

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**UNIDAD QUERETARO**

**Estudio del Sistema Al-Si-Sr por primeros principios**

**Tesis que presenta**

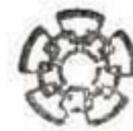
**M. en C. Andrés Manuel Garay Tapia**

**para obtener el Grado de**

**Doctor(a) en Ciencias**

**en la Especialidad de**

**Materiales**



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y  
DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL  
INSTITUTO POLITÉCNICO  
NACIONAL**

**COORDINACIÓN GENERAL DE  
SERVICIOS ADMINISTRATIVOS**

**Director de la Tesis / Codirector de la Tesis:  
Dr. Luis Gerardo Trápaga Martínez / Raymundo Arroyave**

**CINVESTAV  
IPN  
ADQUISICION  
DE LIBROS**

**Santiago de Querétaro, Qro.**

**Septiembre 2010**

CLASIF.:	7A404.2 G.38 2010
ADQUIS.:	BC-161
FECHA:	18-Julio-2011
PROCED.:	Jon.: 2011
	\$

ID: 174001-1001

**A mi hija Audrey por que sin saberlo a ella es a la que mas le a costado este trabajo. Porque es la que día a día con sus peculiaridades me anima a seguir luchando.**

**A mis padres, quienes han estado en todo momento apoyando mis decisiones. Les agradezco el amor que me tienen a mi y a mi Hija, porque sin el cuidado que le han brindado no hubiera podido terminar este trabajo.**

**A Diana mi esposa a quien amo, por la paciencia, amor y entrega que a tenido conmigo. Por haber soportado la agonía de la distancia y contener la incertidumbre del futuro.**

**A mi hermana y Alvaro, porque también han estado al pendiente de todos nosotros, brindándonos apoyo y cariño.**

**A los abuelos de Audrey, Rene y Lupita por estar siempre al pendiente de ella.**

# Resumen

El estudio del sistema Al-Si-Sr es de gran importancia en aspectos tecnológicos por la aplicación que tiene en la industria de aleaciones ligeras, así como también la industria relacionada a la electrónica. En los últimos años se ha encontrado que la combinación de elementos del grupo IV y III, junto con elementos de los llamados tierras raras forman estructuras complejas con propiedades electrónicas de interés para el desarrollo de nuevos dispositivos electrónicos. Sin embargo, el sistema ternario Al-Si-Sr es uno de los menos estudiados en la actualidad, principalmente por la dificultad que representa la manipulación de el Estroncio a nivel experimental. Debido a la analogía química que presenta el sistema Al-Si-Sr con sistemas como: Al-Ge-Ba, Al-Ge-Ca, Al-Ge-Sr y Al-Si-Mg, es de esperar que contengan fases con la misma estructura cristalina y propiedades similares.

La presente tesis acopla métodos atomísticos computacionales para el estudio teórico del sistema Al-Si-Sr, para poder caracterizar las propiedades estructurales y electrónicas de las fases que lo conforman, principalmente en la composición  $Al_{0.4}Si_{0.4}Sr_{0.2}$  donde se a estudio la posible transición de fase por efectos de la presión o temperatura, y los efectos configuracionales que repercuten en las propiedades termoelectricas en el caltrato tipo I ( $Al_{16}Si_{30}Sr_8$ ). Así como la determinación de la estabilidad energética y mecánica de nuevas fases en regiones donde no se ha realizado experimentación.

# Abstract

The study of the Al-Si-Sr system is of great importance in technological aspects for different applications, as the industry of light alloys and electronics related industry. In recent years, it has been found that the combination of elements of group IV and III, together with elements of the so-called rare earths, form complex structures with electronic properties of interest for the development of new electronic devices. Due to the chemical similarity of the Al-Si-Sr system with Al-Ge-Ba, Al-Ge-Ca, Al-Ge-Sr and Al-Si-Mg crystal systems, it is expected that they contain phases with the same crystal structure and similar properties.

This thesis coupled atomistic computational methods for the theoretical study of the Al-Si-Sr system, to characterize structural and electronic properties of the phases inside the system mainly in the composition  $Al_{0.4}Si_{0.4}Sr_{0.2}$  where the study of possible phase transition by the effects of pressure or temperature was done, and the study of the atomic configuration effects and the influence on the thermoelectric properties in the type I clathrate ( $Al_{16}Si_{30}Sr_8$ ) also was studied. Finally, the energetic and mechanical stability of new phases in regions where there has been no experimental information was determined.

# Contenido

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1. Antecedentes</b>	<b>3</b>
1.1. Sistema ternario . . . . .	3
1.2. Fases en el sistema Al-Si-Sr. . . . .	4
1.2.1. $AlSiSr$ . . . . .	4
1.2.2. $Al_2Si_2Sr$ . . . . .	4
1.2.3. Caltraro $Al_{16}Si_{30}Sr_8$ . . . . .	5
<b>I FUNDAMENTOS TEORICOS</b>	<b>7</b>
<b>2. Métodos ab-initio: Tratamiento mecánico-cuántico</b>	<b>9</b>
2.1. Ecuación de Schrödinger	10
2.1.1. Ecuación de Schrödinger para un solo electrón . . . . .	10
2.1.2. Ecuación de Schrödinger multi-electrónica . . . . .	10
2.1.3. Estado basal . . . . .	12
2.2. Teoría de Hartree-Fock . . . . .	12
2.2.1. Estados de partícula independientes . . . . .	12
2.2.2. Campo auto-consistente (SCF) . . . . .	13
<b>3. Teoría de la densidad funcional</b>	<b>17</b>
3.1. La aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	18
3.2. La teoría de Hohenberg-Kohn-Sham . . . . .	19
3.2.1. Los teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	19
3.2.2. Primer teorema de Hohenberg-Kohn . . . . .	19
3.2.3. Segundo teorema de Hohenberg-Kohn . . . . .	20
3.2.4. Las ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	20
3.3. El potencial de intercambio y correlación . . . . .	22

3.3.1.	La aproximación local de la densidad (LDA) . . . . .	23
3.3.2.	La aproximación de el gradiente generalizado (GGA) . . . . .	24
<b>4.</b>	<b>Condiciones periódicas en cálculos ab-initio</b>	<b>25</b>
4.1.	Condiciones periódicas . . . . .	26
4.1.1.	Teorema de Bloch . . . . .	26
4.1.2.	Definición de los puntos $K$ . . . . .	27
4.2.	Ondas Planas . . . . .	28
4.2.1.	Expansión de las ondas planas . . . . .	28
4.2.2.	El proyector de onda aumentado (PAW) . . . . .	29
4.3.	Descripción del método PAW . . . . .	30
4.3.1.	Electrones de valencia y el operador de transformación	30
4.3.2.	Estados de electrones internos . . . . .	31
4.3.3.	Valores de expectación . . . . .	32
<b>II</b>	<b>METODOS IMPLEMENTADOS EN DFT</b>	<b>33</b>
<b>5.</b>	<b>Dinámica molecular ab-initio</b>	<b>35</b>
5.1.	Dinámica Molecular . . . . .	36
5.1.1.	Dinámica molecular clásica . . . . .	36
5.1.2.	Dinámica molecular clásica a través de la dinámica molecular cuántica . . . . .	37
5.1.3.	Dinámica molecular Born-Oppenheimer . . . . .	39
5.1.4.	Dinámica molecular Car-Parrinello . . . . .	40
5.2.	Metadinámica . . . . .	41
5.2.1.	Metadinámica discreta . . . . .	41
5.2.2.	Metadinámica continua . . . . .	43
<b>6.</b>	<b>Calculo de Propiedades termodinámicas</b>	<b>45</b>
6.1.	Ecuaciones de Estado . . . . .	46
6.1.1.	Ecuación de estado de Murnaghan . . . . .	46
6.1.2.	Ecuación de estado de Birch . . . . .	46
6.1.3.	Ecuación de estado de Vinet . . . . .	47
6.1.4.	Ecuación de estado de Birch-Murnaghan . . . . .	47
6.2.	Propiedades Mecánicas . . . . .	48
6.2.1.	Constantes Elásticas . . . . .	48

6.2.2.	Cálculos numéricos de las constantes elásticas . . . . .	49
6.3.	Propiedades vibracionales . . . . .	50
6.3.1.	Vibración de la red cristalina: aproximación harmónica . .	50
6.3.2.	Aproximación cuasi-harmónica . . . . .	51
6.3.3.	Energía libre . . . . .	53
6.3.4.	Modelo vibracional de Debye . . . . .	53
<b>7.</b>	<b>Herramientas para el análisis de las propiedades del enlace químico</b>	<b>55</b>
7.1.	Análisis de Carga de Bader . . . . .	56
7.1.1.	Definición . . . . .	56
7.1.2.	Método de red . . . . .	56
7.2.	Funciones de Wannier máximamente localizadas . . . . .	57
7.2.1.	Método de funciones de Wannier . . . . .	57
7.2.2.	Máxima localización en funciones de Wannier . . . . .	58
<b>III</b>	<b>TRABAJO DE INVESTIGACION</b>	<b>61</b>
<b>8.</b>	<b>Metodología de los cálculos ab-initio</b>	<b>63</b>
8.1.	Cálculos en el estado basal . . . . .	63
8.1.1.	Detalles de cálculos ab-initio . . . . .	63
8.1.2.	Especificación de Parámetros . . . . .	64
8.2.	Cálculos para el análisis de enlace atómico . . . . .	64
8.2.1.	Cálculos de Máximos de Bader . . . . .	64
8.2.2.	Calculo de Funciones maximizadas de Wannier . . . . .	65
8.3.	Calculo de fonones . . . . .	65
<b>9.</b>	<b>El sistema Al-Si-Sr</b>	<b>67</b>
9.1.	Fases del sistema Al-Si-Sr . . . . .	68
9.1.1.	Información cristalográfica . . . . .	68
9.1.2.	Entalpía de Formación . . . . .	71
9.1.3.	Estabilidad mecánica . . . . .	74
9.2.	Estructura Atómica y Electrónica . . . . .	78
9.2.1.	Fase $Al_2Si_2Sr_3$ . . . . .	78
9.2.2.	Fases $Al_2Si_3Sr_3$ . . . . .	81
9.2.3.	Fases $Al_2Si_4Sr_3$ . . . . .	85

9.2.4.	Fases $Al_2Si_7Sr_5$	89
9.2.5.	Fases $Al_3Si_7Sr_{10}$	92
9.2.6.	Fases $Al_2Si_7Sr_5$	95
9.2.7.	Fase $Al_6Si_9Sr_{10}$	99
9.2.8.	Fase $Al_8Si_3Sr_{14}$	102
9.2.9.	Fases $Al_6Si_{13}Sr_{20}$	104
9.2.10.	Fases $AlSi_6Sr_4$	108
9.3.	Determinacion del estado Basal	111
9.3.1.	Metodología CALPHAD	111
9.3.2.	Correcciones de la energía a 0 K	113
9.3.3.	Estado Basal	114
<b>10.</b>	<b>Propiedades vibracionales</b>	<b>117</b>
10.1.	Fonones	117
10.1.1.	Dispersión de Fonones	117
10.1.2.	Parámetro de Gruneissen	119
10.2.	Propiedades Termodinámicas	120
10.2.1.	Parámetros obtenidos	120
10.2.2.	Dependencia de la temperatura	121
<b>11.</b>	<b>Transiciones de fase en la composición <math>Al_{0,4}Si_{0,4}Sr_{0,2}</math></b>	<b>125</b>
11.1.	Propiedades del estado basal	126
11.1.1.	Estructura cristalina	126
11.1.2.	Estructura electrónica	128
11.2.	Propiedades mecánicas y estabilidad	132
11.2.1.	Constantes elásticas	132
11.2.2.	Dependencia del Volumen	133
11.3.	Propiedades vibracionales y termodinámicas	136
<b>12.</b>	<b>Caltrato tipo I : <math>Al_{16}Si_{30}Sr_8</math></b>	<b>141</b>
12.1.	Estructura	142
12.1.1.	Estructura atómica	142
12.1.2.	Estructura Electrónica	143
12.2.	Propiedades vibracionales y Estabilidad	147
12.2.1.	Estabilidad en función de la composición	147
12.2.2.	Formación de Vacancias	149

12.2.3. Propiedades vibracionales . . . . .	150
12.3. Meta-estabilidad . . . . .	152
12.3.1. Dinámica molecular . . . . .	152
12.3.2. Metadinamica . . . . .	153
12.4. Propiedades termoeléctricas . . . . .	156
12.4.1. Ecuaciones de transporte . . . . .	156
12.4.2. Calculo de el coeficiente de Seebeck . . . . .	157
<b>13. Conclusiones</b>	<b>159</b>
13.1. Sistema Al-Si-Sr . . . . .	159
13.2. Fase $Al_2Si_2Sr$ . . . . .	160
13.3. Caltrato $Al_{16}Si_{30}Sr_8$ . . . . .	160



# Índice de cuadros

8.1. Malla de puntos $k$ centrados en Gama ( $\Gamma$ ), seleccionada para las distintas fases en estudio del sistema Al-Si-Sr . . . . .	64
9.1. Información cristalográfica de las fases de sistemas químicamente análogos . . . . .	70
9.2. Parámetros de red obtenidos experimentalmente . . . . .	70
9.3. Comparación entre parámetros de red calculados por LDA y GGA con los Prototipos de fase utilizados . . . . .	72
9.4. Entalpías de formación calculadas ( $kJ/mol - atom$ ) . . . . .	73
9.5. Contantes elásticas calculadas (en GPa) por la aproximación LDA y GGA . . . . .	76
10.1. Parámetros obtenidos a través del calculo de fonones . . . . .	120
11.1. Datos cristalográficos tomados de sistemas químicamente análogos para las fases $Al_2Si_2Si$ comparado con los parámetros calculados . . . . .	126
11.2. Entalpías de formación calculadas por primeros principios ( $J/mol-átomo$ ) . . . . .	128
11.3. Propiedades mecánicas calculadas (en GPa) por la aproximación LDA and GGA para las $Al_2Si_2Sr$ fases . . . . .	132



# Índice de figuras

9.1. Diagramas de fase de sistema Al-Si-Sr, junto con los diagramas de fases de sistemas análogos . . . . .	69
9.2. Diagramas de fase de sistema Al-Si-Sr, con los puntos donde se encuentran las fases en estudio . . . . .	73
9.3. Estructura atómica de la fase $Al_2Si_2Sr_3$ : a) Celda unitaria b) Anillos de Al-Si c) Distribución de los anillos a través de los átomos de Estroncio . . . . .	79
9.4. Densidad de estados calculados por la aproximación LDA. Arriba: Por elemento. Abajo: Por orbital . . . . .	80
9.5. Gráfica de la función de localización electrónica en la estructura $Al_2Si_2Sr_3$ . . . . .	81
9.6. Proyección de los máximos de Bader en la estructura $Al_2Si_2Sr_3$ . . . . .	82
9.7. Celda unitaria de las fases $Al_2Si_3Sr_3$ . . . . .	82
9.8. Proyección de la estructura $Al_2Si_3Sr_3$ : a) con Estroncio b) sin Estroncio. . . . .	83
9.9. Densidad de estados calculados por la aproximación LDA. Derecha: Por elemento. Izquierda: Por orbital . . . . .	84
9.10. Gráfica de la función de localización electrónica en la estructura $Al_2Si_3Sr_3$ . . . . .	84
9.11. Proyección de los máximos de Bader en la estructura $Al_2Si_3Sr_3$ . . . . .	85
9.12. Celda unitaria de las fases $Al_2Si_4Sr_3$ . . . . .	85
9.13. Proyección de la estructura $Al_2Si_4Sr_3$ : a) con Estroncio b) sin Estroncio. . . . .	86
9.14. Densidad de estados calculados por la aproximación LDA. Derecha: Por elemento. Izquierda: Por orbital . . . . .	87
9.15. Gráfica de la función de localización electrónica en la estructura $Al_2Si_4Sr_3$ . . . . .	87
9.16. Proyección de los máximos de Bader en la estructura $Al_2Si_4Sr_3$ . . . . .	88
9.17. Celda unitaria de las fases $Al_2Si_7Sr_5$ . . . . .	89
9.18. Proyección de la estructura $Al_2Si_7Sr_5$ : a) con Estroncio b) sin Estroncio. . . . .	90

9.19. Densidad de estados calculados por la aproximación LDA. Derecha: Por elemento. Izquierda: Por orbital . . . . .	91
9.20. Gráfica de la función de localización electrónica en la estructura $Al_2Si_7Sr_5$ . . . . .	91
9.21. Proyección de los máximos de Bader en la estructura $Al_2Si_7Sr_5$ .	92
9.22. Celda unitaria de las fases $Al_3Si_7Sr_{10}$ . . . . .	92
9.23. Proyección de la estructura $Al_3Si_7Sr_{10}$ : a) con Estroncio b) sin Estroncio. . . . .	93
9.24. Densidad de estados calculados por la aproximación LDA. Derecha: Por elemento. Izquierda: Por orbital . . . . .	94
9.25. Gráfica de la función de localización electrónica en la estructura $Al_3Si_7Sr_{10}$ . . . . .	94
9.26. Proyección de los máximos de Bader en la estructura $Al_3Si_7Sr_{10}$ .	95
9.27. Celda unitaria de las fases $Al_2Si_7Sr_5$ . . . . .	96
9.28. Proyección de la estructura $Al_2Si_7Sr_5$ : a) con Estroncio b) sin Estroncio. . . . .	96
9.29. Densidad de estados calculados por la aproximación LDA. Derecha: Por elemento. Izquierda: Por orbital . . . . .	97
9.30. Gráfica de la función de localización electrónica en la estructura $Al_2Si_7Sr_5$ . . . . .	98
9.31. Proyección de los máximos de Bader en la estructura $Al_2Si_7Sr_5$ .	99
9.32. Celda unitaria de las fases $Al_6Si_9Sr_{10}$ . . . . .	99
9.33. Proyección de la estructura $Al_6Si_9Sr_{10}$ : a) con Estroncio b) sin Estroncio. . . . .	100
9.34. Densidad de estados calculados por la aproximación LDA. Derecha: Por elemento. Izquierda: Por orbital . . . . .	100
9.35. Gráfica de la función de localización electrónica en la estructura $Al_6Si_9Sr_{10}$ . . . . .	101
9.36. Celda unitaria de las fases $Al_8Si_3Sr_{14}$ . . . . .	102
9.37. Densidad de estados calculados por la aproximación LDA. Derecha: Por elemento. Izquierda: Por orbital . . . . .	103
9.38. Gráfica de la función de localización electrónica en la estructura $Al_8Si_3Sr_{14}$ . . . . .	103
9.39. Proyección de los máximos de Bader en la estructura $Al_8Si_3Sr_{14}$ .	104
9.40. Celda unitaria de las fases $Al_6Si_{13}Sr_{20}$ . . . . .	105
9.41. Proyección de la estructura $Al_6Si_{13}Sr_{20}$ : a) con Estroncio b) sin Estroncio. . . . .	105
9.42. Densidad de estados calculados por la aproximación LDA. Derecha: Por elemento. Izquierda: Por orbital . . . . .	106

9.43. Gráfica de la función de localización electrónica en la estructura $Al_6Si_{13}Sr_{20}$ . . . . .	107
9.44. Proyección de los máximos de Bader en la estructura $Al_6Si_{13}Sr_{20}$ . . . . .	108
9.45. Celda unitaria de las fases $AlSi_6Sr_4$ . . . . .	108
9.46. Proyección de la estructura $AlSi_6Sr_4$ : a) con Estroncio b) sin Estroncio. . . . .	109
9.47. Densidad de estados calculados por la aproximación LDA. Derecha: Por elemento. Izquierda: Por orbital . . . . .	110
9.48. Gráfica de la función de localización electrónica en la estructura $AlSi_6Sr_4$ . . . . .	110
9.49. Proyección de los máximos de Bader en la estructura $AlSi_6Sr_4$ . . . . .	111
9.50. Estado basal calculado por la metodología CALPHAD con entalpías de formación obtenidas por primeros principios a) LDA b) GGA . . . . .	114
10.1. Dispersión de fonones en los puntos de mayor simetría. Arriba: $Al_2Si_2Sr_3$ . En medio: $Al_2Si_4Sr_3$ , Abajo: $AlSi_6Sr_4$ . . . . .	118
10.2. Parámetro de Gruneissen calculado en la aproximación LDA y GGA . Arriba: $Al_2Si_2Sr_3$ . Abajo: $Al_2Si_4Sr_3$ . . . . .	120
10.3. Energía libre calculada por la aproximación LDA. Arriba: $Al_2Si_2Sr_3$ . Abajo: $Al_2Si_4Sr_3$ . . . . .	122
10.4. Capacidad calorífica calculada por la aproximación LDA. Arriba: $Al_2Si_2Sr_3$ . Abajo: $Al_2Si_4Sr_3$ . . . . .	123
11.1. Estructuras cristalinas en la composición $Al_{0,4}Si_{0,4}Sr_{0,2}$ (verde = Sr, azul = Si gris = Al). a)op20 b)os20 c)tI10 d)tri . . . . .	127
11.2. Densidad de estados parciales y por átomo, calculados por la aproximación LDA. La coordenada Y esta en unidades arbitrarias normalizadas tomando como referencia la fase trigonal. a)op20 b)os20 c)tI10 d)tri . . . . .	129
11.3. Función de localización electrónica (ELF) calculada en distintos planos. a)op20 (010) b)os20 (110) c)tI10 (001) d)tri (001) . . . . .	131
11.4. Curvas de Energía-volumen calculadas en la aproximación a) LDA y b) GGA. Las curvas fueron normalizadas de acuerdo a las unidades formula de la fase trigonal. . . . .	133
11.5. Densidad de estados calculada a diferentes condiciones de presión. Línea solida es a 13,5GPa y línea punteada a 75Gpa. a) Trigonal b) tI10 c) op20 . . . . .	134
11.6. Comparación entre las distancias Al-Si y Si-Si de 0 a 75Gpa y entalpía de formación. a) LDA b) GGA . . . . .	135
11.7. Dispersión de fonones en los puntos de mayor simetría y densidad de estados . . . . .	137

11.8. Capacidad calorífica a volumen constante calculada por las dos aproximaciones. Arriba: LDA, Abajo: GGA . . . . .	138
11.9. Dependencia cubica de la capacidad calorífica en función de la temperatura . Arriba: LDA, Abajo: GGA . . . . .	139
11.10Energía libre calculada en función de la temperatura en las dos aproximaciones . a) LDA, b) GGA . . . . .	140
12.1. Celda unitaria del caltrato $Al_{16}Si_{30}Sr_8$ . . . . .	142
12.2. Celda expandida $2 \times 2 \times 2$ del caltrato $Al_{16}Si_{30}Sr_8$ . . . . .	143
12.3. Cavidades de a) 24 y b) 20 átomos en el caltrato tipo I . . . . .	143
12.4. Estructura electrónica del caltrato $Si_{46}$ . . . . .	144
12.5. Densidad de estados de los compuestos: a) $Si_{30}Sr_8$ , b) $Al_{16}Si_{30}$ y c) $Al_{16}Si_{30}Sr_8$ . . . . .	145
12.6. Función de localización electrónica del caltrato $Al_{16}Si_{30}Sr_8$ . . . . .	146
12.7. Estructura de bandas electrónicas para el caltrato $Al_{16}Si_{30}Sr_8$ , la línea en rojo es el nivel de Fermi . . . . .	147
12.8. Comparación de la energía (arriba) y el volumen (abajo) en función de la composición de Aluminio.(Los valores son por celda unitaria)	148
12.9. Comparación de la energía (arriba) y el volumen (abajo) en función de vacancias: Línea roja compuesto $Sr_8Si_{46}$ vacancias de Silicio, línea negra compuesto $Al_{16}Si_{30}Sr_8$ con vacancias de Aluminio.(Los valores son por celda unitaria) . . . . .	150
12.10Dispersión de Fonones en los puntos de mayor simetría, con la densidad de estados vibracionales . . . . .	151
12.11Dinámica molecular Car-Parrinello realizada a 120 K, 300 K 450 K.	152
12.12Pozo de potencial en las tres coordenadas para el átomo de estroncio en la caja de 20 átomos . . . . .	153
12.13Parámetros utilizados en la simulación con Meta-dinámica a) Numero de coordinación de Estroncio b) Distancia inter-atómica entre Estroncio y Aluminio o Silicio c) Parámetro de ajuste de la gaussiana	154
12.14Simulación de Meta-dinámica usando como variable colectiva la distancia atómica entre Estroncio y Silicio, en el átomo central de la caja de 20 átomos. . . . .	155
12.15Simulación de Meta-dinámica usando como variable colectiva la distancia atómica entre Estroncio y Silicio, para todos los átomos de Estroncio. . . . .	156
12.16Coeficiente de Seebeck calculado en función de la temperatura para las distintas configuraciones calculadas en la Meta-dinámica. . . . .	158

# Capítulo 1

## Introducción

La industria ha tenido un cambio drástico en las últimas décadas, dejando atrás los viejos métodos empíricos para dar paso a nuevos métodos científicos que proponen hacer más eficiente la manera en que trabajan. Entendemos por más eficientes el hecho de que logre mejorar el producto o abatir los costos de producción. Una de las industrias que se ha visto más renovada en este siglo es la industria de la fundición, la cual ha tenido que ir evolucionando. Una de las principales ramas de la industria de la fundición y más prospera en la etapa reciente es la de las aleaciones ligeras las cuales cada vez se incorporan más a la industria común.

Las exigencias del mercado han obligado a la industria a buscar nuevas aleaciones que reúnan las características necesarias para tener una producción más competitiva, y es aquí donde la participación de grupos multidisciplinarios han trabajado en conjunto para lograr nuevas y mejores aleaciones. Sin embargo, aunque existen aleaciones comerciales que se vienen usando ya hace un par de décadas, hay fenómenos que no han sido esclarecidos en su totalidad y que el entendimiento del mismo podría proporcionar información valiosa para mejorar las propiedades de esas aleaciones comerciales.

El sistema Al-Si-Sr es un sistema que cobra interés principalmente por su participación en el proceso de fundición de aleaciones de aluminio, donde se sabe que el estroncio modifica la forma en que cristaliza el Silicio, dando mejores propiedades a la aleación, principalmente maquinabilidad. Sin embargo recientes investigaciones muestran el uso del Estroncio en aleaciones de Magnesio, brindandoles mayor resistencia térmica a la fatiga.

El estudio de cerámicos base Silicio que se utilizan en la industria aeroespacial se ha visto beneficiada por la combinación de elementos de grupo III principalmente el Aluminio, donde la participación de elementos ternarios como las tierras raras puede ser un factor importante para mejorar sus propiedades.

Debido a que la fabricación de dispositivos electrónicos depende de principalmente de semiconductores a base de Silicio, el estudio del sistema Al-Si-Sr representa gran importancia para el desarrollo de nuevos materiales a base de silicio, ya que el Aluminio es uno de los elementos principales que se utilizan para dopar dichos semiconductores.

Otra importante aplicación que apenas se encuentra en desarrollo, es la pro-

ducción de materiales que almacenan hidrógeno y los materiales termoeléctricos. Se ha encontrado que diferentes fases en el sistema ternario  $Al - Si - Sr$  y binario  $Sr - Si$  tiene propiedades termoeléctricas. En el caso de las fases tipo caltrato y  $AB_5$  se ha encontrado cierta capacidad para almacenar hidrógeno, el sistema  $Al - Si - Sr$  cuenta con dichas fases cuyo uso no ha sido investigado aun.

La presente tesis es una investigación teórica basada en técnicas ab-initio, que pretende el estudio del sistema completo Al-Si-Sr utilizando la poca información existente y extrapolando la investigación echa en sistemas análogos, para encontrar las fases que conforman el sistema ternario Al-Si-Sr así como sus propiedades y posibles usos.

El principal objetivo de esta tesis es entender los procesos que ocurren en la formación de fases en el interior del sistema  $Al - Si - Sr$ , las propiedades y posibles aplicaciones que puedan tener en los procesos antes mencionados.

La presente tesis esta enfocada de tres objetivos particulares:

- Estudiar la posibilidad de la existencia de mas fases que las que se reportan en el sistema ternario  $Al - Si - Sr$ , verificar su estabilidad y caracterizar sus propiedades principalmente electrónicas.
- Determinar la estabilidad y propiedades electrónicas de las fases alotrópicas en la composición  $Al_2Si_2Sr$ . así como la posible existencia de una transición de fase en esa composición.
- Hacer un estudio detallado de el caltrato  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$  del cual no se ha reportado suficiente información experimental. Caracterizar sus propiedades electrónicas y termoeléctrica, así como la estabilidad de la fase a diferentes condiciones de composición. Estudiar también el fenómeno del movimiento iónico en las cagas de los caltratos tipo I.

La presente tesis esta conformada de cuatro secciones para el fácil acceso a la información, donde la primera es un acercamiento a la información hasta ahora existente con respecto al sistema  $Al - Si - Sr$ , las siguientes dos son una breve descripción de los técnicas ab-initio utilizados para el desarrollo de esta investigación, así como la descripción diferentes implementaciones echas para ser utilizadas con los cálculos ab-initio. La ultima sección contiene el producto de la investigación presentada en forma de Fcapítulos.

# Capítulo 1

## Antecedentes

### Índice

<b>1.1. Sistema ternario</b>	<b>3</b>
<b>1.2. Fases en el sistema Al-Si-Sr</b>	<b>4</b>
1.2.1. $AlSiSr$	4
1.2.2. $Al_2Si_2Sr$	4
1.2.3. Caltraro $Al_{16}Si_{30}Sr_8$	5

### 1.1. Sistema ternario

El sistema Al-Si-Sr fue estudiado por primera vez por Ganiyev *et. al.*[1][2][3] el cual propuso una isoterma en el diagrama de fases a 500°C y la proyección de líquido a diferentes temperaturas. Lo más importante del trabajo de Ganiyev fue el haber encontrado dos puntos eutécticos ternarios: uno cerca de la esquina del Aluminio ( $Liquido \rightarrow SrAl_4 + Si(Dia) + Al(Fcc)$ ) y el otro cerca del eutéctico binario Al-Si ( $Liquido \rightarrow SrAl_2Si_2 + Si(Dia) + Al(Fcc)$ ). Lo anterior fue confirmado por Sato E. *et al*[4], el cual realizó estudios detallados de la proyección del líquido en los dos eutécticos ternarios. Más tarde por Ferro, R. *et al*[5] realizó estudios más detallados para identificar la composición de las fases en las regiones eutécticas, así como incorporar más secciones pseudo-binarias contribuyendo a las que antes había desarrollado Ganiyev.

Las investigaciones antes mencionadas revelan la existencia de cuatro fases inter-metálicas:  $AlSiSr$ ,  $Al_2Si_2Sr$ ,  $Al_2Si_2Sr_3$  y  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$ , de las cuales se conoce muy poco. De la fase  $Al_2Si_2Sr$  se sabe que se forma mediante una transformación congruente alrededor de los 1010°C, para la fase  $AlSiSr$  se conoce una transformación peritectica a una temperatura de 815°C. De las fases  $Al_2Si_2Sr_3$  y  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$  no se conocen las reacciones de transformación, aunque se cree que son peritecticas debido a que tiene poca estabilidad térmica. El sistema Al-Si-Sr

es complejo debido a que en sus sistemas binarios Al-Sr y Si-Sr son sistemas con múltiples fases cinco para el Sr-Si[6][7] y 7 fases para el sistema Al-Sr[8], lo que origina que el interior este compuesto de reacciones entre las fases binarias para dar paso a fases ternarias.

La esquina rica en aluminio presenta diferentes investigaciones en composiciones comerciales de Aluminio[9][10][11], mientras que las esquinas de Silicio y de Estroncio no presentan investigación alguna. La parte central del diagrama también es desconocida. la formación de fases ternarias en el sistema no a sido investigado y de las fases reportadas solo se encuentra reportado los parámetros de red[2].

## 1.2. Fases en el sistema Al-Si-Sr.

### 1.2.1. $AlSiSr$

Como se menciono antes de la fase  $AlSiSr$  no hay estudios en altas temperaturas, sin embargo a bajas temperaturas se han realizado diferentes trabajos enfocados principalmente a las propiedades súper-conductoras. Desde el descubrimiento de la súper-conductividad en las fase  $AlB_2$ [12], los estudios referentes a la fase  $AlSiSr$  han aumentado. En la parte experimental se encontró que a las propiedades súper-conductoras tienen una dependencia muy ligada a la temperatura para estas estructuras[13], lo que mas tarde fue explicado de manera teórica[14]. En la actualidad existes numerosos trabajos que relacionan la estructura electrónica y el acoplamiento electrón-fonón[15] para entender el mecanismo de la superconductividad en esta fase así como intentar mejorarla su propiedades con otros elementos.

### 1.2.2. $Al_2Si_2Sr$

La fase  $Al_2Si_2Sr$  es una de las mas importantes en los procesos industriales de aleaciones de Aluminio que utilizan Estroncio, en el caso de la modificación morfológica del Silicio[16][17] participa directamente en el equilibrio entre el eutectico ternario y el eutectico binario. Debido a la proximidad de los dos eutécticos la fase  $Al_2Si_2Sr$  puede aparecer con mínimas propiedades de Estroncio y cambiar las propiedades mecánicas de las aleaciones.

Recientemente se encontró que la fase  $Al_2Si_2Sr$  tiene propiedades termoeléctricas[18], sin embargo las propiedades de transporte para esta fase no fueron satisfactorias y su poder termoeléctrico no alcanzo valores mayores a  $0.1\mu V/K$ .

Una posible aplicación para la fase  $Al_2Si_2Sr$  que no se a explorado en su forma estequiometrica, es como material para almacenamiento de hidrógeno ya que en la investigación hecha por Zhu Y *et al*[19] muestra que las fase de Estroncio-aluminio con Silicio que tiene estructura laminada pueden albergar hidrógeno. Por tanto es podría ser posible encontrar una estructura en la composición  $Al_2Si_2Sr$  capas de albergar hidrógeno.

### 1.2.3. Caltraro $Al_{16}Si_{30}Sr_8$

La fase  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$  tiene una estructura tipo caltrato tipo I[20]. Los caltratos tipo uno generaron mucha expectación por sus propiedades súper-conductoras[21][22] y sus propiedades de transporte[24][25][26][27], de las cuales el principal objeto de estudio es su capacidad termoeléctrica, ya que para estas fases se reporta un coeficiente ZT arriba de 0.5[28][29][30][26][31][32][32].

Para entender sus propiedades se han realizado diferentes estudios con intención de relacionar sus propiedades con la estructura, por se un caltrato tipo I esta conformado por 2 cajas de 20 y 24 átomos generalmente de Si o Ge con Al o Ga, en cuyo interior se encuentra un átomo por lo regular perteneciente al grupo dos. Esta configuración hace que las propiedades dependan de la interacción del átomo central con la caja que lo rodea, diferentes estudios de las propiedades vibracionales del átomo central se han realizado[33][34][35], donde se ha visto la fuerte relación entre los la vibración del átomo central y la respuesta de sus propiedades de transporte. Para poder describir los efectos de composición y presión se han realizado trabajos teóricos encaminados en esa dirección [36][37][38][39], en los que se ha concluido que el átomo central esta encerrado en un potencial no simétrico y que por tanto tiene una posición de equilibrio fuera del centro.

Importantes conclusiones de los trabajos anteriores son que la estructura no es totalmente cubica, la composición juega un papel vital en las propiedades de transporte y en la configuración estructural y finalmente que los modos de vibración del átomo central rompen con la conducción térmica de la red. Lo anterior justifica el echo de la baja transferencia de calor en la red así como el alto potencial que tiene como materiales termoeléctricos, sin embargo aun no se ha podido correlacionar los efectos vibracionales del átomo central con las propiedades de transporte



## Parte I

# FUNDAMENTOS TEORICOS

# Capítulo 2

## Métodos ab-initio: Tratamiento mecánico-cuántico

### Índice

---

<b>2.1. Ecuación de Schrödinger</b>	<b>10</b>
2.1.1. Ecuación de Schrödinger para un solo electrón	10
2.1.2. Ecuación de Schrödinger multi-electrónica	10
2.1.3. Estado basal	12
<b>2.2. Teoría de Hartree-Fock</b>	<b>12</b>
2.2.1. Estados de partícula independientes	12
2.2.2. Campo auto-consistente (SCF)	13

---

El estudio de los fenómenos físicos y químicos que suceden a escalas atómicas ha cobrado vital importancia en las últimas décadas, principalmente por la necesidad de crear nuevas tecnologías o mejorar las ya existentes. En las pasadas décadas las técnicas experimentales para la observación de fenómenos atómicos ha aumentado considerablemente al grado de tener resoluciones de unos cuantos Angstroms. Sin embargo, la manipulación, tratamiento y costo de dichas técnicas suelen ser el impedimento para el estudio de muchos materiales. En las recientes décadas las técnicas ab-initio han venido ganando terreno en el ámbito científico y tecnológico como técnicas complementarias que permiten el estudio de la materia a niveles atómicos a un costo considerablemente menor o bien nos permite la investigación bajo condiciones donde las técnicas experimentales no tienen alcance.

## 2.1. Ecuación de Schrödinger

### 2.1.1. Ecuación de Schrödinger para un solo electrón

En mecánica cuántica la descripción completa de un sistema se puede conocer a través de la función de onda  $\psi$ . Concentrándonos en la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos, los grados de libertad concerniente a el movimiento de lo núcleos solo puede ser expresado como un potencial  $\nu(r)$  que actúa sobre los electrones. Por tanto, la función de onda depende de los grados de libertad de los electrones o de otro nombre de las coordenadas electrónicas. Sin considerar efectos relativistas la ecuación de Schrödinger[40] para un electrón que se mueve en un potencia  $\nu(r)$  queda de la siguiente manera:

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \nu(r) \right] \psi(r) = \epsilon(r) \psi(r) \quad (2.1)$$

Donde  $\hbar$  es la constante de Dirac  $m$  la masa del electrón y  $\nu(r)$  es el potencian entre el núcleo y el electrón el cual en su forma mas simple se puede expresar como:

$$\nu(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{Ze^2}{|r_1 - r_2|} \quad (2.2)$$

Aquí  $Z$  es el numero atómico,  $e$  la carga del electrón,  $\epsilon_o$  la permitividad en el vació y finalmente  $r_1 - r_2$  el radio-vector resultante entre la posición de el núcleo y el electrón.

### 2.1.2. Ecuación de Schrödinger multi-electrónica

Cuando se tiene mas de un electrón La ecuación de Schrödinger[40] cambia principalmente en la parte del potencial, ya que ahora es necesario considerar las interacciones electrón-electrón. La ecuación queda de la siguiente forma:

$$\left[ \sum_i^N \left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \nu(r_i) \right) + \sum_{i < j} U(r_i, r_j) \right] \psi(r_1, r_2 \dots r_N) = E \psi(r_1, r_2 \dots r_N) \quad (2.3)$$

Donde  $N$  es el numero total de electrones y  $U(r_i, r_j)$  es el potencial debido a las interacciones electrón-electrón. Para un sistema Colombiano el potencial se puede expresar como:

$$\hat{U} = \sum_{i < j} U(r_i, r_j) = \sum_{i < j} \frac{q^2}{|r_1 - r_2|} \quad (2.4)$$

y el potencial referente a interacciones núcleo electrón es entonces:

$$\hat{V} = \sum_i \nu(r_i) = - \sum_i \frac{Ze^2}{|r_1 - R|} \quad (2.5)$$

donde  $Ze$  es la carga de el núcleo ( $e > 0$  y  $R$  la posición de el núcleo. Para un átomo  $R$  siempre es considerado como cero, pero para moléculas o solidos el potencial es expresado como:

$$\hat{V} = \sum_i \nu(r_i) = - \sum_{ik} \frac{Z_k e^2}{|r_1 - R_k|} \quad (2.6)$$

Donde la sumatoria se extiende para todos los  $k$  núcleos con carga  $Z_k e$  y posición  $R_k$ . considerando el operador cuántico de la energía cinética como:

$$\hat{T} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (2.7)$$

Entonces el Hamiltoniano para todo el sistema que expresado de acuerdo a lo anterior como:

$$H = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \quad (2.8)$$

La técnica mecánico-cuántica mas utilizada, es la de resolver la ecuación de Schrödinger. Una breve descripción del procedimiento para resolver la ecuación se muestra a continuación:

$$\nu(r) \xrightarrow{ES} \psi(r_1, r_2 \dots r_N) \xrightarrow{\langle \psi | \dots | \psi \rangle} observable \quad (2.9)$$

Si el sistema es conocido se puede especificar  $\nu(r)$  este se coloca en la ecuación

de Schrödinger y se resuelve para obtener la función de onda  $\psi$  y finalmente se calculan los valores de expectación de los observables.

### 2.1.3. Estado basal

El valor propio correspondiente a la ecuación 2.3 cuyo valor es el mas bajo  $E_0$  es el denominado estado basal del sistema y la probabilidad de encontrar un electrón o la densidad electrónica para cualquier grupo de coordenadas electrónicas es  $|\psi_0|^2$

El promedio de la energía total para un estado especificado en particular  $\psi$ , no es necesariamente una de las funciones propias de de la ecuación 2.3, es el valor esperado de el Hamiltoniano  $H$  en la forma:

$$E[\psi] = \int \psi^* \hat{H} \psi \partial\tau \equiv \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (2.10)$$

La notación  $[\psi]$  enfatiza que la energía es un funcional de la función de onda. La energía sera siempre mayor que  $E_0$  para cualquier valor de  $\psi$  el cual es resultado del teorema variacional:

$$E[\psi] \geq E_0 \quad (2.11)$$

Si se conocen todas las posibles funciones de onda, se busca la función tal que minimice la energía total la cual sera la función de onda basal.

## 2.2. Teoría de Hartree-Fock

### 2.2.1. Estados de partícula independientes

Existe un tratamiento mecánico-cuántico singular para un sistema de muchos cuerpos que permite una descripción mas sencilla de la función de onda y que es de particular interés por lo económico y viable que resulta. Dicho tratamiento consiste en una aproximación que no considera las interacciones entre electrones ( $\hat{v}_{ee} = 0$ ). Bajo este argumento la solución de la ecuación 2.3 puede obtenerse por separación de variables, donde  $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N)$  y así la ecuación de Schrödinger puede escribirse como un grupo de  $N$  ecuaciones de una

sola partícula tal que:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v(r_i) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i(r_i), (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.12)$$

Donde  $E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \dots \varepsilon_N$  y  $v(r_i)$  es de la misma forma que la ecuación 2.2. Si las ecuaciones y las condiciones de frontera son las mismas para todo  $i$ , las soluciones  $\{\varepsilon_i, \psi_i(r_i)\}$  son idénticas. Por tanto, el problema de muchos cuerpos queda eficientemente reducido a un problema de un cuerpo simple  $\hat{H}_s \psi(\tau) = \varepsilon \psi(\tau)$ , donde  $\hat{H}_s$  es el operador entre corchetes de la ecuación 2.12. El procedimiento anterior tiene la ventaja de hacer una reducción espacial de  $3N$  grados de libertad a solo 3 lo cual permite el ahorro en el procesamiento y memoria computacional.

Para la correcta descripción de la función de onda ( $\psi$ ) es necesario considerar el estado del espín electrónico, para lo cual una correcta combinación lineal de funciones anti-simétricas deben ser tomadas como si fuera una permutación de dos partículas de la siguiente manera:

$$\psi_s(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1, \sigma_1) & \psi_2(r_1, \sigma_1) & \dots & \psi_N(r_1, \sigma_1) \\ \psi_1(r_2, \sigma_2) & \psi_2(r_2, \sigma_2) & \dots & \psi_N(r_2, \sigma_2) \\ \vdots & \vdots & \cdot & \vdots \\ \psi_1(r_N, \sigma_N) & \psi_2(r_N, \sigma_N) & \dots & \psi_N(r_N, \sigma_N) \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

Lo anterior es el llamado determinante de Slater[41],  $\sigma_i$  son las coordenadas del espín,  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  es una constante de normalización, de esta manera considerando la permutación de dos partículas existen dos estados  $\psi_i$  y  $\psi_j$  que son iguales. El tratamiento de Slater[41] esta de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli en donde dos partículas pueden ocupar el mismo orbital siempre y cuando no tengan el mismo estado en el espín.

### 2.2.2. Campo auto-consistente (SCF)

El método auto-consistente se utiliza para aproximar el valor propio  $E_0$  para un sistema donde  $\nu_{ee} \neq 0$ , el punto de partida es el principio variacional de Rayleigh-Ritz[42], donde para cualquier función de onda  $\psi$ :

$$E_0 \leq \frac{\langle \tilde{\psi} | H | \tilde{\psi} \rangle}{\langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle} \quad (2.14)$$

La igualdad se cumple cuando  $\tilde{\psi}$  es igual a  $\psi_0$  siendo este el correcto estado basal de acuerdo a la sección 2.1.3. Para encontrar la correcta combinación de funciones de onda es necesario minimizar el valor esperado de  $H$ . Considerando la infinita combinación de grados de libertad, la variación de la función de onda se realiza sobre un número finito de parámetros que permitan la rápida convergencia de la siguiente ecuación:

$$\partial E [\tilde{\psi}] \equiv \partial \left( \frac{\langle \tilde{\psi} | H | \tilde{\psi} \rangle}{\langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle} \right) = 0 \quad (2.15)$$

Donde  $\partial$  es el infinitesimal variación de la forma de  $\tilde{\psi}$ , cuando no hay restricciones impuestas se convierte en la solución de la ecuación de Schrödinger pero cuando  $\tilde{\psi}$  es forzada a cumplir con la ecuación 2.13 se originan las ecuaciones Hartree-Fock:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \nu(r) + \tilde{\nu}_{HF}(r\sigma; \{\psi_j\}) \right] \psi_i(r\sigma) = \varepsilon_i \psi_i(r, \sigma) \quad (2.16)$$

Las cuales son ecuaciones de una sola partícula igual a la ecuación 2.12, pero debido al uso de la función de onda sin interacción  $\tilde{\psi} = \psi_s$  las ecuaciones tiene ahora un potencial extra llamado el potencial de Hartree-Fock ( $\tilde{\nu}_{HF}(r\sigma; \{\psi_j\})$ ) el cual contempla el hecho de que las interacciones electrón-electrón no se desvanecen hasta cero. Este potencial es separado regularmente como:

$$\tilde{\nu}(r\sigma) = j(r) - \hat{k}(r\sigma) \quad (2.17)$$

Donde:

$$j(r) \equiv \sum_{\sigma'=\pm 1/2} \int \partial r' \frac{\sum_{j=1}^N \psi_j^*(r', \sigma') \psi_j(r', \sigma')}{|r - r'|} \quad (2.18)$$

$$\hat{k}(r\sigma)\psi(r\sigma) \equiv \sum_{\sigma'=\pm 1/2} \int \partial r' \frac{\sum_{j=1}^N \psi_j^*(r', \sigma') \psi_j(r\sigma) \psi_j(r', \sigma')}{|r - r'|} \quad (2.19)$$

$j(r)$  es un operador columbiano y  $\hat{k}$  es un operador no local que actúa sobre la función de onda  $\psi(r\sigma)$ . La solución de las ecuaciones de Hartree-Fock se les llama auto-consistente debido a la dependencia que tienen los orbitales con  $\hat{v}_{HF}$ . La solución brinda la mejor función de onda de electrones no inter-actuantes que representan el sistema interactuando, al menos en términos de energía.



# Capítulo 3

## Teoría de la densidad funcional

### Índice

---

<b>3.1. La aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .</b>	<b>18</b>
<b>3.2. La teoría de Hohenberg-Kohn-Sham . . . . .</b>	<b>19</b>
3.2.1. Los teoremas de Hohenberg-Kohn	19
3.2.2. Primer teorema de Hohenberg-Kohn . . . . .	19
3.2.3. Segundo teorema de Hohenberg-Kohn . . . . .	20
3.2.4. Las ecuaciones de Kohn-Sham	20
<b>3.3. El potencial de intercambio y correlación . . . . .</b>	<b>22</b>
3.3.1. La aproximación local de la densidad (LDA) . . . . .	23
3.3.2. La aproximación de el gradiente generalizado (GGA)	24

---

Dentro de las técnicas ab-initio la teoría de la densidad funcional (DFT) es una de las mas populares y exitosas técnicas, principalmente por la buena aproximación en los resultados y el bajo costo computacional. Los métodos ab-initio se basan principalmente en la determinación de la energía y sus derivados por medio de las funciones de onda. El problema reside en que la función de onda es solo una contracción matemática que carece de observable físico. El único significado físico que tienen las funciones de onda es cuando calculamos el cuadrado de la función, lo cual nos conduce a conocer la probabilidad de encontrar un electrón en un área determinada. Sin embargo, la determinación de las funciones de onda han mostrado ser un excelente predictor de la energía y otras propiedades de sistemas atómicos. La razón por lo cual la teoría de la densidad funcional (DFT) tiene ventajas con respecto a otras técnicas es la forma en la que es construida, la descripción de las funciones de onda se vuelve matemáticamente mas complicado conforme el numero de electrones aumenta. En DFT la densidad depende de las coordenadas individuales  $x - y - z$  de el electrón, lo que quiere decir que DFT

escala en  $N^3$  donde  $N$  es el numero de funciones base. otros métodos ab-initio escalan en  $N^4$  por ello DFT suele ser un método con mayor rapidez, aunque esto dependerá también de otros parámetros. Otra importante razón por la que DFT se muestra mas convincente es el hecho en que se basa en una propiedad real que existe en el sistema en estudio, como lo es la densidad electrónica y no solo en una invención matemática.

### 3.1. La aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer[43] es una de las aproximación mas útiles para simplificar el hamiltoniano. La aproximación esta basada principalmente en el hecho de que el núcleo es mucho mas pesado que los electrones y por tanto, el movimiento del núcleo es alrededor de tres ordenes de magnitud mas grande que el de los electrones. Si los electrones viaja mucho mas rápido que los núcleos entonces es posible considerar que estos se están moviendo en un potencial donde los núcleos están fijos. Lo anterior simplifica el hamiltoniano principalmente en el echo de que la energía cinética de los núcleos, al ser fijada la posición se vuelve cero. Por tanto, el Hamiltoniano electrónico queda como:

$$H_{elec} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=i}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.1)$$

O en forma corta:

$$H_{elec} = T_e + V_{en} + V_{ee} \quad (3.2)$$

Por tanto la ecuación de Schrödinger expresada en función solamente de los electrones es:

$$H_{elec}\psi(r_i, R_A) = E_{elect}\psi(r_i, R_A) \quad (3.3)$$

Tanto la función de onda  $\psi(r_i, R_A)$  como la energía  $E_{elect}$  depende parametricamente de la las coordenadas nucleares  $R_A$ . La energía para un arreglo de núcleos definidos debe contener también la repulsión nuclear.

$$E_{tot} = E_{elec} + V_{nn} \quad (3.4)$$

Donde  $V_{nn}$  es una constante y el hamiltoniano nuclear puede expresarse de la misma forma:

$$H_{nuc} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{tot}(\{R_A\}) \quad (3.5)$$

La energía  $E_{tot}(R_A)$  viene a ser una energía potencial, la correspondiente aproximación de la función de onda total puede escribirse como el producto de la función de onda electrónica  $\psi(r_i, R_A)$  y la función de onda nuclear  $\xi(R_A)$ :

$$\psi(r_i, R_A) = \psi(r_i, R_A)\xi(R_A) \quad (3.6)$$

## 3.2. La teoría de Hohenberg-Kohn-Sham

### 3.2.1. Los teoremas de Hohenberg-Kohn

En 1964 Hohenberg y Kohn publicaron un trabajo[44], donde ellos brindan dos fundamentales teoremas que dan pauta al nacimiento de la teoría de la densidad funcional moderna y es un método alternativo para resolver el problema de muchos cuerpos en la teoría de la estructura electrónica.

### 3.2.2. Primer teorema de Hohenberg-Kohn

El primer teorema de Hohenberg-Kohn consiste en asumir que para un sistema de partículas inter-actuantes en un potencial externo  $[\nu_{ext}(\vec{r})]$ , la densidad es la única que esta determinada. En otras palabras existe una única relación entre el potencial externo  $[\nu_{ext}(\vec{r})]$  y los electrones ( $N$ ) presentes en el sistema, donde  $N$  puede ser expresados en términos de densidad de acuerdo a:

$$N = N[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.7)$$

Si se conoce la densidad electrónica  $[\rho(\vec{r})]$  del estado basal, entonces es posible conocer el Hamiltoniano y obtener la función de onda basal, así como todas las demás propiedades electrónicas de el sistema. Por tanto, uno puede formular la energía ( $E$ ) como un funcional en términos de la densidad electrónica  $[\rho(\vec{r})]$ :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{ne}[\rho(\vec{r})] \quad (3.8)$$

$$= F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})\nu(\vec{r})\partial\vec{r} \quad (3.9)$$

El termino  $F_{HK}$  es funcional de Hohenberg-Kohn, que contempla la energía cinética de los electrones  $[T_e[\rho(\vec{r})]]$  y las interacciones electrónicas  $[V_{ee}[\rho(\vec{r})]]$ . El segundo termino en la ecuación 3.9 es por tanto la contribución energética debida a las interacciones entre los núcleos y los electrones.

### 3.2.3. Segundo teorema de Hohenberg-Kohn

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn establece que si existe una función universal para la energía  $[E(n)]$ , esta puede ser definida en términos de la densidad electrónica y el estado basal no es mas que el valor global mínimo de la misma. Este segundo teorema no es mas que la extensión del principio variacional (Ecuación 2.11) de la energía en términos de la densidad electrónica.

$$E[\rho_0(\vec{r})] \geq E_0 \quad (3.10)$$

$$F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})\nu(\vec{r})\partial\vec{r} \geq E[\rho_0(\vec{r})] \quad (3.11)$$

Si el funcional  $H_{HK}$  es conocido fácilmente puede ser calculado la energía basal ( $E_0$ ) y la densidad electrónica basal  $[\rho_0(\vec{r})]$ , minimizando el funcional de energía  $E[\rho_0(\vec{r})]$  con respecto a la densidad electrónica  $\rho_0$ .

### 3.2.4. Las ecuaciones de Kohn-Sham

La teoría de la densidad funcional fue fuertemente favorecida con el trabajo publicado por W. Kohn y L.J. Sham en 1965[45], los cuales introdujeron un método indirecto mediante el cual la energía cinética  $T[\rho(\vec{r})]$  puede expresarse en términos de la densidad de carga electrónica.

Kohn y Sham usaron de sistema de referencia de  $N$  electrones que no interactúan entre si moviéndose en un potencial efectivo ( $\nu_{eff}$ ). El funcional de Hohenberg-Kohn puede expresarse como:

$$H_{HK} = T_e(\rho) + V_{ee}(\rho) \quad (3.12)$$

$$= T_e(\rho) + J(\rho) + V_{ee, no-clasico} \quad (3.13)$$

$$H_{HK} = T_e(\rho) + J(\rho) + E_{XC}(\rho) \quad (3.14)$$

por tanto:

$$H_{HK} = T_e(\rho) + J(\rho) + E_{XC}(\rho) \quad (3.15)$$

Donde  $T_e(\rho)$  es el funcional de la energía cinética,  $J(\rho)$  es el funcional de la parte clásica de  $V_{ee}(\rho)$  y  $E_{XC}$  el funcional de energía de intercambio y correlación de los electrones. El funcional de correlación e intercambio queda definido como:

$$E_{XC} = [T_e(\rho) - T_s(\rho)] + [V_{ee}(\rho) - J(\rho)] \quad (3.16)$$

De esta manera el funcional  $E_{XC}$  contempla la diferencia entre la energía cinética electrónica exacta y la energía cinética de electrones que no interactúan, así como también la parte no clásica del potencial ( $V_{ee}(\rho)$ ).

