría de la Elasticidad* (Editorial Reverté, Barcelona, 1969).
- [19] O.H. Nielsen y R. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 697 (1983).

- [20] N. Marzari, *Tesis: Ab-Initio Molecular Dynamics for Metallic Systems* (University of Cambridge, 1996).
- [21] H.J. Monkhorst y J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [22] M. Methfessel y A.T. Paxton, *Phys. Rev. B* **40**, 3616 (1989).
- [23] P.E. Blöchl, O. Jepsen y O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **49**, 16223 (1994).
- [24] L. Kleinman y D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48** (20), 1425 (1982).
- [25] M. Fuchs y M. Scheffler, *Comput. Phys. Commun.* **119**, 67-98 (1999).
- [26] C. Hartwigsen, S. Goedecker y J. Hutter, *Phys. Rev. B* **58**, 3641 (1998).
- [27] X. Gonze, P. Käckell y M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **41** (17), 12264 (1990).
- [28] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41** (11), 7892 (1990).
- [29] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [30] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee y D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **47** (16), 10142 (1992).
- [31] G. Kresse y D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [32] N.A.W. Holzwarth, G.E. Matthews, A.R. Tackett y R B. Dunning, *Phys. Rev. B* **57**, 11827 (1998).
- [33] N.A.W. Holzwarth, A.R. Tackett y G.E. Matthews, *Comput. Phys. Comm.* **135**, 329 (2000).
- [34] D. Alfè, G.D. Price y M.J. Gillan, *Phys. Rev. B* **64**, 045123 (2001).
- [35] G. Kresse, J. Furthmüller y J. Hafner, *Europhys. Lett.* **32** (9), 729 (1995).
- [36] W. Frank, C. Elsässer y M. Fähnle, *Phys. Rev. Lett.* **74** (10), 1791 (1995).
- [37] S. Wei y M. Y. Chou, *Phys. Rev. Lett.* **69** (19), 2799 (1992).
- [38] G. J. Ackland, M. C. Warren y S. J. Clark, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 7861 (1997).
- [39] S. Baroni, S. De Gironcoli, A. dal Corso y P. Gianozzi, *Rev. Mod. Phys.* **43**, 515 (2001).
- [40] María José Herrera Cabrera, *Tesis: Estudio desde Primeros Principios de propiedades electrónicas y estructurales de compuestos binarios y ternarios* (Universidad de La Laguna, 2005).

- [41] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty y D.C. Allan, *Computational Materials Science* **25**, 478 (2002).
- [42] X. Gonze, G.-M. Rignanese, M. Verstraete *et al.*, *Z. Kristallogr.* **220**, 558 (2005).
- [43] F. Birch, *Phys. Rev.* **71**, 809 (1947).
- [44] O. Madelung (Editor), *Data in Science and Technology, Semiconductors, Group IV elements and III-V Compounds* (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1991).
- [45] P. Y. Yu y M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties*, (Springer, Berlin, 2005).
- [46] 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).
- [47] A. Mujica, A. Rubio, A. Muñoz y R.J. Needs, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 863 (2003).
- [48] K. Kim, V. Ozoliņš y A. Zunger, *Phys. Rev. B* **60**, R8449 (1999).
- [49] S. Pascarelli, G. Aquilanti, W.A. Crichton, T. Le Bihan, M. Mezouar, S. DePanfilis, J.P. Itié y A. Polian, *Europhys. Lett.* **61** (4), 554 (2003).
- [50] J. López-Solano, A. Mujica, P. Rodríguez-Hernández y A. Muñoz, *phys. stat. sol. (b)* **235** (2), 452 (2003).
- [51] G. Aquilanti y S. Pascarelli, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 1811 (2005).
- [52] A.A. Kelsey y G.J. Ackland, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 7161 (2000).
- [53] K. Takemura y H. Fujihisa, *Phys. Rev. B* **14** (47), 8465 (1993).
- [54] G.J. Ackland, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5301 (2001).
- [55] A. Mujica y R.J. Needs, *Phys. Rev. B* **55**, 9659 (1997).
- [56] G. Kresse, J. Furthmüller y J. Haffner, código VASP, <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp> .
- [57] *ICSD, Inorganic Crystal Structure Database* (NIST/FIZ, Germany, 2005).
- [58] D. Alfè, G.D. Price y M.J. Gillan, *Phys. Rev. B* **64**, 045123 (2001).
- [59] Y. Zhang, N.A.W Holzwarth y R.T Williams, *Phys. Rev. B* **57**, 12738 (1998).
- [60] G.-M. Rignanese, X. Gonze y A. Pasquarello, *Phys. Rev. B* **63**, 104305 (2001).