La densidad electrónica continua y no negativa de un sistema de  $N$  electrones que no interactúan puede escribirse como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\vec{r}, s)|^2 \quad (3.17)$$

Introduciendo las condiciones de orto-normalidad ( $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ ) los orbitales de Kohn-Sham ( $\psi_i$ ) representan los  $N$  estados propios mas bajos de un Hamiltoniano de un electrón. La energía funcional de la Ecuación 3.9 puede reescribirse como:

$$E(\rho) = \int \rho(\vec{r})\nu(\vec{r})\partial\vec{r} + T_s(\rho) + J(\rho) + E_{XC}(\rho) \quad (3.18)$$

$$= \int \rho(\vec{r})\nu(\vec{r})\partial\vec{r} + \sum_i^N \sum_s \int \psi_i^* \left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right) \psi_i \partial\vec{r} + J(\rho) + E_{XC}(\rho) \quad (3.19)$$

Minimizando  $E(\rho)$  conduce a  $N$  ecuaciones del tipo:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \nu_{eff}\right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (3.20)$$

El potencial de Kohn-Sham es entonces:

$$\nu_{eff}(\vec{r}) = \nu(\vec{r}) + \frac{\partial J(\rho)}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_{XC}(\vec{r})}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (3.21)$$

$$= \nu(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \nu_{XC}(\vec{r}) \quad (3.22)$$

Donde el funcional de correlación e intercambio es:

$$\nu_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}(\rho)}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (3.23)$$

Las Ecuaciones 3.17, 3.20 y 3.23 son las llamadas ecuaciones de Kohn-Sham, las cuales reducen la complejidad de la ecuación de Schrödinger a la solución de una serie de ecuaciones de un solo electrón, Permitiendo obtener la solución a través de ciclos auto-consistentes.

### 3.3. El potencial de intercambio y correlación

En principio la teoría de Kohn-Sham es exacta, si se incorpora correctamente los efectos de correlación e intercambio de los electrones. Esto daría la densidad electrónica y la energía del estado basal de una manera exacta. Sin embargo, el funcional  $E_{XC}$  no es exactamente conocido existen diversos modelos que tratan de aproximar el funcional energético  $E_{XC}(\rho)$  ajustando la forma y comportamiento

de su operador correspondiente.

### 3.3.1. La aproximación local de la densidad (LDA)

La llamada aproximación local de la densidad o LDA por sus siglas en ingles (*Local Density Approximation*) esta basada en considerar que es posible obtener la energía de intercambio y correlación de un sistema no uniforme, a través de un gas de electrones uniforme. Aquí, la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  de un gas uniforme de electrones[46] y la densidad electrónica no uniforme en el punto  $r$  es la misma.

La energía de correlación e intercambio queda entonces:

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.24)$$

Donde  $\epsilon_{xc}$  es la energía de correlación e intercambio de un electrón en un gas electrónico uniforme con densidad  $\rho(\vec{r})$ . El potencial de correlación e intercambio puede entonces ser escrito como:

$$v_{xc}^{LDA} = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}}{\partial \rho(\vec{r})} = \epsilon_{xc}(\rho) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (3.25)$$

La energía de correlación e intercambio puede ser separada en su parte de intercambio y correlación de acuerdo a:

$$E_{XC}(\rho) = E_X(\rho) + E_C(\rho) \quad (3.26)$$

La parte de energía de intercambio  $E_X$  es dado por el funcional de intercambio de Dirac[46]:

$$E_X(\rho) = -C_X \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d\vec{r}, \quad C_X = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.27)$$

Para la parte de correlación ( $E_C$ ) valores precisos se han calculado[47] por simulaciones de montecarlo y los resultados se interpolan para obtener una función analítica de  $\epsilon_c$ . La aproximación LDA ha sido muy útil en la descripción de la estructura electrónica, entalpías de formación, propiedades elásticas y vibra-

cionales de muchos sistemas. La principal desventaja de la aproximación LDA es cuando en el sistema la variación de la densidad electrónica es grande. En términos generales LDA sobre estima la interacciones por los núcleos y subestima los parámetros de red[46, 48]

### 3.3.2. La aproximación de el gradiente generalizado (GGA)

La aproximación de el gradiente generalizado de la densidad electrónica, GGA por sus siglas en ingles (*Generalized Gradient Approximation*) considera que la densidad no es uniforme. Por tanto, el funcional de energía  $E_{XC}$  es ahora función de la densidad electrónica, así como de el gradiente de la densidad electrónica:

$$E_{XC}(\vec{r}) = E_{XC}^{GGA} [\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \quad (3.28)$$

Numerosos modelos de la energía de correlación e intercambio hay para poder predecir el funcional de energía  $E_{xc}$ . La aproximación GGA es mas exacta para calcular propiedades que tienen que ver con la energía de enlace[49, 50], principalmente en sistemas donde la densidad electrónica es muy cambiante. La desventaja de la aproximación GGA al igual que en LDA recae en los parámetros de red, donde en GGA son sobre estimados.

# Capítulo 4

## Condiciones periódicas en cálculos ab-initio

### Índice

---

<b>4.1. Condiciones periódicas</b>	<b>26</b>
4.1.1. Teorema de Bloch	26
4.1.2. Definición de los puntos $K$	27
<b>4.2. Ondas Planas</b>	<b>28</b>
4.2.1. Expansión de las ondas planas	28
4.2.2. El proyector de onda aumentado (PAW)	29
<b>4.3. Descripción del método PAW</b>	<b>30</b>
4.3.1. Electrones de valencia y el operador de transformación	30
4.3.2. Estados de electrones internos	31
4.3.3. Valores de expectación	32

---

Los cálculos ab-initio son computacionalmente costosos a pesar de las simplificaciones vistas en el capítulo anterior, donde todo es reducido a resolver una serie de  $N$  ecuaciones acopladas entre si por un potencial en común. Sin embargo, estas ecuaciones serian aun mas complicadas y computacionalmente mas costoso si existiera condiciones de frontera definido para cada sistema en estudio. Para poder simplificar las ecuaciones involucradas en los cálculos podemos aprovechar los teoremas de la mecánica cuántica para condiciones periódicas, las cuales se cumplen perfectamente para solidos cristalinos. En dicho caso un numero infinito de electrones se encuentra moviéndose en un potencial causado por un numero infinito de núcleos. Para un cristal infinito es posible la reducción geométrica a un cristal finito real, con condiciones periódicas que satisfacen que existe siempre un vector de traslación ( $\vec{R}$ ) tal que cualquier punto  $\vec{r}$  sea el mismo que un

punto  $\vec{r} + \vec{R}$ . Lo anterior es aplicable a cualquier propiedad en el cristal como lo es la energía, el potencial atómico, y la densidad electrónica. Este concepto fue expresado primeramente por Bloch[51] y el teorema lleva su mismo nombre.

## 4.1. Condiciones periódicas

### 4.1.1. Teorema de Bloch

En un cristal perfecto con vector de translación  $\vec{R}$  el potencial electrostático  $V(\vec{r})$  obedece a no tener variación en la translación. siendo una función periódica:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (4.1)$$

Cada función de onda  $\psi_k(\vec{r})$  que es una solución de la ecuación de Schrödinger a través de las ecuaciones de Kohn-Sham es vista como:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_k(\vec{r}) = E_k \psi_k(\vec{r}) \quad (4.2)$$

puede ser expresada como el producto de ondas planas  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$  (donde  $k$  representa un vector en el espacio recíproco) y una función  $v_k(\vec{r})$  con la misma periodicidad de la red real cristalina  $v_k(\vec{r}) = v_k(\vec{r} + \vec{R})$  por tanto la función de onda es:

$$\psi_k(\vec{r}) = v_k(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (4.3)$$

El potencial periódico  $V_{eff}(\vec{r})$  y las funciones de onda de Bloch  $\psi_k(\vec{r})$  pueden ser expandidos en una serie de Fourier en términos del vector de translación recíproco  $\vec{G}$ :

$$V_{eff}(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}} V_{eff}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (4.4)$$

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}} v_k(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (4.5)$$

Donde  $\Omega$  es el volumen de la celda unitaria de el sistema ( $\Omega = a_1 \cdot (a_2 \times a_3)$ ). El vector recíproco  $\vec{G}$  que definido como:

$$\vec{G} = \nu b_1 + \nu b_2 + \omega b_3, \quad \text{donde } \nu, \nu \text{ y } \omega \in \mathbb{Z} \quad (4.6)$$

Aquí  $\mathbf{b}_i$  es la base de la red recíproca cuyos vectores no necesariamente son ortogonales entre si, los vectores  $\mathbf{b}_i$  deben satisfacer  $\mathbf{b}_i \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$  con respecto a la base real de la red cristalina  $\mathbf{a}_{ij}$ [52, 53].

#### 4.1.2. Definición de los puntos $K$

Cuando se utiliza el teorema de Bloch[51] el problema es calcular los estados propios de un numero infinito de electrones extendidos a un espacio infinito, este problema es reducido si se calculan los estados propios un numero finito de electrones en un espacio finito. El espacio finito es la celda unidad en el espacio recíproco el cual esta dividido en un numero finito de puntos en una malla tridimensional.

La red antes citada es la llamada red de puntos  $K$ , la cual es extendida en la primera zona de Brillouin (celda unitaria en el espacio de puntos  $K$ ). la factibilidad de usar una malla de puntos  $K$  obedece al hecho de que la función de onda electrónica debe ser casi la misma en cada punto  $K$  siempre y cuando los puntos  $K$  estén muy cerca unos de otros. Por tanto, una función de onda en una región de espacio  $K$  puede representarse como la función de onda de un simple punto  $K$  en esta región.

Lo anterior simplifica el calculo de la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  aproximando la integral de toda la primera zona de Brillouin por una suma a través de todos los  $N_{kpt}$  puntos  $K$ :

$$\rho(\vec{r}) = 2 \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_j \int_{BZ} |\psi_{kj}(\vec{r})|^2 \Theta(\epsilon_f - \epsilon_{kj}) d^3k \quad (4.7)$$

$$= 2 \frac{\Omega}{N_{kpt}} \sum_j \sum_k f_{kj} |\psi_{kj}(\vec{r})|^2 \quad (4.8)$$

Aquí  $\Theta(\epsilon_f - \epsilon_{kj})$  es la función escalón la cual es uno cuando  $\epsilon_{kj} \leq \epsilon_f$  y cero cuando  $\epsilon_{kj} > \epsilon_f$ ,  $f_{kj}$  son los números de ocupación (1 o 0 para aislantes y semiconductores).  $\epsilon_f$  es la energía de Fermi, la cual da la energía de el estado mas

alto ocupado en un sistema mecano-cuántico en el cero absoluto de temperatura.

El esquema mas utilizado para la generación de la red de puntos K es el esquema de Monkhorst-Pack[54] el cual consiste en generar divisiones de el mismo tamaño en la primera zona de Brillouin:

$$k = b_1 \frac{n_1 + 0,5}{N_1} + b_2 \frac{n_2 + 0,5}{N_2} + b_3 \frac{n_3 + 0,5}{N_3} \quad (4.9)$$

Donde  $n_i = 0, \dots, (N_i - 1)$  y  $N_i$  es el numero de divisiones a lo largo de el vector reciproco  $b_i$ . Aprovechando la simetría es posible desplazar la red de puntos K lo que significa que:

$$k = b_1 \frac{n_1 + \mu_1}{N_1} + b_2 \frac{n_2 + \mu_2}{N_2} + b_3 \frac{n_3 + \mu_3}{N_3} \quad (4.10)$$

Donde  $\mu_i$  son las fracciones de los vectores de traslación de la red de puntos k. Para sistemas cristalinos hexagonales la red de puntos k que mas se adecua a la simetría es cuando es centrada en el punto gamma  $\Gamma$ , o explícitamente cuando la traslación es centrada en el origen;

$$k = b_1 \frac{n_1}{N_1} + b_2 \frac{n_2}{N_2} + b_3 \frac{n_3}{N_3} \quad (4.11)$$

## 4.2. Ondas Planas

### 4.2.1. Expansión de las ondas planas

Si la función periódica  $v_k(\vec{r})$  pertenece a la función de onda de Bloch  $\psi_k(\vec{r})$  esta puede ser expandir en un grupo de ondas planas:

$$v_k(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}}^k e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (4.12)$$

Lo cual para la función de onda queda:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\vec{r}) = v_{\mathbf{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}}^{\mathbf{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (4.13)$$

Usando esta forma para  $\psi_{\mathbf{k}}(\vec{r})$  e insertándola en la ecuación de Schrödinger (4.2) y multiplicando la parte izquierda por  $e^{-i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}}$  e integrando a través de todos los  $\vec{r}$  nos da:

$$\sum_{\vec{G}} \left[ \frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G},\vec{G}'} + V_{eff}(\vec{G} - \vec{G}') \right] C_{\vec{G}}^{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}} C_{\vec{G}}^{\mathbf{k}} \quad (4.14)$$

La delta de Kroneker  $\delta_{\vec{G},\vec{G}'}$  denotan la orto-normalidad de las ondas planas con respecto a el vectores de la red reciproca  $\vec{G}$ :

$$\delta_{\vec{G},\vec{G}'} = \int \psi_{\vec{G}}(\vec{r}) \cdot \psi_{\vec{G}'}(\vec{r}) \partial\vec{r} = \begin{cases} 1 & \text{si } G = G' \\ 0 & \text{si } G \neq G' \end{cases} \quad (4.15)$$

Para usos prácticos solo los vectores de las ondas planas  $(\vec{k} + \vec{G})$  son importantes, ya que representan la energía cinética  $\epsilon_{kin}$  la cual debe ser menor a la energía de corte seleccionada:

$$\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 = \epsilon_{kin} \leq E_{cut} \quad (4.16)$$

La energía de corte por tanto se convierte en un parámetro importante para la realización de cálculos de estructura electrónica, debe existir un valor tal que no gaste tiempo de computo innecesario y tal que tenga exactitud.

### 4.2.2. El proyector de onda aumentado (PAW)

El uso de ondas planas tiene dos desventajas principalmente:

- La convergencia es lenta, y requieren un numero de ondas planas muy alto para describir el cambio abrupto de la función de onda cerca del núcleo. Mientras la descripción de la función de onda en las regiones de enlace no requieren tantas ondas planas.

- Los electrones de valencia y los internos son tratados de la misma manera, como electrones casi libres. Lo anterior esta mas lejos de la realidad principalmente para los electrones internos. Las ondas planas solo dan buenos resultado para electrones casi libres, como los de valencia. Por tanto, las ondas planas describen erróneamente los electrones internos viéndose reflejado en el resultado de la energía calculada para los mismos.

Para solucionar lo antes mencionado diferentes métodos se han desarrollado, pero unos de los mas utilizados por su eficiencia y exactitud en los cálculos, es el método de proyector de onda aumentado[55].

El método de proyector de onda aumentado o por sus siglas en ingles **PAW** (**P**rojector **A**ugmented **W**ave) se basa principalmente en el hecho de considerar a los electrones internos como parte del potencial nuclear. En otras palabras los electrones internos son altamente localizados y la interacción que tienes en la región de enlace químico es despreciable, aun en el caso de que cambie el tipo de átomos que los rodean. De esta manera los electrones internos son considerados como "congelados" [52, 53] y la distribución electrónica cerca del núcleo del átomo aislado puede ser transferible a la del cristal.

### 4.3. Descripción del método PAW

#### 4.3.1. Electrones de valencia y el operador de transformación

El en método PAW las pseudo (PS) funciones de onda  $|\tilde{\psi}\rangle$  (utilizando la notación de Dirac del *bra-ket*[42]) son definidas, como si fuera una función de onda real (AE) de todos los electrones  $|\psi\rangle$  por una transformación **T** ( la función de onda  $|\psi\rangle$  significa la completa función de onda Kohn-Sham para un electrón, no la función de onda de muchos electrones) por tanto:

$$|\psi\rangle = \mathbf{T} |\tilde{\psi}\rangle \quad (4.17)$$

El operador de transformación **T** difiere de la identidad por una suma sobre las contribuciones atómicas centradas en  $\mathbf{T}_R$ :

$$\mathbf{T} = 1 + \sum_R \mathbf{T}_R \quad (4.18)$$

Donde  $\mathbf{R}$  indica las posiciones de los centros atómicos. El operador  $\mathbf{T}_{\mathbf{R}}$  solo actúa sobre la función de onda, en una región esférica aumentada denotada  $\Omega_{\mathbf{R}}$  la cual encierra los centros atómicos  $\mathbf{R}$ . Por tanto, la función de onda  $|\tilde{\psi}\rangle$  es igual a la función de onda  $|\psi\rangle$  fuera de la región de la esfera de aumentación  $\Omega_{\mathbf{R}}$ .

$$|\psi\rangle = \mathbf{T} |\tilde{\psi}\rangle = \begin{cases} |\psi\rangle & \text{fuera de : } \Omega_{\mathbf{R}} \\ \left(1 + \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{T}_{\mathbf{R}}\right) |\tilde{\psi}\rangle & \text{dentro de : } \Omega_{\mathbf{R}} \end{cases} \quad (4.19)$$

Las dos funciones de onda tanto la pseudo  $|\tilde{\psi}\rangle$  (PS) como la de todos los electrones  $|\psi\rangle$  (AE) pueden ser expandidas en un grupo de ondas parciales  $|\phi\rangle$  y  $|\tilde{\phi}\rangle$ :

$$|\psi\rangle = \sum_{\mathbf{i}} |\phi_{\mathbf{i}}\rangle c_{\mathbf{i}} \quad (4.20)$$

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_{\mathbf{i}} |\tilde{\phi}_{\mathbf{i}}\rangle c_{\mathbf{i}} \quad (4.21)$$

Donde los  $c_{\mathbf{i}}$  son idénticos y son dados por:

$$c_{\mathbf{i}} = \langle \tilde{P}_{\mathbf{i}} | \tilde{\psi} \rangle \quad (4.22)$$

### 4.3.2. Estados de electrones internos

Los estados internos son tratados en la aproximación *Frozen-Core*. Los valores densidad y energía de los electrones internos son importados de cálculos donde se toma el átomo aislado y se consideran todos los electrones (*all-electron calculations*). Los estado internos son expresados como:

$$|\psi^c\rangle = |\tilde{\psi}^c\rangle - |\tilde{\phi}^c\rangle + |\phi^c\rangle \quad (4.23)$$

Por tanto la función de onda completa  $\psi^c$  puede ser expresada por la diferencia entre la onda pseudo  $\tilde{\psi}^c$  y su onda parcial pseudo  $\tilde{\phi}^c$ , mas la contribución de las ondas parciales internas  $\phi^c$ .

### 4.3.3. Valores de expectación

A partir de la transformación de las funciones de onda por el uso del proyector aumentado existen dos maneras de calcular los valores de expectación  $\langle \mathbf{A} \rangle$

1. Transformando la pseudo funciones (PS) en las funciones completas (AE) a través de la relación  $|\psi\rangle = \mathbf{T}|\tilde{\psi}\rangle$  y usando la conocida relación:

$$\langle \mathbf{A} \rangle = \sum_n f_n \langle \psi_n | \mathbf{A} | \psi_n \rangle \quad (4.24)$$

2. Usar directamente las funciones pseudo (PS) para obtener directamente el valor de expectación a través de:

$$\langle \mathbf{A} \rangle = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \mathbf{T}^* \mathbf{A} \mathbf{T} | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (4.25)$$

Resultando  $\tilde{\mathbf{A}}$  como un operador de las funciones pseudo (PS):

$$\tilde{\mathbf{A}} = \mathbf{T}^* \mathbf{A} \mathbf{T} \quad (4.26)$$

## Parte II

# METODOS IMPLEMENTADOS EN DFT

# Capítulo 5

## Dinámica molecular ab-initio

### Índice

---

<b>5.1. Dinámica Molecular</b>	<b>36</b>
5.1.1. Dinámica molecular clásica	36
5.1.2. Dinámica molecular clásica a través de la dinámica molecular cuántica .	37
5.1.3. Dinámica molecular Born-Oppenheimer	39
5.1.4. Dinámica molecular Car-Parrinello	40
<b>5.2. Metadinámica</b>	<b>41</b>
5.2.1. Metadinámica discreta	41
5.2.2. Metadinámica continua	43

---

Las técnicas DFT antes descritas son desarrolladas estrictamente independientes del tiempo, por lo que no es posible conocer la evolución de sistema en función del tiempo. Otra restricción mas y muy importante es que las aproximaciones DFT estas fundamentadas en la condición de que la temperatura siempre es cero Kelvin.

Las técnica de dinámica molecular es una herramienta ampliamente probada para el análisis de sistemas que depende de el tiempo y la temperatura, aunque computacionalmente son menos costosas que las técnicas DFT presentan una serie de problemas. Primero es necesario conocer los potenciales de los elementos individuales así como de las interacciones, lo cual no siempre es posible tener acceso a ello. Otro problema y el mas importante es que la dinámica molecular clásica no considera las interacciones electrónicas. Una solución a lo anterior es la implementación de la técnica DFT a la dinámica molecular, de esta manera se transfieren los potenciales DFT lo cual resuelve el problema de los potenciales clásicos y también es posible considerar las interacciones electrónicas del sistema.

## 5.1. Dinámica Molecular

### 5.1.1. Dinámica molecular clásica

Dinámica molecular es una técnica computacional, que nos permite conocer la evolución temporal de una serie de átomos interactuando a través de la integración de las ecuaciones de movimiento. En dinámica molecular se siguen las reglas de mecánica clásica, específicamente la segunda ley de Newton:

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i \quad (5.1)$$

para cada átomo  $i$  en un sistema constituidos por  $N$  átomos. Donde,  $m_i$  es la masa del átomo,  $\mathbf{a}_i = \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2}$  es la aceleración y  $\mathbf{F}_i$  es la fuerza actuando sobre el por la interacción con los otros átomos. Dinámica molecular en principio es una técnica determinista donde a partir de las condiciones iniciales de posición y velocidad  $(r_i, v_i)$  el sistema evoluciona a una posición y velocidad final determinada.

El calculo de la trayectoria del sistema es un problema de  $6N$  grados de libertad ( $3N$  posiciones y  $3N$  momentos) llamado campo de fase. Sin embargo, la trayectoria usualmente no es importante por si misma. La trayectoria a través de la simulación puede proporcionar una serie de configuraciones, para lo cual el mejor método de evaluar un propiedad es utilizando una función de distribución estadística a través de la mecánica estadística.

De acuerdo a la mecánica estadística las cantidades físicas son representadas por el promedio de las configuraciones por un ensamble estadístico definido y la densidad de probabilidad queda expresada como:

$$\text{Microcanonico : } \rho(q, p) = \frac{1}{\Omega(E)} \delta[E - H(q, p)] \quad E_i = E_f \quad (5.2)$$

$$\text{Canonico : } \rho(E) = \frac{e^{-E/K_b T}}{Z} \quad T_i = T_f \quad (5.3)$$

$$\text{GranCanonico : } \rho(E, N) = \frac{e^{-(E-\mu N)/K_b T}}{Z} \quad N_i \neq N_f \quad (5.4)$$

Por tanto, la medición de una cantidad física por simulación es simplemente el promedio aritmético de varios valores instantáneos generados durante la ejecución de la dinámica molecular.

### 5.1.2. Dinámica molecular clásica a través de la dinámica molecular cuántica

Considerando el movimiento de los átomos como el movimiento de los núcleos y de los electrones, sin considerar las correcciones relativistas la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo puede escribirse como:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\{r_i\}, \{R_I\}; t) = \mathcal{H} \Phi(\{r_i\}, \{R_I\}; t) \quad (5.5)$$

Donde el Hamiltoniano se expresa como:

$$\mathcal{H} = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{i,I} \frac{e^2 Z_I}{|R_I - r_i|} + \sum_{I<J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (5.6)$$

$r_i$  y  $R_I$  son los grados de libertad de los electrones y los núcleos respectivamente, donde solo las interacciones electrón-electrón, electrón-núcleo y núcleo-núcleo son consideradas.

Para poder derivar las ecuaciones de dinámica molecular clásica[56, 57, 58] empezando por la ecuación de Schrödinger utilizamos la ruta propuesta por Tully[59, 60]. Para hacerlo es necesario separar la contribución electrónica y nuclear de la función de onda  $\Phi(\{r_i\}, \{R_I\})$  la cual depende de las coordenadas posicionales de los electrones y los núcleos. La manera mas simple de separarla es:

$$\Phi(\{r_i\}, \{R_I\}; t) \approx \psi(\{r_i\}) \chi(\{R_I\}; t) e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \partial t' \tilde{E}_e(t')} \quad (5.7)$$

Donde la función de onda electrónica y nuclear son normalizadas a la unidad separadamente a cada instante de tiempo  $\langle \chi; t | \chi; t \rangle = 1$  y  $\langle \psi; t | \psi; t \rangle = 1$ . El factor de fase es entonces:

$$\tilde{E}_e = \int \partial r \partial R \psi^*(\{r_i\}) \chi^*(\{R_I\}; t) \mathcal{H}_e \psi(\{r_i\}; t) \chi(\{R_I\}; t) \quad (5.8)$$

Donde  $\int \partial r \partial R$  se refiere a la integración sobre todos los  $i = 1$  y  $I = 1$ , esta aproximación es llamada "de un determinate" o simple configuración de la

función de onda total, al final debe conducirnos a una descripción de la dinámica acoplada.

Introduciendo la ecuación 5.7 en la ecuación 5.5 y 5.6 y multiplicar por  $\langle \psi |$  y  $\langle \chi |$  e imponiendo conservación de la energía  $\partial \langle \mathcal{H} \rangle / \partial t \equiv 0$  el resultado es:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \psi + \left\{ \int \partial R \chi^* (\{R_I\}; t) V_{n-e} (\{r_i\}, \{R_I\}) \chi (\{R_I\}; t) \right\} \psi \quad (5.9)$$

$$i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \chi + \left\{ \int \partial r \psi^* (\{R_I\}; t) \mathcal{H}_e (\{r_i\}, \{R_I\}) \psi (\{R_I\}; t) \right\} \chi \quad (5.10)$$

Las ecuaciones anteriores acopladas definen la base del campo auto-consistente dependiente del tiempo (TDSCF)[61]. Donde tanto los núcleos y los electrones se encuentran en un movimiento mecánico-cuántico en un potencial efectivo dependiente de el tiempo.

Para poder derivar la ecuaciones de dinámica molecular clásica es necesario aproximar el movimiento de los núcleos a partículas puntuales, para lo cual es necesario reescribir la correspondiente función de onda

$$\chi(R_I; t) = A(R_I; t) e^{iS(R_I; t)/\hbar} \quad (5.11)$$

en términos de la amplitud  $A$  y el factor de fase  $S$  considerando que los dos son reales y  $A > 0$  en esta representación polar. Después de transformar la ecuación 5.10 y separar la parte real e imaginaria las ecuaciones TDSCF para el núcleo quedan:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I} (\nabla_I S)^2 + \int \partial r \psi^* \mathcal{H}_e \psi = \hbar^2 \sum_I \frac{1}{2M_I} \frac{\nabla_I^2 A}{A} \quad (5.12)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{M_I} (\nabla_I A)(\nabla_I S) + \sum_I \frac{1}{2M_I} A (\nabla_I^2 S) = 0 \quad (5.13)$$

La nueva representación en términos de las variables  $A$  y  $S$  es la llamada “representación cuántica de la dinámica de un fluido” la cual puede ser utilizada para resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.

En la ecuación 5.13, donde la variable  $S$  tiene una dependencia con  $\hbar$  la cual tiende a desaparecer cuando nos acercamos al límite clásico  $\hbar \rightarrow 0$ :

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I} (\nabla_I S)^2 + \int \partial r \psi^* \mathcal{H}_e \psi = 0 \quad (5.14)$$

Poniendo la ecuación anterior en términos de la formulación de HamiltonJacobi[62, 63], la ecuación de movimiento es entonces:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \mathcal{H}(\{R_I\}, \{\nabla_I S\}) = 0 \quad (5.15)$$

Si se considera un hamiltoniano clásico

$$\mathcal{H}(\{R_I\}, \{P_I\}) = T(\{P_I\}) + V(\{R_I\}) \quad (5.16)$$

definido con las coordenadas generalizadas  $\{R_I\}$  y el momento conjugado  $\{P_I\}$  con la ayuda de una transformación de unión  $P_I \equiv \nabla_I S$  las ecuaciones de movimiento de Newton  $\dot{P}_I = -\nabla_I V(\{R_I\})$  correspondientes a la ecuación 5.14:

$$\frac{\partial P_I}{\partial t} = M_I \ddot{R}_I(t) = -\nabla_I \int \partial r \psi^* \mathcal{H}_e \psi = -\nabla_I V_e^E(\{R_I\}) \quad (5.17)$$

Por tanto, los núcleos se mueven de acuerdo a la mecánica clásica en un potencial efectivo  $V_e^E$  debido a los electrones. Este potencial es solo función de las posiciones nucleares en el tiempo como el resultado de un promedio de  $\mathcal{H}_e$  sobre todos los grados de libertad electrónicos.

### 5.1.3. Dinámica molecular Born-Oppenheimer

Una alternativa de incluir la estructura electrónica en la simulación de dinámica molecular, es resolver la estructura electrónica estática en cada paso de la dinámica molecular fijando la posición de los núcleos en cada instante de tiempo. Por tanto, la parte de la estructura electrónica queda reducida a un problema cuántico independiente del tiempo ( ver sección 3.2.4 ). Quedando la dependencia temporal de la estructura electrónica como consecuencia del movimiento de los núcleos vía dinámica molecular clásica. A la aproximación anterior se le llama dinámica molecular BornOppenheimer:

$$M_I \ddot{R}_I(t) = -\nabla_I \min_{\psi_0} \{ \langle \psi_0 | \mathcal{H}_e | \psi_0 \rangle \} \quad (5.18)$$

$$E_0 \psi_0 = \mathcal{H}_e \psi_0 \quad (5.19)$$

En términos de la teoría de la densidad funcional la ecuación 5.18 puede expresarse como:

$$M_I \ddot{R}_I(t) = -\nabla_I \min_{\{\psi_i\}} \{ \langle \psi_0 | \mathcal{H}_e^{KS} | \psi_0 \rangle \} \quad (5.20)$$

$$0 = -\mathcal{H}_e^{KS} \psi_i + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j \quad (5.21)$$

Donde  $\mathcal{H}_e^{KS}$  es el Hamiltoniano efectivo de Kohn-Sham para una partícula,  $\Lambda_{ij}$  son los multiplicadores de Lagrange de acuerdo a las constricciones  $\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_i^*} = 0$ .

#### 5.1.4. Dinámica molecular Car-Parrinello

La idea principal de la dinámica molecular Car-Parrinello[64] es explotar la separación de escala temporal mecano-cuántica adiabática que presentan los rápidos electrones y los lentos núcleos, por una transformación en una separación de escala energética mecano-clásica adiabática en el marco de la teoría de sistemas dinámicos. Para poder lograr la transformación las componentes clásicas y cuánticas son mapeadas como dos componentes puramente clásicas con dos escalas de energía diferentes, a expensas de perder la parte explícita de la dinámica del sistema cuántico. Por tanto, la propiedad principal, la energía del sistema electrónico  $\langle \psi_0 | \mathcal{H}_e | \psi_0 \rangle$  evaluada con cualquier función de onda  $\psi_0$ , es ciertamente una función de la posición nuclear  $\{R_I\}$ . Pero al mismo tiempo es dependiente de la función de onda  $\psi_0$  la cual es construida por una serie de orbitales  $\{\psi_i\}$ .

En mecánica clásica la fuerza del núcleo es obtenida por la derivación de el Lagrangiano respecto a las posiciones nucleares, lo cual es que los orbitales se interpretan en general como un campo clásico de fuerzas. A los orbitales se deben imponer ciertas constricciones tales como la orto-normalidad tal que el Lagrangiano de Car-Parrinello es:

$$\mathcal{L}_{CP} = \left\{ \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{R}_I^2 + \sum_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle \right\} - \{ \langle \psi_0 | \mathcal{H}_e | \psi_0 \rangle \} + \text{constricciones} \quad (5.22)$$

El primer termino corresponde a la energía cinética y el segundo a la energía potencial. Las ecuaciones de movimiento de Newton son obtenidas por las ecuaciones de Euler-Lagrange;

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} \frac{\mathcal{L}}{\dot{R}_I} = \frac{\mathcal{L}}{R_I} \quad (5.23)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} \frac{\mathcal{L}}{\dot{\psi}_i^*} = \frac{\mathcal{L}}{\psi_i^*} \quad (5.24)$$

Así para ambos, los núcleos y los orbitales es utilizada la mecánica clásica para dar las ecuaciones de movimiento de Car-Parrinello[65, 66]:

$$M_I \ddot{R}_I(t) = -\frac{\partial}{\partial R_I} \langle \psi_0 | \mathcal{H}_e | \psi_0 \rangle + \frac{\partial}{\partial R_I} \{contricciones\} \quad (5.25)$$

$$\mu \ddot{\psi}_i(t) = -\frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \langle \psi_0 | \mathcal{H}_e | \psi_0 \rangle + \frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \{contricciones\} \quad (5.26)$$

Aquí  $\mu$  es un parámetro inercial que corresponde a la masa ficticia de los orbitales. De acuerdo a las ecuaciones de movimiento de Car-Parrinello los núcleos están envueltos en cierta temperatura  $\propto \sum_I M_I \dot{R}_I^2$ , mientras una temperatura ficticia  $\sum_i \mu \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle$  es asociada a los grados de libertad electrónicos. Bajo este concepto “la baja temperatura electrónica o “los electrones congelados” significan que el sistema compuesto de electrones esta cerca a su mínimo de energía instantáneo  $\min_{\{\psi_0\}} \{ \langle \psi_0 | \mathcal{H}_e | \psi_0 \rangle \}$  cerca de la superficie exacta de BornOppenheimer. Por tanto, la función de onda del estado basal optimizada en las condiciones iniciales, permanecerá cerca del estado basal durante la evolución temporal si se mantiene lo suficientemente baja la temperatura de los electrones.

## 5.2. Metadinámica

### 5.2.1. Metadinámica discreta

Consideremos un sistema descrito por un grupo de coordenadas  $x$  y un potencial  $V(x)$  envueltos en una dinámica molecular, la cual puede ser Newtoniana, Langeviana, o Monte Carlo cuya distribución de equilibrio es canónica a una temperatura  $\frac{1}{\beta}$ . El grupo de variables puede incluir las posiciones atómicas ordinarias, las coordenadas electrónicas como en la dinámica de Car-Parrinello[64], o

la forma de la celda como en Parrinello-Rahman[67] u otras variables auxiliares. En la Metadinámica se pretende la exploración de las propiedades del sistema a través de un numero finito de variables colectivas ( $CV_s$ ). Las  $CV_s$  pueden ser una función explicita de  $x$  tal como, por ejemplo, ángulos, distancias, numero de coordinación o energía potencial entre otras. El comportamiento de esas variables en el equilibrio esta completamente definido por una distribución de probabilidad:

$$P(s) = \frac{e^{-\beta F(s)}}{\int \partial s \cdot e^{-\beta F(s)}} \quad (5.27)$$

donde  $s$  denota el vector de dimensión  $d$  ( $s_1, s_2 \dots s_d$ ) y la energía libre  $F(s)$  dada por:

$$F(s) = -\frac{1}{\beta} \ln \left( \int \partial x \cdot e^{(-\beta V(x)) \delta(s-s(x))} \right) \quad (5.28)$$

En una trayectoria  $x(t)$  a una temperatura ( $\frac{1}{\beta}$ ) que es computada por un larga tiempo,  $P(s)$  puede obtenerse por el histograma de las variables  $s$  a lo largo de la trayectoria al tiempo  $t$   $P(s) \sim \frac{1}{t} \int_0^t \partial t' \cdot \delta(s(x(t')) - s)$ . Si existe meta-estabilidad el movimiento de  $s$  estará ligado con un mínimo de energía libre  $F(s)$  y el sistema escapara de este mínimo con muy baja probabilidad en el tiempo determinado con el potencial  $V(x)$ .

En Metadinámica la reconstrucción de la energía libre es como si partiendo del fondo de un pozo este se fuera llenando como si la energía fuera agua. La versión discreta del algoritmo controle una pared discreta en el espacio de las  $CV_s$  que interactivamente van llenando el mínimo de energía. La exploración de la superficie de energía libre es guiada por las fuerzas  $f_i = -\partial F / \partial s_i^t$ . Esas fuerzas son estimadas en una dinámica molecular a una temperatura finita, adicionando a el Lagrangiano normal del sistema un termino  $\sum_{i=1,d} \lambda_i (s_i - s_i^t)$  donde  $\lambda_i$  son los multiplicadores de Lagrange. Esas fuerzas determinadas por la dinámica microscópica son usadas para envolver las variables colectivas de acuerdo a:

$$s_i^{t+1} = s_i^t + \delta s \frac{\tilde{f}_i^t}{|\tilde{f}^t|} \quad (5.29)$$

Donde  $\delta s$  es el parámetro de paso adimensional, la fuerza de la Metadinámica  $\tilde{f}_i^t$  es la fuerza de la fuerza termodinámica  $f_i^t$  y una fuerza construida por la

dependencia histórica como la suma de las gaussianas de altura  $w$  y ancho  $\partial s$  centradas en todos los puntos explorados por la dinámica en el espacio CV al tiempo  $t$ :

$$\bar{f}_i^t = f_i^t - \frac{\partial}{\partial S_i} w \sum_{i' \leq t} e^{-\frac{|s - s^{i'}|^2}{2\delta s^2}} \quad (5.30)$$

Las variables  $w$  y  $\partial s$  determinan la eficiencia y exactitud de la reconstrucción de la energía libre, así las fuerzas van sufriendo adiciones donde en cada paso de Metadinámica se agrega un potencial Gaussiano acumulando energía libre, así el sistema puede migrar de un pozo a otro pozo de potencial después de los suficientes adiciones de Gaussianas y el tiempo adecuado:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} F_G(s, t) \sim F(s, t) \quad (5.31)$$

La ecuación 5.31 es la asunción principal de la Metadinámica, la cual expresa que el estado final del sistema en equilibrio puede ser conocido por la suma de eventos fuera del equilibrio donde el potencial va cambiando.

### 5.2.2. Metadinámica continua

La versión discreta de la Metadinámica requiere la evaluación de los promedios termodinámicos en cada paso, para poder evaluar las fuerzas que llevaran el camino de la simulación. En esta posición el sistema microscópico cambia de manera discreta en saltos en el espacio de las  $CV_s$ . Existe una manera de envolver las variables colectivas de una manera continua a través de la dinámica de Car-Parrinello[64]. El algoritmo de Metadinámica continua puede ser aplicado a una dinámica molecular que tenga una distribución de equilibrio canónica con una temperatura constante  $\frac{1}{\beta}$ . En la dinámica molecular es necesario que se lleve acabo con una temperatura constante controlada por un termostato[68]. En la Metadinámica continua las Gaussianas son adheridas en cada paso de dinámica molecular y actúan directamente sobre las variables microscópicas. Esto genera fuerzas extras en  $x$  que pueden expresarse como:

$$f^G(t) = -\frac{\partial}{\partial x} \frac{w}{\tau_G} \int_0^t \partial t' \cdot e^{\left\{ -\frac{[s(x) - s(x(t'))]^2}{2\delta s^2} \right\}} \quad (5.32)$$

La energía libre como:

$$F_G(s, t) = -\frac{w}{\tau_G} \int_0^t \partial t' \cdot e^{\left\{ -\frac{[s - s(x(t'))]^2}{2\delta s^2} \right\}} \quad (5.33)$$

Donde el parámetro  $w/\tau_G$  controla el peso de las Gaussianas y  $X(t')$  es la trayectoria del sistema. Como las fuerzas actúan directamente sobre las coordenadas  $x$  la Metadinámica continua es un proceso de no equilibrio, a diferencia de la Metadinámica discreta donde en cada paso es equilibrado el sistema.

# Capítulo 6

## Calculo de Propiedades termodinámicas

### Índice

---

<b>6.1. Ecuaciones de Estado</b> . . . . .	<b>46</b>
6.1.1. Ecuación de estado de Murnaghan	46
6.1.2. Ecuación de estado de Birch . . . . .	46
6.1.3. Ecuación de estado de Vinet . . . . .	47
6.1.4. Ecuación de estado de Birch-Murnaghan . . . . .	47
<b>6.2. Propiedades Mecánicas</b> . . . . .	<b>48</b>
6.2.1. Constantes Elásticas . . . . .	48
6.2.2. Cálculos numéricos de las constantes elásticas . . . . .	49
<b>6.3. Propiedades vibracionales</b> . . . . .	<b>50</b>
6.3.1. Vibración de la red cristalina: aproximación harmónica	50
6.3.2. Aproximación cuasi-harmónica . . . . .	51
6.3.3. Energía libre . . . . .	53
6.3.4. Modelo vibracional de Debye . . . . .	53

---

Los cálculos ab-initio a través de la teoría de la densidad funcional solo permiten el estudio de sistemas bajo condiciones estáticas y a la temperatura de cero absoluto. Aunque las técnicas de dinámica molecular tratadas en el capítulo anterior contemplan la dependencia temporal y de temperatura del sistema. Dependiendo la naturaleza del sistema las técnicas de dinámica molecular ab-initio pueden no ser efectivas o computacionalmente muy costosas para determinar las propiedades termodinámicas. Por tanto, se han desarrollado métodos que permiten relacionar las propiedades termodinámicas con los resultados obtenidos por

DFT, así como también tener una mejor descripción de el efecto cuántico en la evolución de esas propiedades. Así mismo es posible la conjunción de la termodinámica clásica y la termodinámica cuántica a través de métodos que utilizan los resultado de la teoría de la densidad funcional como puente entre ambas teorías.

## 6.1. Ecuaciones de Estado

### 6.1.1. Ecuación de estado de Murnaghan

La ecuación de estado propuesta por Murnaghan[69] es basada en la aseveración, que el modulo de bulto  $B$  varia linealmente con la presión. Esta ecuación es derivada como la representación de el modulo de bulto en una serie de potencias en función de la presión:

$$B(p) = B_0 + B'_0 p + B''_0 p^2 + Cp^3 + Dp^4 \quad (6.1)$$

Así en términos de energía:

$$E(V) = \left( \frac{B_0 V}{B'_0} \right) \left[ \frac{\frac{V_0}{V} B'_0}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} + E_0 \quad (6.2)$$

Donde  $E_0$  y  $V_0$  son la energía y el volumen de equilibrio,  $B_0$  es el modulo de bulto y finalmente  $B'_0$  es la derivada de el modulo de bulto con respecto a la presión.

### 6.1.2. Ecuación de estado de Birch

La ecuación de Birch[70, 71] fue desarrollada postulando que en altas presiones no se puede despreciar el efecto de la tensión. Por tanto, la energía por esfuerzo es expandida en una serie de Taylor de la tensión Euleriana:

$$f_E = \frac{\left[ \frac{V_0^{(2/3)}}{V} - 1 \right]}{2} \quad (6.3)$$

La energía como:

$$E(V) = \left( \frac{9V_0B_0}{16} \right) \left\{ (2f_E)^3 B'_0 + (2f_E)^2 \right\} + E_0 \quad (6.4)$$

Y la dependencia de el modulo de Bulto con la presión como:

$$B(p) = B_0(1 - f_E)^{\frac{1}{2}} [1 + (7 + 2a)f_E + 9af_E^2] \quad \text{con :} \quad a = \frac{3}{2}(B'_0 - 4) \quad (6.5)$$

### 6.1.3. Ecuación de estado de Vinet

La ecuación de estado de Vinet[72, 73, 74] es una relación  $p$  y  $V$  empírica la cual fue determinada por medidas isotérmicas de diferentes tipos de solidos, metálicos, covalentes, de Van der Waals etc. El desarrollo fue echo basado en que las ecuaciones de estado isotérmica de los metales tiene una forma universal[75, 76], la cual es escalada con el volumen a presión cero  $V_0$ , la derivada del modulo de bulto  $B'_0$  y el modulo de bulto isotérmico  $B_0$ . La Ecuación de Vinet es entonces:

$$E(V) = \left( \frac{9B_0V_0}{\eta} \right) \left\{ 1 - [1 - \eta(1 - x)]e^{\eta(1-x)} \right\} + E_0 \quad (6.6)$$

$$\text{con :} \quad x = \left( \frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \quad y \quad \eta = \left( \frac{3}{2} \right) (B'_0 - 1)$$

Y la dependencia a la presión de el modulo de bulto es:

$$B(p) = x^{-2} [1 + (\eta x + 1)(1 - x)] e^{\eta(1+x)} \quad (6.7)$$

### 6.1.4. Ecuación de estado de Birch-Murnaghan

Una de las mas comunes ecuaciones de estado es la de Birch-Murnaghan la cual consiste en tomar en cuenta la dependencia lineal del modulo de Bulto[69] y la expansión de Taylor Eurliana[71], la expansión es realizada hasta el tercer orden por lo que la energía queda:

$$E(V) = \left( \frac{9B_0V_0}{16} \right) \left\{ [x - 1]^3 B'_0 + [x - 1]^2 [6 - 4x] \right\} + E_0 \quad (6.8)$$

donde 
$$x = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}}$$

## 6.2. Propiedades Mecánicas

### 6.2.1. Constantes Elásticas

Las constantes elásticas adiabáticas[77] son la derivada de segundo orden de la energía con respecto al tensor de tensión  $e_{kl}$  ( $k, l = 1, 2, 3$ ).

$$c_{ijkl} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial e_{ij} \partial e_{kl}} \quad (6.9)$$

Las constantes elástica forman un tensor de cuarto rango que puede representarse como una matriz de  $6 \times 6$  con un máximo de 21 elementos diferentes. Empleando la notación de Voigt[78], las conformidades elásticas  $s_{\alpha\beta}$  se relacionan con las constantes elásticas por:

$$\sum_{\gamma} c_{\alpha\gamma} s_{\gamma\beta} = \delta_{\alpha\beta} \quad (6.10)$$

donde  $\delta_{\alpha\beta}$  es la delta de Kroneker. Las constantes elásticas se pueden utilizar para determinar la velocidad del sonido a través de la ecuación de Christoffel[79]:

$$\det(c_{ijkl} n_j n_k - \rho v^2 \delta_{il}) = 0 \quad (6.11)$$

o la temperatura de Debye:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left(\frac{6\pi^2}{V}\right)^{\frac{1}{3}} v_m \quad (6.12)$$

mediante la cual es posible conocer la capacidad calorífica utilizando el modelo de Debye[80].

### 6.2.2. Cálculos numéricos de las constantes elásticas

Dado un  $V_0$  en equilibrio, las constantes elásticas pueden ser obtenidas si se deforma la red y se evalúa el cambio de energía debido a la tensión en función de su magnitud. Una importante condición que se debe mantener para poder garantizar la homogeneidad de los cálculos es la conservación de volumen, debido a que la energía tiene una dependencia mayor con el volumen que con la tensión. Así, el error en el calculo puede ser disminuido y los coeficientes tensión-deformación serán los mismo.

Denotamos  $e_1, e_2, e_3, \dots, e_6$  los elementos de la matriz de deformación,

$$\mathcal{D}(e) = \begin{pmatrix} e_1 & \frac{1}{2}e_4 & \frac{1}{2}e_5 \\ \frac{1}{2}e_4 & e_2 & \frac{1}{2}e_6 \\ \frac{1}{2}e_5 & \frac{1}{2}e_6 & e_3 \end{pmatrix} \quad (6.13)$$

y la energía como función de la deformación se escribe como:

$$E(e_1, e_2, \dots, e_6) = E(0) + \frac{1}{2}V + \sum_{i,j=1,6} c_{ij}e_i e_j + \mathcal{O}(e^3) \quad (6.14)$$

Donde  $E(0)$  es la energía de la red sin distorsionar y  $\mathcal{O}(e^3)$  denota el termino proporcional a  $e^k$  donde  $k \geq 3$ . Un Vector arbitrario  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  bajo deformación se transforma a  $\mathbf{r}' = (x', y', z')$  conforme a:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = (\mathcal{D}(e) + \mathcal{I}) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (1 + e_1)x & \frac{1}{2}e_6y & \frac{1}{2}e_5z \\ \frac{1}{2}e_6x & (1 + e_2)y & \frac{1}{2}e_4z \\ \frac{1}{2}e_5x & \frac{1}{2}e_4y & (1 + e_3)z \end{pmatrix} \quad (6.15)$$

Donde  $\mathcal{I}$  es la matriz identidad. Matemáticamente, las deformaciones isobáricas corresponden a la matriz de deformación con determinante  $\det(\mathcal{D} + \mathcal{I}) = 1$ .

En la practica  $e_1, e_2, \dots, e_6$  es expresado como función de un simple parámetro  $\delta$  y la energía como:

$$E(\delta) = E(0) + VC\delta^2 + \mathcal{O}(\delta^3) \quad (6.16)$$

Donde  $C$  denota una combinación de  $c_{ij}$ . Así, solo se interpola  $E(\delta)$  por un polinomio de  $\delta$ ,  $E(\delta) = E(0) + a_1\delta^2 + a_3\delta^3 + \dots$ , y  $C$  es obtenida por el coeficiente de segundo orden  $a_2$  como:

$$C = \frac{a_2}{V} \quad (6.17)$$

Usualmente, la energía es computada con seis distorsiones  $\delta = 0,00, 0,01, \dots, 0,05$

### 6.3. Propiedades vibracionales

#### 6.3.1. Vibración de la red cristalina: aproximación harmónica

Considerando un sistema de  $N$  átomos, donde,  $M_i$  es la masa del átomo  $i$  y  $u(i)$  es su desplazamiento fuera de su posición de equilibrio. La energía en la aproximación harmónica puede escribirse como:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_i M_i [\dot{u}(i)]^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} u^T(i) \phi(i,j) u(j) \quad (6.18)$$

donde

$$\phi_{\alpha\beta}(i,j) = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial u_\alpha(i) \partial u_\beta(j)} \right|_{u(i)=0 \forall i} \quad (6.19)$$

La matriz  $3 \times 3$   $\phi(i,j)$  es llamada el tensor de constante de fuerza, que relata el desplazamiento del átomo  $j$  por la fuerza  $f$  ejercida por el átomo  $i$ :

$$f(i) = \phi(i,j)u(j) \quad (6.20)$$

La sustitución  $e(i)$  permite:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \left( \sum_i \dot{e}(i)^2 + \sum_{i,j} e^T(i) \frac{\phi(i,j)}{\sqrt{M_i M_j}} e(j) \right) \quad (6.21)$$

Los  $3N$  valores propios  $\lambda_m$ , de la matriz,

$$D = \begin{pmatrix} \frac{\Phi(1,1)}{\sqrt{M_1 M_1}} & \cdots & \frac{\Phi(1,N)}{\sqrt{M_1 M_N}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\Phi(N,1)}{\sqrt{M_N M_1}} & \cdots & \frac{\Phi(N,N)}{\sqrt{M_N M_N}} \end{pmatrix} \quad (6.22)$$

dan las frecuencias propias  $\nu_m = (1/2\pi)\sqrt{\lambda_m}$  de los modos normales de oscilación. En la aproximación armónica el conocimiento de las frecuencias propias es suficiente para conocer las propiedades termodinámicas[81].

Para un cristal perfecto, es posible utilizar las condiciones periódicas antes vistas ( ver sección 4.1) el problema se reduce a diagonalizar la matriz  $D$  con  $3N \times 3N$  componentes a diagonalizar la matriz  $D(k)$  con  $3n \times 3n$  componentes[82] para distintos valores de  $k$ . La matriz a diagonalizar es entonces:

$$D(k) = e^{2\pi i(k \cdot l)} \begin{pmatrix} \frac{\Phi\left(\frac{0}{1} \frac{l}{1}\right)}{\sqrt{M_1 M_1}} & \cdots & \frac{\Phi\left(\frac{0}{1} \frac{l}{n}\right)}{\sqrt{M_1 M_n}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\Phi\left(\frac{0}{n} \frac{l}{1}\right)}{\sqrt{M_n M_1}} & \cdots & \frac{\Phi\left(\frac{0}{n} \frac{l}{n}\right)}{\sqrt{M_n M_n}} \end{pmatrix} \quad (6.23)$$

Como se menciono antes ahora las frecuencias propias son  $\nu_i(k) = (1/2\pi)\sqrt{\lambda_i(k)}$ , la función  $\nu_i(k)$  para cada  $i$  es la llamada banda del Fonón, teniendo todas las frecuencias propias en para todos los puntos  $k$  de la primera zona de Brillouin es posible conocer la densidad de estados de fonones y con ello las propiedades termodinámica.

### 6.3.2. Aproximación cuasi-harmónica

La aproximación cuasi-harmónica[83] es una simple corrección de el modelo armónico que no requiere un costo excesivo de computo. En esta aproximación se considera que las frecuencias fononicas son dependientes del volumen, asumiendo que los tensores de las constantes de fuerza lo son también. Para entender el modelo consideramos una cadena lineal de átomos, donde los átomos interactúan

con sus vecinos por un potencial:

$$U(r) = a_1 r + a_2 r^2 + a_3 r^3 \quad (6.24)$$

Si definimos  $L$  como el promedio de la distancia entre dos átomos vecinos y  $u(i)$  como el desplazamiento del átomo  $i$  de su posición de equilibrio. La energía potencial total ( por átomo) del sistema estará dada por:

$$\begin{aligned} \frac{U}{N} = & \frac{1}{N} \sum_i a_1 [L + u(i) - u(i+1)] \\ & + a_2 [L + u(i) - u(i+1)]^2 + a_3 [L + u(i) - u(i+1)]^3 \end{aligned} \quad (6.25)$$

Simplificando los términos lineales  $[u(i) - u(i+1)]$  en la sumatoria de  $i$  la energía potencial es:

$$\begin{aligned} \frac{U}{N} = & a_1 L + a_2 L^2 + a_3 L^3 + (a_2 + 3a_3 L) \times \\ & \frac{1}{N} \sum_i [L + u(i) - u(i+1)]^2 + \mathcal{O} \{ [L + u(i) - u(i+1)]^3 \} \end{aligned} \quad (6.26)$$

Los primeros términos da la energía de la red sin movimiento, los restantes la energia referente a las vibraciones. Por tanto, en la aproximacion armonica el prefactor de termino armonico  $(a_2 + 3a_3 L)$  depende de la anarmonicidad de el potencial a través de  $3a_3 L$ .

La dependencia de los fonones con respecto al volumen inducida por la dependencia del volumen con respecto a las contantes de fuerza es tradicionalmente modelado por el parámetro de Grüneisen:

$$\gamma_{kj} = \frac{\partial \nu_j(k)}{\partial \ln V} \quad (6.27)$$

Que es definida para cada banda  $j$  para todo punto  $k$  en la primera zona de Brillouin.

### 6.3.3. Energía libre

Para poder obtener la energía libre del sistema es necesario parametrizar la dependencia del volumen por la misma energía libre. Esta dependencia tiene dos fuentes: El cambio en entropía debido al cambio de frecuencias de los fonones y el cambio en energía elástica debido a la expansión de la red:

$$F(T, V) = E^*(V) + F_H(T, V) + F_{AH} \quad (6.28)$$

Donde  $E^*$  es la energía de la red sin movimiento restringida a permanecer en el volumen  $V$ ,  $F_H$  es la energía vibracional del sistema restringido a permanecer en el volumen  $V$  y finalmente  $F_{AH}$  es la contribución de la anarmonicidad al sistema.

La energía armónica es por tanto:

$$F_H = f_{vib} = k_B T \int_0^\infty \ln \left[ 2 \sinh \left( \frac{h\nu}{2k_B T} \right) \right] g(\nu) d\nu \quad (6.29)$$

Para la energía anarmónica usamos el método de Oganov and Dorogokupets[84] que desarrollaron una ecuación para todo el rango de temperaturas:

$$F_{AH} = nk_B \cdot \frac{A_2}{4} \cdot \left[ \left( \frac{1}{2} \Theta + \frac{\Theta}{e^{(\Theta/T)} - 1} \right)^2 + 2 \left( \frac{\Theta}{2} \right)^2 \frac{e^{(\Theta/T)}}{(e^{(\Theta/T)} - 1)^2} T^2 \right] \quad (6.30)$$

Donde  $\Theta$  es la temperatura de Debye, el resultado de la sumatoria es una superficie de energía libre  $F(V, T)$ [85, 86].

### 6.3.4. Modelo vibracional de Debye

El modelo de Debye es el modelo mas ampliamente utilizado[87, 88] para la aproximación de la densidad de estados de fonones, basado en el limite acústico la densidad de estados es:

$$g(\nu) = \begin{cases} \frac{9\nu^2}{\nu_D^3} & \text{if } \nu \leq \nu_D \\ 0 & \text{if } \nu > \nu_D \end{cases} \quad (6.31)$$

Donde  $\nu_D = k_B \Theta_D / h$  y  $\Theta_D$  es la temperatura de Debye dada por la ecuación 6.12 la energía libre de un cristal de Debye puede entonces ser escrita como:

$$\begin{aligned} \frac{F}{N} &= \frac{E^*}{N} + \frac{9}{8} k_B \Theta_D - k_B T \left[ D \left( \frac{\Theta_D}{T} \right) - 3 \ln \left[ 1 - e^{-\frac{\Theta_D}{T}} \right] \right] \\ &\approx \frac{E^*}{N} + 3k_B T \ln \left( \frac{k \Theta_D}{h} \right) \end{aligned} \quad (6.32)$$

En el límite de alta temperatura donde la función de Debye  $D(u)$  es dada por:

$$D(u) = 3u^3 \int_0^u \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \partial x \quad (6.33)$$

# Capítulo 7

## Herramientas para el análisis de las propiedades del enlace químico

### Índice

---

<b>7.1. Análisis de Carga de Bader</b>	<b>56</b>
7.1.1. Definición	56
7.1.2. Método de red	56
<b>7.2. Funciones de Wannier máximamente localizadas</b>	<b>57</b>
7.2.1. Método de funciones de Wannier	57
7.2.2. Máxima localización en funciones de Wannier	58

---

La técnica de DFT se limita a resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, dando como resultado los orbitales correspondientes a las funciones de onda resueltas con una base de onda planas. Sin embargo, dichos orbitales no expresan el carácter y naturaleza del enlace atómico por sí mismos. En DFT la principal variable es la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  con la cual es posible calcular la densidad de carga en el sistema así como la función de localización electrónica o ELF por sus siglas en inglés (Electrónica Localization Function) la cual mapea la región donde se encuentran los electrones en el espacio. Lo anterior es una herramienta útil para vislumbrar el carácter del enlace atómico. Sin embargo, en muchos casos no son la herramienta adecuada para estudiar la naturaleza del enlace atómico, debido a que la densidad de carga no expresa en su totalidad la interacción de los electrones a través de un enlace. Aunque existen técnicas sofisticadas que permiten el análisis del enlace a través de la base de las funciones que componen los orbitales, se han desarrollado implementaciones que aprovechan por un lado

la carga ya calculada (análisis de Bader) o los orbitales de Kohn-Sham (funciones localizadas de Wannier) en el presente capítulo se verá la breve descripción de los dos métodos.

## 7.1. Análisis de Carga de Bader

### 7.1.1. Definición

El análisis de las interacciones entre átomos en moléculas o cristales atómicos es un tema de sumo interés, sin embargo es un problema complejo del cual no existe métodos aun totalmente deterministas. Una técnica muy poderosa que nos brinda información acerca de esto es el análisis de Bader. La cual consiste en dividir las propiedades de las moléculas o el material en la contribución individual de los átomos que la conforman. Esa idea es utilizada para determinar que la carga puede ser dividida en volúmenes (llamados volúmenes de Bader). Cada volumen tendrá un máximo de carga y estará separado de otros volúmenes por una superficie generada por el mínimo de carga. Típicamente habría un máximo de carga centrado en un átomo y un volumen por cada átomo, aunque no es una regla; hay casos donde no hay núcleo en el volumen de Bader[89]. Las superficies dividen los volúmenes en la región de enlace entre los átomos. Este método tiene ventajas sobre otros análisis de población basados en base de las funciones de onda, debido a que la carga es una propiedad medible experimentalmente y que es totalmente independiente de la base de funciones seleccionada.

### 7.1.2. Método de red

El método de red[90, 91, 92] para el análisis de carga de Bader puede ser resumido de la siguiente forma:

1. Se escogen una serie de puntos iniciales. Para asociar estos puntos con el volumen de Bader un camino ascendiente es seguido entre los puntos vecinos de la red a lo largo del gradiente de carga.
2. Para cada punto de la red a lo largo del camino  $(i, j, k)$  la proyección del gradiente de la carga es calculado a lo largo de la dirección de los 26 puntos vecinos de la red.

$$\nabla\rho(i, j, k) \cdot \hat{r}(di, dj, dk) = \frac{\nabla\rho}{|\nabla\hat{r}|} \quad (7.1)$$

3. uno de los 26 puntos es determinado con el siguiente en el paso ascendente. Este maximiza la proyección del gradiente, el gradiente debe ser positivo para poder dar el paso. Si no hay valores positivos entonces es un máximo.
4. La trayectoria se sigue asta que se encuentra un máximo de carga. Cada máximo encontrado se le asigna un valor entero de acuerdo al orden en que fue encontrado. Así es posible asociar todos los puntos de red con los volúmenes que estarán limitados por un valores enteros en los máximos de carga.
5. El procedimiento se sigue para cada punto en la red, el orden no es particularmente importante. Es fácil en un ciclo enlazar todos los puntos donde si alguno ya fue asignado se salta y la trayectoria termina cuando ya no hay mas puntos o cuando un nuevo máximo es encontrado.
6. Después de terminar el análisis cada punto es asignado a un volumen. La carga total en cada volumen de Bader puede calcularse como la integral de la carga a través de los punto que conforman el volumen. Las superficies pueden ser visualizadas si se gráfica la carga individual de cada región de Bader.

## 7.2. Funciones de Wannier máximamente localizadas

### 7.2.1. Método de funciones de Wannier

El calculo de la estructura electrónica es realizado mediante condiciones periódicas. el Hamiltoniano efectivo de una partícula  $\hat{H}$  que conmuta con el operador de traslación  $\hat{T}_R$ , permitiendo el uso de los orbitales de Bloch  $|\psi_{nk}\rangle$ ,

$$[\hat{H}, \hat{T}_R] = 0 \implies \psi_{nk}(r) = e^{i\phi_n(k)} u_{nk}(r) e^{ik \cdot r} \quad (7.2)$$

Donde  $u_{nk}(r)$  es la periodicidad del Hamiltoniano. Hay una fase arbitraria  $\phi_n(k)$  periódica en el espacio recíproco, que no es asignada por la ecuación de Schrödinger y que tenemos que escribir de forma explícita. Se puede obtener una representación de Wannier usando cualquier transformación unitaria de la forma  $\langle nk | Rn \rangle = e^{i\phi_n(k) - ik \cdot R}$ .

$$|Rn\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} |\psi_{nk}\rangle e^{i\varphi_n(k) - ik \cdot R} \partial k \quad (7.3)$$

Aquí  $V$  es el volumen de la celda primitiva, y  $\varphi_n(K + G) = \varphi_n(K)$  para cualquier traslación recíproca  $G$ . Las funciones de Wannier forman una base orto-normal donde una función se puede convertir en otra si se aplica un vector de traslación[93]. La arbitrariedad de  $\varphi_n(k)$  representa otro grado de libertad asociado y por tanto existen mas de una representación de funciones de Wannier. La forma mas general en que pueden convertirse los orbitales de Bloch en funciones de Wannier es:

$$|Rn\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \sum_{m=1}^N U_{mm}^{(k)} |\psi_{mk}\rangle e^{-ik \cdot R} \partial k \quad (7.4)$$

Donde  $U_{mm}^{(k)}$  es la matriz unitaria de dimensión  $N$ . Por tanto, podemos resumir el método en dos etapas: la primera la transformación de los orbitales de Bloch:

$$|\tilde{\psi}_{nk}\rangle = \sum_{m=1}^N U_{mm}^{(k)} |\psi_{mk}\rangle \quad (7.5)$$

Seguido por la transformación de las funciones de Wannier por la multiplicidad de estados  $|\tilde{\psi}_{nk}\rangle$ .

### 7.2.2. Máxima localización en funciones de Wannier

Se han desarrollado diferentes métodos para la contracción de funciones de Wannier que reduzcan la arbitrariedad  $U_{mm}^{(k)}$  con consideraciones simétricas y requerimientos analíticos[94, 95], o explícitamente empleando técnicas de proyección en el sub-espacio ocupado abarcado por los orbitales de Bloch[96, 97]. El método aquí introducido varia con los anteriores, ya que se escoge un funcional que permita aplicar un criterio de localización:

$$\Omega = \sum_n [\langle On | r^2 | On \rangle - \langle On | r | On \rangle^2] = \sum_n [\langle r^2 \rangle_n - \bar{r}_n^2] \quad (7.6)$$

Dada las funciones de Bloch  $|\psi_{mk}\rangle$ , el objetivo es encontrar la matriz unitaria  $U_{mm}^{(k)}$  que minimice la función de localización. La suma en la ecuación 7.6 corre sobre las  $n$  funciones  $|On\rangle$ ;  $\langle r^2 \rangle_n$  y  $\bar{r}_n = \langle r \rangle_n$  son los valores de expectación  $\langle On|r^2|On\rangle$  y  $\langle On|r|On\rangle$ .



## **Parte III**

# **TRABAJO DE INVESTIGACION**

# Capítulo 8

## Metodología de los cálculos ab-initio

### Índice

---

<b>8.1. Cálculos en el estado basal . . . . .</b>	<b>63</b>
8.1.1. Detalles de cálculos ab-initio . . . . .	63
8.1.2. Especificación de Parámetros . . . . .	64
<b>8.2. Cálculos para el análisis de enlace atómico . . . . .</b>	<b>64</b>
8.2.1. Cálculos de Máximos de Bader . . . . .	64
8.2.2. Calculo de Funciones maximizadas de Wannier . . . . .	65
<b>8.3. Calculo de fonones . . . . .</b>	<b>65</b>

---

El presente capítulo describe la metodología y los parámetros utilizados para los diversos cálculos ab-initio que fueron realizados en la presente tesis, los cuales fueron seleccionados después de un análisis de convergencia. La importancia de los parámetros que serán mostrados es poder garantizar que los cálculos fueron realizados con criterios de precisión alta.

### 8.1. Cálculos en el estado basal

#### 8.1.1. Detalles de cálculos ab-initio

El calculo de propiedades en el estado basal fue realizado mediante la técnica de DFT[45] en la promoción LDA y GGA con el proyector de onda aumentada (PAW)[55], implementado en el paquete de simulación VASP[98, 99] (Vienna ab initio Simulation Package). La implementación de la aproximación LDA en VASP es con la parametrización de PerdewZunger[100] con los datos de Ceperly and Alder[101]. La aproximación GGA es utilizada la corrección PW91[102]. La integración en la zona de Brillouin es mediante una malla de MonkhorstPack[54].

La relajación total es calculada con el método de MethfesselPaxton[103] para la ocupación electrónica, y para los cálculos auto-consistentes se utilizo el método de el tetraedro[104] con correcciones de Bloch.

### 8.1.2. Especificación de Parámetros

Para poder garantizar un convergencia eficiente con resultados aceptables en los cálculos ab-initio, una serie de parámetros tienen que ser especificados con cautela, principalmente para poder llevar acabo una integración en la zona de Brillouin que represente realmente el comportamiento de los electrones.

Para realizar los cálculos de las fases del sistema Al-Si-Sr, se selecciono una energía de corte de 350 eV un valor de sigma de 0.15 y una condición de convergencia de  $1 \times 10^{-6}$  en la energía. Los valores anteriores junto con la selección de

Tabla 8.1: Malla de puntos  $k$  centrados en Gama ( $\Gamma$ ), seleccionada para las distintas fases en estudio del sistema Al-Si-Sr

Fase	Malla ( $k$ )	Fase	Malla ( $k$ )
$AlSiSr$	$16 \times 16 \times 14$	$Al_2Si_7Sr_5$	$8 \times 8 \times 8$
$Al_2Si_2Sr$	$15 \times 15 \times 9$	$Al_3Si_7Sr_{10}$	$8 \times 8 \times 4$
$Al_2SiSr_3$	$12 \times 12 \times 12$	$Al_6Si_{13}Sr_{20}$	$4 \times 5 \times 15$
$Al_{16}Si_{30}Sr_8$	$4 \times 4 \times 4$	$Al_6Si_9Sr_{10}$	$6 \times 6 \times 6$
$Al_2Si_3Sr_3$	$6 \times 15 \times 4$	$Al_8Si_{13}Sr_{14}$	$6 \times 6 \times 6$
$Al_2Si_4Sr_3$	$12 \times 12 \times 9$	$AlSi_6Sr_4$	$9 \times 9 \times 12$

maya en los puntos  $K$  (ver tabla 8.1) se aseguran fuerzas residuales menores a  $1 meV/\text{\AA}$ .

## 8.2. Cálculos para el análisis de enlace atómico

### 8.2.1. Cálculos de Máximos de Bader

Los máximos de Bader fueron calculados en base a la implementación[90] hecha para el código VASP con el método de cuadrícula[91, 92, 105]. Para la implementación de el código Bader[106] es necesario calcular la densidad de carga, para lo cual se realizaron los cálculos auto-consistentes como fue mencionado en la sección 8.1.1.

### 8.2.2. Calculo de Funciones maximizadas de Wannier

Para el calculo de las Funciones de Wannier máximamente localizadas fue utilizado el código CPMD[107, 108] con la implementación hecha por Berghold[109]. Para lo cual primero se relajaron las estructuras y después se calculo las funciones de onda de Kohn-Sham usando una energía de corte de 200 *Ry*, con un solo punto *k* en gama. El hecho de utilizar un solo punto en gama es porque la paralelización de CPMD en puntos *K* no esta bien optimizada. Sin embargo, en el caso de las estructuras Al-Si-Sr presentan enlaces Al-Si con electrones sumamente localizados por lo cual el utilizar un punto *k* no presenta una mala aproximación.

## 8.3. Calculo de fonones

Los fonones fueron calculados en base a la teoría de la sección 6.3, se utilizo desplazamientos positivos y negativos de 0.05Å, para el calculo de la matriz dinámica en la que el numero de desplazamientos es reducido dependiendo de la simetría de la red. Se utilizo el programa ATAT[110] con una supercelda que garantice una distancia entre imagen vecina de 9Å. Para el caso de la contribución anarmónica se utilizaron desviaciones en el volumen positivas y negativas, 8 volúmenes en total. las contribuciones eléctricas a la energía de Gibbs se calculo acorde a la referencia[111].



# Capítulo 9

## El sistema Al-Si-Sr

### Índice

---

<b>9.1. Fases del sistema Al-Si-Sr</b> . . . . .	<b>68</b>
9.1.1. Información cristalográfica . . . . .	68
9.1.2. Entalpía de Formación . . . . .	71
9.1.3. Estabilidad mecánica . . . . .	74
<b>9.2. Estructura Atómica y Electrónica</b> . . . . .	<b>78</b>
9.2.1. Fase $Al_2Si_2Sr_3$ . . . . .	78
9.2.2. Fases $Al_2Si_3Sr_3$ . . . . .	81
9.2.3. Fases $Al_2Si_4Sr_3$ . . . . .	85
9.2.4. Fases $Al_2Si_7Sr_5$ . . . . .	89
9.2.5. Fases $Al_3Si_7Sr_{10}$ . . . . .	92
9.2.6. Fases $Al_2Si_7Sr_5$ . . . . .	95
9.2.7. Fase $Al_6Si_9Sr_{10}$ . . . . .	99
9.2.8. Fase $Al_8Si_3Sr_{14}$ . . . . .	102
9.2.9. Fases $Al_6Si_{13}Sr_{20}$ . . . . .	104
9.2.10. Fases $AlSi_6Sr_4$ . . . . .	108
<b>9.3. Determinación del estado Basal</b> . . . . .	<b>111</b>
9.3.1. Metodología CALPHAD . . . . .	111
9.3.2. Correcciones de la energía a 0 K . . . . .	113
9.3.3. Estado Basal . . . . .	114

---

El sistema Al-Si-Sr es un sistema de mucho interés por la potencial aplicación que presentan las aleaciones conformadas por estos tres elementos. La mas antigua aplicación para este sistema fue en el desarrollo de aleaciones ligeras en

las década de los 70<sup>s</sup>-80<sup>s</sup>, donde se encontró que las adiciones de Estroncio modificaba la morfología de la estructura de solidificación del Silicio[1, 112]. Dando como resultado, una morfología mas globular que permite la maquinabilidad y mejora las propiedades mecánicas[113]. Con el avance de las décadas la búsqueda de nuevas tecnologías mas eficientes, limpias, y principalmente sustentables, han hecho que el sistema Al-Si-Sr cobre mayor importancia.

Dentro del sistema Al-Si-Sr existen inter-metálicos que llaman la atención de los investigadores por sus propiedades eléctricas, como lo es el caso de la fase  $AlSiSr$  la cual presenta un carácter de superconductor[12], aunque la temperatura de superconductividad es baja se encontró que los anillos planares que forman Al-Si son los responsables de los modos fononicos que origina la superconductividad. Dando pauta al estudio de nuevos materiales con dicha configuración.

Así mismo, otros importantes inter-metálicos son los que presentan un comportamiento termoeléctrico como lo es el caso de las fases  $Al_2Si_2Sr$ [18] y el caltrato  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$ [114], los cuales han sido estudiados con la intención de entender su comportamiento y poder mejorar su efectividad como materiales termoeléctricos.

Otra importante aplicación para aleaciones Al-Si-Sr es como materiales para almacenamiento de hidrógeno donde se ha encontrado que materiales con estructura tipo  $AB_5$  y caltratos son materiales con la capacidad de albergar hidrógeno para fines de dispositivos de energía.

## 9.1. Fases del sistema Al-Si-Sr

### 9.1.1. Información cristalográfica

En el sistema Al-Si-Sr esta conformado por cuatro inter-metálicos en el sistema Al-Sr[8] y cinco inter-metálicos en el sistema Si-Sr[115] en sus subsistemas binarios y existen cuatro fases inter-metálicas reportadas  $AlSiSr$ ,  $Al_2Si_2Sr$ ,  $Al_2Si_2Sr_3$  y  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$  [1, 2, 5, 4] dentro del sistema ternario. Sin embargo, el estudio del sistema es su totalidad es incompleto, principalmente en las regiones cerca a las esquinas del silicio y el estroncio. Debido a la escasa información experimental que existe es necesario recurrir a sistemas químicamente análogos donde de acuerdo a la periodicidad de su elementos algunas propiedades son transferibles. La Figura 9.1 muestra la relación que tiene los diagramas de fase entre los sistemas Al-Si-Ca[116], Al-Si-Ba[117], Al-Ge-Sr[118] y Al-Ge-Ba[119], se puede observar que todo tienen una región central donde aparentemente existes fases cuya información no están bien reportadas, así como la existencia de fases cerca de la región de las esquina de los alcalinoterreos. Por la similitud de las propie-

dades químicas entre Si-Ge y los elementos alcalinoterreos, es de esperarse que para estos sistemas en las regiones que no están totalmente comprendidas existan fases en común, a la misma composición  $Al_x(Si, Ge)_y(Mg, Ca, Sr, Ba)_z$  y con la misma estructura cristalina.

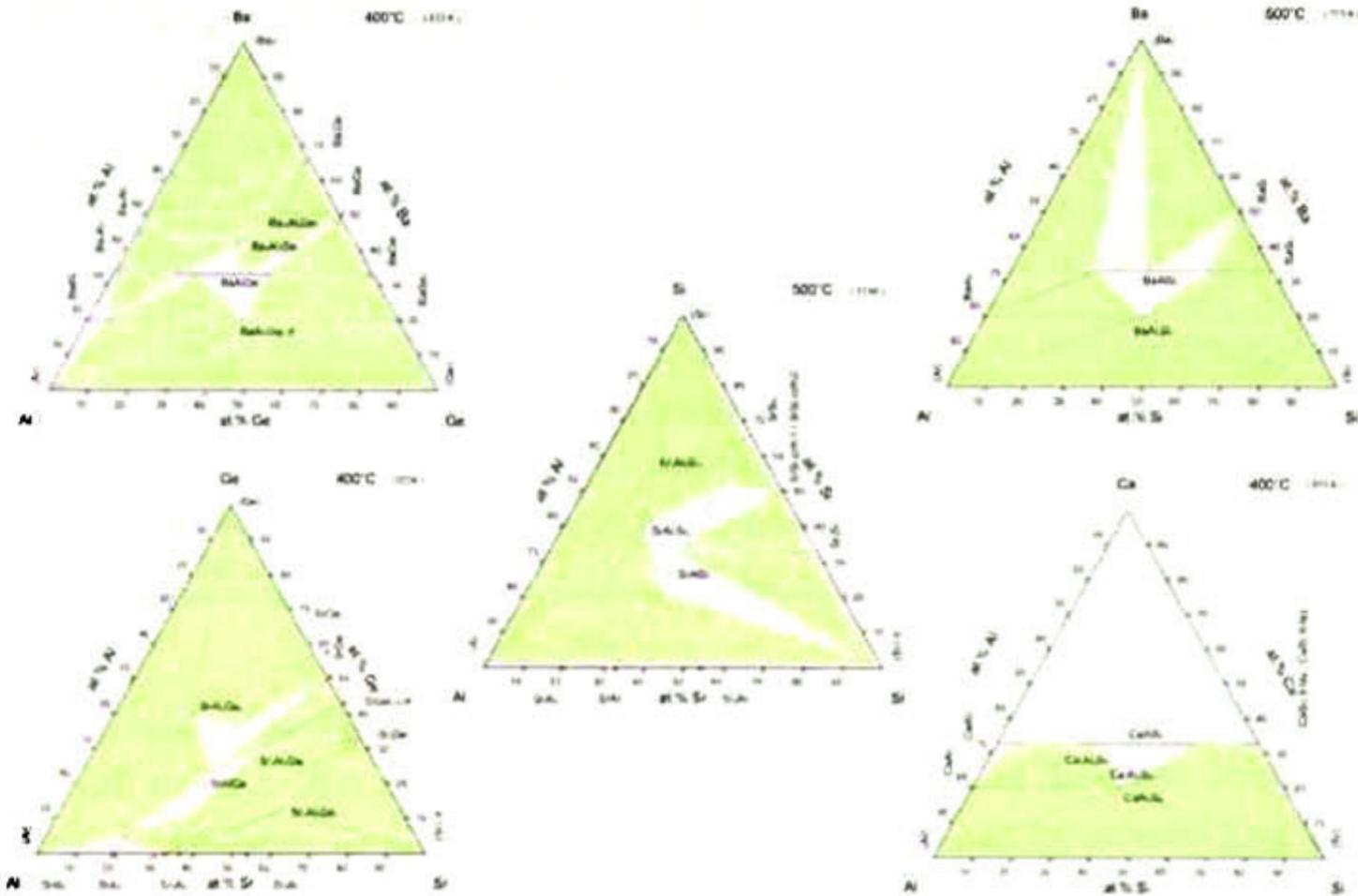


Figura 9.1: Diagramas de fase de sistema Al-Si-Sr, junto con los diagramas de fases de sistemas análogos

Para poder explorar otras regiones del sistema Al-Si-Sr fueron consideradas estructuras cristalinas de los sistemas antes mencionados, el sistema precedente y la estequiometría se muestra a continuación:

- Sistema Al-Ge-Ba  $\Rightarrow Ba_5Al_2Ge_7$ ,  $Ba_7Al_4Ge_9$  [120] y  $Ba_{10}Al_3Ge_7$ [121]
- Sistema Al-Ge-Ca  $\Rightarrow Ca_{10}Al_6Ge_9$ ,  $Ca_{20}Al_6Ge_{13}$ [122] y  $Ca_3Al_2Ge_3$ [123]
- Sistema Al-Ge-Sr  $\Rightarrow Sr_3Al_2Ge_4$ [122] y  $Sr_{14}Al_8Ge_3$ [118]
- Sistema Al-Si-Mg  $\Rightarrow AlMg_4Si_6$ [124]

La tabla 9.1 muestra la información detallada de cada una de las estructuras que se utilizaron como prototipos, se puede observar que la las aleaciones entre elementos de Grupo III y IV con elementos alcalinoterreos tienen un preferencia para formar fases Hexagonales. Algunas aleaciones de las antes mencionadas presenta un grupo de simetría similar al hexágono pero con mayor simetría.

Tabla 9.1: Información cristalográfica de las fases de sistemas químicamente análogos

Fase	Numero	Grupo espacial		Símbolo de Pearson
		Símbolo	Laue	
<i>AlSiSr</i>	187	P-6m2	6/mmm	hP3
<i>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Sr</i>	164	P-3m1	-3m	hP5
<i>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Sr<sub>3</sub></i>	71	Immm	mmm	oI7
<i>Al<sub>16</sub>Si<sub>30</sub>Sr<sub>8</sub></i>	223	Pm-3n	m-3m	cP54
<i>Al<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>Ca<sub>3</sub></i>	62	Pnma	mmm	oP8
<i>Al<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>Sr<sub>3</sub></i>	12	C2/m	2/m	mC9
<i>Al<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub>Ba<sub>5</sub></i>	12	C2/m	2/m	mC14
<i>Al<sub>3</sub>Si<sub>7</sub>Sr<sub>10</sub></i>	193	P63/mmm	6/mmm	hP20
<i>Al<sub>6</sub>Ge<sub>13</sub>Ca<sub>20</sub></i>	176	P63/m	2/m	hP39
<i>Al<sub>6</sub>Ge<sub>9</sub>Ca<sub>10</sub></i>	166	R-3m	-3	hR35
<i>Al<sub>8</sub>Ge<sub>3</sub>Sr<sub>14</sub></i>	148	R-3	-3	hR35
<i>AlSi<sub>6</sub>Mg<sub>4</sub></i>	12	C2/m	2/m	mC11

La tabla 9.2 muestra los parámetros de red de las diferentes fases, donde se puede observar la similitud entre los parámetros de red. Aunque las fases con grupo espacial 12 son las que tiene mayor simetría se puede observar que sus ángulos  $\beta$  tratan de completar los 120 grados que corresponden a una celda normal exagonal. Este cambio en el ángulo provoca una gran distorsión en los parámetros  $a$  y  $b$ , por lo que estas fases terminan siendo monoclinicas.

Tabla 9.2: Parámetros de red obtenidos experimentalmente

Fase	Simetría	Parámetros de red					
		a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
<i>AlSiSr</i>	hP3	4.236	4.236	4.7442	90	90	120
<i>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Sr</i>	hP5	4.183	4.183	7.4104	90	90	120
<i>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Sr<sub>3</sub></i>	oI7	4.07	18.99	4.825	90	90	90
<i>Al<sub>16</sub>Si<sub>30</sub>Sr<sub>8</sub></i>	cP54	10.47	10.47	10.47	90	90	90
<i>Al<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>Ca<sub>3</sub></i>	oP8	11.39	4.346	14.83	90	90	90
<i>Al<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>Sr<sub>3</sub></i>	mC9	12.67	4.162	8.874	90	110.2	90
<i>Al<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub>Ba<sub>5</sub></i>	mC14	8.598	10.31	18.47	90	103.2	90
<i>Al<sub>3</sub>Si<sub>7</sub>Sr<sub>10</sub></i>	hP20	9.749	9.74	16.47	90	90	120
<i>Al<sub>6</sub>Ge<sub>13</sub>Ca<sub>20</sub></i>	hP39	16.00	16.00	4.584	90	90	120
<i>Al<sub>6</sub>Ge<sub>9</sub>Ca<sub>10</sub></i>	hR35	13.984	13.984	21.074	90	90	120
<i>Al<sub>8</sub>Ge<sub>3</sub>Sr<sub>14</sub></i>	hR35	11.965	11.965	40.103	90	90	120
<i>AlSi<sub>6</sub>Mg<sub>4</sub></i>	mC11	16.53	3.63	6.72	90	101	90

### 9.1.2. Entalpía de Formación

En el estado basal se considera cuando el sistema se encuentra en su mínimo de energía, lo que quiere decir que no existen contribuciones de energía de ningún tipo. Este estado es en el cero absoluto de temperatura y una presión igualmente de cero. Para poder conocer el estado basal del sistema solo es necesario calcular el mínimo de energía libre de las fases en función de la composición[125]. La energía libre en el cero absoluto es igual a la entalpía. Por tanto, bajo esas condiciones es posible utilizar la entalpía como medida de estabilidad de las fases.

La entalpía de formación se define como la diferencia de energía entre la fase formada y la de los elementos puros en las mismas condiciones, o en otras palabras es la energía necesaria para formar un compuesto a partir de sus elementos puros. La forma para calcular la entalpía es la siguiente:

$$\Delta^{\circ} H_{Al_a Si_b Sr_c}^f = E_{Al_a Si_b Sr_c}^{\circ} - a \cdot E_{Al}^{\circ} - b \cdot E_{Si}^{\circ} - c \cdot E_{Sr}^{\circ} \quad (9.1)$$

Donde  $E_{Al_a Si_b Sr_c}^{\circ}$  es la energía calculada para el compuesto,  $E_j^{\circ}$  con  $j = Al, Si, Sr$  es la energía calculada para los elementos puros en su estado de referencia a esas condiciones y finalmente,  $a, b, c$  son los coeficientes estequiométricos de la fórmula química.

Debido a que para la mayoría de las fases de Al-Si-Sr no existe información experimental que nos permita verificar los cálculos directamente, es posible usar la información cristalográfica para ello. Una propiedad muy usada para verificar los resultados que se producen por DFT, son los parámetros de red. La tabla 9.3 muestra una comparación de los parámetros de red calculados con la aproximación LDA y GGA, así como las fase de referencia con sus respectivos valores.

Los resultados en la tabla 9.3 muestran que los parámetros calculados por la aproximación LDA son menores que los calculados por GGA, lo cual concuerda con lo mencionado en el sección 3.3. Aunque los parámetros de las fases prototipos solo son de referencia se puede observar que los resultados LDA y GGA se encuentran entre los mismo. Haciendo la consideración de las diferencia de átomos, principalmente entre Estroncio y Bario se puede observar que los resultados siguen la tendencia correcta de sugerir que las estructuras con Estroncio tiene parámetros de red y volúmenes de la celda unitaria menores a las que presentan las estructuras con Bario, esto debido a que el Bario es un átomo con un núcleo mayor. El mismo efecto aunque con menor factor de impacto es el de Silicio y Germanio, donde las estructuras de Germanio deben ser mayores que las que

Tabla 9.3: Comparación entre parámetros de red calculados por LDA y GGA con los Prototipos de fase utilizados

Fase	Parámetros de red						Prototipo	Exp		
	LDA			GGA				a	b	c
	a	b	c	a	b	c				
<i>AlSiSr</i>	4.210	4.210	4.574	4.266	4.266	4.738	<i>AlSiSr</i>	4.236	4.236	4.7442
<i>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Sr</i>	4.125	4.125	7.25	4.206	4.206	7.439	<i>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Sr</i>	4.183	4.183	7.4104
<i>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Sr<sub>3</sub></i>	4.139	4.694	18.90	4.205	4.837	19.23	<i>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Sr<sub>3</sub></i>	4.07	18.99	4.825
<i>Al<sub>16</sub>Si<sub>30</sub>Sr<sub>8</sub></i>	10.46	10.45	10.44	10.637	10.629	10.625	<i>Al<sub>16</sub>Si<sub>30</sub>Sr<sub>8</sub></i>	10.47	10.47	10.47
<i>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>Sr<sub>3</sub></i>	11.566	4.388	14,956	11.849	4.453	15.365	<i>Al<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>Cu<sub>3</sub></i>	11.39	4.346	14.83
<i>Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>Sr<sub>3</sub></i>	12.082	4.102	8.559	12.484	4.152	8.753	<i>Al<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>Sr<sub>3</sub></i>	12.67	4.162	8.874
<i>Al<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>Sr<sub>5</sub></i>	8.046	9.590	17.421	8.232	9.831	17.795	<i>Al<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub>Ba<sub>5</sub></i>	8.598	10.31	18.47
<i>Al<sub>3</sub>Si<sub>7</sub>Sr<sub>10</sub></i>	9.145	9.145	15.351	9.344	9.344	15.743	<i>Al<sub>3</sub>Si<sub>7</sub>Sr<sub>10</sub></i>	9.749	9.74	16.47
<i>Al<sub>6</sub>Si<sub>13</sub>Sr<sub>20</sub></i>	16.37	16.39	4.631	16.70	16.77	4.76	<i>Al<sub>6</sub>Ge<sub>13</sub>Ca<sub>20</sub></i>	16.00	16.00	4.584
<i>Al<sub>6</sub>Si<sub>9</sub>Sr<sub>10</sub></i>	14.105	14.105	21.48	14.39	14.39	22	<i>Al<sub>6</sub>Ge<sub>9</sub>Ca<sub>10</sub></i>	13.984	13.984	21.074
<i>Al<sub>8</sub>Si<sub>3</sub>Sr<sub>14</sub></i>	11.67	11.67	39	11.965	11.965	39.92	<i>Al<sub>8</sub>Ge<sub>13</sub>Sr<sub>14</sub></i>	11.965	11.965	40.103
<i>AlSi<sub>6</sub>Sr<sub>4</sub></i>	19.357	3.93	6.829	19.984	3.990	7.022	<i>AlSi<sub>6</sub>Mg<sub>4</sub></i>	16.53	3.63	6.72

tienen Silicio. para poder hacer una comparativa de los resultados con el de sus prototipos se verifico la diferencia que presentan diferentes estructuras que contiene Bario o Estroncio, así como también Silicio o Germanio. Se encontró una diferencia de 5 – 7 % de disminución en los parámetros de red para el primer caso y una aumento del 1 – 3 % para el segundo caso. La información cristalográfica de las estructuras fue tomado de la base de datos ICSD [126]. haciendo la comparación se puede ver que para todas las fases estudiadas las diferencias entre los parámetros calculados y los de las fases prototipos, están dentro del porcentaje de cambio antes mencionado. La única fase que no cumple lo anterior es *AlSi<sub>6</sub>Sr<sub>4</sub>*, principalmente porque la sustitución es de Estroncio por Manganeso, Sin embargo como es de esperar esto se ve reflejado en el aumento de el volumen de la celda unitaria.

En base a un trabajo anterior[115], donde observamos que los parámetros de red experimentales se encuentran entre los resultados LDA y GGA, así como que la entalpía de formación experimentales se encuentran también en el rango de las calculadas por las dos aproximaciones. Se estima que los valores de red experimentales se encuentren entre los mencionados en la tabla 9.3 y presentan una buena referencia para asegurar que el calculo de las entalpías de formación se encuentran dentro de las que se pudieran medir experimentalmente. La tabla 9.4 muestra las entalpías de formación calculadas por las aproximaciones LDA y GGA, los valores son negativos para todas las fases excepto *Al<sub>6</sub>Si<sub>9</sub>Sr<sub>10</sub>* Y *AlSi<sub>6</sub>Sr<sub>4</sub>*, esto indica que en las condiciones de presión y temperatura cero todas las fases excepto las dos con valores positivos son estables energicamente.

Considerando que para la mayoría de los solidos cristalinos la variación de la entalpía con respecto a la temperatura no sufre cambios significativo, excepto

Tabla 9.4: Entalpías de formación calculadas ( $\text{kJ/mol} - \text{atom}$ )

Fase	Entalpía de formación $\Delta^\circ H^f$	
	LDA	GGA
$\text{AlSiSr}$	-40.852	-43.438
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$	-31.005	-31.384
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}_3$	-42.054	-43.341
$\text{Al}_{16}\text{Si}_{30}\text{Sr}_8$	-16.000	-16.200
$\text{Al}_2\text{Si}_3\text{Sr}_3$	-36.563	-40.299
$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{Sr}_3$	-38.413	-43.183
$\text{Al}_2\text{Si}_7\text{Sr}_5$	-38.020	-42.872
$\text{Al}_3\text{Si}_7\text{Sr}_{10}$	-40.410	-42.484
$\text{Al}_6\text{Si}_{13}\text{Sr}_{20}$	-37.354	-39.916
$\text{Al}_6\text{Si}_9\text{Sr}_{10}$	2.100	1.900
$\text{Al}_8\text{Si}_3\text{Sr}_{14}$	-29.133	-29.017
$\text{AlSi}_6\text{Sr}_4$	7.1737	5.5591

para sólidos que presentan cambios drásticos en su capacidad calorífica, lo cual representa fuertes contribuciones entropicas por parte de las vibraciones cristalinas. Los valores negativos en las entalpías indican que estas fases podrían existir a mayores temperaturas, las contribuciones entropicas deberían ser muy altas para que estas perdieran estabilidad a temperatura ambiente. Por tanto, la existencia de estas fases solo está comprometida con la coexistencia entre ellas, donde la principal variable será la composición del sistema.

La Figura 9.2 muestra el diagrama de fases ternario junto con los puntos donde se encuentran las fases estudiadas, de acuerdo a estudios realizados en los sistemas binarios Al-Sr[8] y Si-Sr[7] se puede observar que la afinidad entre estroncio y aluminio es mayor que entre aluminio y estroncio. Por tanto, se puede

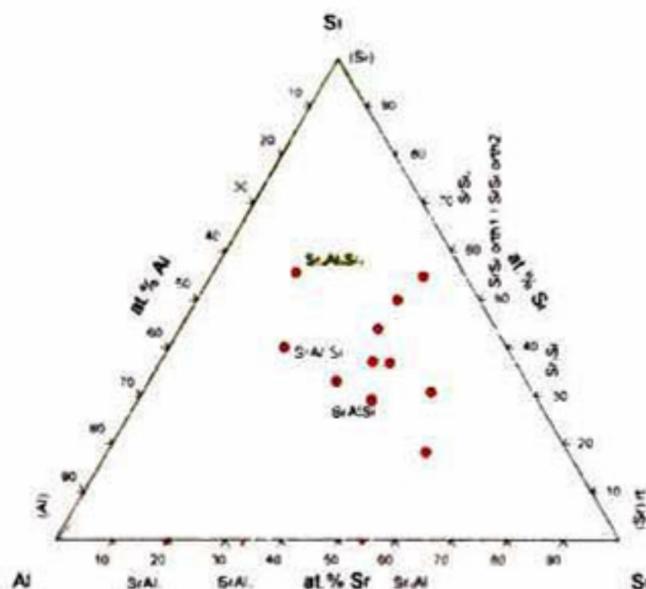


Figura 9.2: Diagramas de fase de sistema Al-Si-Sr, con los puntos donde se encuentran las fases en estudio

observar que en la esquina del aluminio no se encuentran fases ternarias hasta la composición de  $Al_2Si_2Sr$ , así mismo la esquina del Silicio se presenta la fase  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$ . A medida que nos acercamos a la esquina de Estroncio se observan la aparición de fases ternarias principalmente en la parte central lejos de la esquina de Aluminio, donde a partir de las fases binarias Sr-Si se forman las fases ternarias.

En el diagrama reportado para Al-Si-Sr se observan regiones ternarias que no están completamente estudiadas y la literatura no reporta datos consistente sobre las fases que componen dichas zonas. Por lo que dichas zonas pueden ser interpretadas como zonas ternarias donde existe solución sólida fuera de la estequiometría en las fases ternarias  $Al_2Si_2Sr$  y  $AlSiSr$  o dichas regiones marcan la existencia de otras fases ternarias que no han sido reportadas aun. Esto se puede ver más marcado en la esquina del triángulo a 20 % de Aluminio y 50 % de Silicio, donde se observan que la fase  $Al_2Si_7Sr_5$  se encuentra muy cerca de dicha zona y dado el valor de su entalpía de formación ( $-38kJ/mol - atom$ ) esta puede estar presente en esa parte del diagrama de fases.

### 9.1.3. Estabilidad mecánica

Los resultados de el capítulo 9.1.2, muestran que la mayoría de las fases son energicamente a excepción de las fases  $Al_6Si_9Sr_{10}$  y  $AlSi_6Sr_4$  donde su entalpía es positiva he indica que a  $0K$  no es estable. Sin embargo, los valores de bajos en sus entalpías de formación indica que estas pudieran formarse con la adición de energía por medio de una reacción endotérmica o bien que las contribuciones entropicas a una temperatura sean lo suficientemente altas para que esas fases puedan formarse. Para los dos casos: fases con entalpía de formación positiva y fases con entalpía de formación negativa, pudiera existir un comportamiento en la estructura que genere inestabilidad. El cual consiste en que bajo ciertas condiciones de esfuerzos en la red cristalina esta tienda a desintegrarse, o en otras palabras si existe una energía en forma de esfuerzo aplicado a la red, los átomos podrían preferir separarse que permanecer juntos. Considerando que los átomos por si mismo ejercen una fuerza sobre la estructura y eso se ve magnificado con el efecto de la temperatura la cual genera mayores vibraciones en los átomos y por tanto el incremento de fuerzas en la red originando la inestabilidad cristalina.

El efecto de que las redes cristalinas no soporten ciertos cambios de esfuerzos, principalmente por condiciones internas de la red, se le llama inestabilidad mecánicas y podría ser evaluada con una gran aproximación si se conocen los modos de vibración de los átomos que las conforman. Sin embargo, el calculo de fonones en fases que cuya celda unitaria es grande en numero de átomos y compleja en la simetría, requiere un gasto computacional excesivo.

Existe otro método menos costoso computacionalmente, que consiste en calcular la variación de la energía con respecto a deformaciones de la red, así cuando una estructura se encuentra en equilibrio mecánico es porque existe un mínimo en la energía de Helmholtz con respecto a la variación de las fuerzas internas, generadas por el desplazamiento de los átomos al sufrir la red una deformación. para garantizar que existe un mínimo y en realidad la estructura esta mecánicamente en equilibrio se pueden usar las llamadas condiciones de estabilidad mecánica[127]. las cuales pueden escribirse en términos de las constantes elásticas y dependeran de tipo de estructura cristalina.

Para la evaluación de las constantes elásticas se parte de el volumen de equilibrio y se somete a diferentes deformaciones, en distintas direcciones dependiendo la simetría de la red. La energía total es evaluada como función de el esfuerzo generado por la deformación, mediante una expansión de Taylor[128] de la siguiente manera:

$$E(V, \delta) = E_0 + V_0 \left[ \sum_i \tau_i \xi_i \delta_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} C_{ij} \tau_j \xi_j \delta_j \right] \quad (9.2)$$

La energía del sistema sin deformación es  $E_0$ , que es la energía al volumen de equilibrio  $V_0$ .  $C_{ij}$  son las constantes elásticas,  $\tau_i$  es un elemento de el tensor de esfuerzo, y  $\epsilon_0$  es un factor presente en la notación de Voigt[129]. El calculo de la energía en función de ele esfuerzo fue calculada en las dos aproximaciones LDA y GGA. Se realizo un estudio de convergencia con distintos valores de deformación (0.02, 0.035, 0.05, 0.065, 0.085) y se encontró que con un valor de 0.05 es suficiente para asegurar buena precisión. Las deformaciones se realizaron en direcciones negativas y positivas, el numero de las mismas dependió de la simetría de la red.

La tabla 9.5 muestra las constantes elásticas calculadas por la aproximación LDA y GGA. Aunque en la notación de Voigt se tiene una matriz de  $6 \times 6$ , aquí solo se muestran las 13 contantes principales, las cuales nos sirven para calcular las condiciones de estabilidad.

Las condiciones de equilibrio mecánico expresadas en termino de las constantes elásticas son las siguientes:

$\Rightarrow$  *Cubica*

*3 Componentes independientes:*

Tabla 9.5: Contantes elásticas calculadas (en GPa) por la aproximación LDA y GGA

Fase	$C_{11}$	$C_{22}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{23}$	$C_{15}$	$C_{25}$	$C_{35}$	$C_{46}$
<i>AlSiSr</i>													
LDA	147.2	147.2	79.31	45.63	45.63	46.80	53.65	26.21	26.21	00.0	00.0	00.0	00.0
GGA	131.7	131.7	70.29	37.89	37.89	43.39	44.97	22.73	22.73	00.0	00.0	00.0	00.0
<i>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Sr</i>													
LDA	134.7	134.7	104.2	38.61	38.61	44.33	46.06	33.40	33.40	00.0	00.0	00.0	00.0
GGA	110.3	110.7	72.53	11.42	11.42	43.41	23.54	49.14	49.14	00.0	00.0	00.0	00.0
<i>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Sr<sub>3</sub></i>													
LDA	122.4	98.59	75.75	29.05	40.18	29.21	25.57	24.68	27.23	00.0	00.0	00.0	00.0
GGA	110.9	85.64	71.91	26.87	33.95	28.84	21.79	19.15	23.86	00.0	00.0	00.0	00.0
<i>Al<sub>16</sub>Si<sub>30</sub>Sr<sub>8</sub></i>													
LDA	92.18	93.72	89.39	28.30	26.75	26.93	55.29	58.91	59.51	1.27	-2.9	0.89	-2.4
GGA	92.06	91.29	90.96	30.28	28.54	30.15	48.45	47.98	48.88	1.93	0.31	-0.6	-1.4
<i>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>Sr<sub>3</sub></i>													
LDA	90.70	113.5	91.06	59.87	27.47	46.72	30.87	22.71	43.88	0.00	0.00	0.00	0.00
GGA	52.14	86.58	49.74	50.57	17.13	41.91	37.41	42.26	36.56	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>Sr<sub>3</sub></i>													
LDA	84.12	134.5	134.3	40.74	35.79	61.16	56.43	23.83	22.36	3.40	-5.2	-5.1	-4.2
GGA	74.74	85.60	131.7	54.68	26.99	44.09	54.38	7.639	32.73	8.46	-10.	-8.4	9.44
<i>Al<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>Sr<sub>5</sub></i>													
LDA	100.4	96.15	107.5	35.29	36.93	30.87	28.95	32.49	29.93	-0.8	1.83	-4.6	2.97
GGA	87.00	83.69	91.46	30.89	32.94	27.46	24.34	28.82	25.77	-0.8	1.68	-4.1	2.47
<i>Al<sub>3</sub>Si<sub>7</sub>Sr<sub>10</sub></i>													
LDA	84.60	84.60	78.94	16.32	16.32	20.89	30.81	21.35	21.35	0.00	0.00	0.00	0.00
GGA	75.28	75.28	69.25	17.45	17.45	24.18	26.92	17.95	17.95	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>Al<sub>6</sub>Si<sub>13</sub>Sr<sub>20</sub></i>													
LDA	64.32	67.17	66.98	31.15	25.97	19.26	24.91	23.13	24.92	0.00	0.00	0.00	0.00
GGA	55.92	58.05	60.56	27.40	24.26	18.31	20.88	19.18	21.88	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>Al<sub>6</sub>Si<sub>9</sub>Sr<sub>10</sub></i>													
LDA	100.3	101.0	86.40	29.78	29.73	33.85	33.73	23.45	23.42	0.00	0.00	0.00	-0.3
GGA	88.20	88.20	77.46	25.32	25.32	29.90	28.40	19.31	19.31	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>Al<sub>8</sub>Si<sub>3</sub>Sr<sub>14</sub></i>													
LDA	56.03	56.03	64.64	21.48	21.48	16.57	22.89	21.37	21.37	0.25	-0.2	0.00	-0.2
GGA	49.26	49.26	57.90	19.93	19.93	15.02	19.22	18.83	18.83	0.16	-0.1	0.00	-0.1
<i>AlSi<sub>6</sub>Sr<sub>4</sub></i>													
LDA	71.27	96.10	76.46	34.24	8.449	2.180	39.40	26.76	41.92	5.02	-5.0	1.61	0.65
GGA	63.16	85.05	71.43	26.06	8.890	0.649	32.81	21.83	30.73	3.74	-2.6	3.19	0.63

$C_{11}, C_{12}, C_{44}$

$$\begin{aligned}
 &C_{11} > 0, C_{44} > 0, \\
 &C_{11} > |C_{12}|, C_{11} + 2C_{12} > 0.
 \end{aligned} \tag{9.3}$$

$\Rightarrow$  Trigonal

5 Componentes independientes:

$C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{12}, C_{13}$ .

$$\begin{aligned}
 &C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, \\
 &(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0.
 \end{aligned} \tag{9.4}$$

$\Rightarrow$  Tetragonal

6 Componentes independientes:

$C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{66}, C_{12}, C_{13}$ .

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, \\ C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0, \\ (2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) > 0. \end{aligned} \quad (9.5)$$

$\Rightarrow$  *Ortorombica*

9 Componentes independientes:

$C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66},$   
 $C_{12}, C_{13}, C_{23}$ .

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, \\ C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0, \\ (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0, \\ (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, \\ (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0, \\ (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23}) > 0. \end{aligned} \quad (9.6)$$

$\Rightarrow$  *Monoclinica*

13 Componentes independientes:

$C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}, C_{23}, C_{15}, C_{25}, C_{35}, C_{46}$ .

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, \\ C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0, \\ (C_{33}C_{55} - C_{35}^2) > 0, \\ (C_{44}C_{66} - C_{46}^2) > 0, \\ (C_{22}C_{33} - C_{23}^2) > 0, \\ [C_{11} + C_{22}C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0, \\ [C_{22}(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) + 2(C_{23}C_{25}C_{35} - C_{25}^2C_{55} - C_{25}^2C_{33})] > 0 \\ \{ 2 [ C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) \\ + C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13}) ] - [ C_{15}^2(C_{22}C_{33} - C_{23}^2) \\ + C_{25}^2(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) + C_{35}^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2) ] + C_{55} \} > 0 \end{aligned} \quad (9.7)$$

Se puede observar que para el caso de las estructuras hexagonales que las cuales están formadas por celdas unitarias trigonales, las condiciones de estabilidad se cumplen si  $C_{11}, C_{33}$  y  $C_{44}$  aparte de ser positivas son considerablemente

mas grandes que  $C_{12}$  y  $C_{13}$ . Podemos observar que para el caso de las estructuras hexagonales se cumple lo anterior ya que  $C_{11}$ ,  $C_{33}$  y  $C_{44}$  son al menos 2 veces lo que  $C_{12}$  y  $C_{13}$ .

Para el caso de las fases ortorombicas es un caso similar a la de las hexagonales dado que todas las constantes  $C_{ij}$  (donde  $i = j$  deben) de ser positivas. La otra condición se puede generalizar si  $C_{ij}^{i=j}$  es mayor a 2 veces  $C_{ij}^{i \neq j}$ . Por tanto, las estructura ortorombicas también son estables mecánicamente.

Para las fases monoclinicas las condiciones de estabilidad son mas complejas ya que son 13 las constantes independientes. Sin embargo, se puede decir en términos generales que todas se cumplirán si las 6 constante  $C_{ij}^{i=j}$  son positivas, aunado a que  $C_{ii}C_{jj} > C_{ij}^2$ . Entre mayor sea  $C_{ii}C_{jj}$  sera mas fácil que se cumplan todas las condiciones de equilibrio. Podemos apreciar que para las fases monoclinicas las constantes  $C_{ij}^{i \neq j, j > 3}$  tienen valores muy bajos con respecto a  $C_{ij}^{i=j}$ , por tanto las condiciones de estabilidad se cumplen para las fases monoclinicas.

Para el caso de la fase  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$  es diferentes, debido a que esta reportada en la literatura[114] como una fase cubica. Sin embargo, cuando se calculo su estado de relajación en el estado basal se encontró que sufre mínimas distorsiones en sus ángulos y parámetros de red, haciendo que se convierta en una estructura tipo triclinica. Cuando analizamos los resultados de la tabla 9.5 podemos apreciar esto, dado que los valores de  $C_{11}$ ,  $C_{22}$  y  $C_{33}$  no son iguales. El mismo comportamiento se repite para  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{66}$  y  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{23}$ , donde la variación es de  $1GPa$  a  $5GPa$ . Debido a que la variación no es tan significativa en las constantes elásticas y que todas las demás constantes  $C_{ij}^{i \neq j, j > 3}$  tienen valores bajos, podemos asegurar que la fase es  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$  es estable y que las distorsiones no representan un riesgo a la estabilidad de la fase.

## 9.2. Estructura Atómica y Electrónica

### 9.2.1. Fase $Al_2Si_2Sr_3$

La Figura 9.3 muestra la celda unitaria de la fase  $Al_2Si_2Sr$  junto con una proyección de la misma, se puede observar que la estructura esta conformada por cordones de Aluminio y Silicio. Los cordones están entrelazados por enlaces Al-Al formando así anillos de seis átomos, distribuidos entre los átomos de Estroncio. En la Figura 9.3 se puede ver que la estructura esta conformada por laminas de Estroncio alternadas con los anillos Al-Si. La distancia entre Estroncios es de aproximadamente  $4 \text{ \AA}$  y la distancia entre Al-Si es de  $2.48 \text{ \AA}$ , quedando los enlaces Al-Al con mayor separación (aproximadamente  $2.53 \text{ \AA}$ ).

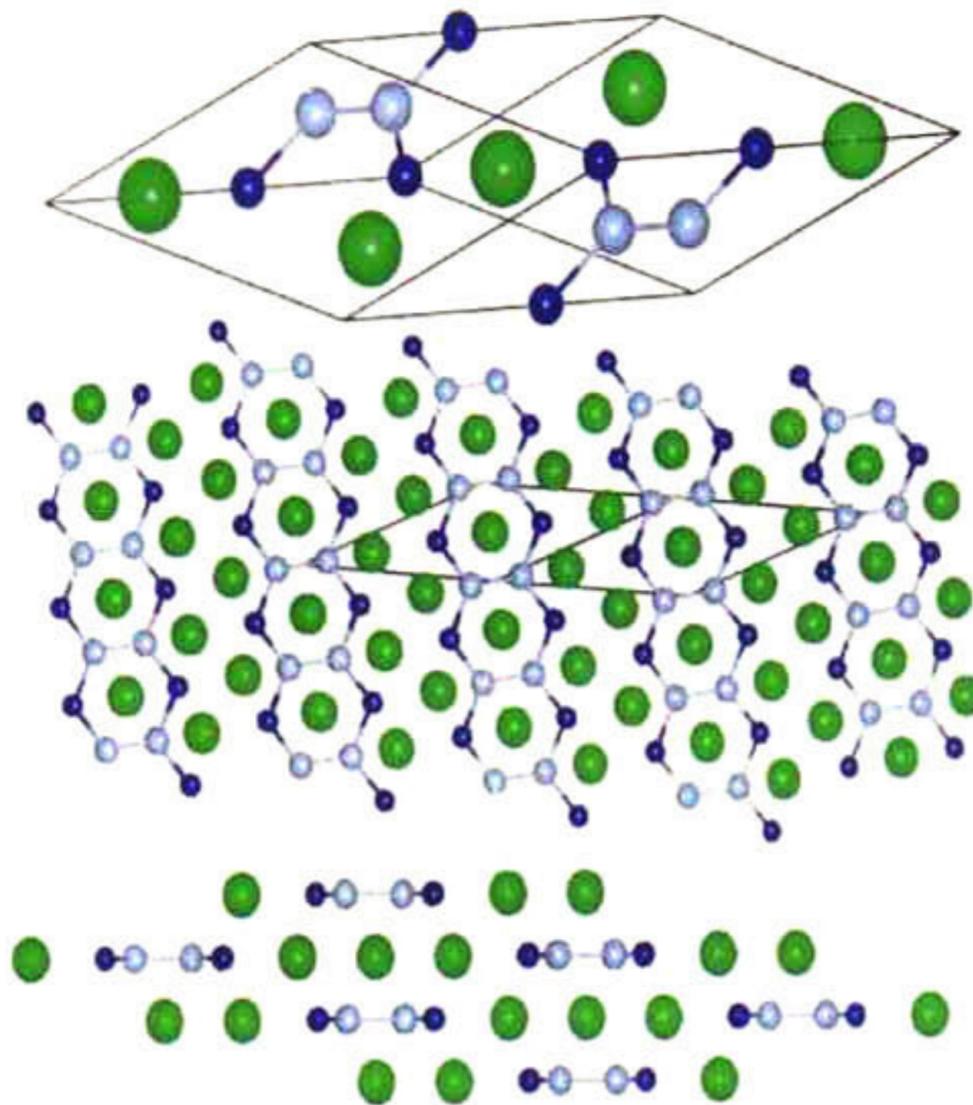


Figura 9.3: Estructura atómica de la fase  $Al_2Si_2Sr_3$ : a) Celda unitaria b) Anillos de Al-Si c) Distribución de los anillos a través de los átomos de Estroncio

Lo más importante que se puede observar es que el Silicio está solo enlazado a dos Aluminios, los cuales a su vez están enlazados a tres Silicios. Lo anterior sugiere que el silicio está utilizando la valencia  $2^-$  y el Aluminio  $3^+$ , dejando al Estroncio como laminas independientes unidas al par electrónico del silicio.