- [61] J. Spitaler, C. Ambrosch-Draxl, E. Nachbaur, F. Belaj, H. Gomm y F. Netzer, *Phys. Rev. B* **67**, 115127 (2003).
- [62] J. L. Fleche, *Phys. Rev. B* **65**, 245116 (2002).
- [63] D. Errandonea, J. Pellicer-Porres, F.J. Manjón, A. Segura, Ch. Ferrer-Roca, R.S. Kumar, O. Tschauner, P. Rodríguez-Hernández, J. López-Solano, S. Radescu, A. Mujica, A. Muñoz y G. Aquilanti, *Phys. Rev. B* **72**, 174106 (2005).
- [64] D. Errandonea, J. Pellicer-Porres, F.J. Manjón, A. Segura, Ch. Ferrer-Roca, R.S. Kumar, O. Tschauner, J. López-Solano, P. Rodríguez-Hernández, S. Radescu, A. Mujica, A. Muñoz y G. Aquilanti, *Phys. Rev. B* **73** (22), 174106 (2006).
- [65] F.J. Manjón, D. Errandonea, N. Garro, J. Pellicer-Porres, J. López-Solano, P. Rodríguez-Hernández, S. Radescu, A. Mujica y A. Muñoz, *Phys. Rev. B* **74**, 144112 (2006).
- [66] F.J. Manjón, D. Errandonea, N. Garro, J. Pellicer-Porres, P. Rodríguez-Hernández, S. Radescu, J. López-Solano, A. Mujica y A. Muñoz, *Phys. Rev. B* **74**, 14111 (2006).
- [67] T. Hann (Editor), *International Tables for Crystallography* (D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, 1983).
- [68] D. Errandonea, F. J. Manjón, M. Somayazulu y D. Häusermann, *J. Solid. Stat. Chem.* **177**, 1087 (2004).
- [69] L.E. Depero y L. Sangaletti, *J. Solid Stat. Chem.* **129**, 82 (1997).
- [70] A. Grzechnick, W.A. Crichton, W.G. Marshal y K. Friese, *J. Phys.: Condens. Matt.* **18**, 3017 (2006).
- [71] A. Grzechnick, K. Syassen, I. Loa, M. Hanfland y J. Y. Gesland, *Phys. Rev. B* **65**, 104102 (2002).
- [72] R. D. Shannon, *Acta. Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [73] Yu.A. Titov, A.M. Sych, A.N. Sokolov, A.A. Kapshuk, V.Ya. Markiv y N.M. Bely, *J. Alloys Compd.* **311**, 252 (2000).
- [74] J. P. Bastide, *J. Solid State Chem.* **71**, 115 (1987).
- [75] V. Panchal, N. Garg, A.K. Chauhan, Sangeeta y S.M. Sharma, *Solid State Commun.* **130**, 203 (2004).
- [76] V. Panchal, N. Garg y S.M. Sharma, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 3917-3929 (2006).

- [77] A. Sen, S.L. Chaplot y R. Mittal, Phys. Rev. B **68**, 134105 (2003).
- [78] A.W. Sleight, Acta Crystallogr. B **28**, 2899 (1972).
- [79] A. Kuzmin, R. Kalendarev, J. Purans, J. P. Itié, F. Baudelet, A. Congeduti y P. Munsch, Physica Scripta. **T115**, 556 (2003).
- [80] A. Grzechnik, W.A. Crichton y M. Hanfland, phys. stat. sol. (b) **242**, 2795 (2005).
- [81] S. Li, R. Ahuja y B. Johansson, J. Phys.: Condens. Matter **16**, S983 (2004).
- [82] A. Sen, S.L. Chaplot y R. Mittal, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 975 (2002).
- [83] B. Minisini, Q.A. Wang y F. Tsobnang, J. Phys.: Condens. Matter. **17**, 4953 (2005).
- [84] L.L.Y. Chang, J. Am. Ceram. Soc. **54**, 357 (1971).
- [85] P.W. Richter, G.J. Kruger y C.W.F.T. Pistorius, Acta Cryst. B **32**, 928 (1976).
- [86] T. Fujita, S. Yamaoka y O. Fukunaga, Mat. Res. Bull. **9**, 141 (1974).
- [87] I. Kawada, K. Kato y T. Fujita, Acta Cryst. B **30**, 2069 (1974).
- [88] O. Fukunaga y S. Yamaoka, Phys. Chem. Miner. **5**, 167 (1979).
- [89] F.J. Manjón, D. Errandonea, J. López-Solano, P. Rodríguez-Hernández, S. Radescu, A. Mujica, A. Muñoz, J. Pellicer-Porres, Ch. Ferrer-Roca, R.S. Kumar, O. Tschauner y G. Aquilanti, phys. stat. sol. (b) **244**, No. 1, 295-302 (2007).
- [90] E. Sarantopoulou, Y.S. Raptis, E. Zouboulis y C. Raptis, Phys. Rev. B **59**, 4154 (1999).
- [91] Q.A. Wang, A. Bulou y J.Y. Gesland, arXiv.org:cond-mat/0210491 (2002).
- [92] F.J. Manjón, S. Jandl, K. Syassen y J.Y. Gesland, Phys. Rev. B **64**, 235108 (2001).
- [93] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh y C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [94] A. Nussbaum, *Teoría de grupos aplicada para químicos, físicos e ingenieros* (Editorial Reverté, Barcelona, 1975).
- [95] S.P.S. Porto y J.F. Scott, Phys. Rev. B **157** (3), 716 (1967).
- [96] M. Itoh y M. Fujita, Phys. Rev. B **62**, 12825 (2000).
- [97] D. Errandonea, D. Martínez-García, R. Lacomba-Perales, J. Ruiz-Fuertes y A. Segura, Appl. Phys. Lett **89**, 091913 (2006).
- [98] S. Li, R. Ahuja, Y. Wang y B. Johansson, High Press. Res. **23**, 343 (2003).

- [99] J. Aguilar Peris, *Termodinámica y Mecánica Estadística* (Dist. Saber, Valencia, 1965).
- [100] J.M. Stencel, J. Springer y E. Silberman, *J. Molec. Struct.* **41**, 11 (1977).
- [101] F.M. Pontes, M.A. Maurera, A.G. Souza, E. Longo, E.R. Leite, R. Magnani, M.A.C. Machado, P.S. Pizani y J.A. Varela, *J. Euro. Ceram. Soc.* **23**, 3001 (2003).
- [102] D. Christofilos, S. Ves y G. A. Kouriklis, *phys. stat. sol. (b)* **198**, 539 (1996).
- [103] D. Christofilos, K. Papagelis, S. Ves, G.A. Kourouklis y C. Raptis, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 12641 (2002).
- [104] D. Errandonea, *phys. stat. sol. (b)* **242**, R125 (2005).