La fase  $Al_2Si_2Sr_3$  presenta un comportamiento conductor como se puede apreciar en la Figura 9.4, donde en la energía de Fermi existe solapamiento entre la banda de conducción y la de valencia. El origen de la conducción es mediante a los átomos de Silicio y Estroncio donde existe solapamiento entre los orbitales  $P$  del Silicio con los orbitales  $d$  del Estroncio. El Aluminio contribuye de menor manera, solo una mínima fracción de los orbitales  $S$  y  $P$  le corresponden en el nivel de Fermi. La densidad de estados muestra una disminución en los orbitales  $S$  y  $P$  después de la energía de Fermi, esto como manifestación de el enlace que presentan Aluminio y Silicio. La localización de los electrones en el enlace Al-Si provoca una disminución casi total de los orbitales  $S$  en el nivel de Fermi, mientras los  $P$  restantes del silicio son los que interactúan con el Estroncio. Para el Estroncio la densidad de estados muestra que los niveles  $d$  del nivel 4 están siendo ocupados, lo que indica que los electrones  $P$  de el estado basal del Estroncio están en niveles mayores de energía, debido al solapamiento que existe entre los

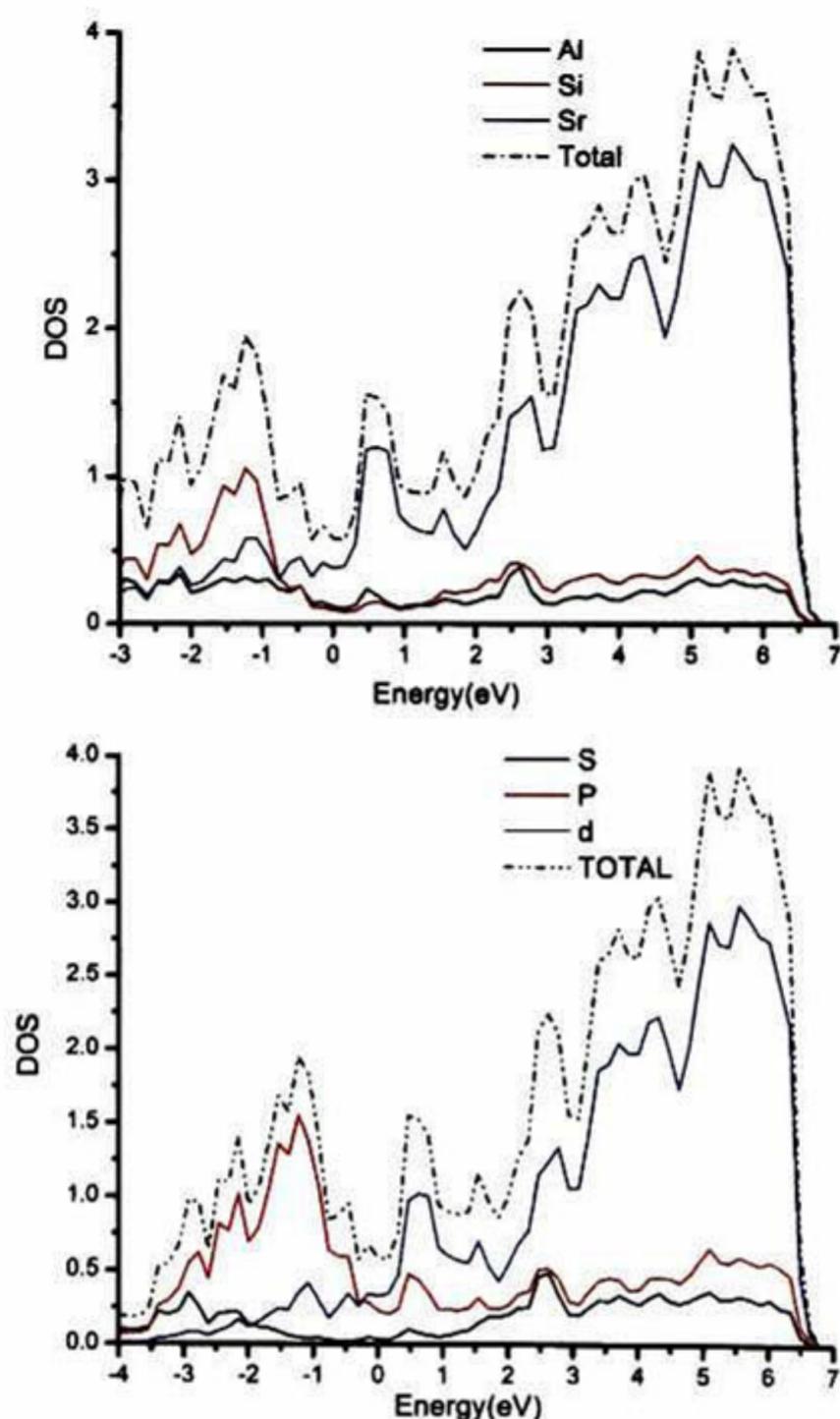


Figura 9.4: Densidad de estados calculados por la aproximación LDA. Arriba: Por elemento. Abajo: Por orbital

mismo átomos de Estroncio.

La Figura 9.5, muestra la función de localización electrónica para los anillos de Al-Si. se puede observar que el Aluminio tiene dos enlaces con silicio y uno con Aluminio, se puede ver también que el entre el enlace Al-Si los electrones están mas localizados de el lado del Silicio, siendo así un enlace iónico. En los átomos de Silicio se puede observar que existe un par electrónico interactuando con los átomos de Estroncio.

En la parte inferior de la Figura 9.5 esta proyectada la función electrónica en el plano (101) donde se puede observar el ordenamiento que presentan los anillos de Al-Si junto con las laminas de estroncio, los contornos muestran la transferencia de carga de Estroncio a Silicio permitiendo que el silicio complete

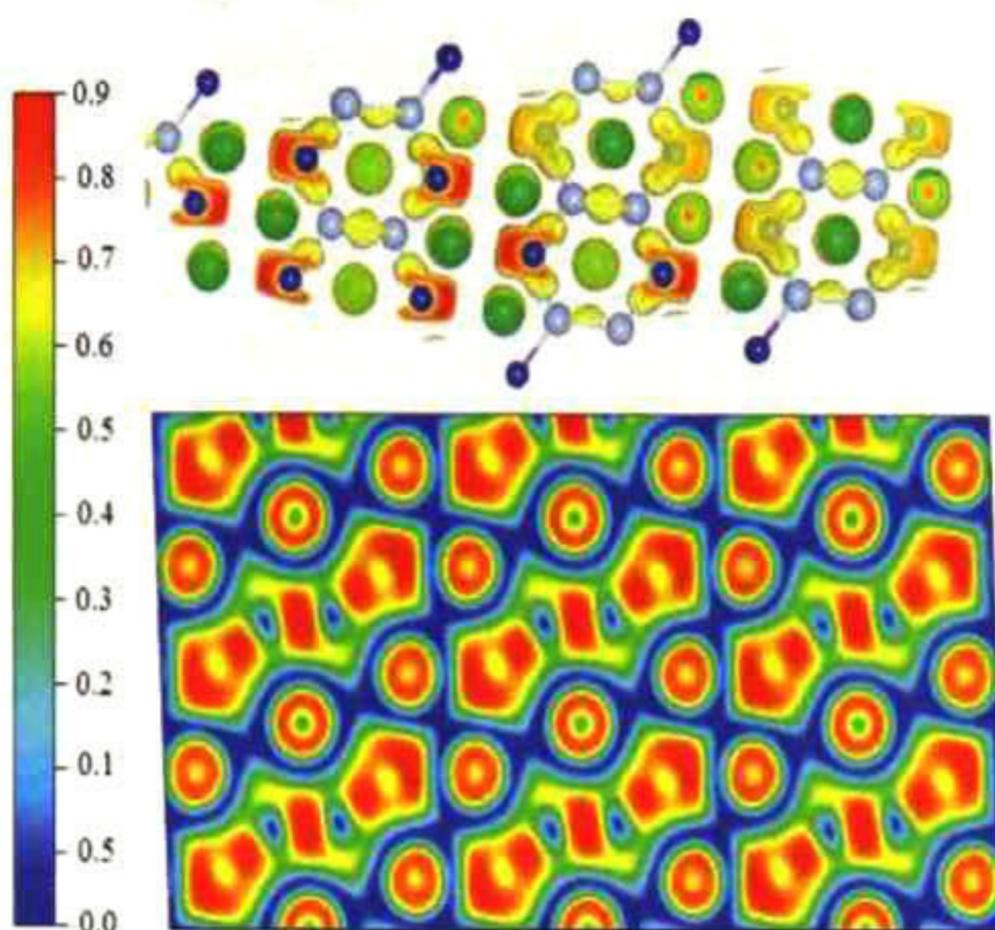


Figura 9.5: Gráfica de la función de localización electrónica en la estructura  $Al_2Si_2Sr_3$ .

su octeto.

Para corroborar lo antes mencionado se efectuó el análisis de Bader[105], con lo cual se comprobó la transferencia parcial de carga de Estroncio a Silicio, así como el carácter iónico del enlace Si-Al.

La Figura 9.6 muestra la gráfica de los máximos de Bader donde se puede interpretar para este caso que corresponden a la mayor localización electrónica, la Figura muestra perfectamente el enlace en el anillo de Al-Si. Se alcanza a observar también una dispersión en el átomo de Silicio, cerca de los átomos de Estroncio, debido principalmente a que en la técnica de bader se obtuvieron varios máximos, lo cual sugiere que los electrones que comparten Si-Sr no están totalmente localizados.

### 9.2.2. Fases $Al_2Si_3Sr_3$

La Figura 9.7 muestra la celda unitaria de la fase  $Al_2Si_3Sr_3$ , donde se aprecia que los átomos de Aluminio y Silicio se encuentran enlazados formando una cavidad irregular que encierra cuatro átomos de Estroncio.

El aluminio presenta 4 silicios enlazados por 2 aluminios por cada Silicio, el ángulo entre Si-Al-Si es de 102.84 grados lo cual quiere decir que el aluminio

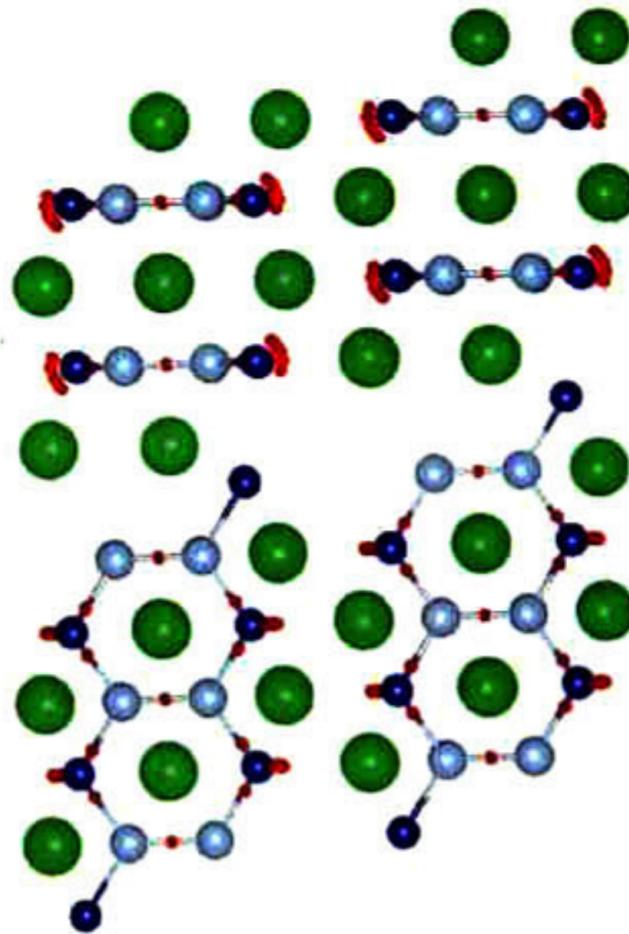


Figura 9.6: Proyección de los máximos de Bader en la estructura  $Al_2Si_2Sr_3$ .

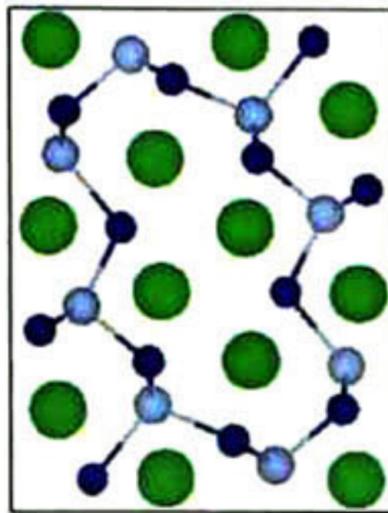


Figura 9.7: Celda unitaria de las fases  $Al_2Si_3Sr_3$ .

forma un tetraedro. Para Silicio el ángulo Al-Si-Al es de 113.66 grados lo que demuestra que la carga extra entre Silicio y Estroncio rompe con la linealidad de este enlace.

La estructura expandida de la fase  $Al_2Si_3Sr_3$  puede apreciarse en la Figura 9.8, se puede observar que son dos tipos de cavidades las que se forman una de 16 átomos y otra de 8 átomos, que encierran a su vez cuatro y dos átomos de Estroncio respectivamente.

Omitiendo los Estroncios se puede ver que las cavidades son de tipo tubular a lo largo del eje Y donde los tubos de 16 y 8 átomos de ancho están entrelazados de manera alternada a través del plano XZ.

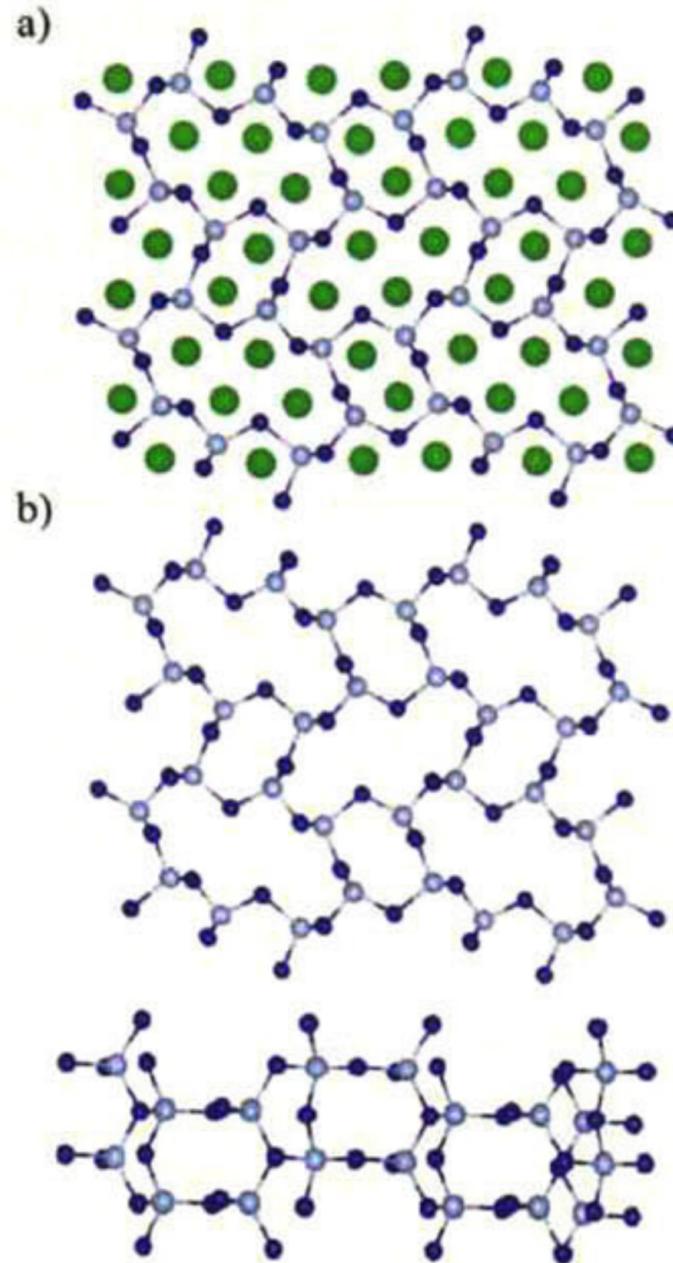


Figura 9.8: Proyección de la estructura  $Al_2Si_3Sr_3$ : a) con Estroncio b) sin Estroncio.

La densidad de estados (Figura 9.9) muestra que la fase  $Al_2Si_3Sr_3$  es una fase conductora, principalmente por los orbitales  $P$  y  $d$  correspondientes al Silicio y el Estroncio. Se puede observar una alta disponibilidad electrónica entre la banda de conducción y la banda de valencia debido principalmente a los átomos de Silicio.

Se puede observar el aumento en los estados electrónicos de el Aluminio con respecto a la fase  $Al_2Si_2Sr_3$ , donde la coordinación del Aluminio era tres. El cambio de número de coordinación a cuatro produce el aumento principalmente porque para que el aluminio tenga una configuración de tetraedro necesita una transferencia de carga lo cual produce una des-localización electrónica.

Para corroborar el comportamiento electrónico de los átomos de Silicio y Aluminio se calculó la función de localización electrónica. La Figura 9.10 muestra en la parte de arriba una vista tridimensional de la parte longitudinal, donde se aprecia que los electrones se encuentran alrededor de los tubos de Si-Al. En la parte inferior se observa un corte en el plano (010), donde se observa los cordones

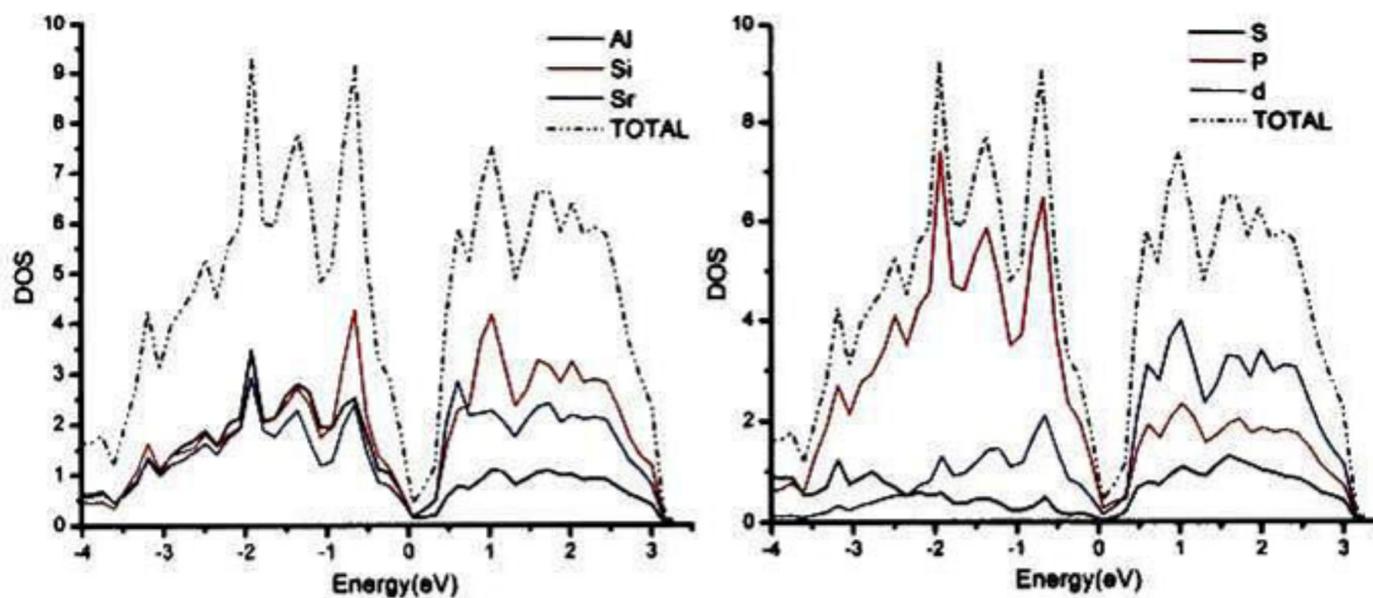


Figura 9.9: Densidad de estados calculados por la aproximación LDA. Derecha: Por elemento. Izquierda: Por orbital

de Al-Si conectados por la densidad electrónica. El Silicio muestra la parte con mayor localización electrónica lo que muestra el carácter iónico entre el enlace Al-Si.

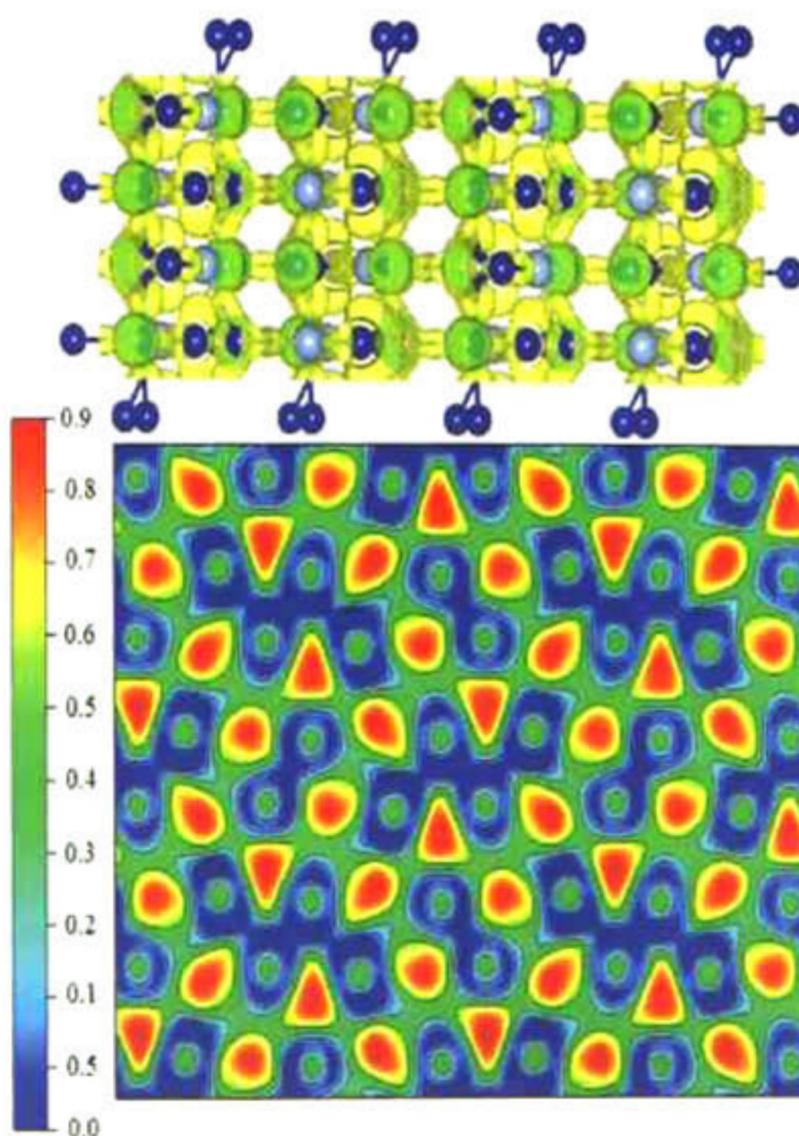


Figura 9.10: Gráfica de la función de localización electrónica en la estructura  $Al_2Si_3Sr_3$ .

Los contornos de la densidad de carga muestran la transferencia de carga de los átomos de Estroncio a los átomos de Silicio, dicha transferencia de carga

permite que existan cuatro silicios enlazados a un átomo de Aluminio.

El análisis de Bader[105] muestra que los átomos de aluminio ceden por completo sus electrones, mientras para el Estroncio y Silicio comparte. La Figura 9.11 muestra los máximos de Bader, donde existe dispersin de los mismos entre los átomos de Estroncio y Silicios los cuales se van alternando. En la Figura también se puede observar que los máximos de bader muestran una alta localización de electrones entre Aluminio y Silicio ubicados muy cerca de los átomos de Silicio, ratificando el carácter iónico del enlace como se menciona anteriormente.

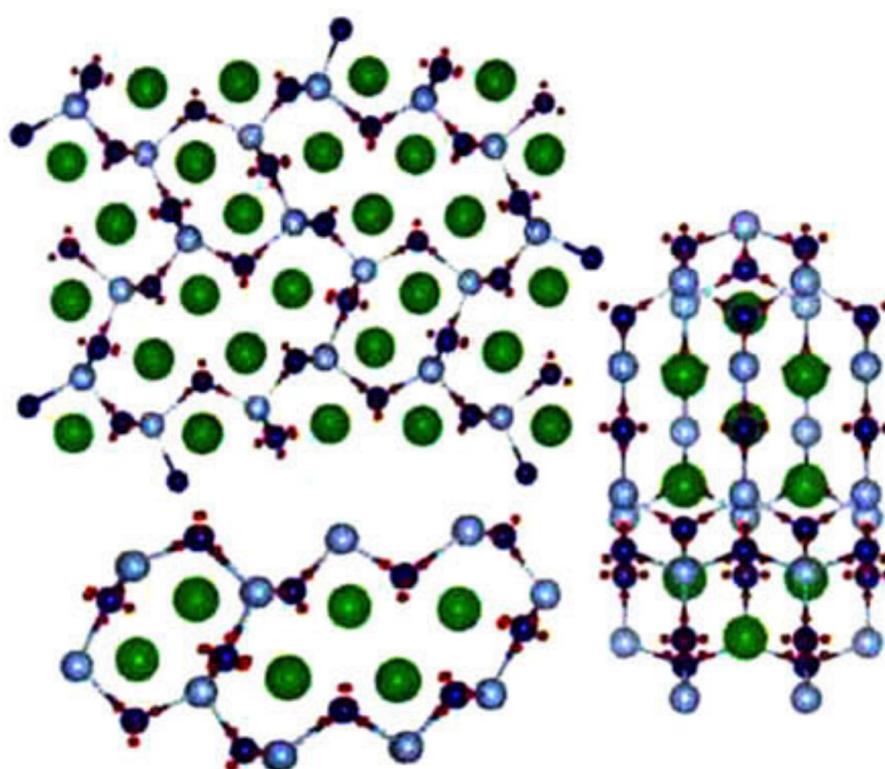


Figura 9.11: Proyección de los máximos de Bader en la estructura  $Al_2Si_3Sr_3$ .

### 9.2.3. Fases $Al_2Si_4Sr_3$

La celda unitaria de la fase  $Al_2Si_4Sr_3$  es una estructura triclinica con átomos de Estroncio en las esquinas, en cuyo interior se encuentran átomos de Aluminio y Silicio como se muestra en la Figura 9.12.

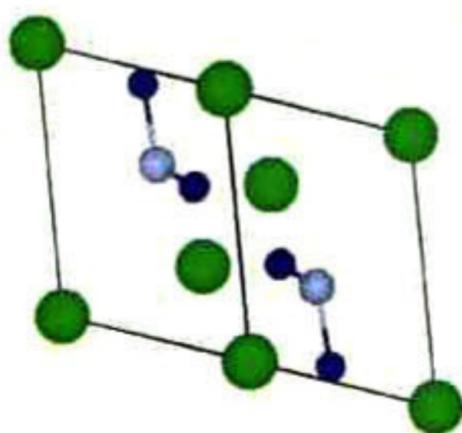


Figura 9.12: Celda unitaria de las fases  $Al_2Si_4Sr_3$ .

La Figura 9.13 muestra la forma extendida de la celda unitaria, donde se

aprecia que el Aluminio y el Silicio forman cordones a lo largo del eje Z. Los cordones están conformados por estructuras tipo rectangular con dos átomos de Silicio por dos de Aluminio, conectados por un puente de átomos de Silicio.

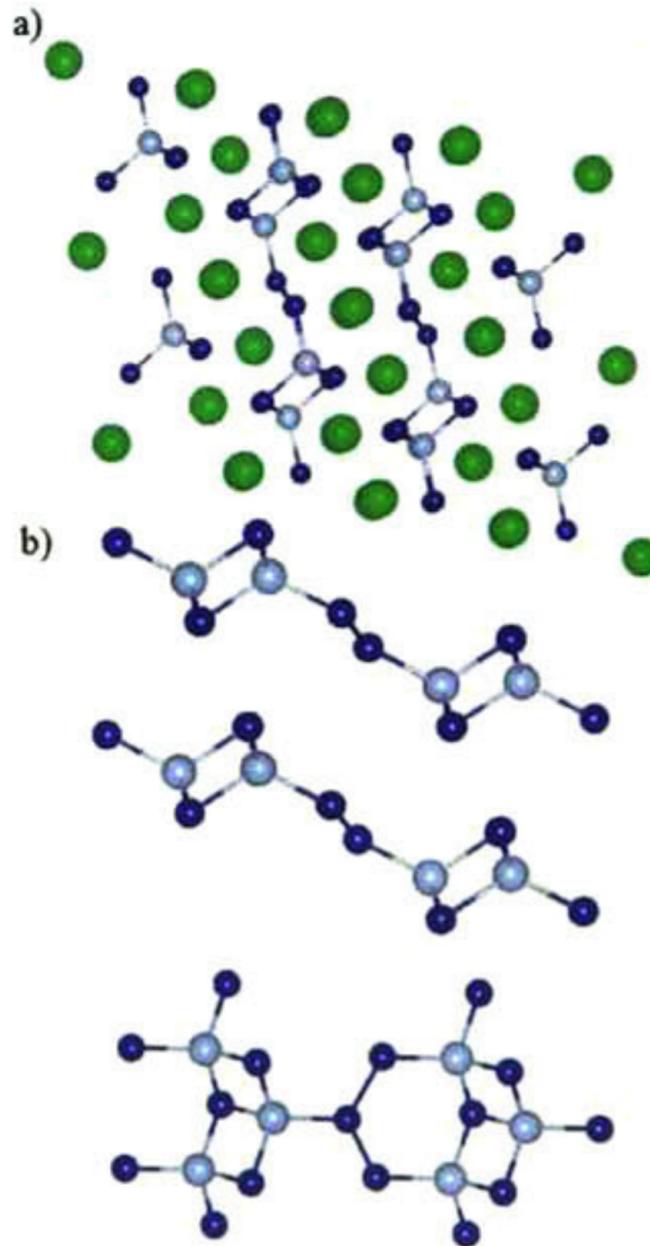


Figura 9.13: Proyección de la estructura  $Al_2Si_4Sr_3$ : a) con Estroncio b) sin Estroncio.

En la parte de abajo de la Figura 9.13 se puede observar la estructura sin el Estroncio, con lo que se puede ver que los cordones forman una estructura compleja a través del eje Y. Las formas rectangulares antes mencionadas se unen mediante los Silicios que forman un hexágono con cuatro átomos de Silicio por dos de Aluminio.

Se puede observar nuevamente que el Aluminio presenta un número de coordinación cuatro, mientras que el Silicio presenta un número de coordinación tres.

La Figura 9.14 muestra la densidad de estados para la fase  $Al_2Si_4Sr_3$ , se puede apreciar la similitud con la fase  $Al_2Si_3Sr_3$ . Sin embargo, en la fase  $Al_2Si_4Sr_3$  el aumento de Silicio disminuyen los estados electrónicos de el Aluminio cerca de la energía de Fermi. Como en la fase anterior, la fase  $Al_2Si_4Sr_3$  es de carácter conductor, donde nuevamente son el Silicio y el Estroncio los responsables de los electrones de conducción.

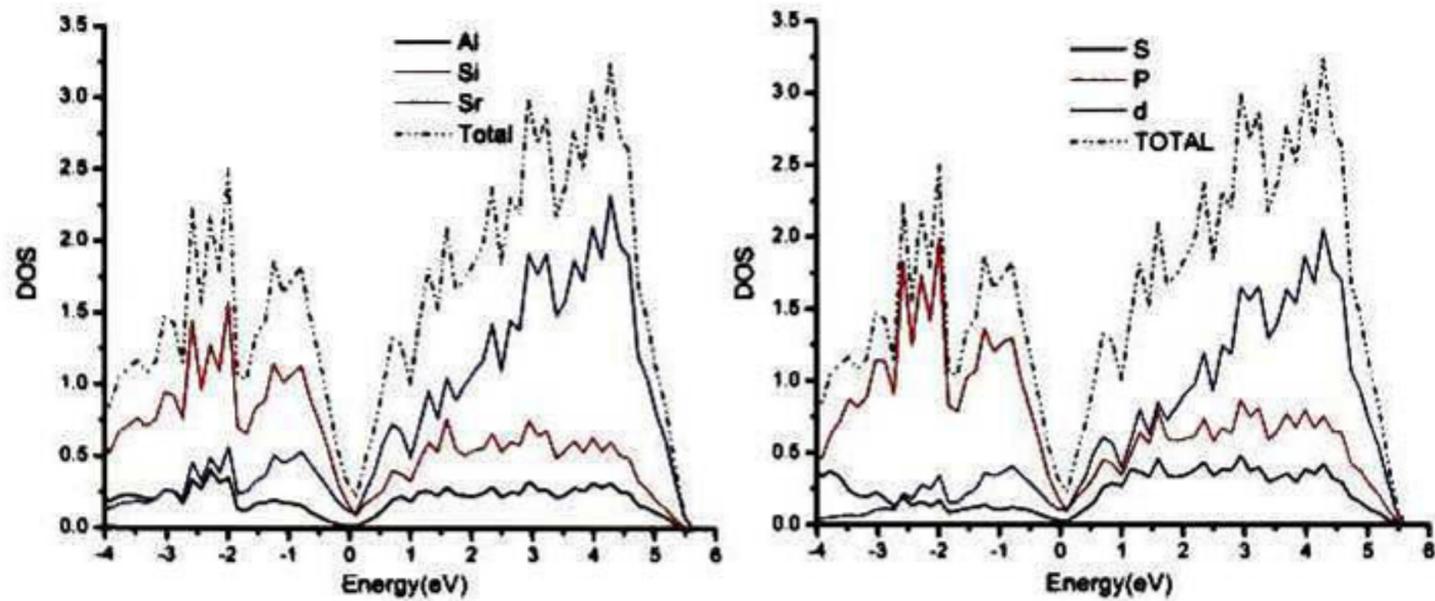


Figura 9.14: Densidad de estados calculados por la aproximación LDA. Derecha: Por elemento. Izquierda: Por orbital

Otro importante cambio con respecto a la estructura  $Al_2Si_3Sr_3$  es el aumento de los orbitales  $d$  en energías mayores a el nivel de Fermi, lo cual sugiere una mayor actividad entre el Silicio y el Estroncio.

La función de la localización electrónica en la Figura 9.15 muestra en la parte superior la proyección en el plano XY donde se observa los tetraedros formados por el Aluminio que enlaza a cuatro átomos de Silicio, entre los tetraedros se encuentran átomos de Silicio entrelazados donde se observa una alta localización.

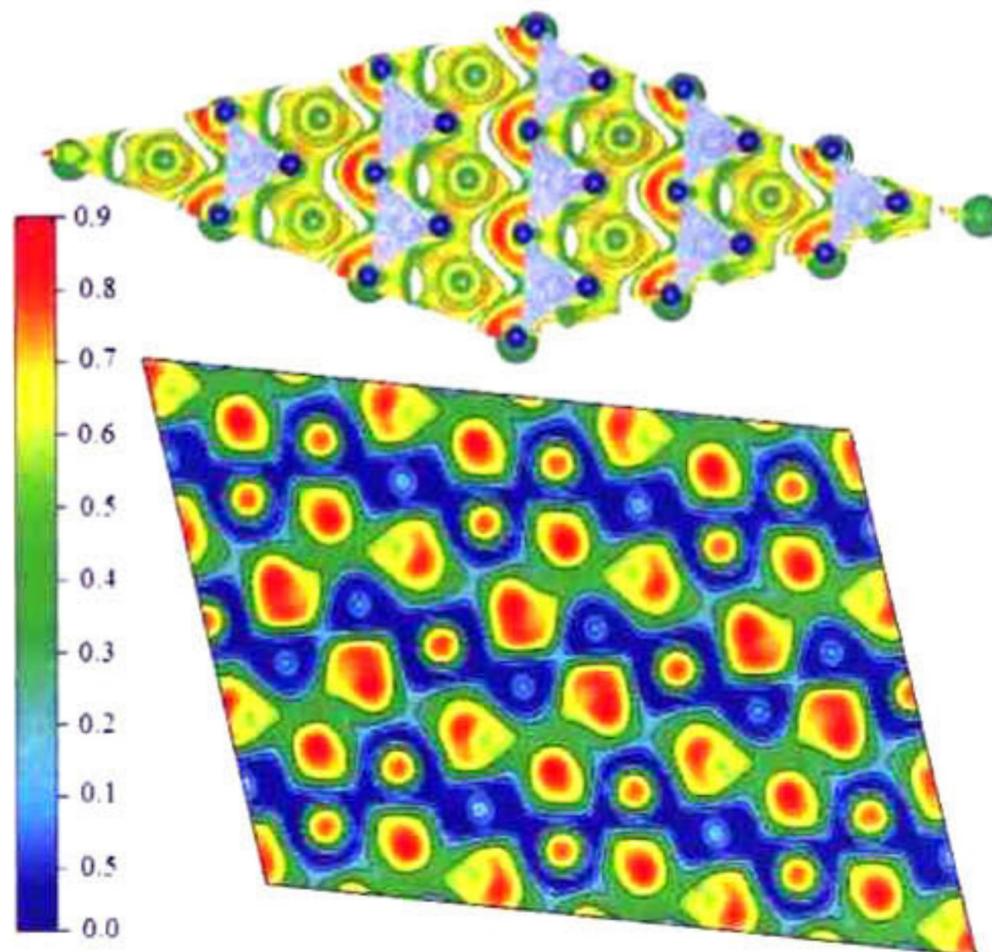


Figura 9.15: Gráfica de la función de localización electrónica en la estructura  $Al_2Si_4Sr_3$ .

En la parte inferior de la la Figura 9.15 se encuentra un corte en la proyección de la función de localización electrónica en el plano (110), entre los cordones antes mencionados se observa una pequeña cantidad de densidad electrónica así como los contornos permiten ver nuevamente la transmisión de carga de los átomos de Estroncio a el Silicio.

Para poder tener una mejor perspectiva del comportamiento químico en la estructura se gráfico los máximos de Bader[105], lo cual se puede observar en la Figura 9.16. Los máximos de Bader en el enlace Al-Si muestran nuevamente el carácter iónico del enlace, en los enlaces Si-Si aparte del el carácter covalente que se puede deducir por los dos máximos entre los dos Silicios, se observa dispersin de máximos de Bader entre el Silicio y el Estroncio.

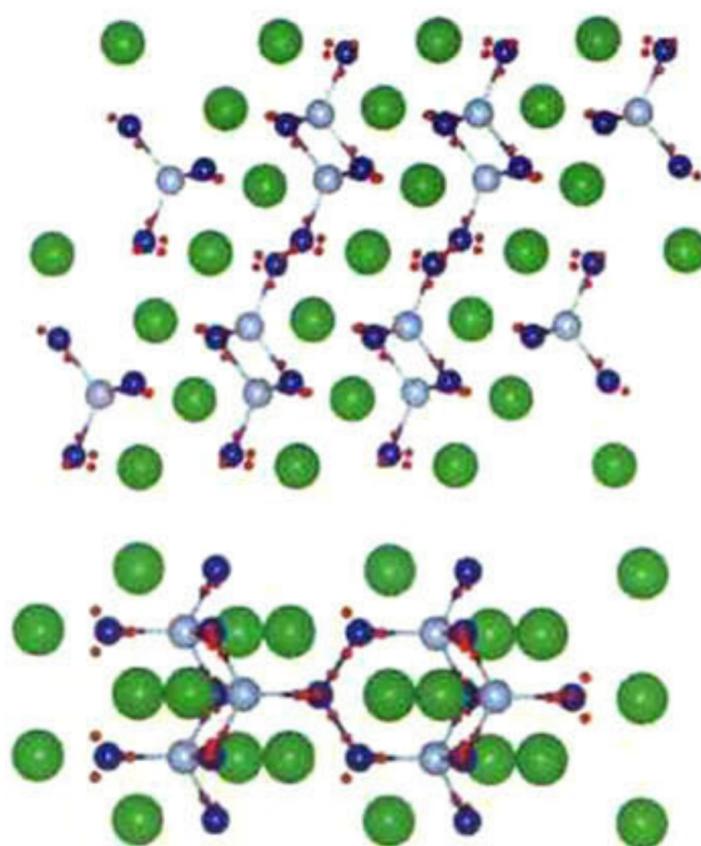


Figura 9.16: Proyección de los máximos de Bader en la estructura  $Al_2Si_4Sr_3$ .

La carga calculada con el análisis de Bader[105], nos muestra claramente el comportamiento de dos tipos de átomos de Silicio, un grupo de átomos (2 por celda unidad) que se encuentra enlazado a tres Aluminios, cuyo ángulo de enlace Al-Si-Al es de 79.86 grados y otro grupo de átomos de Silicio (2 por celda unidad) los cuales están enlazados a dos átomos de Silicio y uno de Aluminio. Sus ángulos de enlace son cercanos a 120 grados, siendo casi planar. La principal diferencia entre el primer y segundo grupo es que en el primero existe mayor deslocalización entre los átomos de Silicio y Estroncio, justificándose así el aumento en la actividad de los orbitales *d* del Estroncio en la Figura 9.14.

#### 9.2.4. Fases $Al_2Si_7Sr_5$

En la Figura 9.27 se muestra la celda unitaria de la fase  $Al_2Si_7Sr_5$ , donde se observa cordones de Silicio con ciertas sustituciones de Aluminio. Una mejor apreciación de la estructura se presenta en la Figura 9.28, donde se presenta la estructura expandida en la parte superior de la Figura. Se observa que los cordones de Aluminio y Silicio están conectados formando hexágonos de cuatro átomos de Silicio por dos de Aluminio.

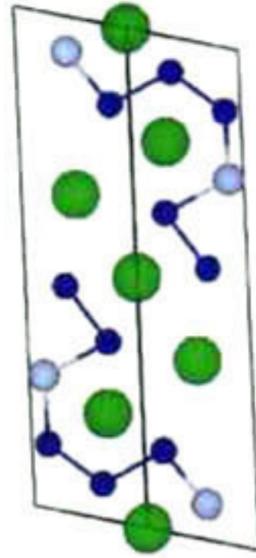


Figura 9.17: Celda unitaria de las fases  $Al_2Si_7Sr_5$ .

Los hexágonos forman laminas que crecen en una sola dirección, las cuales van alternadas y entre ellas se encuentran los átomos de Estroncio. Las estructuras hexagonales tienen en sus extremos pequeñas estructuras piramidales de Silicio y Aluminio, como se muestra en la Figura 9.28. La distancia entre los átomos de Silicio de pirámides diferentes es de aproximadamente 3.6 Å, mientras el enlace normal entre átomos de Silicio es de 2.41 Å, por tanto las pequeñas formas piramidales se encuentran unidas a través de los átomos de Estroncio que se encuentran entre ellas.

La Figura 9.29 muestra la densidad de estados de la fase  $Al_2Si_7Sr_5$ , donde se observa el aumento del carácter metálico con respecto a las demás fases. Nuevamente se observa que el aumento de silicio y Estroncio en la estructura aumentan los estados electrónicos en la energía de Fermi, pero a diferencia de las otras fases se aprecia una disminución notable en los estados correspondientes a valores más positivos de energía.

Como en todas las estructuras se puede apreciar que en la energía de Fermi la contribución de los orbitales  $S$  y  $P$  es la misma. Sin embargo, a diferencia de las demás esta tendencia se mantiene por arriba de la energía de Fermi, sugiriendo que esta tenga un comportamiento tipo Zintl[130].

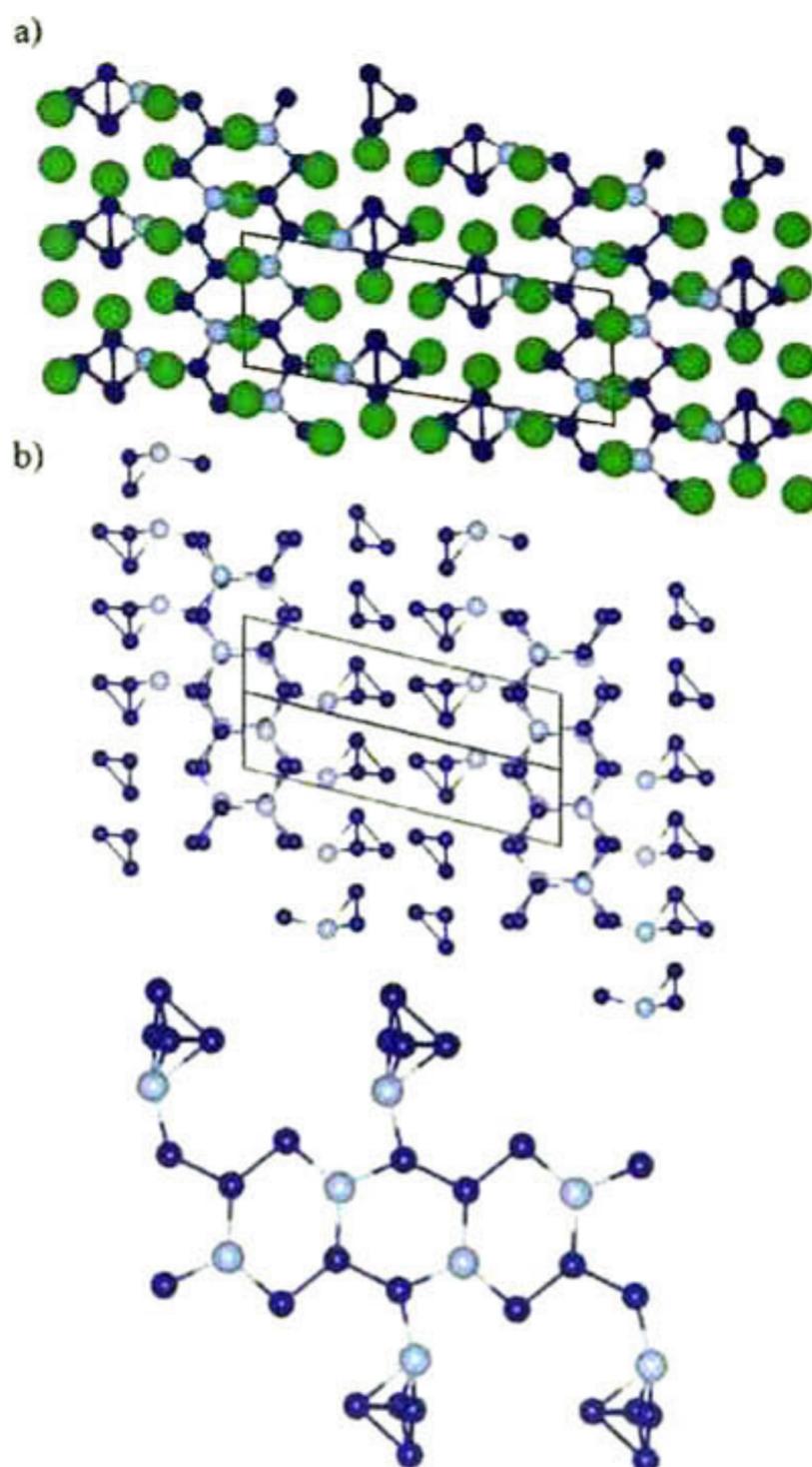


Figura 9.18: Proyección de la estructura  $Al_2Si_7Sr_5$ : a) con Estroncio b) sin Estroncio.

La función de localización electrónica en la Figura 9.30 muestra en la parte superior la baja localización de electrones cerca a los átomos de Aluminio, así como densidad electrónica alrededor de los enlaces Si-Si tanto en los que conforman los hexágonos como en las formas piramidales.

En la parte inferior de la Figura 9.15 se muestra una proyección en el plano (110), donde se puede ver la alta localización en los átomos de Silicio que conforman los anillos hexagonales. Se puede apreciar una pequeña transferencia de carga entre Estroncio y Silicio comparada con las demás estructuras, la cual se compensa por la transferencia de carga entre átomos de Silicio que pertenecen al anillo hexagonal y los que pertenecen a la forma piramidal. Otra importante característica que se puede destacar en la Figura 9.30 es la transferencia de carga entre átomos de Silicio de diferentes pirámides. Las conexiones mencionadas

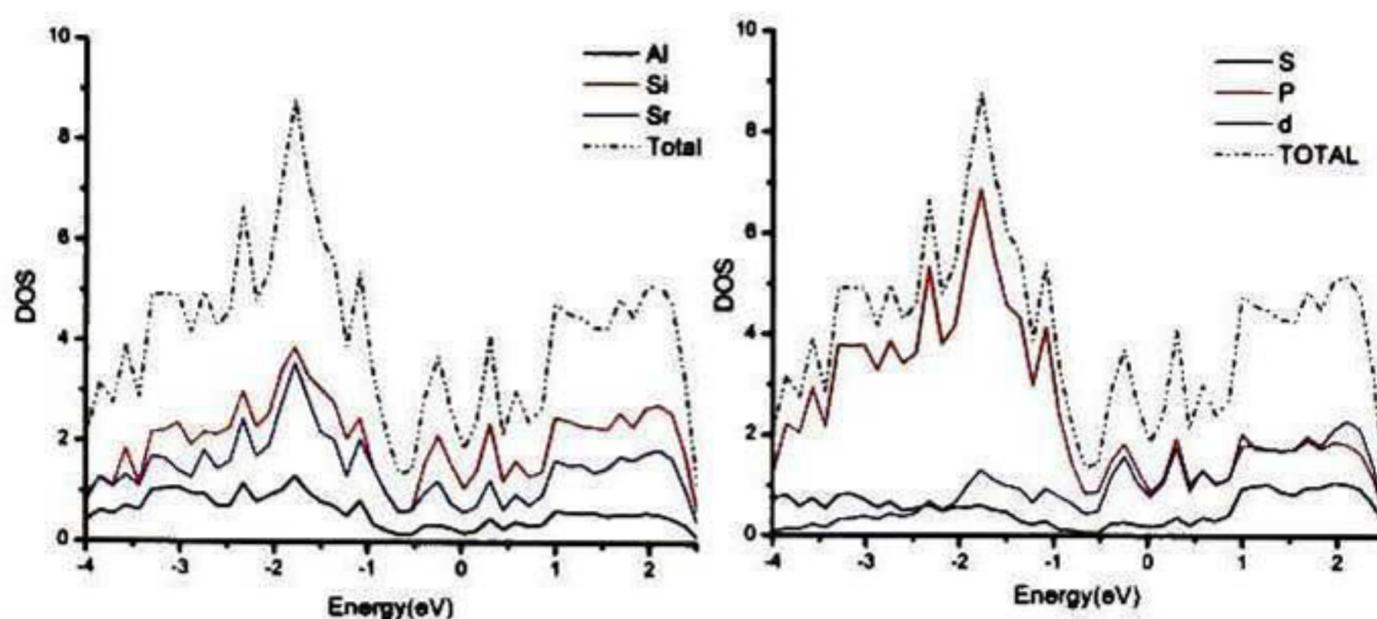


Figura 9.19: Densidad de estados calculados por la aproximación LDA. Derecha: Por elemento. Izquierda: Por orbital

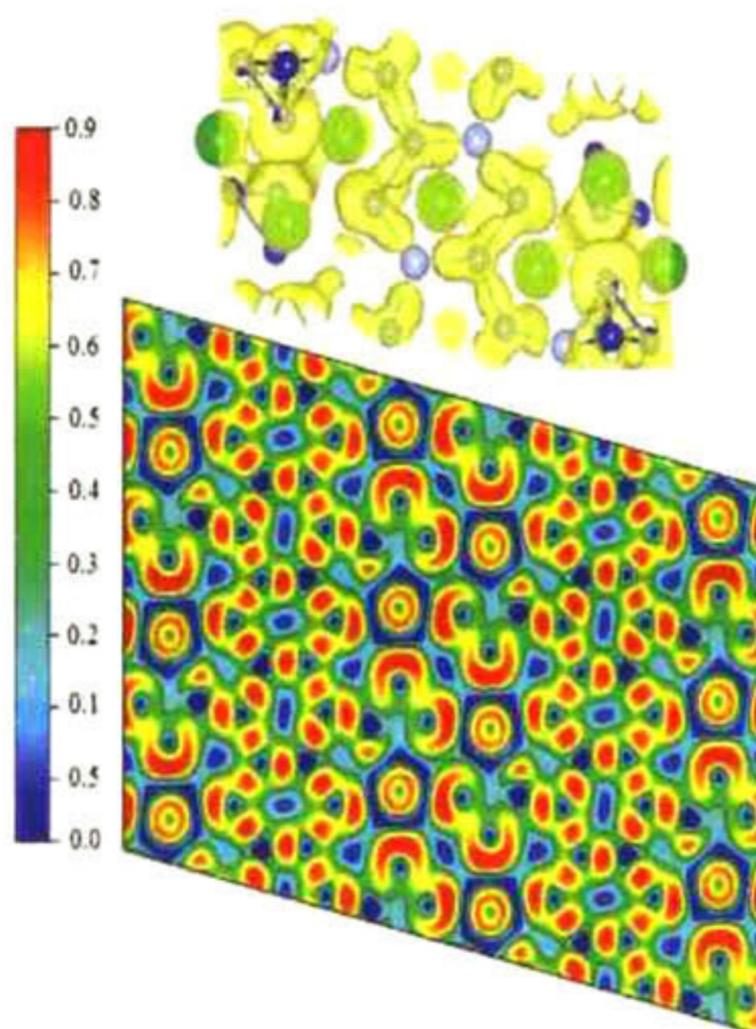


Figura 9.20: Gráfica de la función de localización electrónica en la estructura  $Al_2Si_7Sr_5$ .

anterior a través de toda la estructura son las responsables del aumento en la conductividad.

El análisis de Bader[105] mostró que la fase se comporta efectivamente como una fase tipo Zintl[130], donde los átomos de Silicio tienen diferente estado de oxidación. En la Figura 9.31 se puede observar nuevamente el carácter iónico en el enlace Al-Si así como el covalente en el enlace Si-Si. La estructura piramidal es completamente covalente, y solo el átomo de Silicio que está en la punta inter-

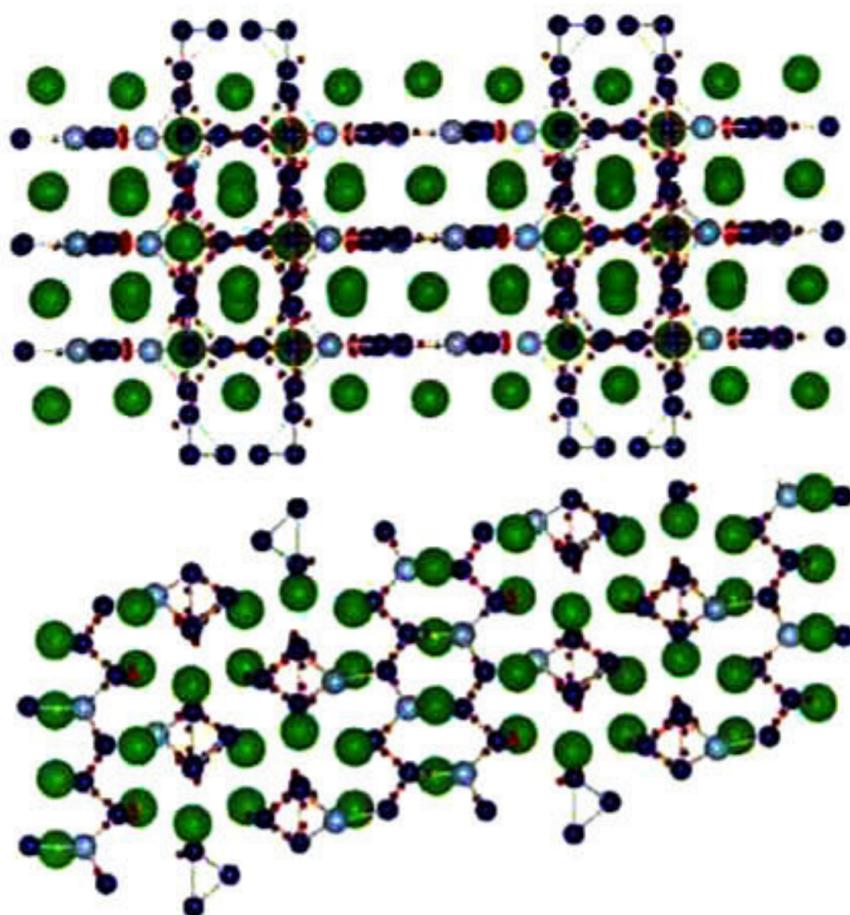


Figura 9.21: Proyección de los máximos de Bader en la estructura  $Al_2Si_7Sr_5$ .

acciona con el Estroncio. Para los átomos de Silicio cuyo numero de coordinación es dos, se aprecia una alta interacción con el Estroncio donde se puede observar varios máximos de Bader significando la des-localización de los electrones.

### 9.2.5. Fases $Al_3Si_7Sr_{10}$

La fase  $Al_3Si_7Sr_{10}$  es una estructura grande con cuarenta átomos por celda unidad, los cuales están confinados en un romboedro. La Figura 9.22, muestra una perspectiva de la celda unitaria a través de el plano (110). Se puede observar que existe un patrón entre los átomos de Estroncio entre los cuales se encuentra las pequeñas estructuras de Silicio y Aluminio.

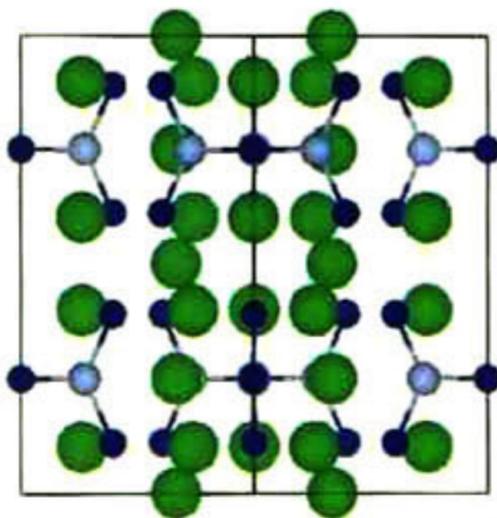


Figura 9.22: Celda unitaria de las fases  $Al_3Si_7Sr_{10}$ .

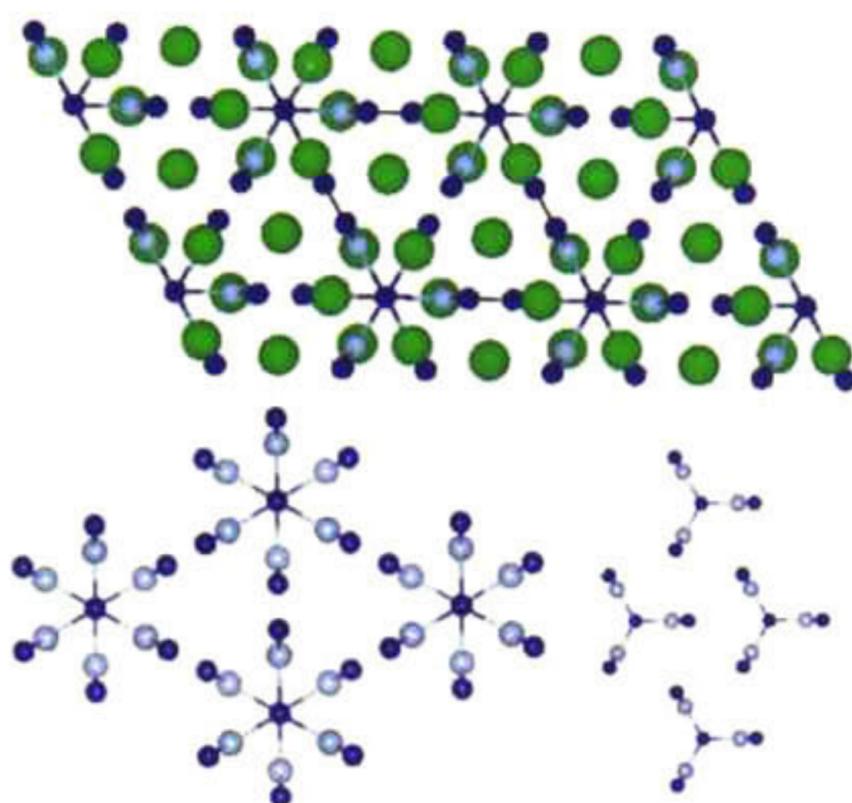


Figura 9.23: Proyección de la estructura  $Al_3Si_7Sr_{10}$ : a) con Estroncio b) sin Estroncio.

Las estructuras de Silicio y Aluminio consisten en un átomo de Silicio enlazado a tres átomos de Aluminio, los cuales a su vez se encuentran enlazados a dos átomos de Silicio. Dichas estructuras no están conectadas entre sí, lo cual genera que existan átomos de Silicio que aparentemente solo tengan un enlace. La Figura 9.23 muestra en la parte superior la estructura expandida, donde se puede observar que las pequeñas estructuras forman triángulos en el plano XY limitando el romboedro. En la parte inferior de la Figura 9.23 se puede observar la estructura en ausencia de Estroncio, en la que se parecen mejor las estructuras de Al-Si, las cuales son independientes entre sí, las cuales se van alternando la dirección de sus puntas en el plano Z, dando la impresión vista desde arriba que fueran hexágonos.

La densidad de estados para la fase  $Al_3Si_7Sr_{10}$  (Figura 9.24) muestra que dicha fase tiene un carácter completamente metálico, donde se aprecia una alta concentración de estados en la banda de conducción y en la banda de valencia. En el nivel de Fermi se puede observar que los principales portadores de carga son el Silicio y el estroncio, El pico en la Figura 9.24 cerca de 0.5 eV muestra un empalme entre los orbitales  $P$  y  $d$ , lo cual sugiere un enlace de tipo metálico entre el Estroncio y el Silicio.

La Figura 9.25 muestra la función de localización electrónica, en la parte superior se muestra una proyección tridimensional usando un "isovalue" de 0.8 lo que equivale a un valor donde los electrones están completamente localizados. Se aprecia que la densidad electrónica está completamente en el lado de cada

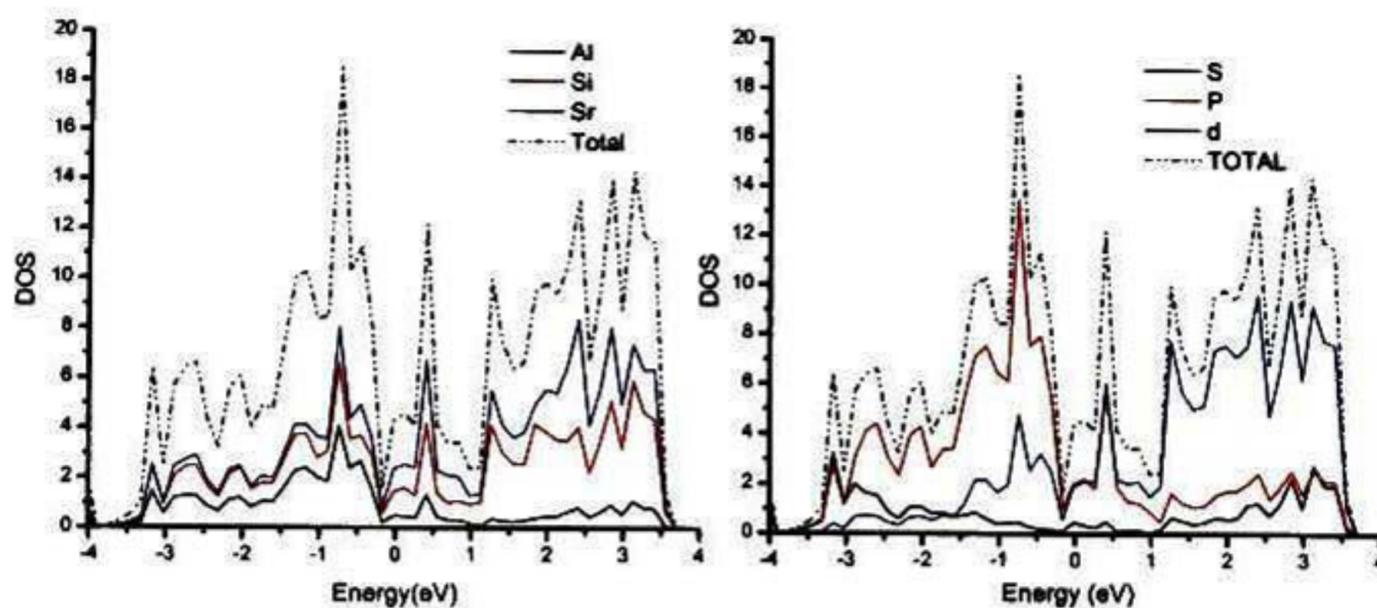


Figura 9.24: Densidad de estados calculados por la aproximación LDA. Derecha: Por elemento. Izquierda: Por orbital

Silicio, tanto la que es generada por el enlace con los átomos de aluminio, como la que es generada por el enlace con los átomos de Estroncio.

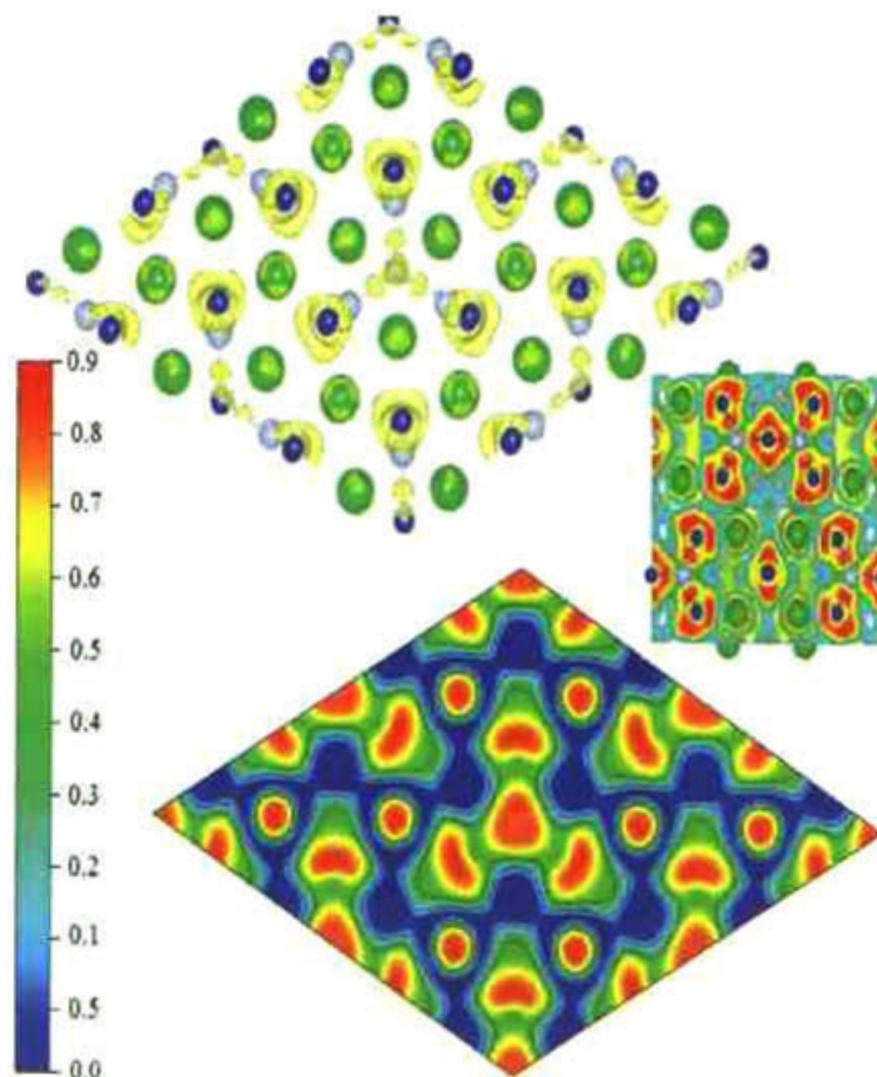


Figura 9.25: Gráfica de la función de localización electrónica en la estructura  $Al_3Si_7Sr_{10}$ .

La proyección del plano (110) de la estructura que se encuentra en la parte inferior de la Figura 9.25, así como el corte transversal de la estructura que se encuentra en la parte derecha de la misma figura, muestra los sitios donde hay electrones altamente localizados. Las estructuras Aluminio-Silicio muestran una alta localización electrónica. Sin embargo, se puede observar una alta transferen-

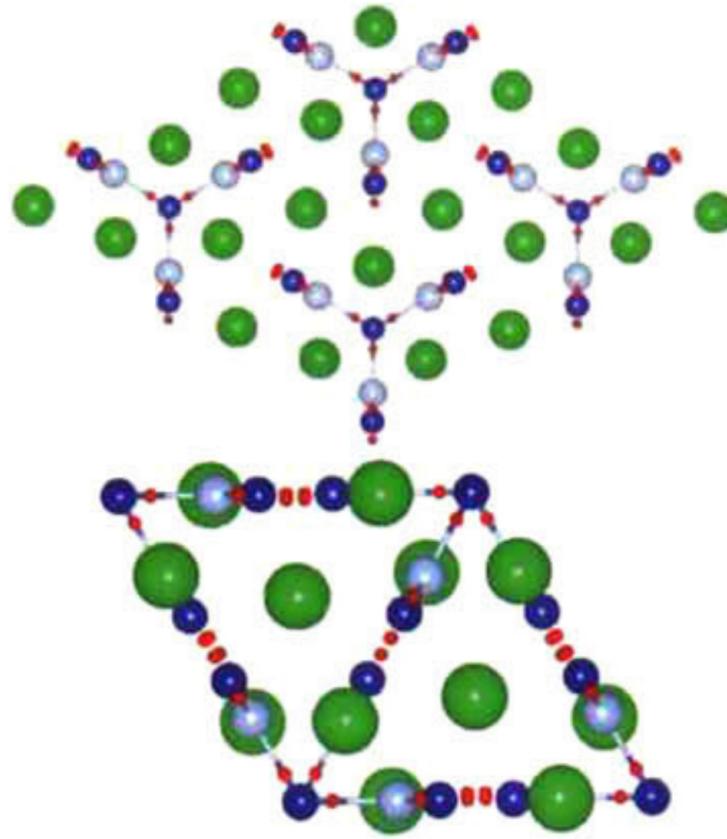


Figura 9.26: Proyección de los máximos de Bader en la estructura  $Al_3Si_7Sr_{10}$ .

cia electrónica entre los átomos de Estroncio y Silicio, lo que permite que exista densidad electrónica no localizada en toda la estructura aumentando el carácter metálico de la misma.

La Figura 9.26 muestra los máximos de bader a través del plano (110) en la estructura del  $Al_3Si_7Sr_{10}$ , se puede apreciar que los máximos se encuentran muy cerca de los átomos de Silicio, por lo que se sabe que el enlace es de tipo iónico. En la parte inferior de la Figura 9.26 se puede observar máximos de Bader perfectamente alineado entre los átomos de Silicio, mientras que en los átomos de Estroncio no se observan máximos de Bader cerca. El análisis de carga de Bader[105] muestra que el estroncio esta cediendo carga a los átomos de silicio como en las otras estructuras, mientras que para el silicio se reconocen dos grupos de átomos: los que están unidos a tres átomos de Aluminio y obtienen toda la carga de ellos y los que están unidos a un átomo de Aluminio, los cuales compensan la carga entre los mismos silicios y los átomos de Estroncio.

### 9.2.6. Fases $Al_2Si_7Sr_5$

En la Figura 9.27 se muestra la celda unitaria de la fase  $Al_2Si_7Sr_5$ , donde se observa cordones de Silicio con ciertas sustituciones de Aluminio. Una mejor apreciación de la estructura se presenta en la Figura 9.28, donde se presenta la estructura expandida en la parte superior de la figura. Se observa que los cordones de Aluminio y Silicio están conectados formando hexágonos de cuatro átomos de Silicio por dos de Aluminio.

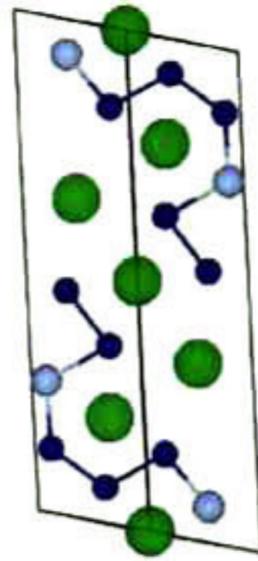


Figura 9.27: Celda unitaria de las fases  $Al_2Si_7Sr_5$ .

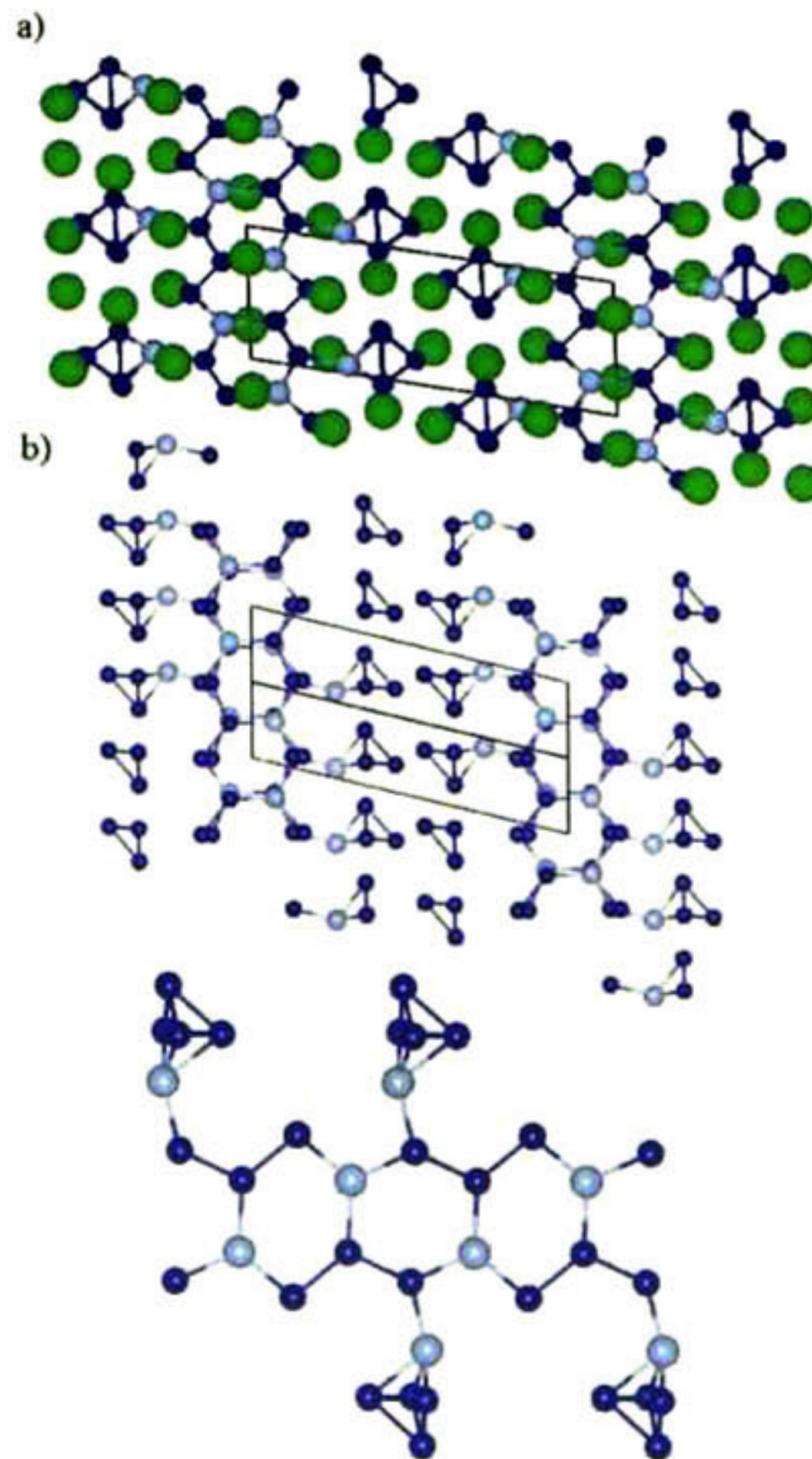


Figura 9.28: Proyección de la estructura  $Al_2Si_7Sr_5$ : a) con Estroncio b) sin Estroncio.

Los hexágonos forman laminas que crecen en una sola dirección, las cuales van alternadas y entre ellas se encuentran los átomos de Estroncio. Las estructuras hexagonales tienen en sus extremos pequeñas estructuras piramidales de Silicio y Aluminio, como se muestra en la Figura 9.28. La distancia entre los átomos de Silicio de pirámides diferentes es de aproximadamente 3.6 Å, mientras el enlace normal entre átomos de Silicio es de 2.41 Å, por tanto las pequeñas formas piramidales se encuentran unidas a través de los átomos de Estroncio que se encuentran entre ellas.

La Figura 9.29 muestra la densidad de estados de la fase  $Al_2Si_7Sr_5$ , donde se observa el aumento del carácter metálico con respecto a las demás fases. Nuevamente se observa que el aumento de silicio y Estroncio en la estructura aumentan los estados electrónicos en la energía de Fermi, pero a diferencia de las otras fases se aprecia una disminución notable en los estados correspondientes a valores mas positivos de energía.

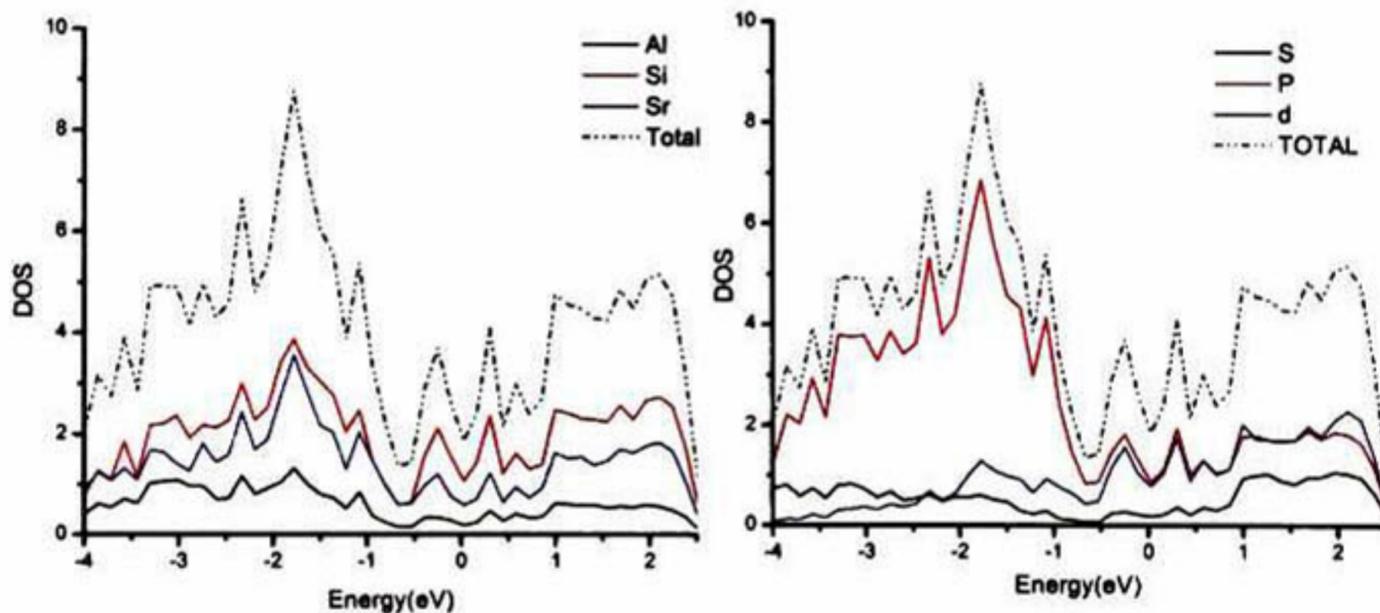


Figura 9.29: Densidad de estados calculados por la aproximación LDA. Derecha: Por elemento. Izquierda: Por orbital

Como en todas las estructuras se puede apreciar que en la energía de Fermi la contribución de los orbitales  $S$  y  $P$  es la mismas. sin embargo, a diferencia de las demás esta tendencia se mantiene por arriba de la energía de Fermi. sugiriendo que esta tenga un comportamiento tipo Zintl[130].

La función de localización electrónica en la Figura 9.30 muestra en la parte superior la baja localización de electrones cerca a los átomos de Aluminio. así como densidad electrónica alrededor de los enlaces Si-Si tanto en los que conforman los hexágonos como en las formas piramidales.

En la parte inferior de la Figura 9.15 se muestra una proyección en el plano (110), donde se puede ver la alta localización en los átomos de Silicio que conforman los anillos hexagonales. Se puede apreciar una pequeña transferencia de

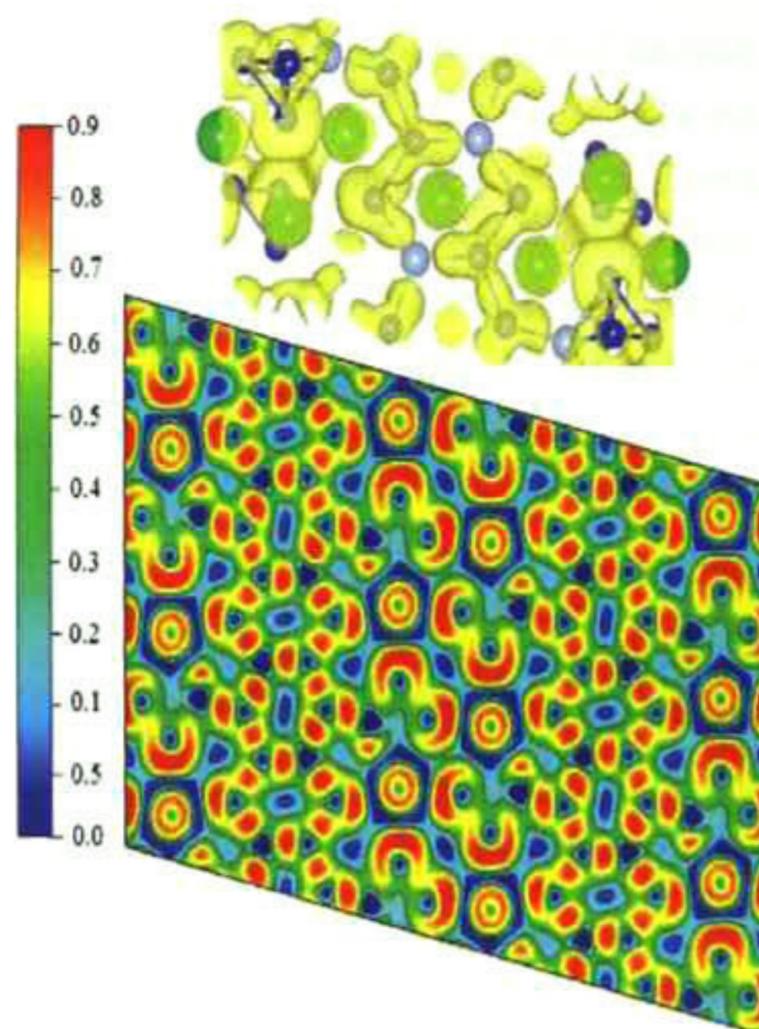


Figura 9.30: Gráfica de la función de localización electrónica en la estructura  $Al_2Si_7Sr_5$ .

carga entre Estroncio y Silicio comparada con las demás estructuras, la cual se compensa por la transferencia de carga entre átomos de Silicio que pertenecen al anillo hexagonal y los que pertenecen a la forma piramidal. Otra importante característica que se puede destacar en la Figura 9.30 es la transferencia de carga entre átomos de Silicio de diferentes pirámides. Las conexiones mencionadas anterior a través de toda la estructura son las responsables del aumento en la conductividad.

El análisis de Bader[105] mostró que la fase se comporta efectivamente como una fase tipo Zintl[130], donde los átomos de Silicio tienen diferente estado de oxidación. En la Figura 9.31 se puede observar nuevamente el carácter iónico en el enlace Al-Si así como el covalente en el enlace Si-Si. La estructura piramidal es completamente covalente, y solo el átomo de Silicio que está en la punta interactúa con el Estroncio. Para los átomos de Silicio cuyo número de coordinación es dos, se aprecia una alta interacción con el Estroncio donde se puede observar varios máximos de Bader significando la des-localización de los electrones.

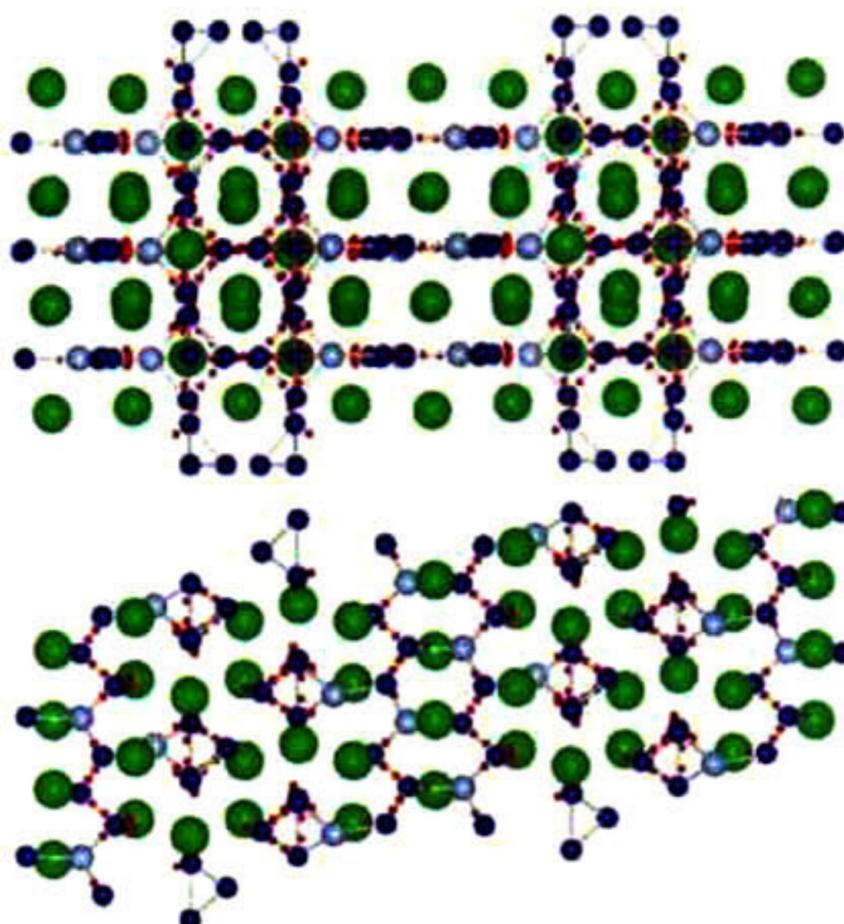


Figura 9.31: Proyección de los máximos de Bader en la estructura  $Al_2Si_7Sr_5$ .

### 9.2.7. Fase $Al_6Si_9Sr_{10}$

La estructura de la fase  $Al_6Si_9Sr_{10}$  es compleja, la celda unitaria en la Figura 9.32 muestra la forma romboedrica limitada por los átomos de Estroncio en sus esquinas. No es posible describir algún patrón en el ordenamiento de los átomos de Estroncio, así como en las formaciones Aluminio-Silicio.

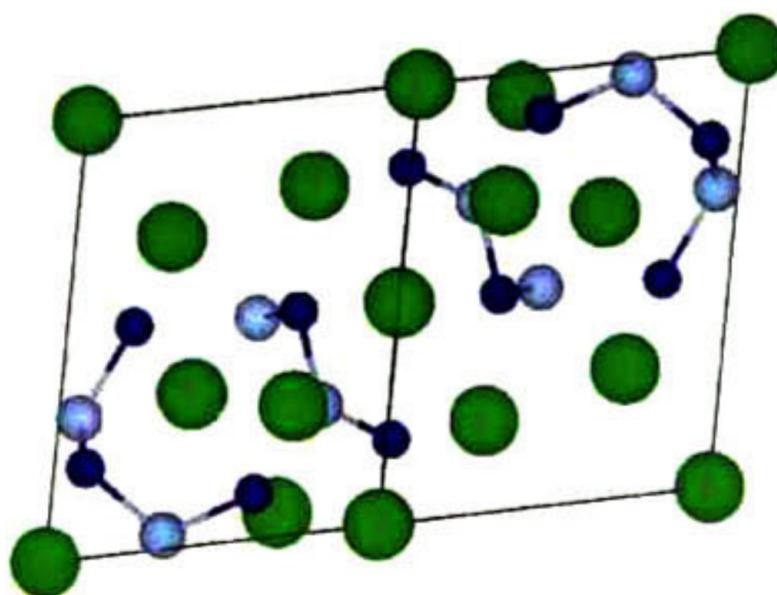


Figura 9.32: Celda unitaria de las fases  $Al_6Si_9Sr_{10}$ .

Una mejor descripción de la estructura se puede apreciar en la Figura 9.33, la cual presenta una forma expandida de  $2 \times 2 \times 2$  de la celda unitaria. A pesar de la complejidad de la estructura se puede apreciar que la red esta formada por tetraedros  $[AlSi_4]$  como fueron reportados previamente por Wendorff[122], anillos

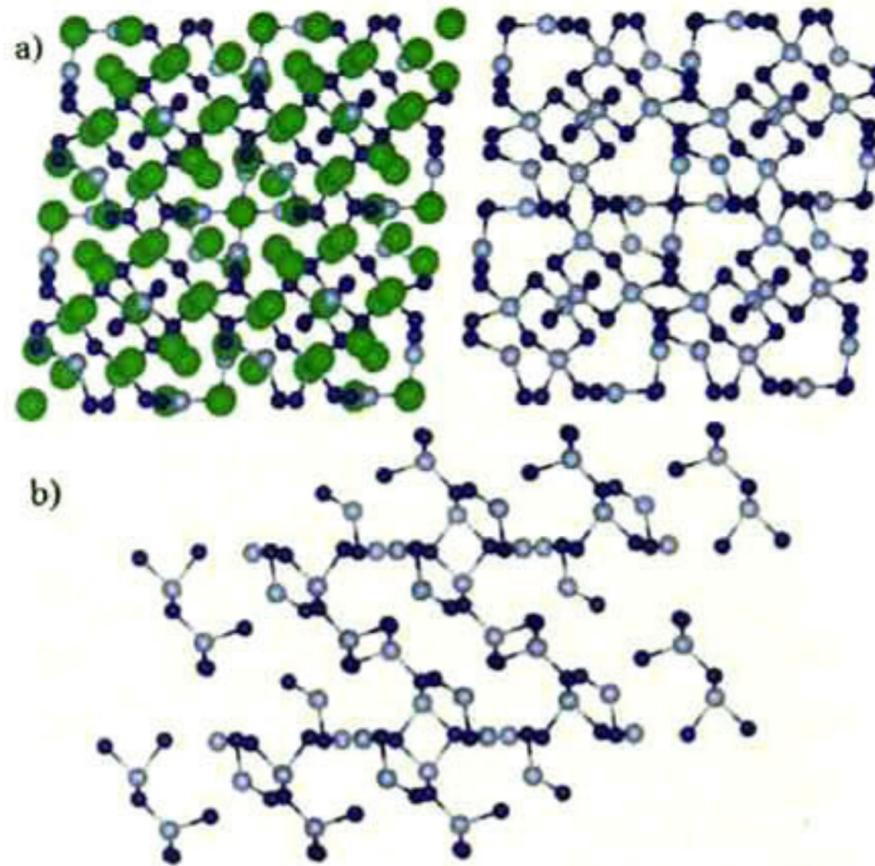


Figura 9.33: Proyección de la estructura  $Al_6Si_9Sr_{10}$ : a) con Estroncio b) sin Estroncio.

no planares Si-Al con seis átomos y finalmente anillos planares de cuatro átomos de Silicio y Aluminio.

La Figura 9.34 muestra la densidad de estados en la fase  $Al_6Si_9Sr_{10}$  la cual presenta un carácter conductor aunque con muy pocos estados en la energía de Fermi. Una alta concitación de estados se puede observar en la banda de valencia y en la banda de conducción, donde para esta estructura los tres elementos contribuyen casi de la misma manera.

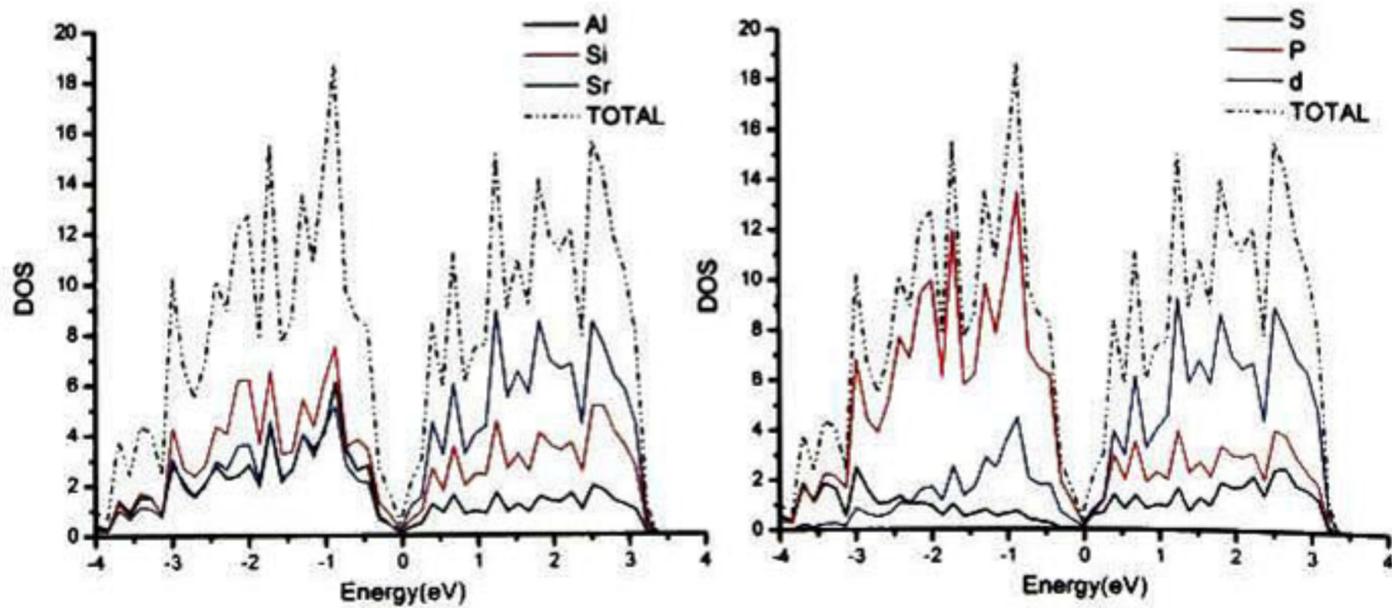


Figura 9.34: Densidad de estados calculados por la aproximación LDA. Derecha: Por elemento. Izquierda: Por orbital

La Figura 9.35 muestra en su parte superior una proyección tridimensional en el plano XY de la función de localización electrónica con un "isovalue" de

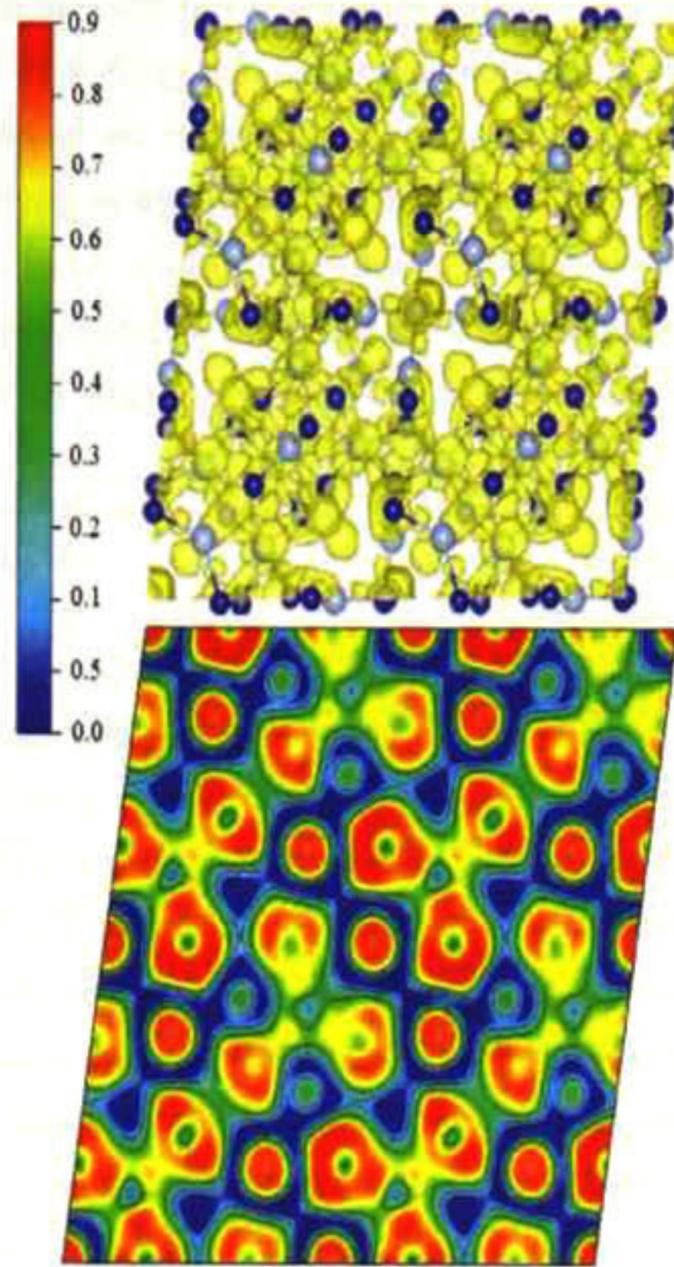


Figura 9.35: Gráfica de la función de localización electrónica en la estructura  $Al_6Si_9Sr_{10}$ .

0.8, donde se aprecia una compleja estructura formada por los electrones mas localizados. La parte inferior de la misma figura muestra un corte de la función de localización electrónica en el plano (001), donde se puede apreciar claramente la alta localización alrededor de los átomos de Silicio en los tetraedros, los cuales están interconectados por transferencia de carga entre los átomos de Silicio correspondientes a las esquinas del tetraedro.

Los átomos de Estroncio transfieren carga a los átomos de Silicio como en las estructuras pasadas, solo que en este caso los electrones involucrados entre Silicio y Estroncio esta mas localizados lo que origina una disminución de casi cero en los estados cerca de la energía de Fermi. Aunque la estructura es compleja se aprecia que entre las laminas que forma Aluminio y Silicio se encuentran átomos de Estroncio compensando carga al silicio a través de toda la estructura. Para obtener mas información sobre el tipo de enlace se realizo el análisis de Bader[105], en el cual se encontró que la fase  $Al_6Si_9Sr_{10}$  es una estructura tipo Zintl[130], aunque sufre pequeñas variaciones en la carga. El análisis de carga muestra también que no todos los átomos de Silicio contienen la misma cantidad de carga, debido a que

el número de coordinación cambia de acuerdo al tipo de subestructura (tetraedro, anillos no planares o anillos planares). La gráfica de los máximos de bader no fue incluida debido a que por la complejidad de la estructura no se aprecia claramente la posición de los mismos, sin embargo se pudo verificar que al igual que en las demás estructuras el carácter del enlace Al-Si es de tipo iónico y que para esta estructura los electrones entre Silicio y Estroncio se localizan muy cerca de los átomos de Silicio, produciendo la disminución de los estados cerca de la energía de Fermi.

### 9.2.8. Fase $Al_8Si_3Sr_{14}$

La fase  $Al_8Si_3Sr_{14}$  puede verse como una transformación de la fase  $Al_7Sr_58$  reportada previamente por Zhong[8], en donde se puede observar que es una transformación de la fase binaria cP60 a una fase ternaria hR35 donde el Silicio ocupa sitios correspondientes a átomos de aluminio. La Figura 9.36 muestra la fase unitaria, de la estructura  $Al_8Si_3Sr_{14}$ . Se puede observar que los átomos de Silicio están dispersos en el Estroncio sin formar aparentemente enlaces, ya que la menor distancia Estroncio-Silicio es de 3.19 Å. El caso de los átomos de Aluminio resulta interesante, ya que estos forman piramidales de cuatro átomos. La distancia entre átomos de Aluminio es de 2.65 Å, mientras que la distancia Estroncio-Aluminio es de aproximadamente 3.4 Å.

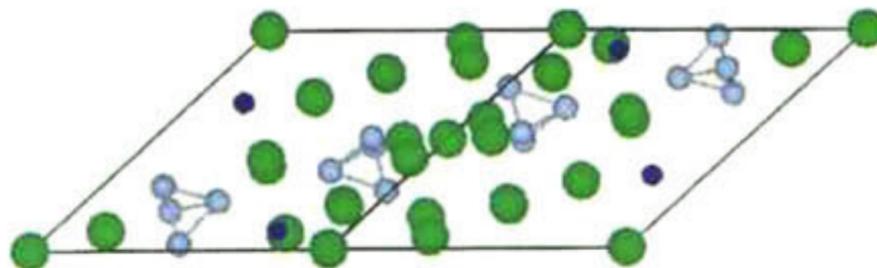


Figura 9.36: Celda unitaria de las fases  $Al_8Si_3Sr_{14}$ .

En base a lo anterior se esperaría que la fase mostrara un comportamiento metálico donde los portadores de carga aumentasen por la presencia de los átomos de Aluminio. Sin embargo, en la Figura 9.37 se puede observar que existen muy pocos estados cerca de la energía de Fermi. Entre el rango de 0 a 0.5 eV se ve una brecha donde la disponibilidad de estados es mínima, siendo esta la parte donde la banda de conducción y valencia se encuentran solapadas.

Se aprecia que la mayoría de estados en la zona cerca a la de Fermi corresponden a los átomos de Estroncio, donde son los orbitales  $P$  y  $d$  los responsables de la conducción. La densidad de estados de los átomos de Estroncio presentan diferencias con respecto a la que presentan los átomos de Estroncio en la estructura FCC, principalmente en la región antes mencionada (0 a 0.5 eV) donde se ve una

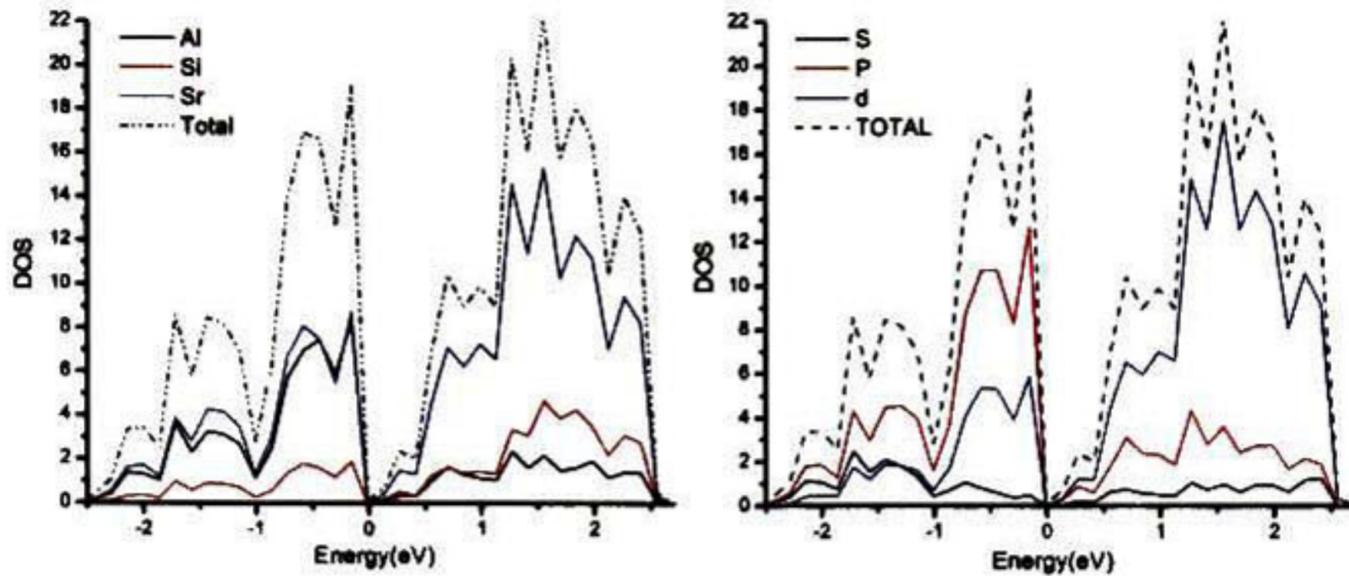


Figura 9.37: Densidad de estados calculados por la aproximación LDA. Derecha: Por elemento. Izquierda: Por orbital

gran disminución de los estados en la energía de Fermi a pesar de la contribución de los átomos de Aluminio.

La Figura 9.38 muestra la función de localización electrónica en la fase  $Al_8Si_3Sr_{14}$ , la parte de arriba de la figura muestra una imagen tridimensional de la máxima localización electrónica, la parte de abajo muestra un corte en el plano (120). Se puede apreciar la transferencia de carga de los átomos de Estroncio a los átomos de Aluminio y Silicio, quedando pequeñas zonas ausentes de carga en la estructura, lo que origina la disminución de estados electrónicos cerca de la energía de Fermi.

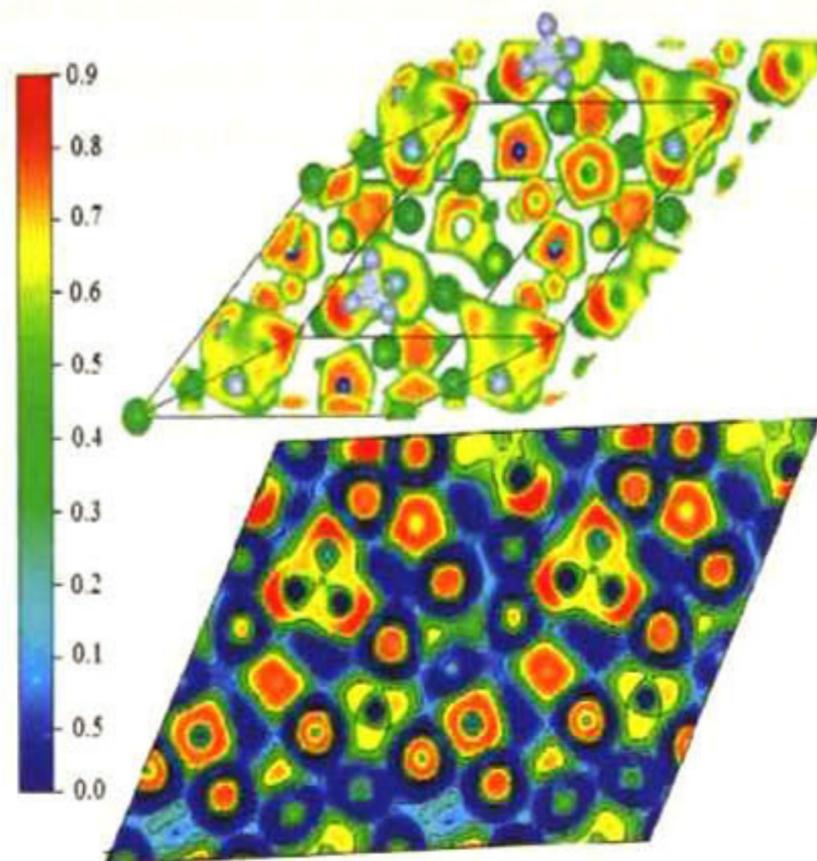


Figura 9.38: Gráfica de la función de localización electrónica en la estructura  $Al_8Si_3Sr_{14}$ .

Para las estructuras piramidales de Aluminio se ve una gran localización

electrónica alrededor de sus átomo, donde incluso se puede observar que el estroncio le esta cediendo carga. Para conocer la naturaleza de la interacción entre los átomos de Estroncio y Aluminio se procedió a realizar el análisis de carga de Bader[105]. La Figura 9.39 muestra los máximos de Bader en la estructura  $Al_8Si_3Sr_{14}$ ,

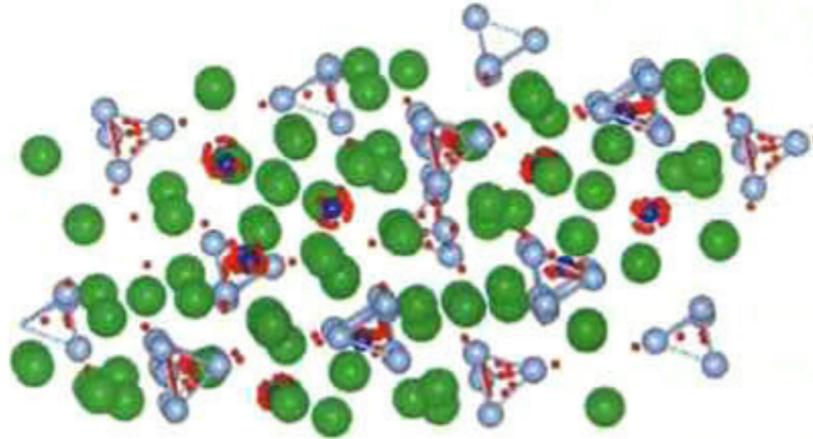


Figura 9.39: Proyección de los máximos de Bader en la estructura  $Al_8Si_3Sr_{14}$ .

se puede apreciar que los máximos de Bader alrededor de los átomos de Silicio están dispersos y considerando el valor de carga calculado el cual es aproximadamente seis, se puede entender que los electrones entre Estroncio y Silicio se encuentran totalmente des-localizados. Para los átomos de Aluminio se puede observar que en toda la estructura piramidal los máximos se encuentran dispersos, señalando que entre ellos existe un enlace de tipo metálico. En las esquinas de la estructura piramidal de Aluminio, se observa un máximo de Bader que corresponde a la interacción entre átomos de Aluminio y Estroncio, donde de acuerdo a el calculo de carga se infiere que el estroncio es quien cede un electrón al Aluminio, quedando como una fase de tipo Zintl[130].

### 9.2.9. Fases $Al_6Si_{13}Sr_{20}$

La estructura que contiene mas Estroncio en el sistema es la fase  $Al_6Si_{13}Sr_{20}$ , la cual puede ser una transformación de la fase estequiometría  $SrSi$  la cual se encuentra presente en el diagrama binario Sr-Si[115]. La Figura 9.40 muestra la celda unitaria de la fase  $Al_6Si_{13}Sr_{20}$  , vista desde arriba. Se puede apreciar claramente los anillos planares que forman los átomos de Silicio y Aluminio, los cuales están alternados en la estructura. se puede ver que los átomos de Estroncio toman un orden similar, lo cual quiere decir que forman hexágonos de mayor tamaño. La Figura 9.41 muestra la estructura expandida  $2 \times 2 \times 2$ , donde se aprecia que existen anillos planares de Aluminio con tres átomos de Silicio y con dos, los cuales están alternados a través de franjas.

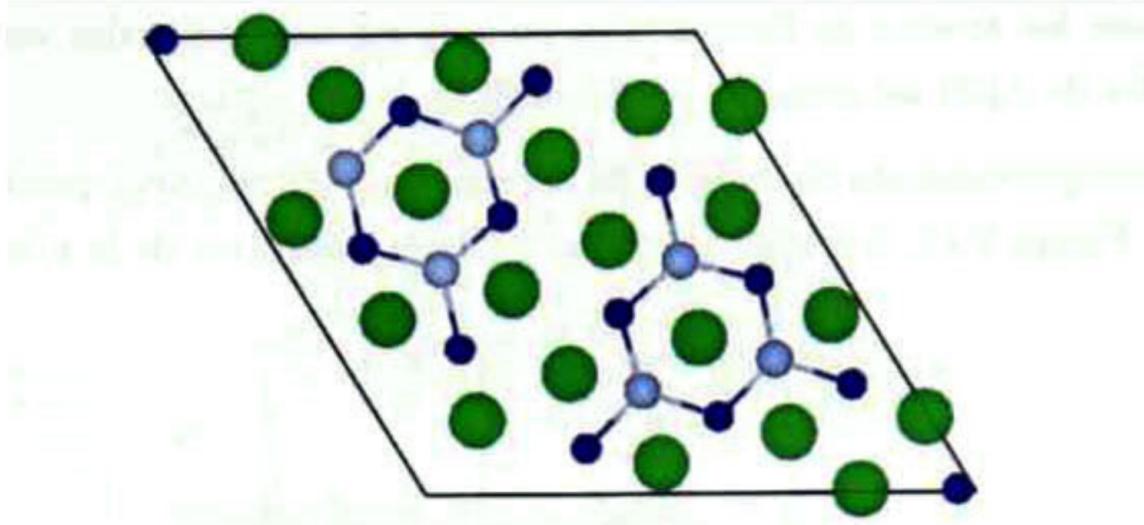


Figura 9.40: Celda unitaria de las fases  $Al_6Si_{13}Sr_{20}$ .

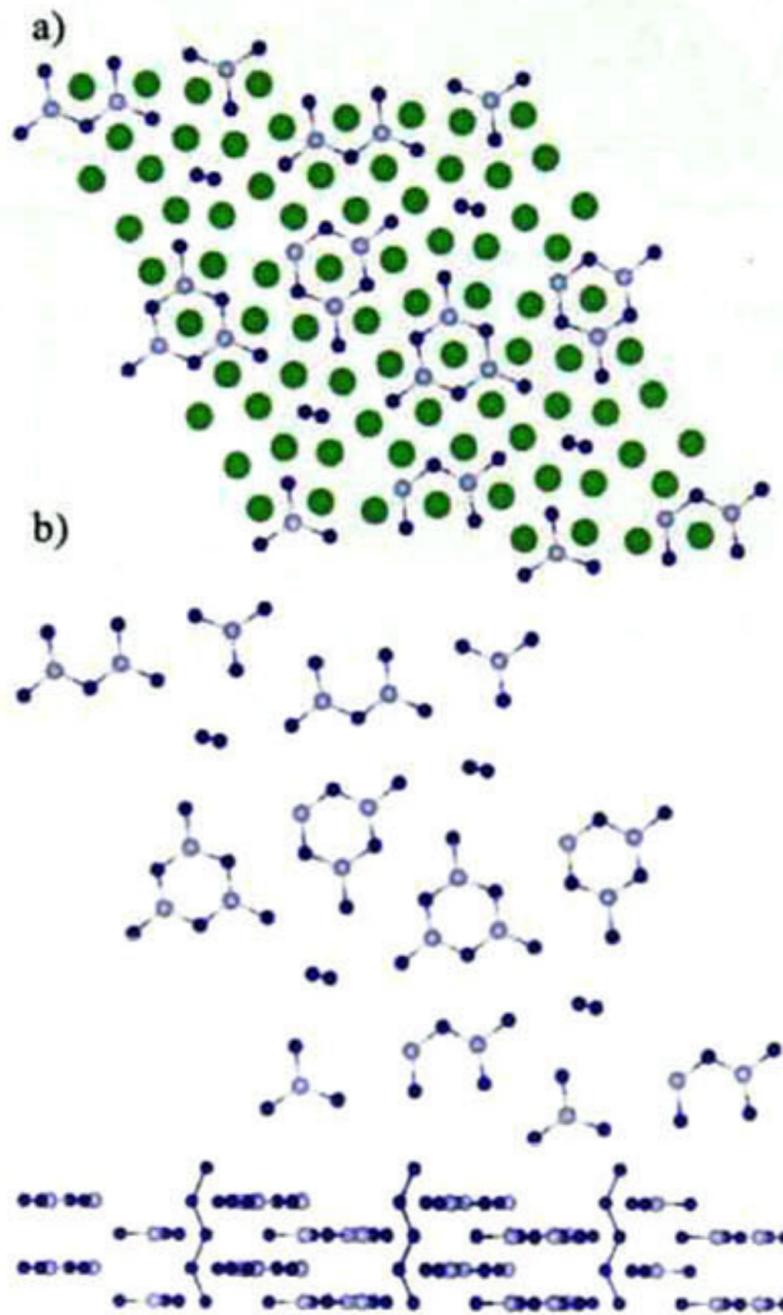


Figura 9.41: Proyección de la estructura  $Al_6Si_{13}Sr_{20}$ : a) con Estroncio b) sin Estroncio.

En la parte inferior de la Figura 9.41 en ausencia de los átomos de Estroncio se puede apreciar mejor la formación de los anillos de Aluminio y Silicio, donde además se puede observar que estos se alternan también en la dirección Z. Además de los anillos planares se puede observar también unos cordones de Silicio, que están distribuidos en una forma romboidal en el plano XY. El patrón

que siguen los átomos de Estroncio es no muy regular, los cuales van rodeando los anillos de Al-Si así como los cordones Si-Si.

El comportamiento electrónico de la estructura  $Al_6Si_{13}Sr_{20}$ , puede observarse en la Figura 9.42, donde se aprecia el carácter conductor de la misma.

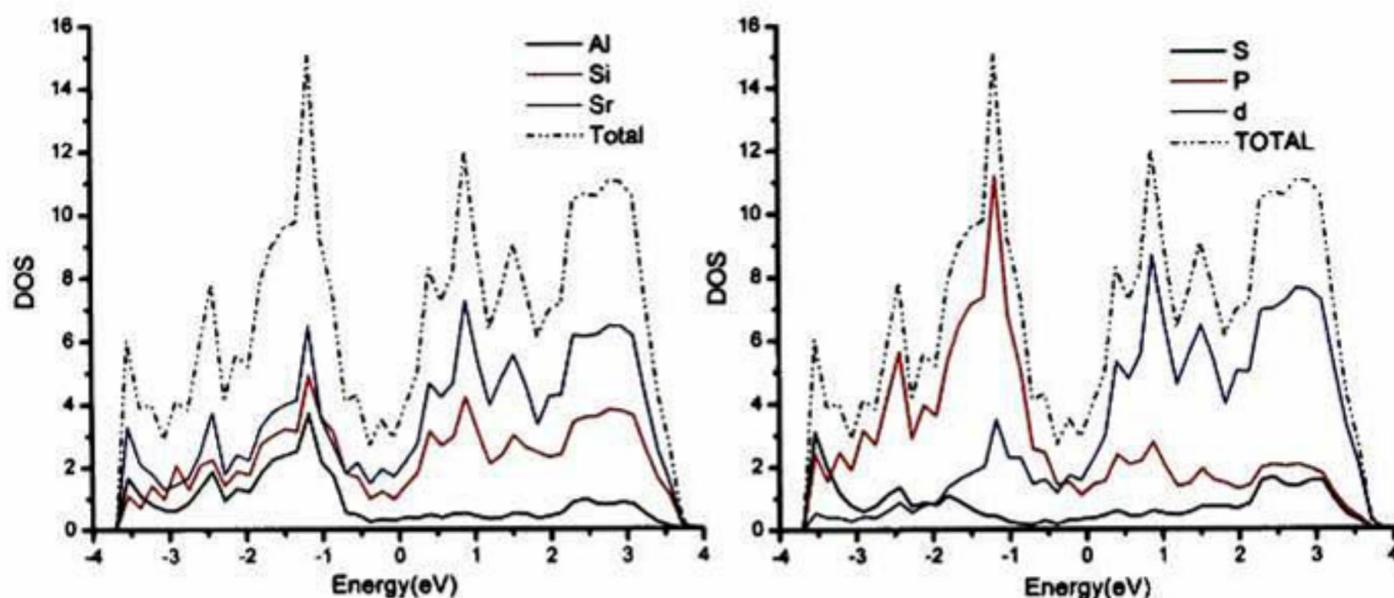


Figura 9.42: Densidad de estados calculados por la aproximación LDA. Derecha: Por elemento. Izquierda: Por orbital

En la energía de Fermi existe una lata comparación de estados electrónicos comparado a las otras estructuras en el sistema. La banda de conducción y de valencia están definidas por los orbitales  $d$  y  $P$  respectivamente, se puede observar que los átomos de Aluminio tienen una mayor contribución en la banda de valencia que en la de conducción. Para esta estructura la fuerte contribución en los orbitales  $P$  en la banda de valencia puede estar relacionada con que los átomos de Silicio estén en un estado de hibridación.

La parte (a) de la Figura 9.43 muestra el calculo de la función de localización electrónica con un "isovalue" de 0.8, lo cual señala la densidad de la máxima localización electrónica. La densidad electrónica se ve mayor mente cargada hacia los átomos de Silicio, se puede observar que los átomos de Silicio en las esquinas de los anillos, tanto los que tienen dos átomos de Silicio como los que tienen tres, comparte una densidad electrónica con los átomos de Estroncio que los rodea.

La parte centra de la Figura 9.43 muestra la función de localización electrónica con un "isovalue" de 0.4 lo que muestra la densidad correspondiente a los electrones menos localizado, los cuales son los que se encuentra en la dirección Z preferentemente y son los responsables de la conducción. Las grietas en la densidad de carga que se observan representan el alcance de los electrones pertenecientes a los átomos de Silicio y Aluminio.

La parte inferior de la Figura 9.43 muestra un corte de la función de localización electrónica en plano (001) donde se aprecia que en el caso de los anillos

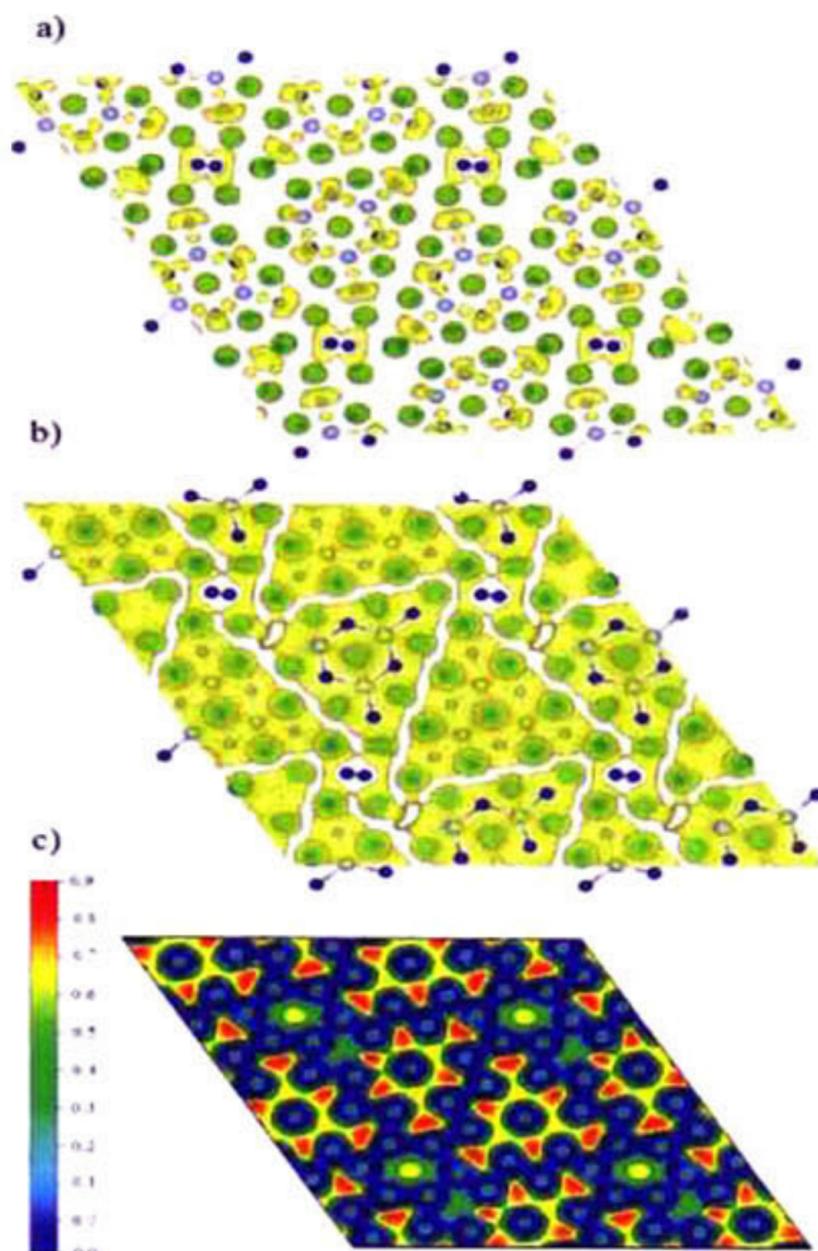


Figura 9.43: Gráfica de la función de localización electrónica en la estructura  $Al_6Si_{13}Sr_{20}$ .

con tres átomos de Silicio en las esquinas la densidad electrónica es totalmente simétrica, en el caso de los anillos con dos átomos de Silicio en las esquinas se puede observar que la simetría en la densidad es desigual, ya que el átomo de Aluminio que no tiene el tercer átomo de Silicio concentra mas densidad electrónica, teniendo una mayor interacción con los átomos de Estroncio que están cerca.

Para poder caracterizar los enlaces en los anillos planares se realizó en análisis de carga de Bader[105], el cual muestra en la Figura 9.44 los máximos de carga en la estructura  $Al_6Si_{13}Sr_{20}$ . La Figura muestra que en los anillos planares con tres átomos de Silicio en las esquinas los electrones están perfectamente localizados. Para el caso de los anillos con dos átomos de Silicio en las esquinas se observa que los átomos de estroncio que están por debajo y por arriba de el átomo de aluminio que solo tiene dos átomos de Silicio enlazados, compensa los electrones. Los átomos de Silicio ligados a los anillos con solo dos átomos Silicio se presentan mayor des-localización electrónica.

En los cordones de Silicio, el análisis de bader mostró que existe gran des-localización electrónica entre los átomos de Estroncio y los átomos de Silicio que

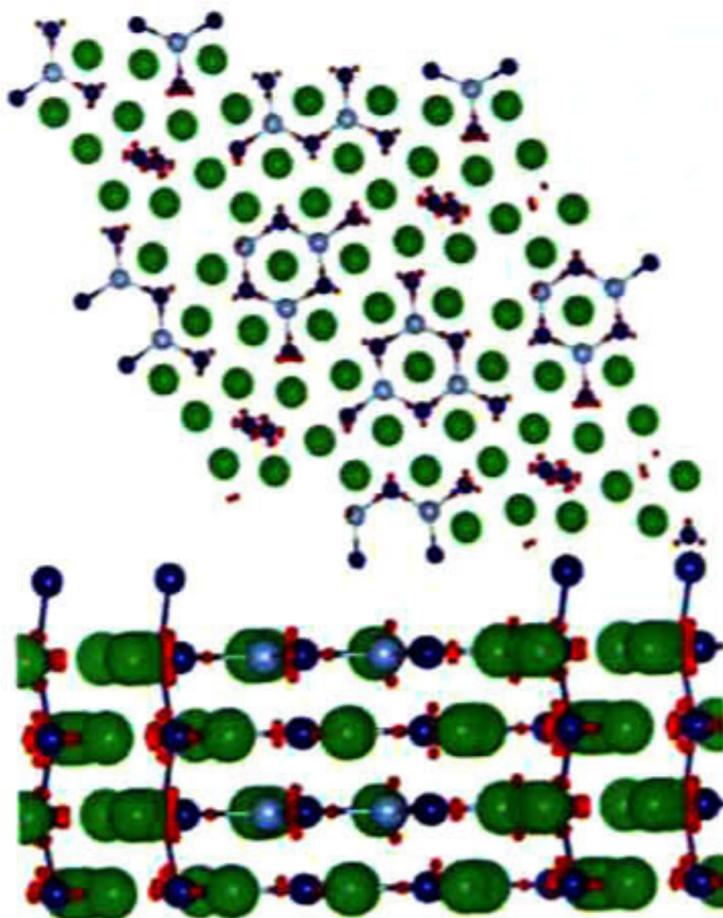


Figura 9.44: Proyección de los máximos de Bader en la estructura  $Al_6Si_{13}Sr_{20}$ .

conforman el cordón, por lo que la función principal de estos cordones es servir como puente de enlace entre las laminas de la estructura.

### 9.2.10. Fases $AlSi_6Sr_4$

La estructura cristalina con menos aluminio del sistema Al-Si-Sr es la fase  $AlSi_6Sr_4$ , la cual solo tiene un 9% atómico. Sin embargo el grupo espacial de la misma no tiene similitud con las fases de sistema Estroncio-Silicio. La Figura 9.45 muestra la celda unitaria, se observa que los átomos de Estroncio están en la parte central de la estructura separados entre ellos por una distancia de 3.9 Å.

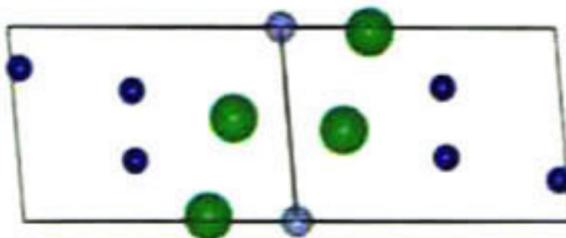


Figura 9.45: Celda unitaria de las fases  $AlSi_6Sr_4$ .

Un mejor entendimiento de la estructura se puede ver en la Figura 9.46, donde se puede ver la parte superior (plano XY) y la parte lateral (plano 110) de la estructura expandida  $3 \times 3 \times 3$ . Se puede observar que los átomos de Estroncio forma conjuntos de seis átomos, en forma de cordones a lo largo de la dirección

Z. Entre los cordones de átomos de Estroncio se encuentran configuraciones de átomos de Silicio de tipo cuadrangular con ángulos internos de 88.8 grados y con un ángulo de enlace entre cuadros adyacentes de 112 grados.

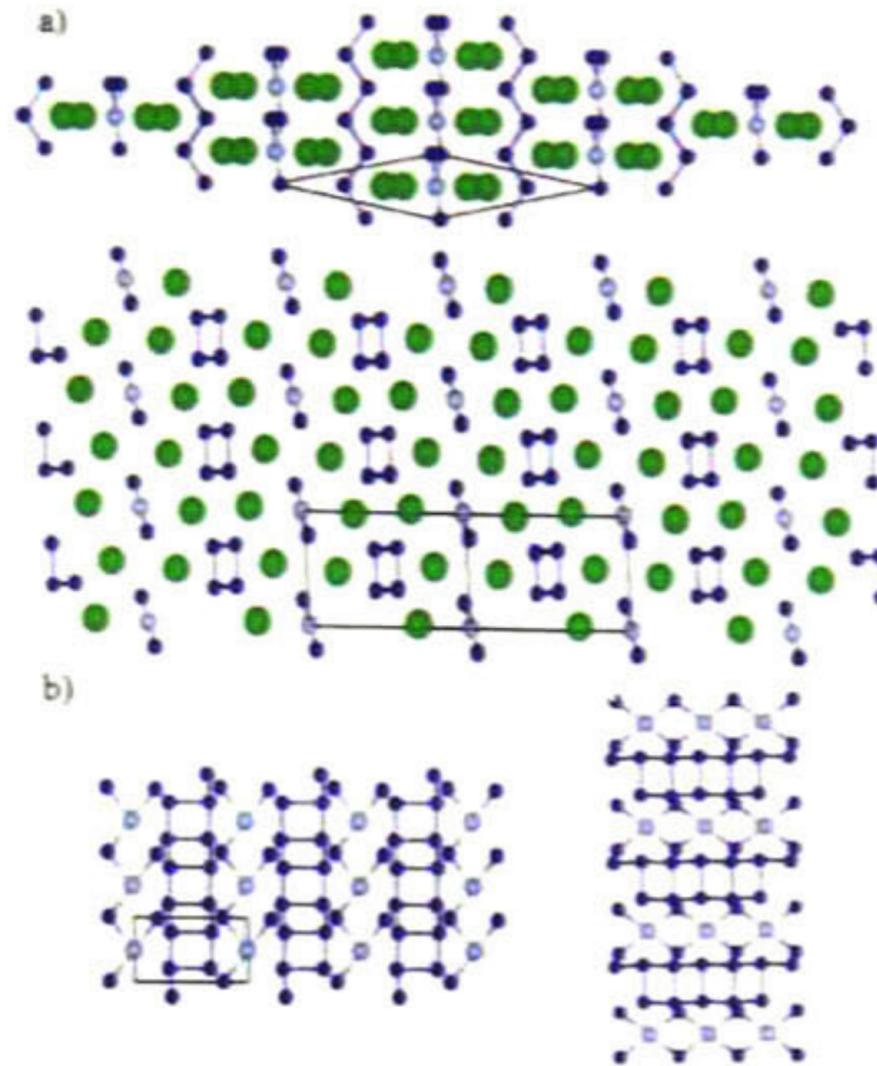


Figura 9.46: Proyección de la estructura  $AlSi_6Sr_4$ : a) con Estroncio b) sin Estroncio.

Los átomos de Silicio en las estructuras cuadrangulares son enlazados por tres átomos de Silicio, cuya distancia de enlace es 2.45 Å. Otro tipo de configuración se pueden observar con forma romboidal, las cuales están constituidas de dos átomos de Silicio y dos átomos de Aluminio. Los ángulos de enlace para estas ultimas configuraciones es de 75.4 grados en el caso de Si-Al-Si y 104.5 grados en el caso de Al-Si-Al. Las configuraciones antes mencionadas se encuentran alternadas entre los cordones de Estroncio a través de toda la estructura a lo largo de la dirección Z y se extienden a lo largo de el plano XY.

El comportamiento electrónico de la estructura  $AlSi_6Sr_4$  se puede observar en la Figura 9.47, donde se aprecia que en la energía de Fermi existen una gran cantidad de estados. Por tanto, la fase  $AlSi_6Sr_4$  es una estructura con buenas propiedades conductoras.

Se puede observar también en la Figura 9.47 que la conducción se da a través de las transiciones  $p-p$  y  $p-d$  en los átomos de Estroncio y silicio. La estructura  $AlSi_6Sr_4$  muestra que la presencia de elementos pertenecientes a el grupo dos de la tabla periódica, promueven el incremento de estados de conducción en sistemas

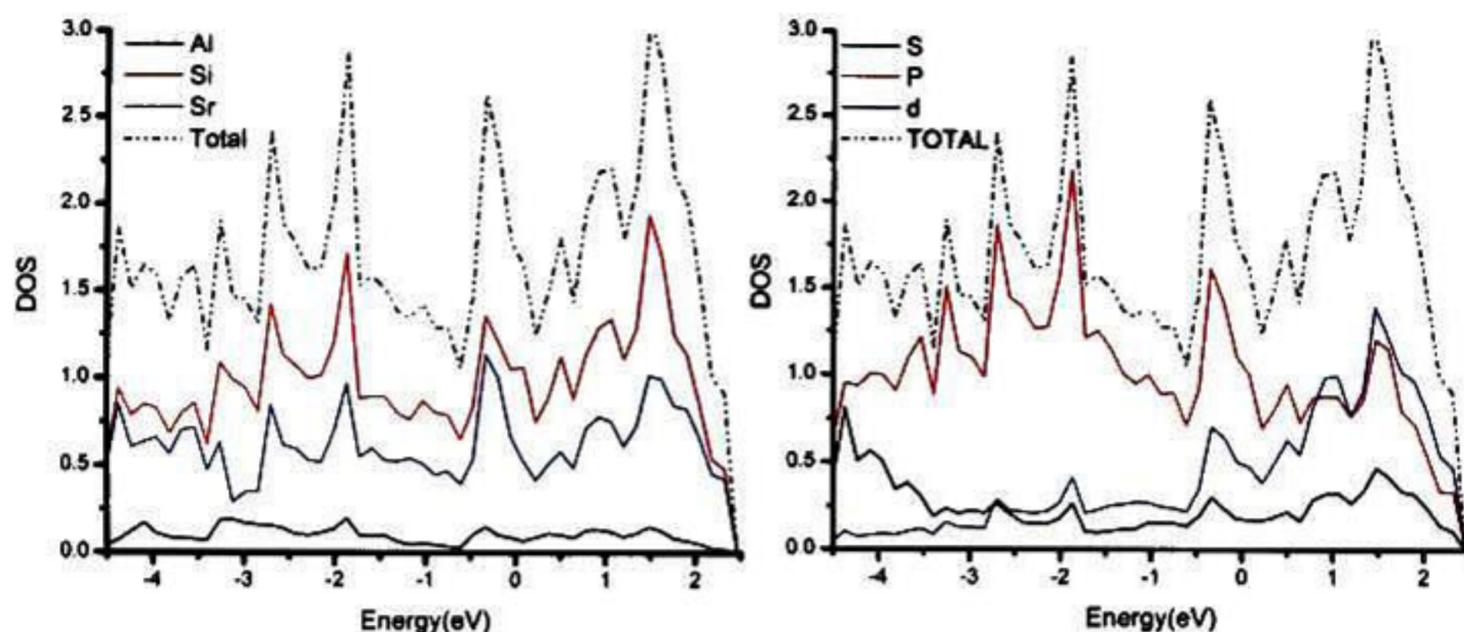


Figura 9.47: Densidad de estados calculados por la aproximación LDA. Derecha: Por elemento. Izquierda: Por orbital

semiconductores a base de Silicio.

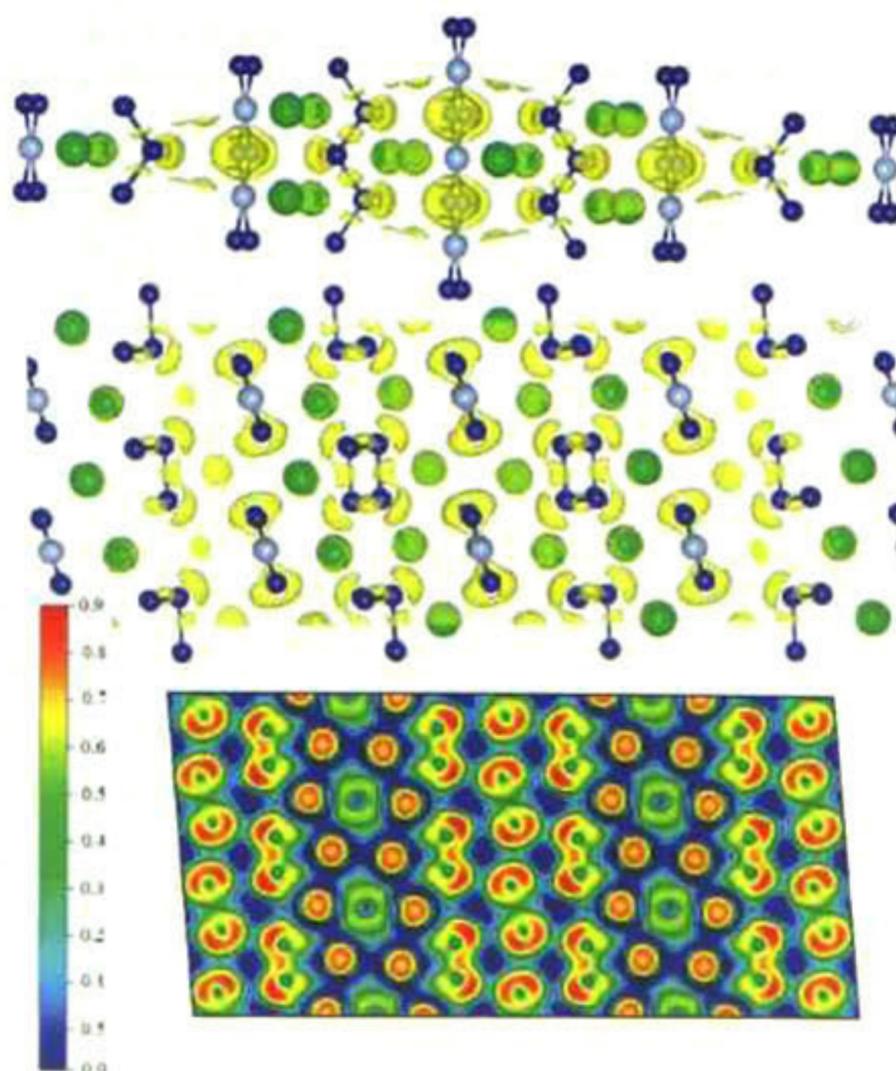


Figura 9.48: Gráfica de la función de localización electrónica en la estructura  $AlSi_6Sr_4$ .

La máxima localización electrónica puede verse en la Figura 9.48 (a), donde se calculo la función de localización electrónica con un "isovalue" de 0.8. Se observa que los átomos de Silicio son los que tiene los electrones mas localizados, se aprecia también una alta densidad electrónica entre los átomos de Silicio y los átomos de Estroncio.

La Figura 9.48 (b) muestra un corte de la función de localización electrónica en el plano (110), donde se observa una gran transferencia de carga entre los átomos de Estroncio y los átomos de Silicio que tienen adyacentes.

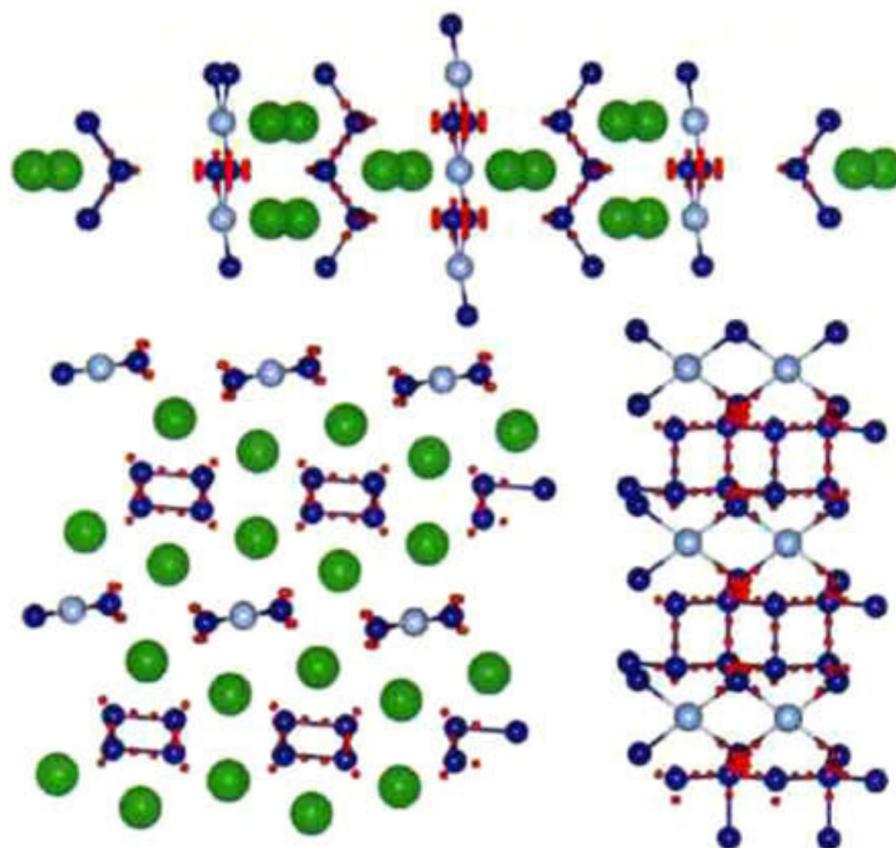


Figura 9.49: Proyección de los máximos de Bader en la estructura  $AlSi_6Sr_4$ .

Para el estudio de el carácter iónico de la fase se realizó el análisis de Bader [105], como se muestra en la Figura 9.49 donde se pueden observar los máximos de Bader. La configuración cuadrangular de los átomos de Silicio muestra en sus enlaces un carácter completamente covalente, sin embargo existe un máximo calculado extra que representa la interacción entre los átomos de Estroncio y Silicio. Para la configuración de Aluminio y Silicio se puede observar que los átomos de aluminio tiene cuatro átomos de Silicio enlazados, para ello los átomos de Silicio tienen que compensar una mayor carga a través de los átomos de Estroncio. Por tanto, los máximos de Bader que se pueden observar entre los átomos de Silicio y Estroncio son electrones altamente des-localizados que permite la población de de estados en la energía de Fermi.

## 9.3. Determinación del estado Basal

### 9.3.1. Metodología CALPHAD

La metodología CALPHAD es una de las herramientas más utilizadas en los últimos años para el estudio de aleaciones metálicas, cerámicos y desarrollo de nuevos materiales. CALPHAD[131] por sus siglas en inglés (CALculation of

PHase Diagrams) consiste en una técnica basada en una interpolación numérica de funcionales energéticos (comúnmente la energía de Gibbs), para la obtención de diagramas de fases. El formalismo matemático detrás de la metodología CALPHAD consiste en asignar una función matemática a cada una de las fases del sistema que represente las propiedades termodinámicas de cada una de las fases. En la actualidad existe varios modelos[132] que pueden utilizarse para describir correctamente el comportamiento termodinámico de las fases. Los modelos comúnmente usados y sus aplicaciones son las siguientes:

- **Modelo de Solución Regular:** Este modelo consiste en una extensión de el modelo de solución ideal, en el cual es posible describir los cambios energéticos que se producen cuando dos o mas elementos se mezclan. El modelo de solución regular es empleado para describir fases en donde uno o mas elementos se encuentran en una mezcla aleatoria, normalmente las fases líquidas o gases cuyos compuestos tengan fuertes interacciones por lo que no puedan ser descritos por el modelo ideal.
- **Modelo Asociado:** El modelo asociado es una vertiente de el modelo de solución regular, fue creado para representar fases en solución, comúnmente líquidas cuyos elementos tiene una fuerte atracción entre ellos, lo cual produce que se forme una subespecie en la solución llamada "El asociado". Esta subespecie se considera como otro elemento en la mezcla, con la diferencia de que presenta un rango de estabilidad donde puede interactuar.
- **Modelo Estereométrico:** Este modelo es el mas sencillo, consiste solamente en una descripción de la energía de Gibbs basada en la entalpía y la entropía de formación del compuesto. Es empleado para describir fases cuyos componentes están fijos por una relación estequiometría.
- **Modelo de solución Solida:** este modelo es una mezcla entre el modelo de solución regular y el modelo estereométrico, y sirve principalmente para describir fases que se encuentran en una solución solida. El modelo consiste en considera que en una fase solida existen varias subredes ( el numero depende de la complejidad de la estructura cristalina), en la que cada una es descrita como una mezcla aleatoria.

La descripción matemática de cada uno de los modelos puede encontrarse en la referencia [132].

### 9.3.2. Correcciones de la energía a 0 K

Para poder determinar el estado basal usando la metodología CALPHAD, asignamos la función de Gibbs a cada una de las fases de acuerdo a el modelo estereométrico de la siguiente manera:

$$G_m^{Al_aSi_bSr_c} = a \cdot G_{Al}^{Fcc} + b \cdot G_{Si}^{Dia} + c \cdot G_{Sr}^{Fcc} + \Delta H_f^{Al_aSi_bSr_c} + \Delta S_f^{Al_aSi_bSr_c} \quad (9.8)$$

Donde  $G_{Al}^{Fcc}$ ,  $G_{Si}^{Dia}$  y  $G_{Sr}^{Fcc}$  son las energías de los elementos puros en su estado de referencia  $H_f^{Al_aSi_bSr_c}$  es la entalpía de formación del compuesto y  $S_f^{Al_aSi_bSr_c}$  la entropía de formación. Usando el programa Thermocal[133] es posible hacer una interpolación de la energía de Gibbs de las fases y encontrar las que se encuentran en equilibrio bajo ciertas condiciones de temperatura y composición.

Para poder encontrar el estado basal es necesario calcular las fases en equilibrio en todo el rango de composición a 0 K, por tanto la entropía es cero y solo es necesario escribir las energías de Gibbs en función de la entalpía de formación.

La energía de los elementos puros  $G_i^\phi$  es tomada de la base de datos SGTE[134][135], la cual es expresada por una serie de potencias en función de la temperatura. La energía de Gibbs del elemento  $i$  ( ${}^\circ G_i^\phi(T)$ ) en su estado de referencia (SER) es denotado por  $GHSER_i$  el cual es:

$$GHSER_i = {}^\circ G_i^\phi(T) - H_i^{SER}(298K) \quad (9.9)$$

Donde  $H_i^{SER}(298K)$  es la entalpía molar de el elemento  $i$  a 298 K en su estado cristalino de referencia SER.

Para realizar los cálculos a temperaturas de cero Kelvin fue necesario hacer una corrección a la energía  $GHSER_i$  la cual para el caso de los tres elementos solo esta interpolada hasta 273 K. La corrección fue realizada considerando el cambio en la entalpía en función de la temperatura calculada por primeros principios en un trabajo anterior[115], por tanto la energía de referencia quedaría como:

$$GHSER_i = {}^\circ G_i^\phi(T) - H_i^{SER}(298K) - \Delta H_{corr} \quad (9.10)$$

Donde  $\Delta H_{corr}$  es la diferencia de la entalpía calculada por primeros principios a 273 K y 0 K del elemento  $i$ .

### 9.3.3. Estado Basal

De acuerdo a las correcciones establecidas en la sección 9.3.2 se utilizaron las entalpías de formación calculadas por la aproximación LDA y GGA para calcular el estado basal usando el la metodología CALPHAD usando el programa termocal[133]. El resultado se muestra en la Figura 9.50. En la Figura 9.50 se

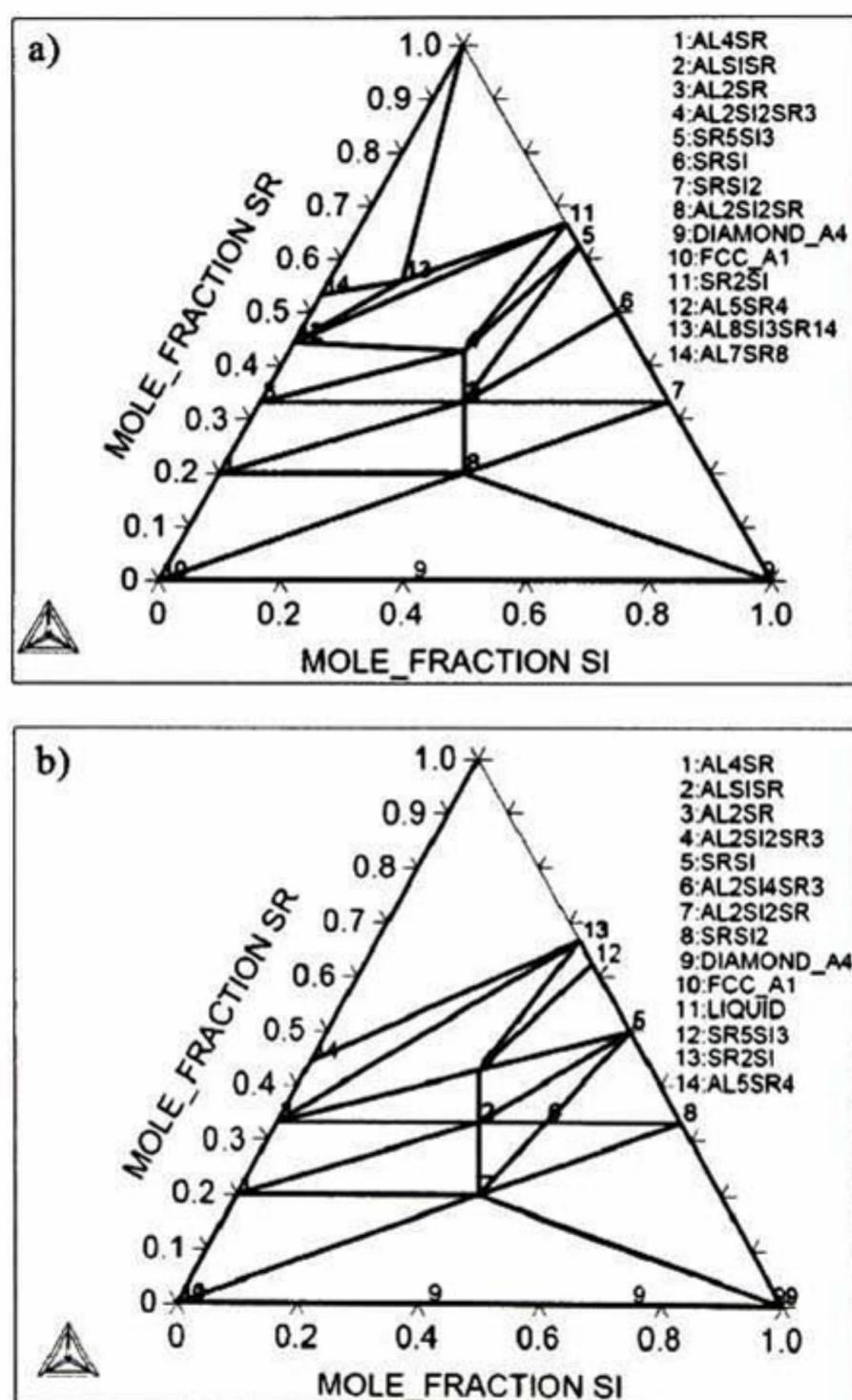


Figura 9.50: Estado basal calculado por la metodología CALPHAD con entalpías de formación obtenidas por primeros principios a) LDA b) GGA

puede observar que en la aproximación LDA la fase  $Al_2Sr_3Si_{14}$  es parte de el estado basal mientras en la aproximación GGA la fase  $Al_2Si_4Sr_3$  es parte de el estado basal. Las diferencia en el resultado del estado basal radica principalmente en la diferencia en la entalpía de formación calculada para la fase  $Al_2Sr_3Si_{14}$  (ver tabla 9.4), la cual es de mas de 5kJ/mol-átomo.

El estado fundamental calculado para el sistema Al-Si-Sr, muestra la existencia de dos fases mas. Sin embargo, no se puede descartar la aparición de las

demás fases en el sistema, ya que las entalpías de formación para la mayoría es lo suficientemente negativa y contribuciones entropicas podrían estabilizarlas a mayores temperaturas.



# Capítulo 10

## Propiedades vibracionales

### Índice

---

<b>10.1. Fonones</b> . . . . .	<b>117</b>
10.1.1. Dispersión de Fonones . . . . .	117
10.1.2. Parámetro de Gruneissen . . . . .	119
<b>10.2. Propiedades Termodinámicas</b> . . . . .	<b>120</b>
10.2.1. Parámetros obtenidos . . . . .	120
10.2.2. Dependencia de la temperatura . . . . .	121

---

El calculo de propiedades vibracionales nos permite conocer el comportamiento vibracional de las fases así como la estabilidad que presentan a diferentes temperaturas. Para calcular la energía vibracional es necesario conocer las frecuencias de los fonones los cuales se calculan de acuerdo a la sección 8.3, dicha técnica es un método indirecto que tiene como principal limitante el tamaño de la celda unitaria, ya que dependiendo de cuestiones simétricas, fases con mas de 10 átomos requieren gran tiempo y gasto computacional. El presente capitulo muestra el calculo de las propiedades vibracionales de las fases reportadas :  $Al_2Si_2Sr_3$  así como de las fases no reportadas:  $Al_2Si_4Sr_3$  y  $AlSi_6Sr_4$ . Las propiedades vibracionales de las fases  $Al_2Si_2Sr$  y  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$  serán tratadas en capítulos posteriores.

### 10.1. Fonones

#### 10.1.1. Dispersión de Fonones

La dispersión de fonones en los puntos de mayor simetría fueron calculadas en base a la metodología de la sección 8.3, las coordenadas de mayor simetría

fueron tomadas del servidor de Bilbao[136]. La figura 10.1 muestra la gráfica de dispersión de fonones para las fases  $Al_2Si_2Sr_3$ ,  $Al_2Si_4Sr_3$  y  $AlSi_6Sr_4$ .

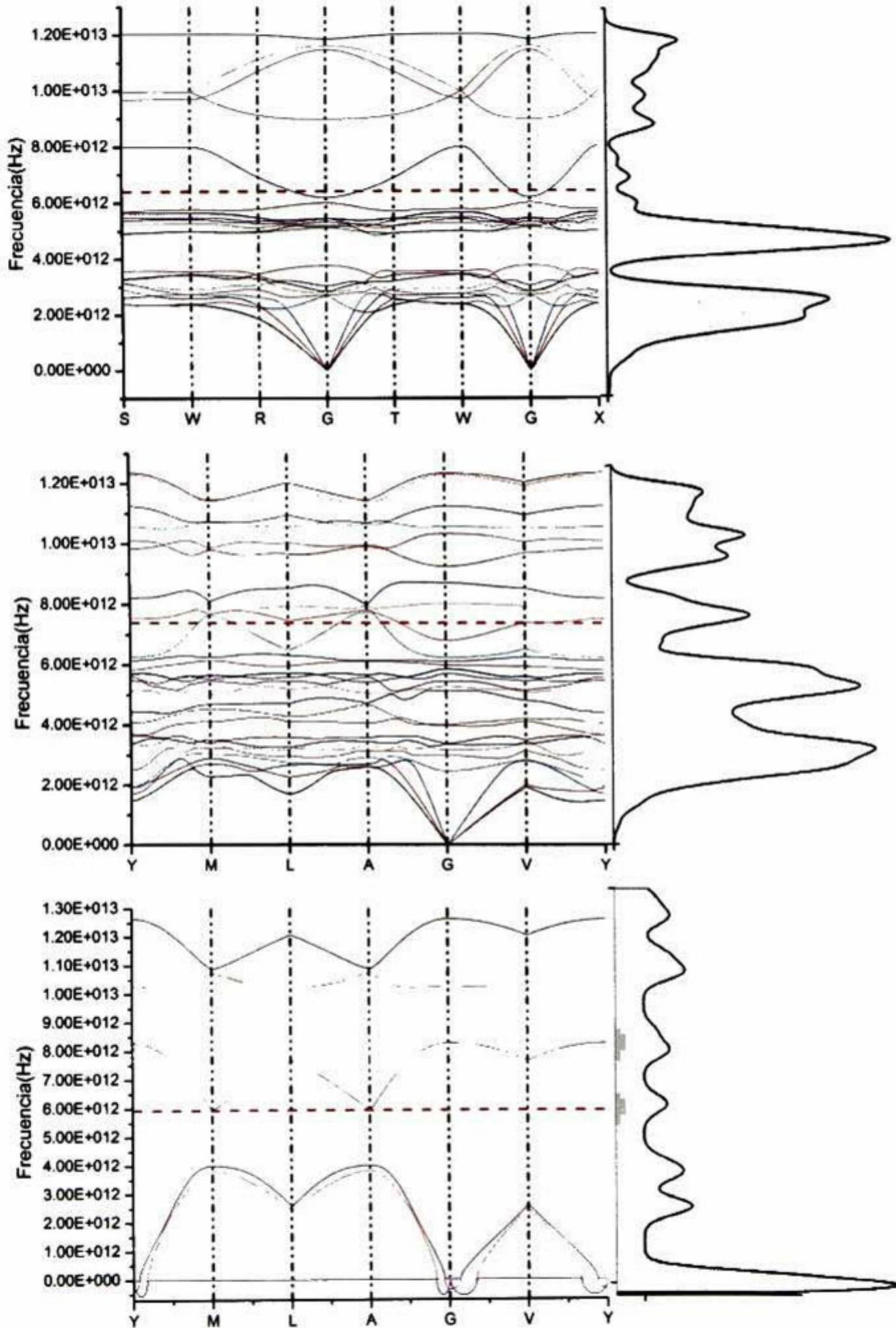


Figura 10.1: Dispersión de fonones en los puntos de mayor simetría. Arriba:  $Al_2Si_2Sr_3$ . En medio:  $Al_2Si_4Sr_3$ , Abajo:  $AlSi_6Sr_4$

Primeramente se puede observar el caso de la fase  $AlSi_6Sr_4$ , la cual presenta

estado inestables en el punto  $G$  y  $Y$ , señalando la existencia de una gran inestabilidad mecánica. Por tanto, la fase  $AlSi_6Sr_4$  no se estabiliza a altas temperatura por contribuciones entropicas, la contrario sufre una inestabilidad mayor.

Para el caso de la fase  $Al_2Si_3Sr_3$  se puede ver que los estados de vibración que dominan son los de baja frecuencia, correspondientes a los fonones acústicos y los fonones ópticos de los átomos de Estroncio. Se puede observar que no hay brechas energéticas entre los diferentes tipos de fonones.

En la fase  $Al_2Si_4Sr_3$  se observa nuevamente el dominio de los modos de baja frecuencia, sin embargo se distingue a diferencia de la fase  $Al_2Si_2Sr_3$  un aumento en los modos de alta energía, principalmente cerca de la frecuencia de Debye. El aumento en los modos de alta frecuencia se debe a el aumento de átomos de Silicio en la celda unitaria. De acuerdo a lo antes mencionado la fase  $Al_3Si_4Sr_3$  es estable mecánicamente ya que no presenta modos anormales en la estructura, como fue predicho por el calculo de constantes elásticas.

### 10.1.2. Parámetro de Gruneissen

El parámetro de Gruneissen queda expresado como en la ecuación 10.1, donde se aprecia que es una relación que expresa la dependencia de los fonones con la variación del volumen. La figura 10.2 muestra la dependencia de el parámetro de Gruneissen en función de la temperatura.

$$\gamma_i = \frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} \quad (10.1)$$

El Parámetro de Gruneissen fue calculado en la aproximación LDA y GGA, se puede apreciar una variación entre las dos aproximaciones, alrededor de 0.6. La cual es debido principalmente a los efectos que tienen los potenciales de subestimar o sobrestimar el volumen de la red cristalina.

Se utilizo la aproximación armónica y anarmónicas para calcular el parámetro de Gruneissen como se observa en la figura 10.2, donde se observa que existen variaciones insignificantes entre las dos aproximaciones. Debido a la poca variación del Parámetro de Gruneissen y la tendencia lineal del mismo se puede inferir que estas estructuras cristalinas se encuentran cerca del régimen armónico.

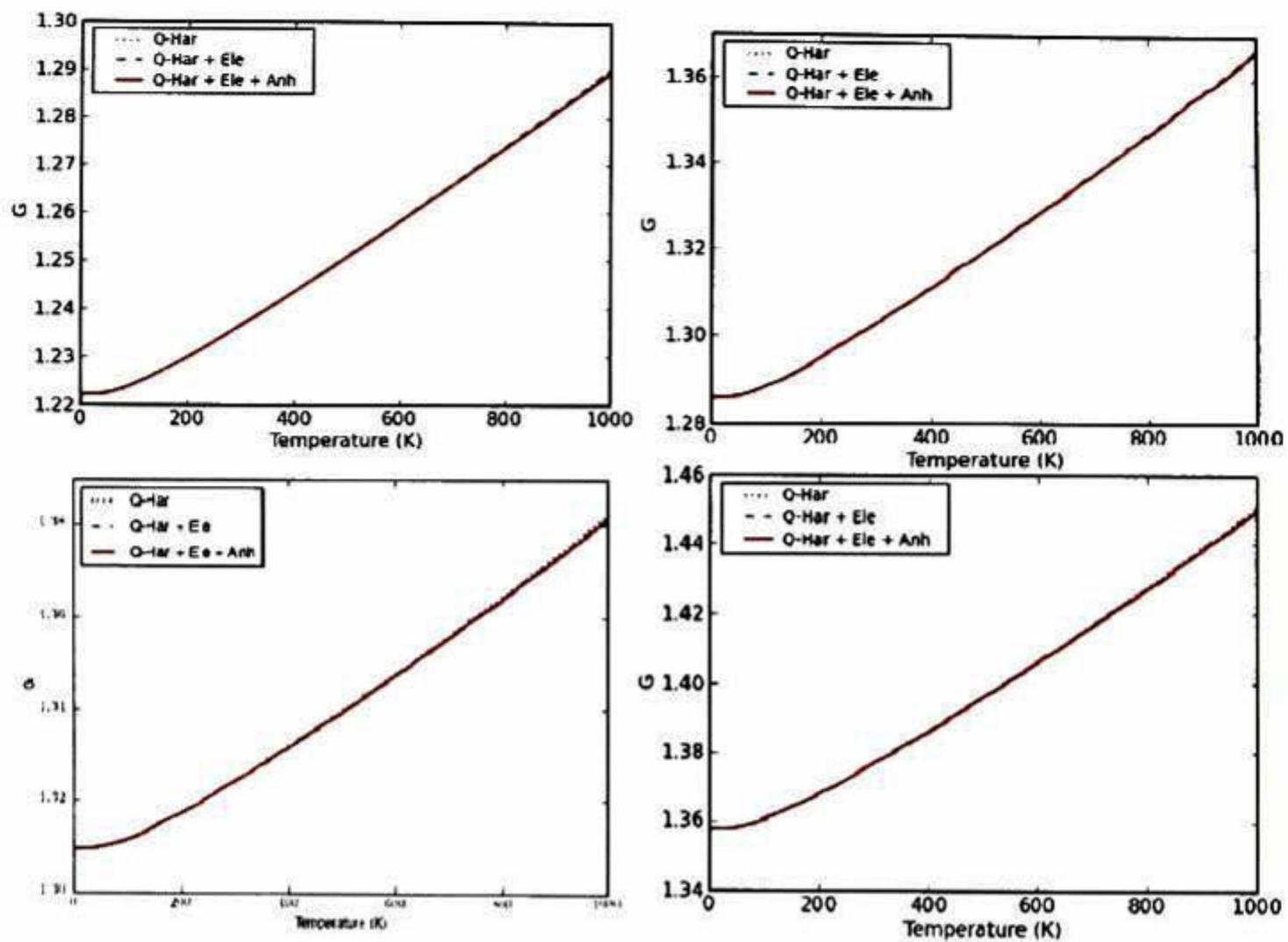


Figura 10.2: Parámetro de Gruneissen calculado en la aproximación LDA y GGA. Arriba:  $Al_2Si_2Sr_3$ . Abajo:  $Al_2Si_4Sr_3$

## 10.2. Propiedades Termodinámicas

### 10.2.1. Parámetros obtenidos

El cálculo de los fonones a diferentes presiones permite calcular propiedades dependientes de el volumen y poder hacer la interpolación de las mismas a diferentes temperaturas. La tabla 10.1 muestra el valor de dichas propiedades calculadas a  $298K$  para las dos fases  $Al_2Si_2Sr_3$  y  $Al_2Si_4Sr_3$ , los parámetros de la fase  $AlSi_6Sr_4$  no son presentados debido a que esta fase presenta inestabilidad tanto energética como mecánica.

Tabla 10.1: Parámetros obtenidos a través del calculo de fonones

Parámetro	$Al_2Si_2Sr_3$	$Al_2Si_4Sr_3$
Modulo de Bulto a 298K	45.66 GPa	54.59 Gpa
Derivada del modulo a 298K	4.23	4.36
Temperatura de Debye (Kelvin)	307	354
Parámetro de Gruneissen a 298K	1.236	1.324
Coefficiente de expansión térmica a 298K	$1.32e-05$ 1/K	$1.37e-05$ 1/K

Se puede observar que para las dos fases en modulo de bulto es bajo comparado con el de los elementos puros, lo cual indica que estas fases son altamente compresibles y de acuerdo a la relación que existe entre el modulo de bulto y la dureza[137], se puede inferir que dichas fases también tiene durezas de Knoop por debajo de los 10 Gpa.

La temperatura de Debye de las fases también se encuentra por debajo de la temperatura de Debye del Aluminio y el Silicio, lo cual implica que los modos vibracionales del estroncio están dominan en la estructura, lo cual sugiere que la conducción térmica se ve favorecida para estas estructuras por la presencia del Estroncio.

Los coeficientes de expansión térmica para estas estructuras es mas bajo que el que presenta los elementos puros que las conforman, principalmente el valor del Aluminio. Para estas fases se encontró que la temperatura no provoca grandes cambios en la estructura y por tanto las propiedades a 0K son muy parecidas que las propiedades a 298K.

### 10.2.2. Dependencia de la temperatura

. Las propiedades termodinámicas pueden ser calculadas a partir de la energía libre, la dependencia de de la energía libre con la temperatura en la aproximación LDA se muestra en la figura 10.3. Se hizo el calculo de la energía libre considerando la aproximación armónica, armónica y anarmónica, así como también se considero la energía libre referente a los estados electrónicos de acuerdo a la sección 8.3.

La figura 10.3 muestra que la diferencia entre la energía calculada por la aproximación armónica y quasi-armónica es totalmente insignificante, la contribución anarmónica también se muestra insignificante para este tipo de estructuras. El resultado anterior muestra entonces que el comportamiento vibracional de las fases  $Al_2Si_2Sr_3$ . y  $Al_2Si_4Sr_3$  puede explicarse con una buena aproximación con el modelo armónico.

La contribución de la energía libre electrónica para estas dos fases no se aprecia, debido principalmente a que las dos fases son conductoras y no presentan un potencial electrónico significativo entre las bandas de conducción y las de valencia.

La pendiente en el descenso de la energía libre para las dos fases es muy similar siendo el punto critico alrededor de los 200K. Dicho comportamiento se puede explicar por la densidad de estados fononicos de la figura 10.1, las cuales son muy similares debajo de la frecuencia de Debye, donde se encuentra los modos del átomo mas pesado que es el Estroncio y son excitados a menores temperaturas.

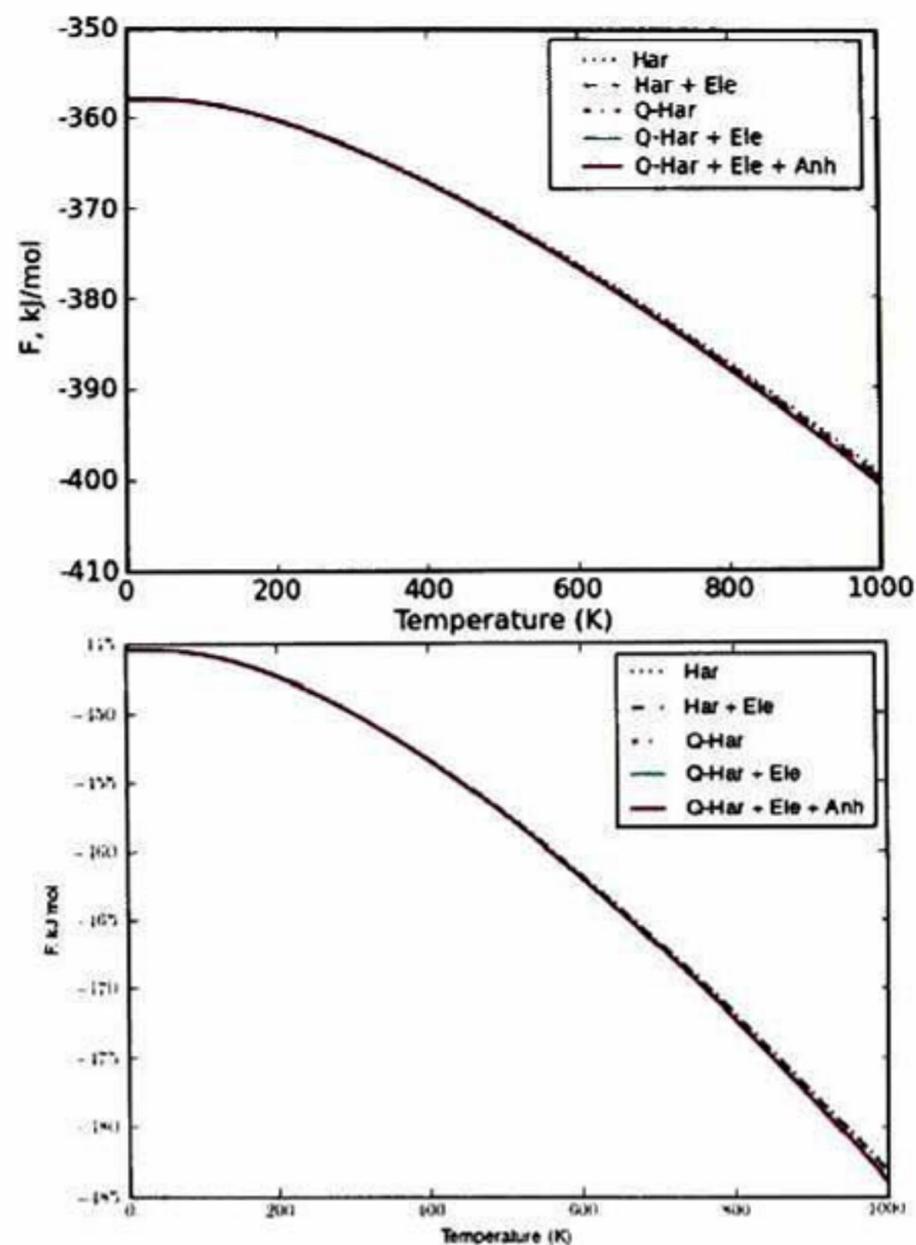


Figura 10.3: Energía libre calculada por la aproximación LDA. Arriba:  $Al_2Si_2Sr_3$ . Abajo:  $Al_2Si_4Sr_3$

La propiedad mas importante para analizar las propiedades térmicas de los materiales es la capacidad calorífica la cual se muestra en la figura 10.4.

Se puede apreciar en la figura 10.4, nuevamente un comportamiento similar entre las dos fases. El punto critico como se menciono anteriormente es cerca de los  $200K$ . Sin embargo, en la capacidad calorífica si se puede apreciar pequeñas diferencias entre las aproximación armónica y la aproximación quasi-armónica. La diferencia es la misma para las dos fases, sin embargo es notorio para la fase  $Al_2Si_2Sr_3$  la contribución electrónica a la capacidad calorífica a temperaturas mayores a los  $400K$ . Para la fase  $Al_2Si_4Sr_3$  no se aprecia contribuciones significantes de la parte electrónica a la capacidad calorífica, ya que presenta pocos estados de conducción en la energía de Fermi (ver figura 9.14).

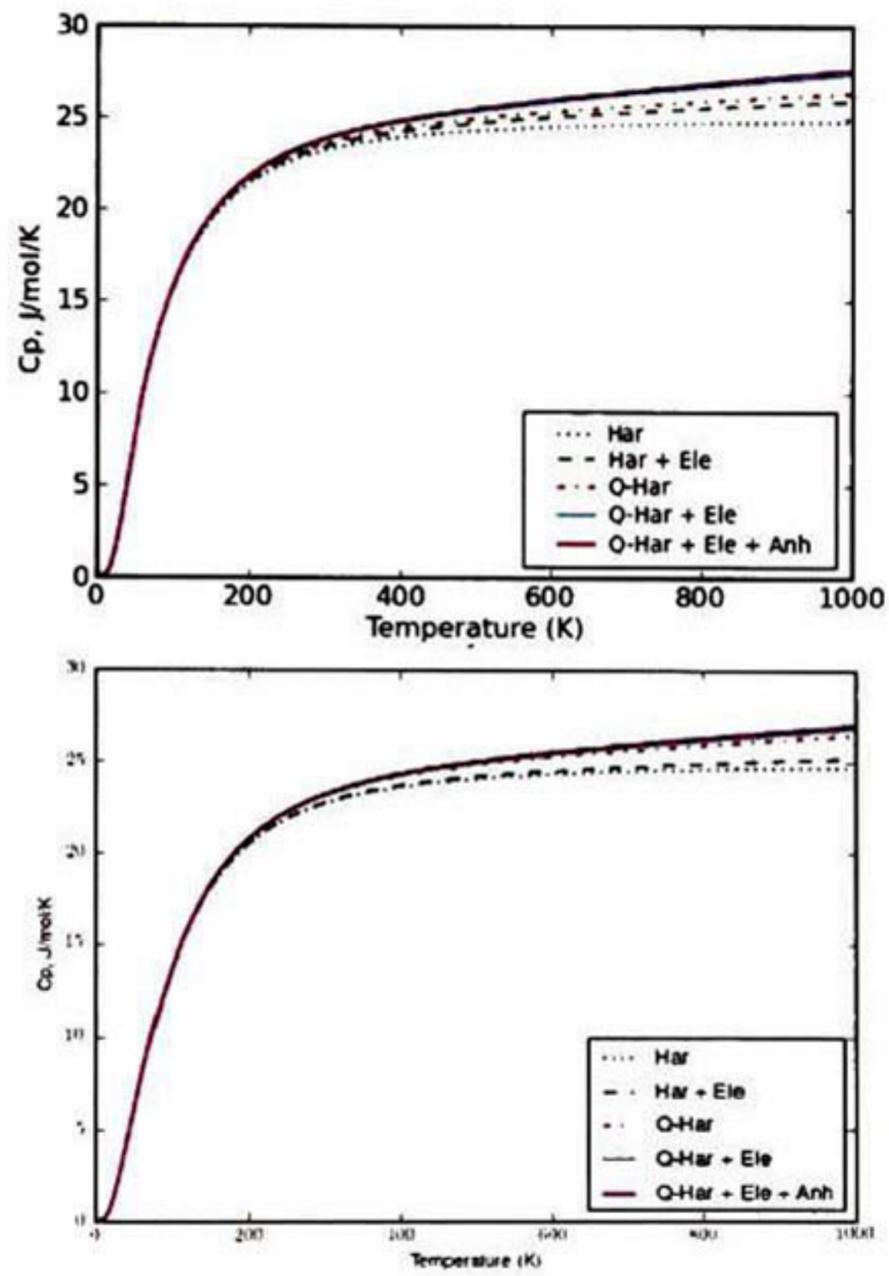


Figura 10.4: Capacidad calorífica calculada por la aproximación LDA. Arriba:  $Al_2Si_2Sr_3$ . Abajo:  $Al_2Si_4Sr_3$



# Capítulo 11

## Transiciones de fase en la composición $Al_{0,4}Si_{0,4}Sr_{0,2}$

### Índice

---

<b>11.1. Propiedades del estado basal</b>	<b>126</b>
11.1.1. Estructura cristalina	126
11.1.2. Estructura electrónica	128
<b>11.2. Propiedades mecánicas y estabilidad</b>	<b>132</b>
11.2.1. Constantes elásticas	132
11.2.2. Dependencia del Volumen	133
<b>11.3. Propiedades vibracionales y termodinámicas</b>	<b>136</b>

---

En la composición de 40 % de Aluminio, 40 % de Silicio y 20 % de Estroncio existen fases alotrópicas reportadas en sistemas análogos. Los fenómenos que acontecen en esta composición son de particular interés para dos aplicaciones: la primera porque la fase trigonal tiene un rol muy importante en el proceso de modificación de aleaciones de aluminio que utilizan Estroncio como agente modificante[113]. La segunda es debido a que la fase trigonal presenta propiedades termoeléctricas[18]. Aunque su figura al mérito ( $ZT$ ) tiene valores bajos en la fase trigonal, se reportado que en estructuras tipo caltratos la figura al mérito aumenta[138]. En la familia de fases  $AM_2X_2$  ( $A =$  tierra-rara,  $M = Al, Ga$  y  $X = Si, Ge$ ) la mayoría cristaliza en tetragonal ( $I4/mmm$ )[139] o hexagonal ( $P\bar{3}m1$ )[140] dependiendo de sus electrones de valencia[141, 142]. El presente capítulo describe el estudio de las propiedades mecánicas, vibracionales y estructura electrónica de las fases ortorombica ( $Pnma$ ), ortorombica ( $Cmcm$ ), tetragonal ( $I4/mmm$ ) y trigonal ( $P\bar{3}m1$ ).

## 11.1. Propiedades del estado basal

### 11.1.1. Estructura cristalina

La estructura cristalina fue optimizada considerando como punto inicial la configuración de las estructuras cristalinas de las fases prototipos. La tabla 11.1

Tabla 11.1: Datos cristalográficos tomados de sistemas químicamente análogos para las fases  $Al_2Si_2Si$  comparado con los parámetros calculados

Fase	Prototipo	Grupos espacial	Parámetros de celda <sup>1</sup> (Å)	Parámetros calculados	
				LDA(Å)	GGA(Å)
Tri <sup>2</sup>	$Al_2Si_2Sr$	$P\bar{3}m1$ 164	a = 4.1790	4.1450	4.2060
			b = 4.1790	4.1450	4.2060
			c = 7.4290	7.2520	7.4390
tI10 <sup>3</sup>	$Al_2Si_2Ba$	I4/mmm 139	a = 4.2310	4.1310	4.1780
			b = 4.2310	4.1310	4.1780
			c = 12.601	11.349	12.011
os20 <sup>4</sup>	$Al_2Si_2Ba$	Cmcm 63	a = 4.2380	4.2180	4.2720
			b = 10.890	10.2520	10.469
			c = 10.106	10.1730	10.359
op20 <sup>4</sup>	$Al_2Si_2Ba$	Pnma 63	a = 10.0736	9.7510	9.9730
			b = 4.22550	4.1710	10.469
			c = 10.8653	10.618	10.777

<sup>1</sup>Parámetro de red de las estructuras prototipos

<sup>2</sup>Trigonal

<sup>3</sup>Tetragonal

<sup>4</sup>Ortorombica

muestra los parámetros de red calculados en comparación con los parámetros de red de las fases prototipos. Para el caso de la fase trigonal( $P\bar{3}m1$ ) la fase prototipo es la misma que la que se calculo, se puede apreciar que los parámetros de red experimentales se encuentran entre los valores LDA y GGA, con un error menor a 3%.

Para las demás fases se observa un valor mayor en los parámetros de las fases prototipo con respecto a las calculadas, esto es debido a que el átomo de Bario es mas grande que el átomo de Estroncio.

Para una fácil identificación en el resto del capítulo las fases serán identificadas como: La estructura Ortorombica (Pnma) es definidas como op20, Ortorombica (Cmcm) es definida como os20, Tetragonal (I4/mmm) es definida como iI10 y finalmente , la estructura Trigonal ( $P\bar{3}m1$ ) es definida como tri.

La figura 11.1 muestra la descripción completa de la estructura atómica para las diferentes fases. La primera columna muestra la celda unidad, la parte central muestra para las fases op20 y os20 una estructura tipo caltrato. En el caso de las fases tI10 y tri la parte central muestra las celda convencionales. La columna derecha es una proyección de la estructura que muestra que para todas las fases

los átomos de Aluminio tienen un número de coordinación cuatro.

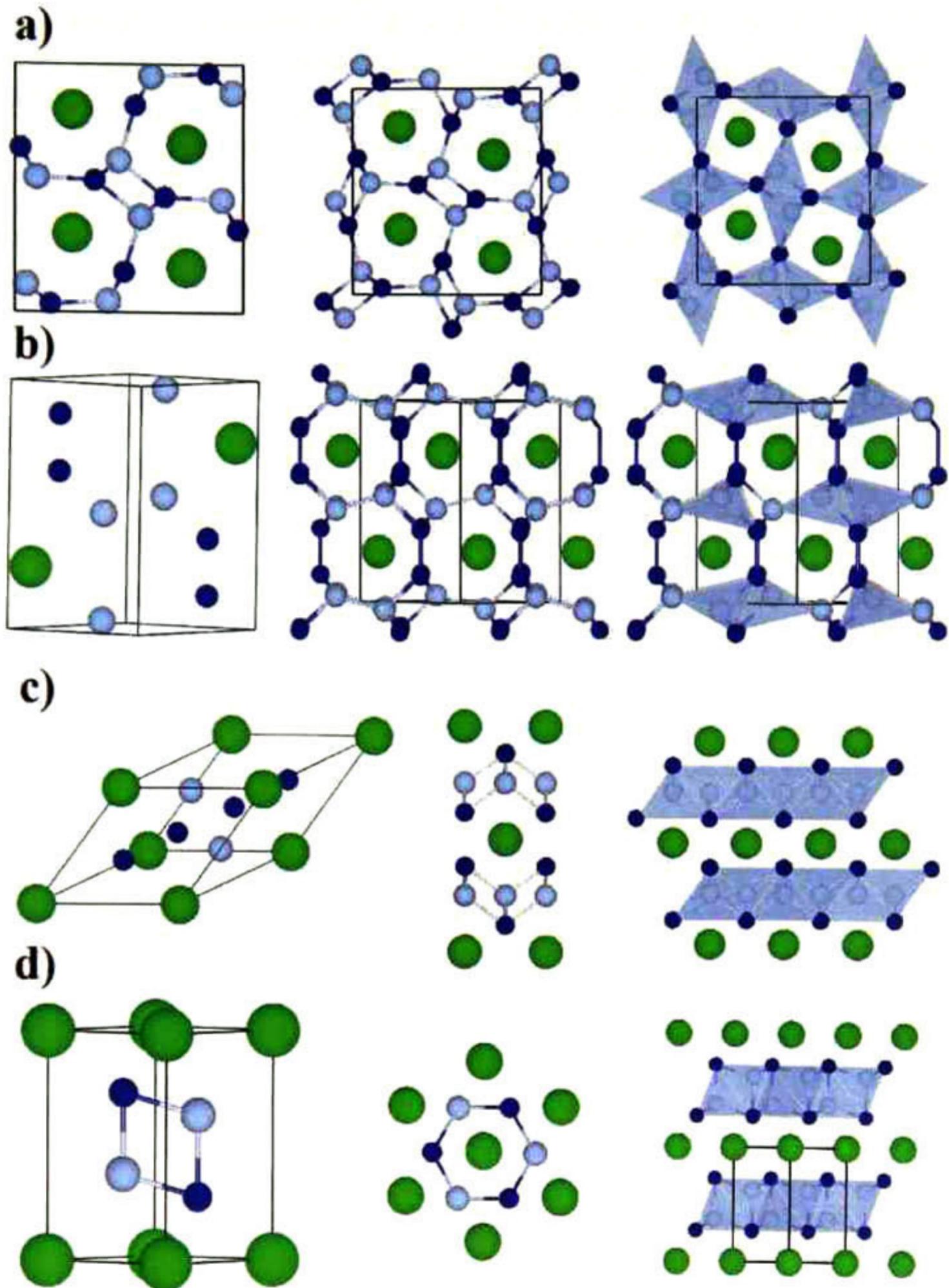


Figura 11.1: Estructuras cristalinas en la composición  $\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,4}\text{Sr}_{0,2}$  (verde = Sr, azul = Si gris = Al). a)op20 b)os20 c)tI10 d)tri

Las fases op20 y os20 son caltratos con cajas formadas por Aluminio y silicio, la diferencia que presentan entre ellas es la forma que tiene el tetraedro de Aluminio: para la estructura op20 hay 4 átomos de Silicio en las esquinas, mientras en la estructura os20 hay tres átomos de Silicio mas un átomo de Aluminio

en las esquinas. Esta diferencia en el arreglo de la fase os20 tiene importantes implicaciones para la estabilidad con respecto a la estructura op20. De acuerdo a un estudio realizado por Blake NP *et al*[143], los enlaces  $M - M$  son menos fuertes que los enlaces  $M - X$ , para tanto la estructura os20 es menos estable que la estructura op20 como se puede ver en la tabla 11.2 donde se aprecia que la entalpías de formación es la menos negativa de todas las fases.

Tabla 11.2: Entalpías de formación calculadas por primeros principios (J/mol-átomo)

Fase	Grupo espacial	LDA	GGA
Tri	$P\bar{3}m1$	-31384.12	-31005.48
tI10	I4/mmm	-29485.43	-25754.95
op20	Pnma	-28930.65	-28442.01
os20	Cmcm	-22345.69	-22352.96

Estados de referencia: Fcc para Sr y Al, tipo diamante para Si.

Para el caso de la fase tI10 y la fase trigonal, los tetraedros formado por Aluminio y Silicio están entre los estroncios. Esas dos fases son muy similares, con ángulos en el tetraedro alrededor de 109.5 grados. La separación entre los átomos de Estroncio es menor para el caso de la fase tI10, por tanto viene siendo una fase mas compacta.

La entalpía de formación de la tabla 11.2 muestra una pequeña diferencia en la aproximación LDA para las fases tI10 y la trigonal, pero de acuerdo a la aproximación GGA la diferencia es grande. Tomando en cuenta la entalpía de formación calculada con ambas aproximaciones, la fase que corresponde a el estado basal es la trigonal, mientras que las fases tI10 y op20 son fases meta-estables que pueden estabilizarse por efectos de la presión o temperatura.

### 11.1.2. Estructura electrónica

La estructura electrónica fue calculada en las dos aproximaciones tanto LDA como GGA, sin embargo no se aprecia diferencias significativas entre ellas. En la figura 11.2 se muestra la densidad de estados calculada por la aproximación LDA. Las cuatro fases muestran un comportamiento metálico, la fase trigonal y la fase op20 son las que tienen menos estados en el nivel de Fermi, porque son las que tienen sus electrones mas localizados como se mostrara posteriormente.

Las fases Al-Si-Sr se entienden como fase tipo Zintl[130], si cada átomo de Aluminio y Estroncio en la estructura donan sus electrones de valencia a los átomos de Silicio. Sin embargo, las cuatro fases no siguen la regla exactamente.

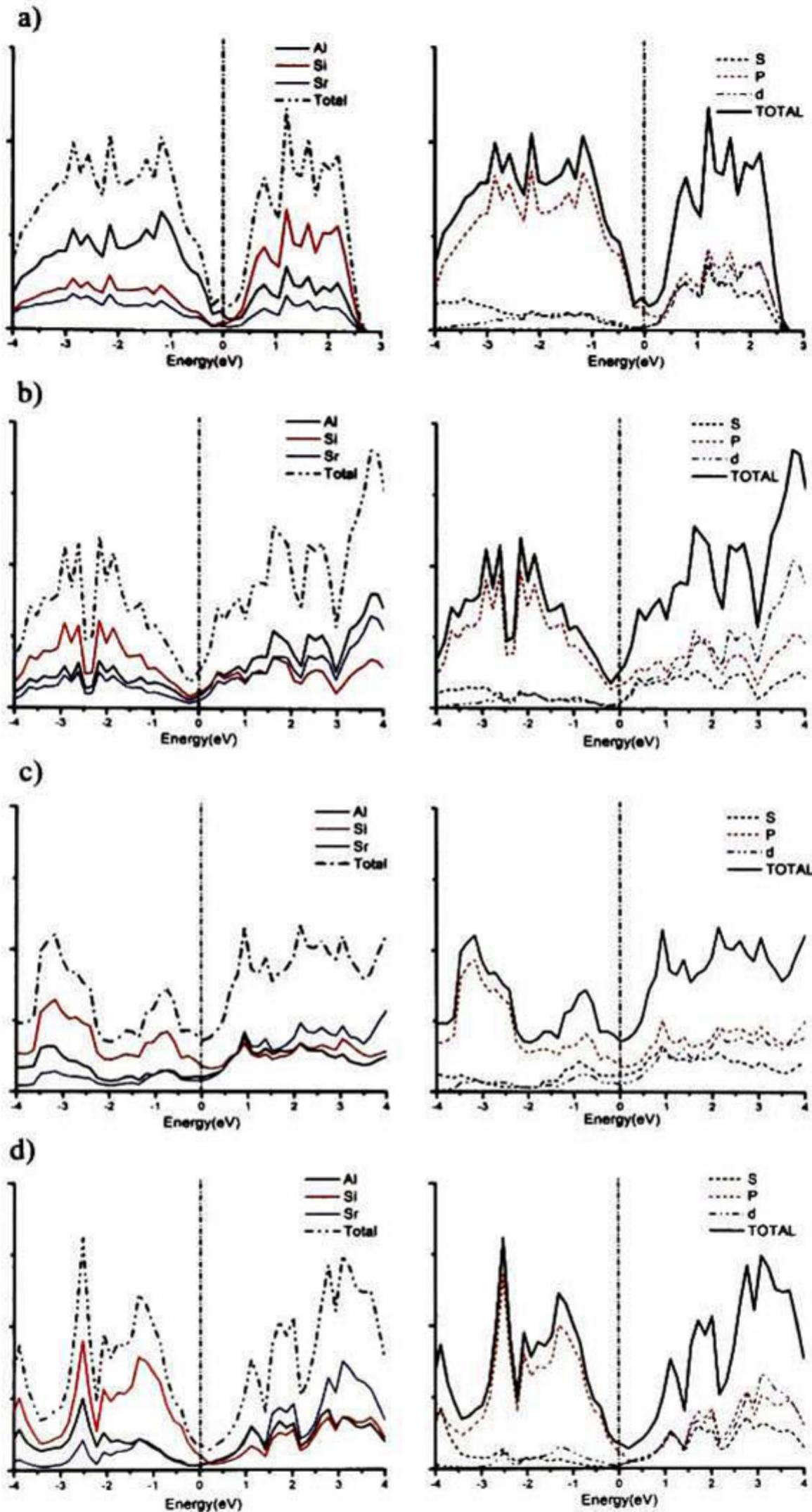


Figura 11.2: Densidad de estados parciales y por átomo, calculados por la aproximación LDA. La coordenada Y esta en unidades arbitrarias normalizadas tomando como referencia la fase trigonal. a)op20 b)os20 c)tI10 d)tri

El análisis de carga Bader[105] fue usado para determinar la transferencia de carga y el tipo de enlace presente en la estructura. En el caso de la estructura

trigonal y la  $op_{20}$  la figura 11.2 muestra que la conducción se da a través de la transición de electrones ( $s - p$ ) en los átomos de Silicio y Estroncio. Los puntos máximos de carga muestran que los electrones están bien localizados entre los átomos de Aluminio y Silicio, donde los átomos de Aluminio son los donadores. EL formalismo de Zintl es completado por la contribución de carga de los átomos de Estroncio a los átomos de Silicio.

El caso de las fases  $os_{20}$  y  $tI_{10}$  es diferente, la figura 11.2 muestra nuevamente que el mecanismo de conducción es a través de los orbitales  $s$  y  $p$ . Sin embargo, hay un incremento en la contribución de los orbitales  $p$  para esas estructuras. Los responsables de el incremento en los orbitales  $p$  son las interacciones Silicio-Silicio. Los máximos de carga calculados para la estructura  $tI_{10}$ , muestran una gran deslocalización, lo que genera un aumento en los estados electrónicos cerca del nivel de Fermi. La principal diferencia entre la fase  $os_{20}$  y  $op_{20}$  es que en la  $os_{20}$  existen enlaces Aluminio-Aluminio y Silicio-Silicio, lo que genera mas deslocalización electrónica que se ve traducida en aumento de estados electrónicos cerca del nivel de Fermi y lo principal es que este tipo de enlaces rompe con el formalismo de Zintl.

La función de localización electrónica y el análisis de Bader muestran que para la fase tetragonal existe un numero de coordinación cinco, lo cual quiere decir que el silicio tendría que usar sus orbitales  $d$  como fue propuesto por Stone[144], el cual mostró que en la química del Silicio este puede utilizar los orbitales  $d$  para formar estructuras complejas con un numero de coordinación cinco. Sin embargo, Con los potenciales que se están utilizando no nos es posible conocer si existen estado  $d$  parcialmente ocupados para los átomos de Silicio.

La figura 11.3 muestra la función de localización electrónica en distintos planos en las estructuras. Se puede observar que en el caso de las fases  $op_{20}$  y  $os_{20}$  existe una gran similitud, principalmente porque son estructuras formados por cordones de Aluminio y Silicio. La principal diferencia que radica entre las estructuras  $op_{20}$  y  $os_{20}$ , es que en el caso de la  $os_{20}$  los cordones están formados por enlaces tipo Al-Al y Si-Si unidos por enlaces Al-Si, mientras que en el caso de la  $op_{20}$  solo existen enlaces Al-Si. Debido a lo anterior la fase  $op_{20}$  muestra una estructura mas estable y con menos estados des-localizados. Como se muestra en la figura 11.3 la trasferencia de carga de Estroncio al Silicio junto con los enlaces Al-Si muestran que la fase  $op_{20}$  es completamente una fase tipo Zintl, mientras que en el caso de la  $os_{20}$  aunque el Estroncio dona carga a los átomos de silicio los enlaces tipo Al-Al generan un déficit de carga que rompe con la regla de Zintl[130].

La figura 11.3 muestra para la fase  $tI_{10}$  un comportamiento muy singular

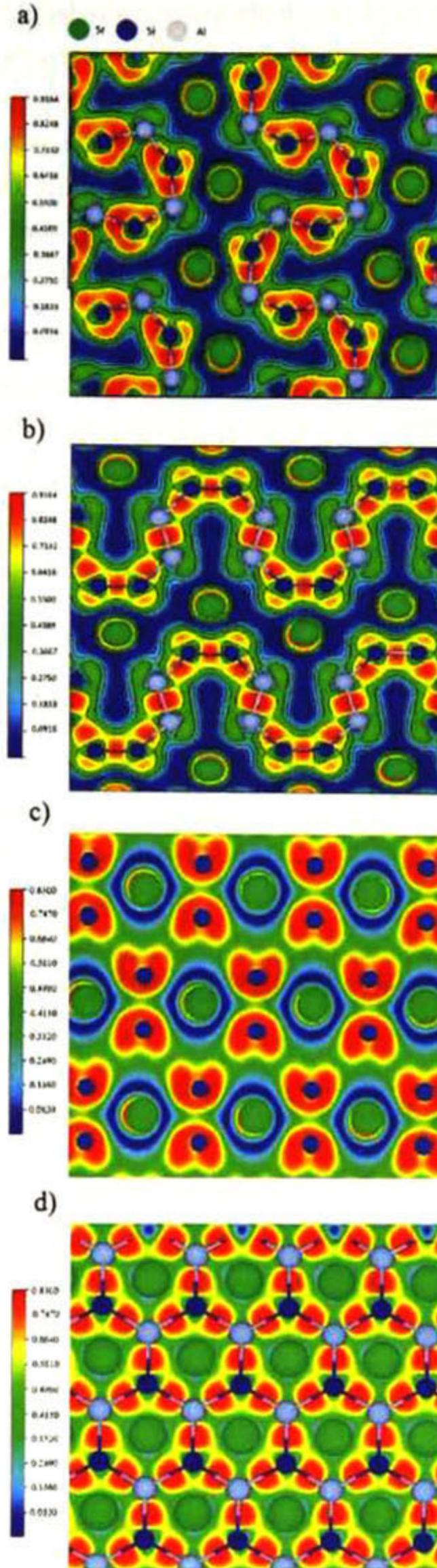


Figura 11.3: Función de localización electrónica (ELF) calculada en distintos planos. a)op20 (010) b)os20 (110) c)tI10 (001) d)tri (001)

donde se aprecia la alta localización electrónica alrededor de los átomos de Silicio, aunado a una gran deslocalización electrónica a través de toda la estructura (parte verde de la figura 11.3). Este comportamiento muestra interacción entre los átomos de Silicio que se encuentran entre las capas de átomos de Estroncio, lo cual como se menciono antes provoca que el carácter metálico de la estructura aumente a través de el aumento de los orbitales  $p$ . La fase tI10 de acuerdo al análisis de carga de Bader[105], muestra no ser una fase tipo zintl.

Para el caso de la fase trigonal la figura 11.3 muestra claramente que esta conformada por anillos de Aluminio y Silicio, donde se calcula una alta localización electrónica entre ellos. Los anillos se encuentran entre las capas de átomos de Estroncio los cuales comparten carga con los átomos de Silicio. La fase trigonal de acuerdo a la función de localización electrónica muestra ser una fase tipo zintl.

## 11.2. Propiedades mecánicas y estabilidad

### 11.2.1. Constantes elásticas

Las constantes elásticas fueron calculadas de la misma manera que en la sección 9.1.3, en la misma sección se mostró también las condiciones de estabilidad para las fases trigonales, tetragonales y ortorombicas. La tabla 11.3 muestra las constantes elásticas calculadas en la aproximación LDA y GGA, donde se aprecia principalmente que los valores  $C_{ij}$  donde  $i$  y  $j$  son iguales, son mayores que cuando  $i$  y  $j$  son diferentes.

Tabla 11.3: Propiedades mecánicas calculadas (en GPa) por la aproximación LDA and GGA para las  $Al_2Si_2Sr$  fases

Fase	$C_{11}$	$C_{22}$	$C_{33}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{23}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$	$B_0$	$B'_0$
Tri											
LDA	134.7	134.7	104.2	46	33.4	33.4	38.6	38.6	44.3	59.1	3.9
GGA	110.3	110.3	72.5	23.5	49.1	49.1	11.4	11.4	43.4	52.6	3.8
tI10											
LDA	121	121	69.3	54.3	51.1	51.1	35.9	35.9	49.1	55.7	4.6
GGA	101.2	101.2	31.4	42	37.1	37.1	22.2	22.2	39.4	46.9	4.6
os20											
LDA	105	99.9	88.6	44.1	45.6	42.7	24	30.8	-3.7	43.3	3.8
GGA	97.4	95.1	85.9	39.4	39.2	39.1	22.7	32.4	2.07	36.9	4.3
op20											
LDA	84.5	122.1	129.5	47.5	47.3	39.8	20.2	29.4	30.7	50	4.2
GGA	81.3	114.5	120.3	38.14	44.48	33.5	17.9	26.3	29.2	43.8	4.7

Lo notable diferencia entre los valores  $C_{ij}^{i=j}$  y  $C_{ij}^{i \neq j}$  muestran que todas las

fases son estables, sin embargo para la fase os20 el valor negativo en la constante  $C_{66}$  en la aproximación LDA y cercano a cero en la aproximación GGA, muestran que esta fase se encuentra en el límite de la estabilidad mecánica.

### 11.2.2. Dependencia del Volumen

Para analizar la estabilidad en función de la presión o el volumen es necesario hacer una serie de cálculos de energía a diferentes condiciones de volumen o presión. La dependencia de la energía en función del volumen o la presión se expresa mediante un modelo a través de una función de estado. Utilizando la ecuación de estado de tercer orden de Birch-Murnaghan[145][146] fue utilizada para calcular el módulo de bulto y su derivada con respecto a la presión, así como las curvas de Energía-volumen que se muestran en la figura 11.4.

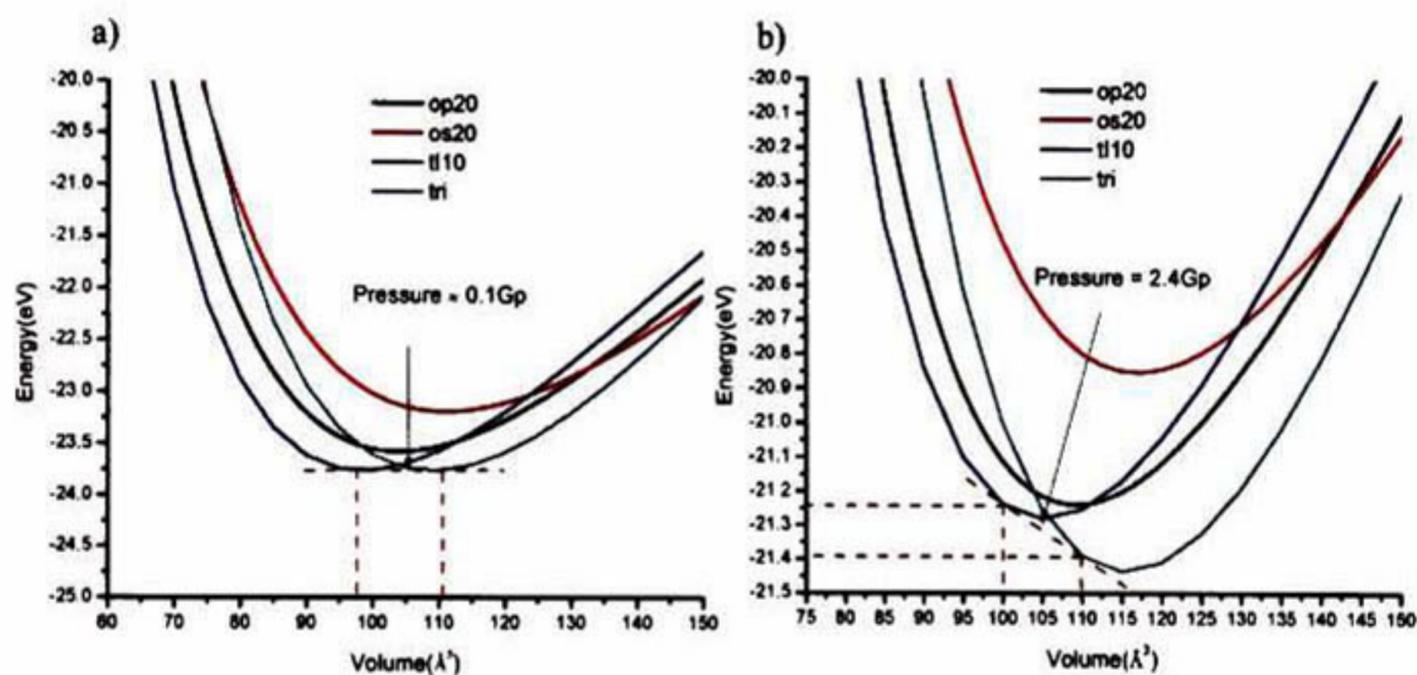


Figura 11.4: Curvas de Energía-volumen calculadas en la aproximación a) LDA y b) GGA. Las curvas fueron normalizadas de acuerdo a las unidades fórmula de la fase trigonal.

La figura 11.4 muestra la energía en función del volumen, donde se puede apreciar que en la aproximación LDA las fase trigonal y tl10 se encuentran prácticamente coexistiendo, mientras en la aproximación GGA si se alcanza a apreciar que la fase trigonal es mas estable a bajas presiones. La fase op20 es entonces una fase meta-estable que no se estabiliza por arriba de las otras dos a ningún valor de presión, aunque la diferencia en energía no descarta que pueda ser formada por contribuciones entropicas debido a que su energía esta cerca de las otras dos. Para la fase os20 su curva de energía-volumen esta muy por arriba de las fases trigonal y tl10, por lo que la existencia de esta fase se descarta ya que el comportamiento en función del volumen no cambia.

La figura 11.5 muestra la densidad de estados calculada en diferentes con-

diciones de presión. De acuerdo al resultado anterior la fase os20 fue descartada del análisis ya que esta no es una fase meta-estable que pueda generarse bajo condiciones de presión.

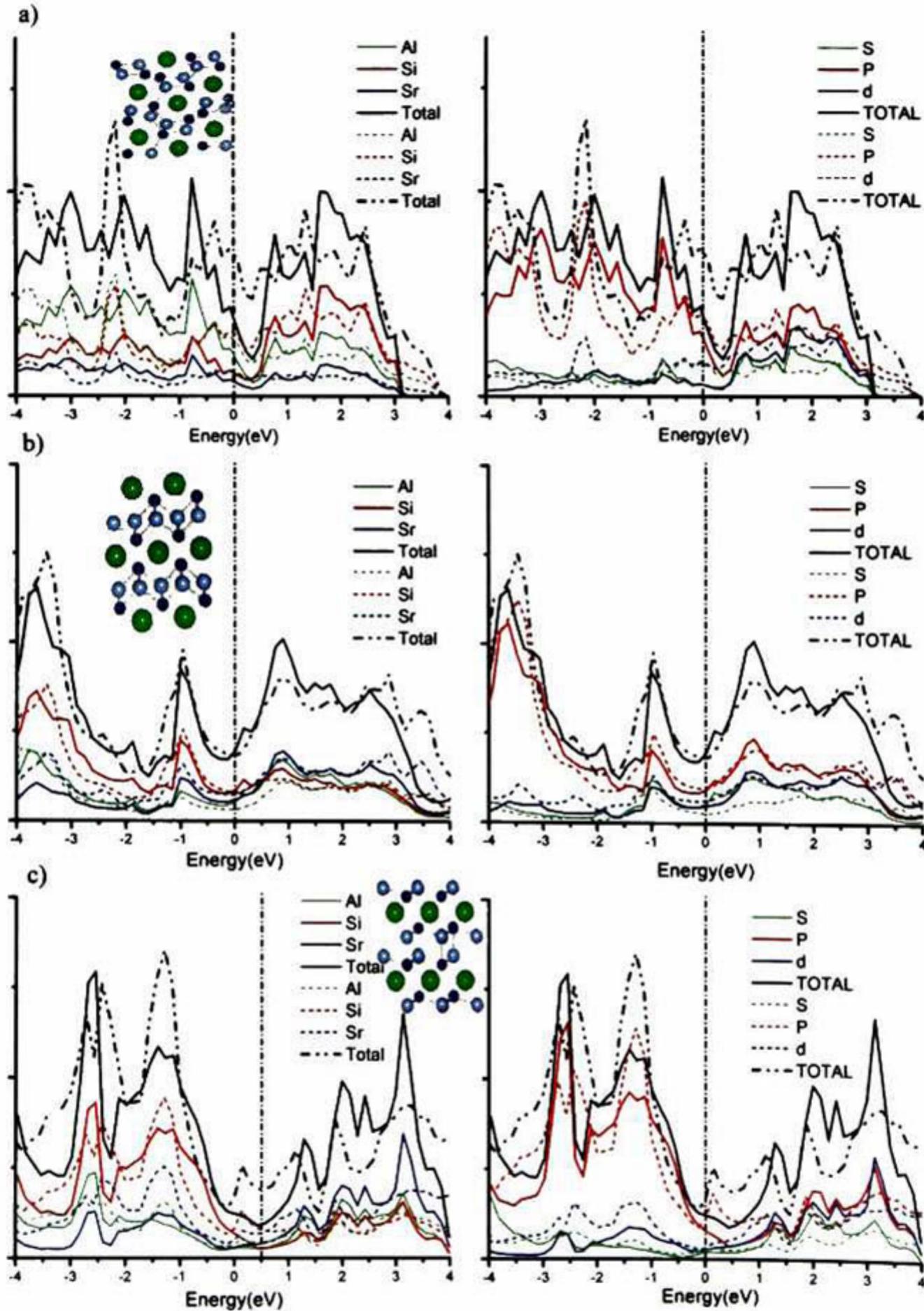


Figura 11.5: Densidad de estados calculada a diferentes condiciones de presión. Línea sólida es a  $13,5GPa$  y línea punteada a  $75Gpa$ . a) Trigonal b) tI10 c) op20

En la fase trigonal hay un incremento de los estado cerca de la energía de Fermi debido a la contribución de los orbitales  $p$ . La presión causa que las capas de Estroncio estén mas cerca haciendo que incrementen las interacciones

Silicio-Estroncio-Silicio. Por tanto, se genera un incremento en la ocupación de los orbitales  $p$ . Para el caso de la fase op20 es totalmente diferente ya que la presión genera que los átomos de Aluminio estén mas cerca, dando como resultado que algunos átomos de Silicio tengan cinco átomos de Aluminio en su numero de coordinación. Este resultado fue confirmado por en análisis de Bader[105] y la función de localización electrónica. Debido al aumento en el numero de coordinación en los átomos de silicio, las ocupaciones en los orbitales  $s$  y  $p$  se incrementa y el carácter metálico es mas fuerte.

Para la fase tI10, el cambio en los orbitales  $d$  es apreciable y el cambio en los orbitales  $p$  puede solo ser visto en la reducción de estados antes del nivel de Fermi. El cambio importante es en los orbitales  $s$  donde el numero de estados cercano a el nivel de Fermi decrece. Una posible explicación usando el análisis de Bader[105], es que bajo presión los electrones en los enlaces tipo Al-Si están mas localizados. Una importante cuestión para la estabilidad de la fase tI10 a altas presiones son los cambios en las distancias de enlace Aluminio-silicio y Silicio-Silicio, como puede verse en la figura 11.6.

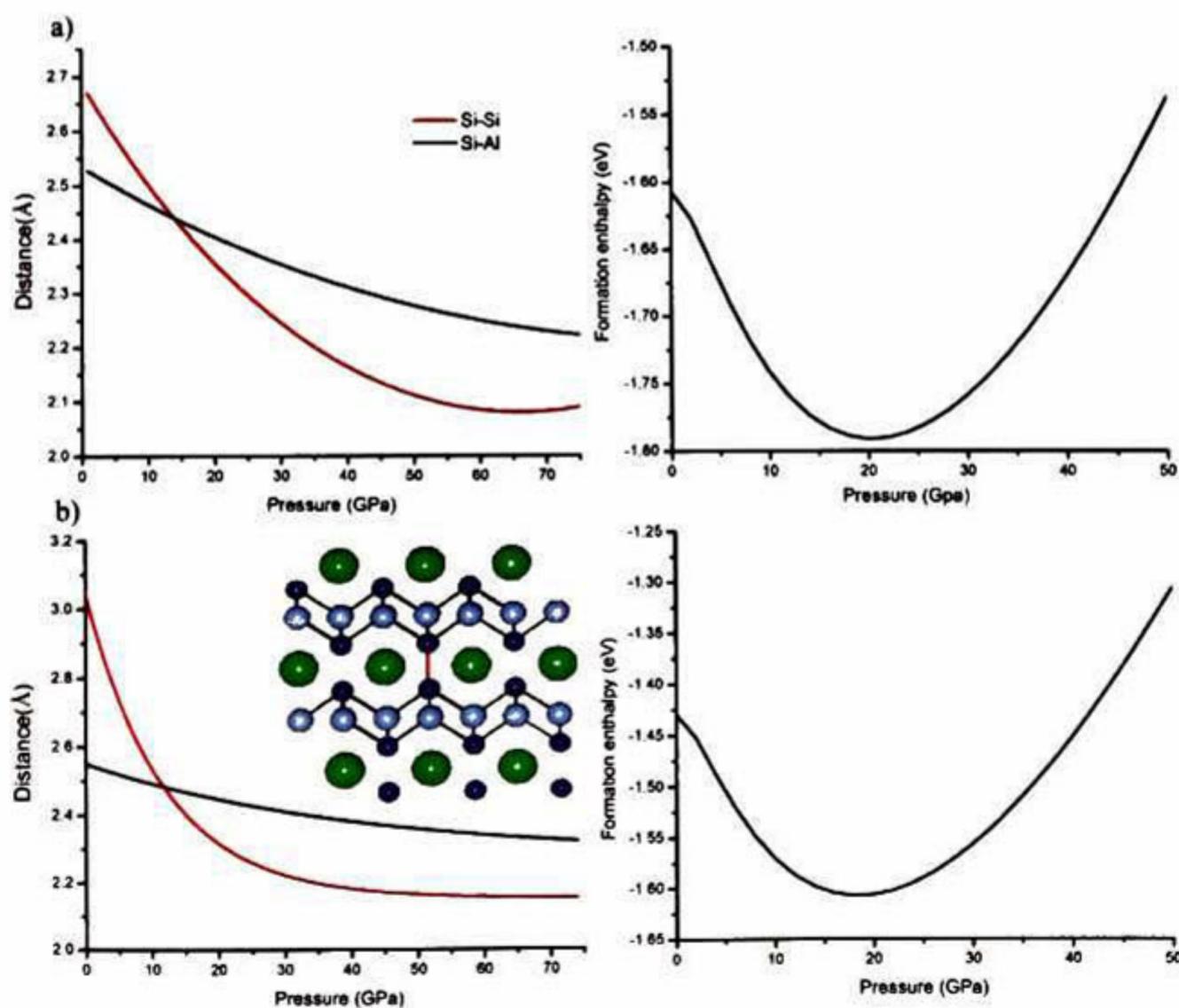


Figura 11.6: Comparación entre las distancias Al-Si y Si-Si de 0 a 75Gpa y entalpía de formación. a) LDA b) GGA

La entalpía de formación fue calculada de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\Delta H_f = E_{(P)}^{tI10} - 2 \times E_{(P)}^{Al} - 2 \times E_{(P)}^{Si} - E_{(P)}^{Sr} \quad (11.1)$$

Donde  $E_{(P)}^{tI10}$  es la energía de la fase tI10 calculada a diferentes condiciones de presión.  $E_{(P)}^{Al}$ ,  $E_{(P)}^{Si}$  y  $E_{(P)}^{Sr}$  son la energía de los elementos puros calculados a diferentes condiciones de presión en su estructura de referencia (Fcc para Al, Sr y tipo diamante para Si).

La distancia Al-Si es usualmente mas larga que la distancia Si-Si a bajas presiones para todas las fases, pero para la fase tI10 hay un punto critico alrededor de  $15GPa$  donde la distancia de Si-Si disminuye drásticamente, mientras que la distancia Al-Si se mantiene casi constante para ese mismo intervalo de presiones. La principal consecuencia es el incremento en la estabilidad a altas presiones como se puede ver en la figura 11.6, donde la entalpía de formación muestra un mínimo alrededor de  $20GPa$ . Para la aproximación LDA y GGA el mínimo esta presente y el valor critico en la distancia Si-Si es  $2,2\text{\AA}$ , después de este valor la estabilidad disminuye nuevamente.

### 11.3. Propiedades vibracionales y termodinámicas

Las propiedades vibracionales fueron calculadas de acuerdo a la sección 8.3. Para el calculo de dispersión de fonones se utilizo una súper-celda de  $2 \times 2 \times 2$  fue usada de forma periódica. Para las fases en la composición  $Al_{0,4}Si_{0,4}Sr_{0,2}$  no existe información experimental disponible, la validación de los resultados teóricos se hicieron de acuerdo a un trabajo previo[115].

La figura 11.7 muestra la dispersión de fonones en los puntos de mayor simetría, junto con la densidad de estados. No se encontró inestabilidad en ninguna de las cuatro fases, la linea punteada muestra la frecuencia de Debye, se puede observar que la densidad de estados por arriba de la linea y por debajo es casi la misma. Para las fases tipo caltrato lo modos referente a las bajas frecuencias son por las vibraciones de los átomos de Estroncio dentro de las cajas que son formadas por los átomos de Silicio y Aluminio. Por arriba de la frecuencia de Debye los modos corresponden a las vibraciones Al-Si en el caso de la fase op20, para la fase os20 se puede apreciar dos picos con una intensidad diferente estos son por las vibraciones que tienen los enlaces Al-Al y Si-Si, entre los dos picos se alcanza a ver un tercero que corresponde a las vibraciones Al-Si.

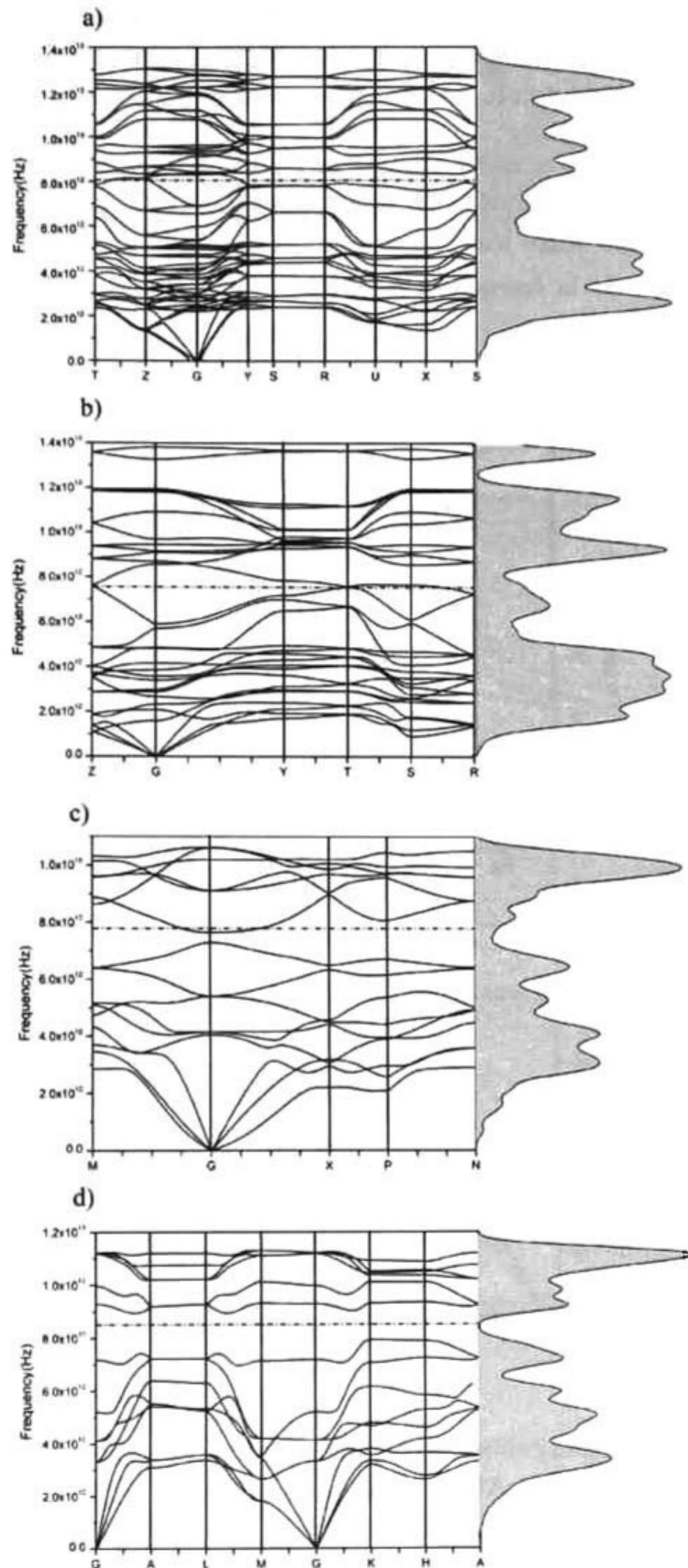


Figura 11.7: Dispersión de fonones en los puntos de mayor simetría y densidad de estados

El caso de las fases que están conformadas en capas como la trigonal y la tI10, se observa un pico alrededor de  $1 \times 10^{13} Hz$  el cual es debido a la vibración de los átomos de Aluminio que se encuentran entre las laminas de átomos de Estroncio.

Para todas las fases se observa en la densidad de estados que no existen brechas de energía entre los distintos modos y que la frecuencia mayor no esta muy por arriba de la frecuencia de Debye. Por tanto, las cuatro fases solidas tienen un comportamiento como solido de Debye como se puede ver en la figura 11.8.

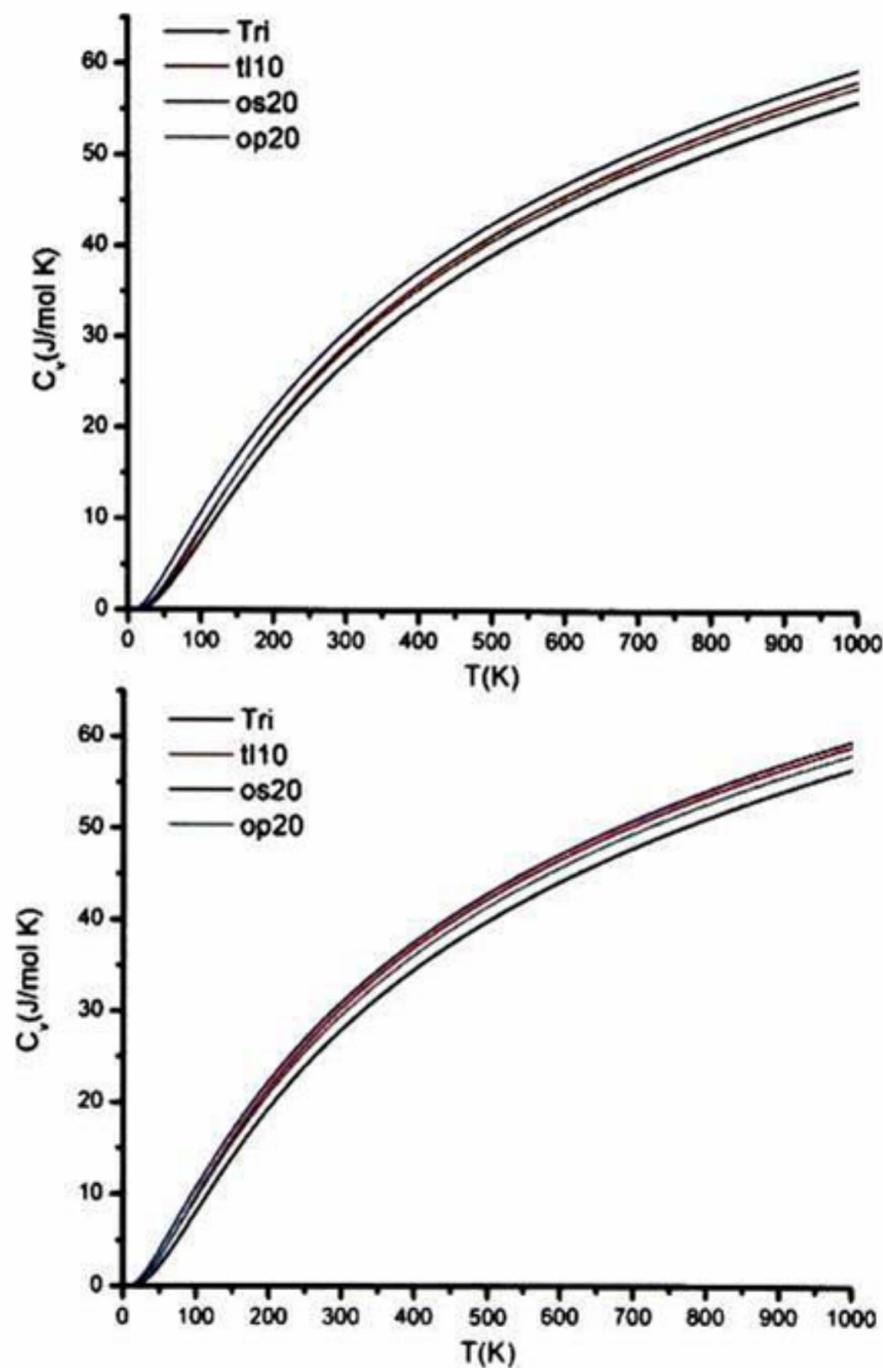


Figura 11.8: Capacidad calorífica a volumen constante calculada por las dos aproximaciones. Arriba: LDA, Abajo: GGA

La capacidad calorífica de los cuatro solidos muestran un comportamiento similar, lo cual se explica con la frecuencia de Debye calculada (ver figura 11.7) la cual no es muy diferente para los cuatro fases. La fase trigonal es la que presenta la capacidad calorífica menor, mientras que la fase os20 es la que tiene la mayor. Lo mas importante tanto para los procesos metalúrgico como para

el estudio de materiales termoeléctricos es que entre la fase trigonal y la fase tl10 que se encuentran en equilibrio existe una diferencia que puede ser medida experimentalmente.

Para un mejor análisis de la capacidad calorífica la figura 11.9 muestra el comportamiento cubico de la capacidad calorífica en función de la temperatura.

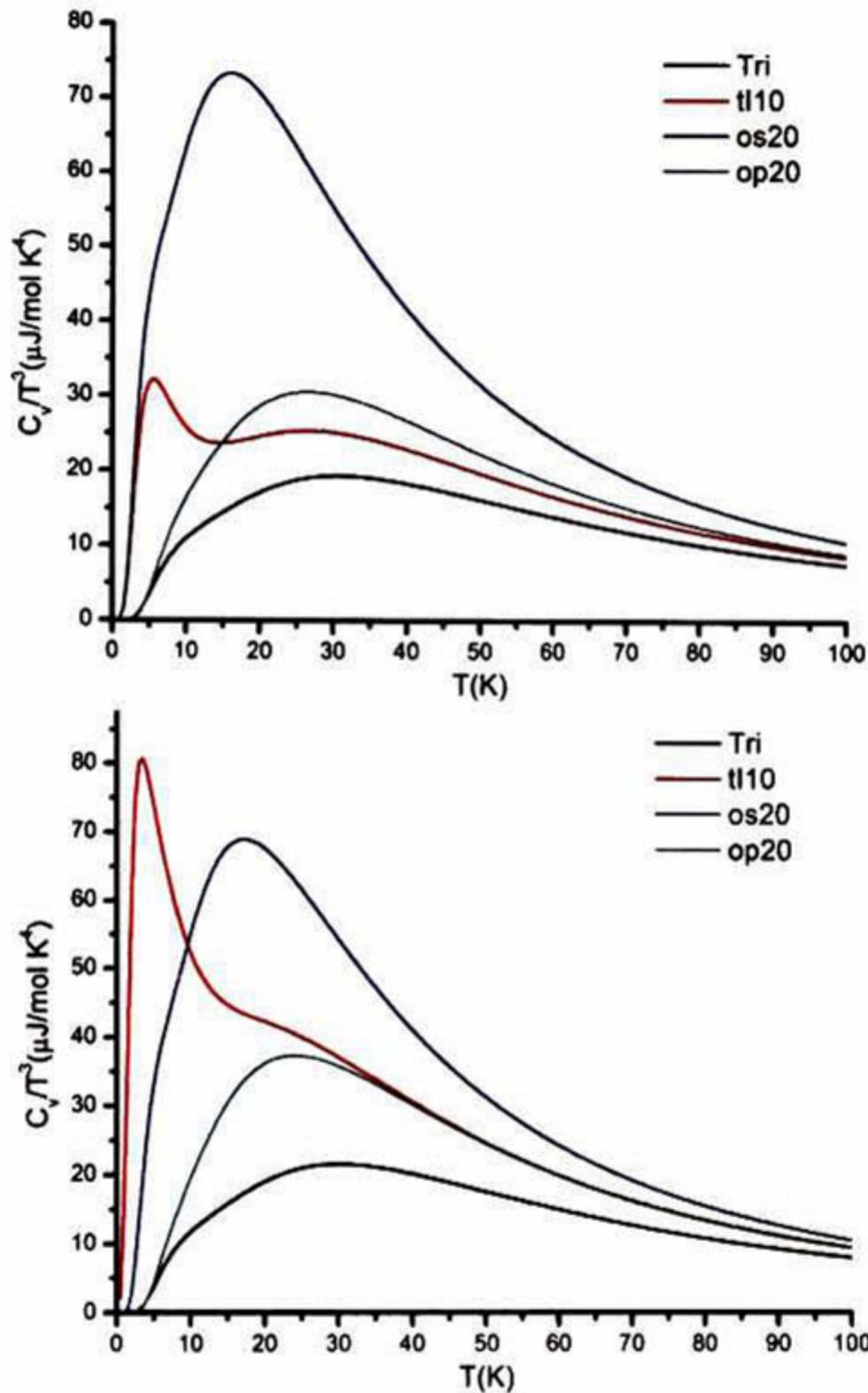


Figura 11.9: Dependencia cubica de la capacidad calorífica en función de la temperatura . Arriba: LDA, Abajo: GGA

La dependencia cubica de la capacidad calorífica muestra que a bajas temperaturas existen grandes diferencias entre las cuatro fases, el máximo que se observa en la figura 11.9 representa el límite donde la parte cuántica de el oscilador armónico contribuye de mayor manera que la parte clásica a la capacidad calorífica.

La curva de  $C_v/T^3$  para la fase tI10 muestran un comportamiento muy diferente entre la aproximación LDA y GGA, se puede ver que en la aproximación LDA el pico alrededor de los 5K es inferior al que presenta la fase os20, mientras que en la aproximación GGA este pico crece abruptamente. Lo anterior sugiere que la parte cuántica de los fonones esta relacionada con la estabilidad de las fases. en la figura 11.10 se muestra la energía libre a diferentes, donde se aprecia que en la aproximación GGA la fase tI10 es menos estable que la fase op20 en todo el rango de temperaturas.

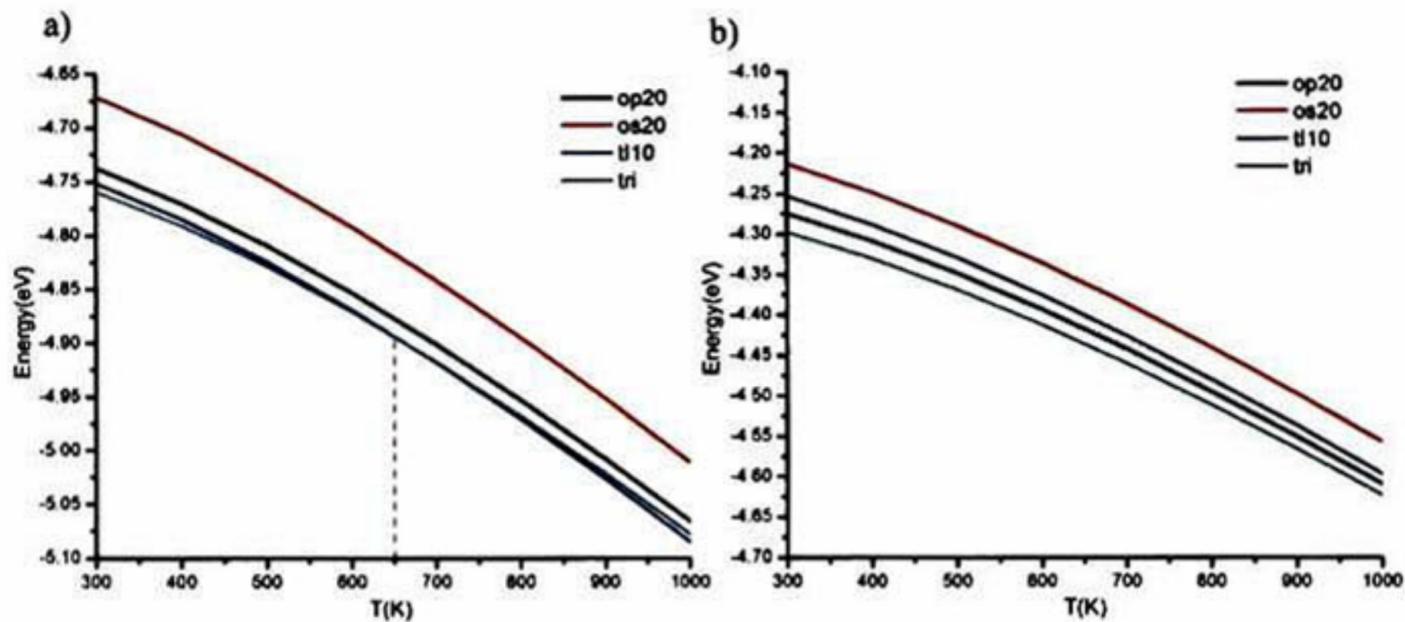


Figura 11.10: Energía libre calculada en función de la temperatura en las dos aproximaciones . a) LDA, b) GGA

La figura 11.10 muestra que la estabilidad de la fase os20 no aumenta con la temperatura, muestra que para la fase op20 se observa que para las dos aproximaciones siempre es una fase meta-estable. La aproximación LDA presenta alrededor de 650K una transición Trigonal-Tetragonal(tI10) que no había sido reportada con anterioridad, sin embargo en un estudio reciente echo por Kauzlarich[18], muestra una endotérma en el análisis de TG/DSC en 550°C que no fue completamente identificado. La explicación que se le atribuyo fue un remanente de aleación Aluminio-Silicio cerca de su punto eutectico. Sin embargo, debido a la pequeña diferencia en la energía que se observa en la figura 11.10, la endotérma puede ser atribuida a la transición de fase Trigonal-Tetragonal.

# Capítulo 12

## Caltrato tipo I : $Al_{16}Si_{30}Sr_8$

### Índice

---

<b>12.1. Estructura</b>	<b>142</b>
12.1.1. Estructura atómica	142
12.1.2. Estructura Electrónica	143
<b>12.2. Propiedades vibracionales y Estabilidad</b>	<b>147</b>
12.2.1. Estabilidad en función de la composición	147
12.2.2. Formación de Vacancias	149
12.2.3. Propiedades vibracionales	150
<b>12.3. Meta-estabilidad</b>	<b>152</b>
12.3.1. Dinámica molecular	152
12.3.2. Metadinamica	153
<b>12.4. Propiedades termoeléctricas</b>	<b>156</b>
12.4.1. Ecuaciones de transporte	156
12.4.2. Calculo de el coeficiente de Seebeck	157

---

Los materiales tipo caltrato son aquellos que en su estructura atmica forman cavidades capaces de albergar a un átomo dentro de ella. Los primeros caltratos que se estudiaron fueron de tipo orgánico[147][148], los cuales forman las cavidades con elementos que tienen enlaces covalentes. Existen una variedad de caltratos los cuales han sido clasificados[149][150] por la simetría y forma de las cagas que contenga la estructura en su red unitaria. En la actualidad existen reportados cerca de 110 compuestos íter-metálicos que son inorgánicos con estructura tipo caltrato, de los cuales mas de el 80 % son de tipo I[20]. La importancia de este tipo de materiales fue primeramente por sus cualidades superconductoras[21][151], pero recientemente se descubrió que pueden tener propiedades termoeléctricas prometedoras[152][32] para la creación de nuevos dispositivos.

Las propiedades de los materiales tipo caltrato dependen fuertemente de la estructura cristalina como electrónica y de la composición, pequeñas variaciones en esas variables pueden originar un gran cambio en las propiedades de interés. Los principal propiedad que presentan los caltratos es su baja conducción térmica de red[25][24], sin embargo dicho fenómeno no se a entendido completamente y se cree que la relación principal es la movilidad de átomo dentro de la caga.

El presente capitulo describe un estudio estructural, electrónico y vibracional del caltrato  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$  el cual es tipo I, a si como el estudio de posibles estados transitorios meta-estables en la estructura.

## 12.1. Estructura

### 12.1.1. Estructura atómica

El caltrato  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$  esta conformado por una composición de 29.62 % de Aluminio, 55.55 % de Silicio y 14.81 % de Estroncio, en su forma estequiometría. En la figura 12.1 se muestra la celda unitaria la cual consiste de 45 átomos.

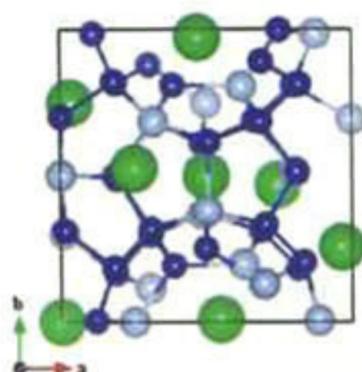


Figura 12.1: Celda unitaria del caltrato  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$

El caltrato tipo I, es en realidad una solución solida entre los átomos de Aluminio y Silicio, lo cuales pueden estar aleatoriamente distribuidos. Sin embargo, en el estado basal se considera la estructura de menor energía, la cual tiene ciertas restricciones en el acomodo de los átomos Al-Si. En el presente capitulo usaremos una configuración para el estado basal creada de acuerdo a las reglas propuestas por Blake, NP. *et al*[143]. Las cuales consisten principalmente en que los átomos de Aluminio no pueden estar cerca, y que a su vez deben de estar lo mas retirado posible. La figura 12.2 muestra la celda unitaria del caltrato tipo I expandida en las tres direcciones.

Se puede observar que debido a la relación de casi dos a uno que tienen el Silicio y el Aluminio, una gran parte de la estructura esta conformada por enlaces del tipo Silicio-Silicio.

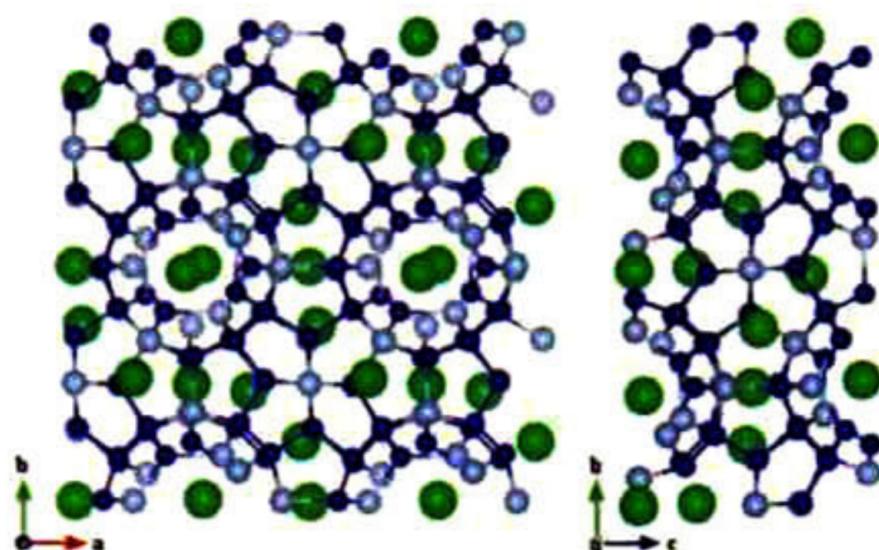


Figura 12.2: Celda expandida  $2 \times 2 \times 2$  del caltrato  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$

A lo largo de toda la estructura, como se puede ver en el plano XY y YZ en la figura 12.2 se forman cavidades que albergan a los átomos de Estroncio, existen dos tipo de cavidad en el caltrato tipo I: con 20 átomos y con 24 átomos. La figura 12.3 muestra la forma de las dos cavidades, donde se aprecia

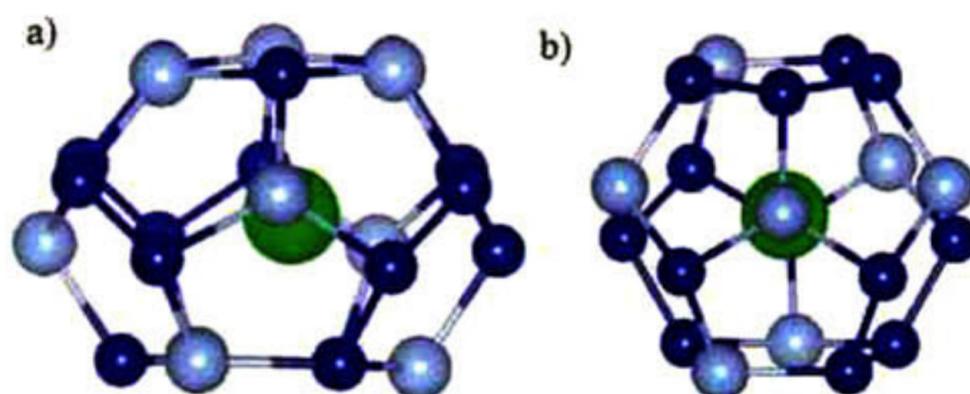


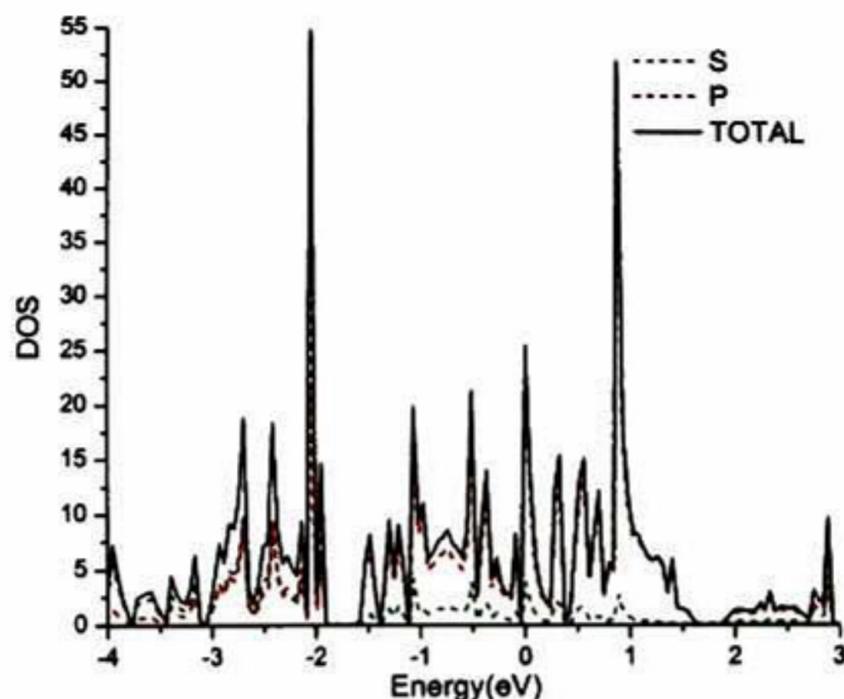
Figura 12.3: Cavidades de a) 24 y b) 20 átomos en el caltrato tipo I

que el átomo de Estroncio se encuentra en la parte central de la misma. Como se puede observar la caja de 24 átomos es menos simétrica que la caja de 20 átomos, por lo que la posición del átomo central no será la misma para las dos cagas.

### 12.1.2. Estructura Electrónica

Para el cálculo de la estructura electrónica se utilizó la estructura relajada que se menciona en el capítulo 9. La información cristalográfica, parámetros de red y entalpías de formación se encuentran en el mismo capítulo.

Para el análisis de la estructura electrónica del caltrato  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$ , se calculó por separado la estructura electrónica de los compuestos  $Si_{46}$ ,  $Si_{46}Sr_8$  y  $Al_{16}Si_{30}$ . La figura 12.4 muestra la densidad de estados del caltrato  $Si_{46}$  cuyo grupo espacial es  $Pm\bar{3}n$ .


 Figura 12.4: Estructura electrónica del caltrato  $Si_{46}$ 

La densidad de estados muestra para el compuesto  $Si_{46}$  muestra tener un comportamiento de semiconductor, la energía de Fermi fue desplazada a un valor cerca de 1.5 eV, en comparación con resultados previos para este compuesto [153] [37]. El valor de la energía de brecha fue calculada alrededor de 0.4 eV comparada con el valor de 0.7 eV reportado. El motivo de las discrepancias se deben principalmente a cuestiones de la simetría. La estructura utilizada fue la que se obtuvo después de una relajación total que dio origen a una celda triclinica con pequeñas desviaciones en los parámetros de red y en los ángulos, siendo casi cubica.

La Densidad de estado por elemento y parcial de los compuestos  $Al_{16}Si_{30}$  y  $Si_{46}Sr_8$  junto con las del caltrato  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$  se muestra en la figura 12.5.

Se puede observar que la densidad de estados para el  $Si_{46}Sr_8$  que la energía de Fermi se desplaza por los átomos de Estroncio, principalmente por la contribución de los orbitales  $d$ . La energía de brecha se ensancha con respecto a la de  $Si_{46}$  alrededor de 0.1 eV.

La estructura de caltrato  $Si_{46}$  sufre de una compresión con la adición de átomos de Estroncio, pasa de un volumen de 1362 Å sin Estroncio a un volumen de 1043 Å con Estroncio, lo cual indica que los átomos de Estroncio atraen a los átomos de Silicio de la caja que los rodea provocando la compresión.

En la figura 12.5 (b) se encuentra la densidad de estados del caltrato con una composición  $Al_{16}Si_{30}$ , los átomos de Aluminio tiene una distribución igual a la del caltrato  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$ . Los estados en la energía de Fermi para este compuesto cambia radicalmente con respecto a el caltrato puro  $Si_{46}$ , dejando una energía de brecha de aproximadamente 1 eV. La presencia de átomos de Aluminio hace que el caltrato de Silicio se convierta en un semiconductor tipo P, como se puede

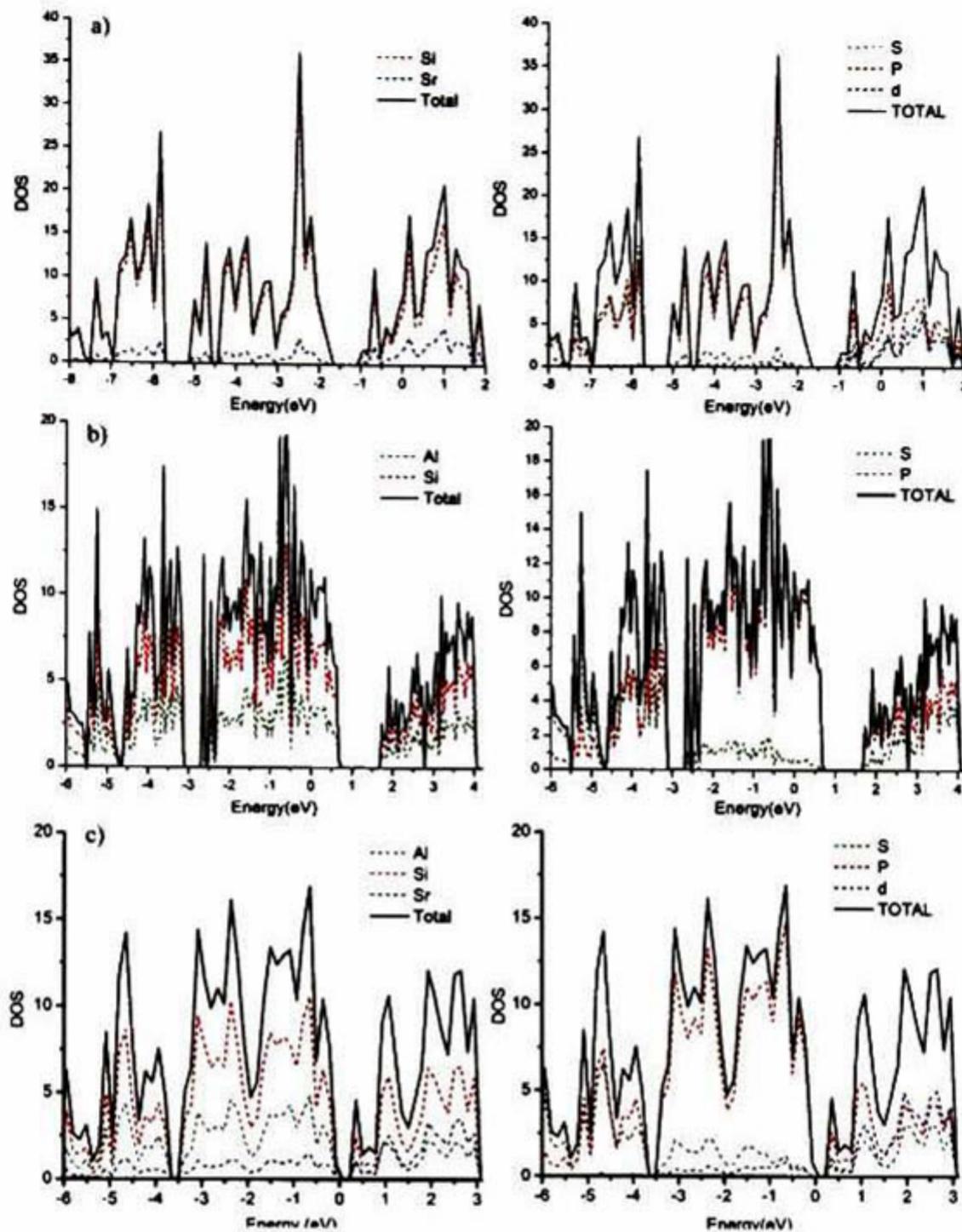


Figura 12.5: Densidad de estados de los compuestos: a)  $Si_{30}Sr_8$ , b)  $Al_{16}Si_{30}$  y c)  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$

observar en la densidad de estados donde la cantidad de estados cerca de la energía de Fermi en la banda de conducción aumenta siendo estos estados los llamados huecos.

Después de lo anterior si se analiza la densidad de estados del caltrato este-reométrico  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$  nos damos cuenta que es la combinación de la densidad de  $Si_{30}Sr_8$ , que tiene un comportamiento tipo N y de la densidad de  $Al_{16}Si_{30}$  que tiene un comportamiento tipo P. La combinación anterior provoca que la energía de brecha se disminuya a menos de 0.2 eV, por la concentración de huecos y electrones en la energía de Fermi.

La figura 12.6 muestra la función de localización electrónica en el plano XY con un 'isovalue' de 0.8, equivalente a la máxima localización electrónica para el caltrato  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$ . Se puede ver en la figura que los electrones están igualmente distribuidos alrededor de los átomos de Silicio y Aluminio por lo que ambos

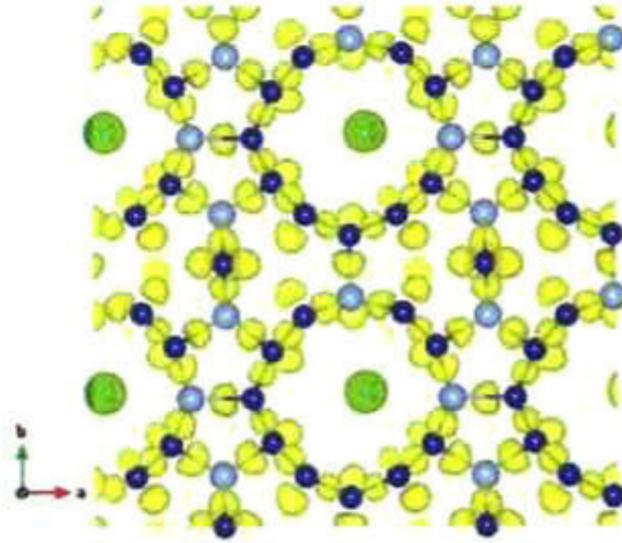


Figura 12.6: Función de localización electrónica del caltrato  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$

están unidos en forma tetragonal. Como se había descrito anteriormente[151] lo anterior es resultado de la hibridización  $s - p$  lo que lo hace de los pocos semiconductores con hibridización  $sp^3$

La figura 12.7 muestra la estructura de bandas en los puntos de mayor simetría para el caltrato  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$ .

La banda de valencia se encuentra en el punto G  $(0,0,0)$ , mientras la banda de conducción esta en el punto X $(0,1/2,0)$  lo cual lo convierte en una energía de brecha indirecta en la transición  $G - X$ .

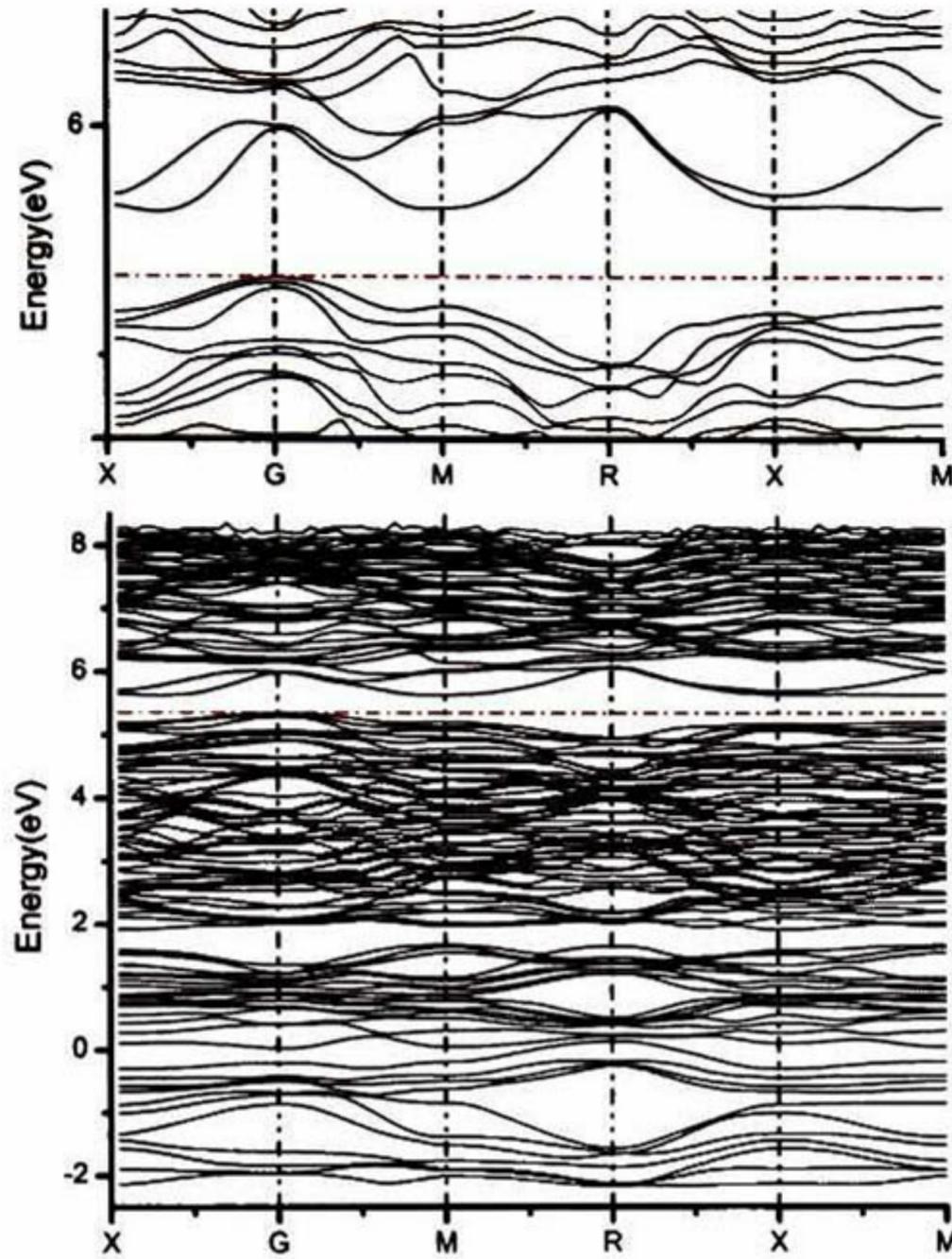


Figura 12.7: Estructura de bandas electrónicas para el caltrato  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$ , la línea en rojo es el nivel de Fermi

## 12.2. Propiedades vibracionales y Estabilidad

### 12.2.1. Estabilidad en función de la composición

Una de las principales cuestiones para la estabilidad de caltrato  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$  es su composición, debido a que es una solución sólida se puede encontrar diferentes composiciones, como se reporta en sistemas análogos[154] que son caltratos de tipo I y formula  $A_8M_nX_{46-n}$  donde  $A$  es un elemento del grupo II,  $M$  es un metal y  $X$  es Silicio o Germanio. La figura 12.8 muestra la energía en función de la composición, así como el cambio de volumen en la línea de composición  $Sr_8Si_{46} \rightarrow Al_{16}Si_{30}Sr_8$ .

Debido a que la celda unitaria tiene 46 posiciones para los átomos de Silicio donde los átomos de Aluminio pueden estar sustituyendo posiciones, las posibles combinaciones son muchas. Para este estudio se partió de la estructura

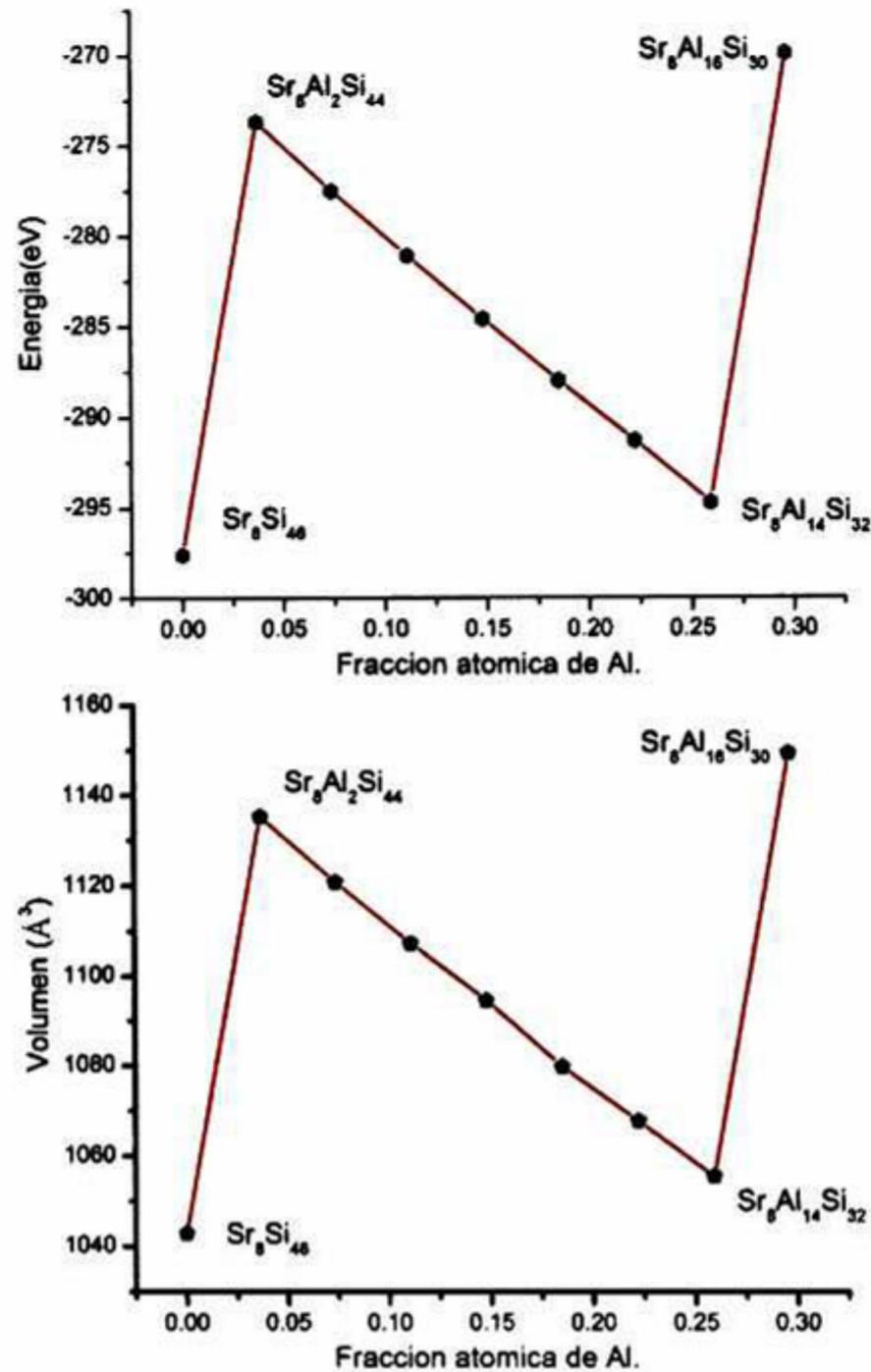


Figura 12.8: Comparación de la energía (arriba) y el volumen (abajo) en función de la composición de Aluminio. (Los valores son por celda unitaria)

$Sr_8Si_{46}$  y se fueron sustituyendo átomos de aluminio hasta llegar a la estructura del  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$  mencionada en la sección 12.1.1. Para no romper las reglas de Blake[143] los átomos de Aluminio fueron tomando el orden que ocupan en la celda unitaria del caltrato  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$  y de esta manera se garantiza que no habrá interacciones Aluminio-Aluminio y que la distribución de los mismos será uniforme.

Como se puede observar en la figura 12.8 la energía del compuesto  $Sr_8Si_{46}$  es la menor y sufre un abrupto aumento cuando existe una sustitución de alrededor de 5% en átomos de Aluminio. Sin embargo se aprecia un comportamiento lineal de la energía con respecto a la composición, donde cerca de el 30% en átomos de Aluminio se observa el mínimo en la energía, siendo el compuesto más estable el de composición  $Sr_8Al_{14}Si_{32}$ .

La diferencia tan grande en energía indica que es más factible la formación

de el caltrato con una composición atómica cerca del 30 % at. de Aluminio y esto se puede corroborar por el cambio de volumen. En la figura 12.8 (b) se ve como también existe un cambio abrupto de volumen en la composición antes mencionada y como hay también un cambio de volumen en la composición de 5 % at. de Aluminio. Este cambio en el volumen es un reflejo de las interacciones atómicas en las cajas que forman el caltrato. Como se vio antes la estructura pura de  $Si_{46}$  tiene un valor mayor en volumen que el caltrato con  $Sr_8Si_{46}$ , lo que indicaba que las interacciones Si-Sr estabilizan el caltrato al reducir el volumen y también su energía. Sin embargo, las pequeñas adiciones de Aluminio provocan que las interacciones Si-Sr disminuyan haciendo que el volumen aumente y por tanto la inestabilidad también.

### 12.2.2. Formación de Vacancias

Para el caso del estudio de la estabilidad en función de las vacancias se siguió la metodología de la sección anterior (12.2.1), donde a partir de la estructura  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$  nos dirigimos a la estructura  $Sr_8Si_{46}$  por efectos de la formación de vacancias. Este solo representa el caso de estudio de vacancias en los sitios que ocupan los átomos de Aluminio,

La figura 12.9 muestra la energía en función de el numero de vacancias por celda unitaria , así como el cambio de volumen. En el caso de la linea roja se considero el compuesto si Aluminio  $Sr_8Si_{46}$  en el cual las vacancias fueron creadas en las posiciones que le corresponderían a un átomo de aluminio en el caltrato  $X_{46}$ . Para la linea negra se considero en compuesto  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$  y las vacancias fueron echas en el mismo sitio que en el caso anterior, con la intención de verificar que tan relacionado estaba el mecanismo de sustitución-vacancia en este tipo de caltratos.

En la gráfica 12.9(arriba) se puede ver que la curvas de energía nunca se cruzan lo que indica que no existe una preferencia en el sistema para formar vacancias y se puede observar que para los dos casos las vacancias provocan gran inestabilidad en la red.

Se puede inferir a partir de una comparación e la figura 12.9 y 12.8 que lo que si es posible es que exista un mecanismo en el cual si se parte del compuesto  $Sr_8Si_{46}$ , si este tiene vacancias su energía es mas positiva y esta se minimiza cuando el Aluminio entra en el compuesto, sugiriendo así un mecanismo de formación de caltratos no estereométricos.

El caso de la disminución de volumen por la formación de vacancias era un resultado que se esperaba, debido a que ante la ausencia de un átomo los átomos

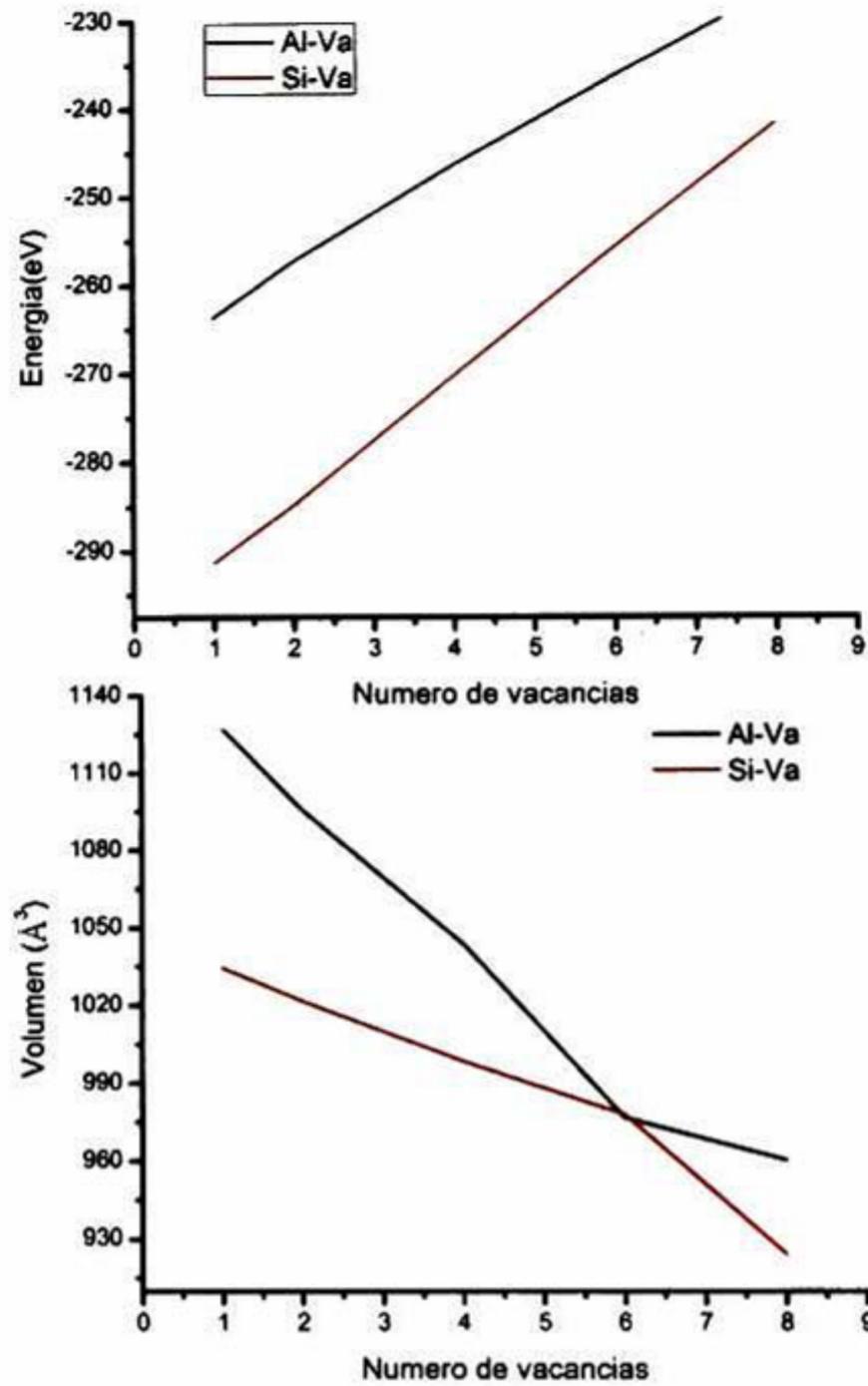


Figura 12.9: Comparación de la energía (arriba) y el volumen (abajo) en función de vacancias: Línea roja compuesto  $Sr_8Si_{46}$  vacancias de Silicio, línea negra compuesto  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$  con vacancias de Aluminio. (Los valores son por celda unitaria)

de Silicio que quedan compensan con las iteraciones con los átomos de Estroncio compactando aun mas la red. Se puede observar un punto critico alrededor de 6 vacancias, este es debido a un reacomodo estructura que tiene la red en el que se encontró una perdida mayor en la simetría de la celda unitaria.

### 12.2.3. Propiedades vibracionales

Las propiedades vibracionales fueron calculadas de acuerdo a la sección 8.3, en el que se hicieron varias consideraciones. Debido a que la celda unitaria es grande (54 átomos) el calculo de fonones fuera del punto Gamma requeriría de una supercelda  $2 \times 2 \times 2$  lo que significa una supercelda de 432 átomos lo que representa

un gasto computacional excesivo. Lo anterior aunado a que la fase  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$  presenta una simetría casi nula lo que indica que se tienen que para calcular la matriz dinámica se requieren de 324 desplazamientos. Para simplificar el trabajo se considero los 324 desplazamientos pero solo se utilizo la celda unitaria, debido a que los parámetros de red son mayores a  $10 \text{ \AA}$ , lo que indica que se puede hacer un muestreo de toda la zona de Brillouin sin interferencias por los desplazamientos de átomos próximos.

La figura 12.10 muestra la dispersión de fonones en los puntos de mayor simetría junto a la densidad e estados de vibración, para el caltrato  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$

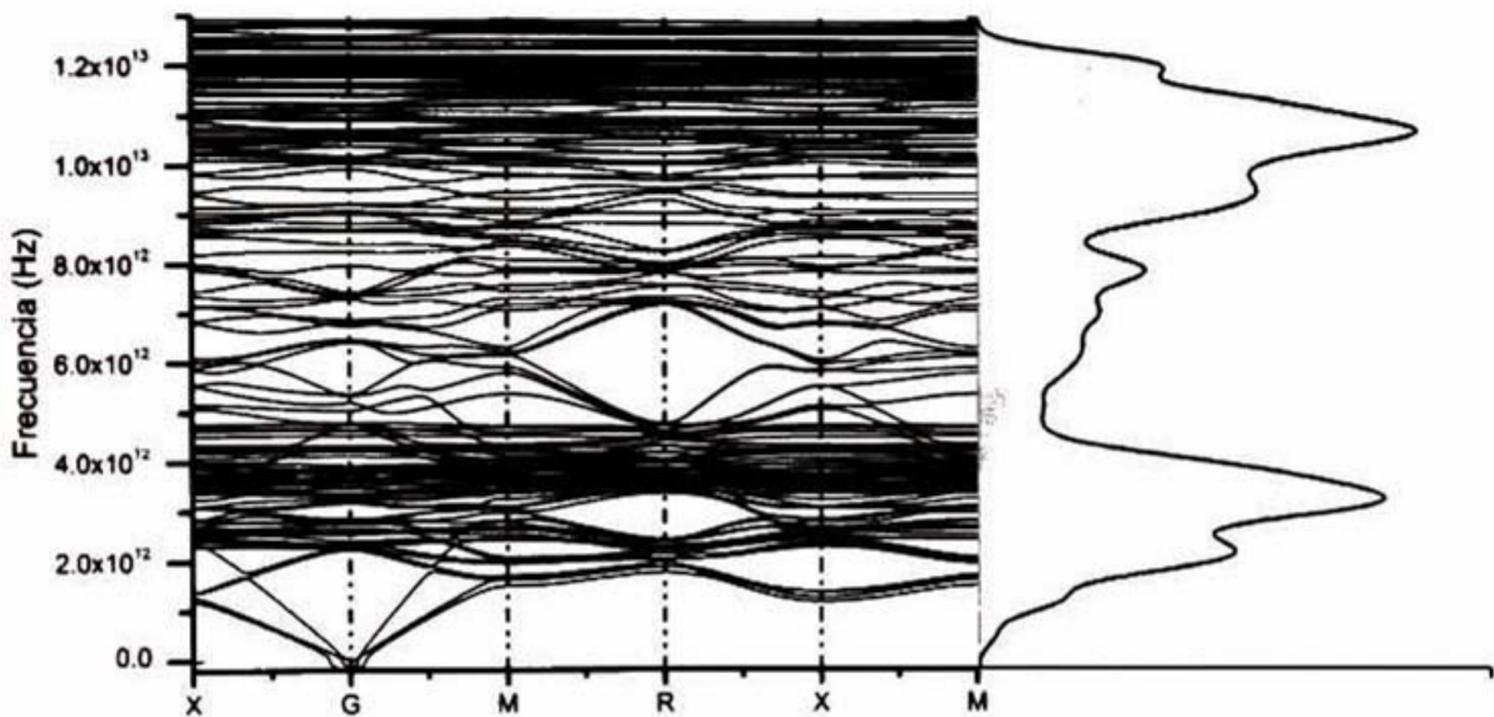


Figura 12.10: Dispersión de Fonones en los puntos de mayor simetría, con la densidad de estados vibracionales

Se puede observar que no existen brecha de energía entre los modos acústicos y ópticos en la densidad de estado, donde resaltan principalmente dos picos uno en aproximadamente  $3 \times 10^{12} Hz$  y otro en  $1.1 \times 10^{13} Hz$ . El de mas baja energía corresponde a las vibraciones de los átomos de Estroncio en las dos cajas formadas por los átomos de Al-Si. El de mayor energía corresponde a la vibración de átomos de Aluminio los cuales tienen diferentes posiciones cristalográficas (ver ref:[143]), por esa razón se desdoblan del pico principal otros dos.

Se puede observar también que en el punto Gamma existen modos imaginarios lo cual representaría que la estructura tiende a la inestabilidad, sin embargo la densidad de estados muestra que la cantidad de modos imaginarios es mínima por lo que se puede atribuir ese resultado a que el calculo se realizo sobre la celda unitaria y que en realidad existe una poca de interacción entre átomos vecinos en el calculo de las constantes de fuerza.

Para ratificar lo anterior se calcularon los fonones en Gamma para la misma

estructura pero con un método de diferencias finitas[155] implementado en el código VASP[98][99]. El resultado en los valores de los fonones en gamma muestra que no existen modos imaginarios y que los valores en energía son mas altos, lo que muestra que las constantes de fuerza fueron sobre valuadas.

## 12.3. Meta-estabilidad

### 12.3.1. Dinámica molecular

Para entender el proceso que tiene el caltrato cuando es sometido a una temperatura superior a la de 0K se realizaron diferentes pruebas de dinámica molecular Car-Parrinello[156][157] implementada en el código con el mismo nombre CPMD[107] (Car-Parrinello Molecular Dynamics). La figura 12.11 muestra la simulación a distintas temperaturas atra ves de 10000 pasos de dinámica molecular equivalente a 483 femtosegundos.

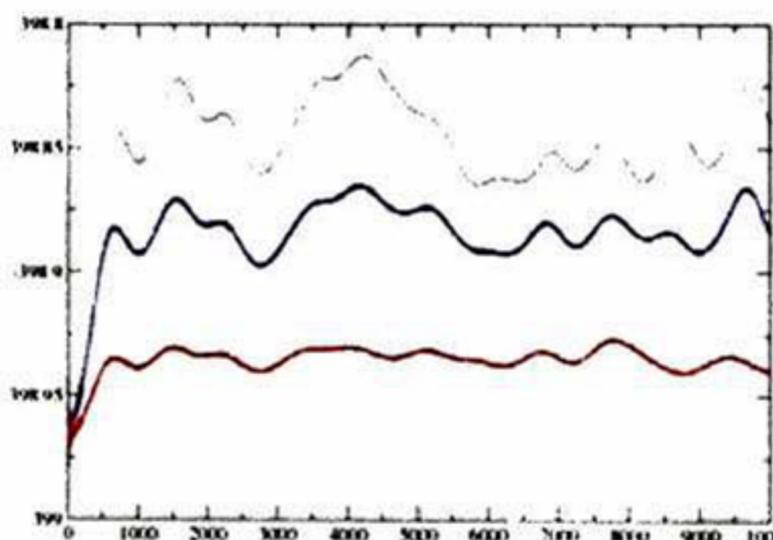


Figura 12.11: Dinámica molecular Car-Parrinello realizada a 120 K, 300 K 450 K.

Se puede observar una gran diferencia entre la simulación de 120 K a y la de 300 K, donde por efectos térmicos se aprecias fluctuaciones en la energía. entre la simulación de 300K a 400K, solo se aprecia un incremento en la energía la cual es natural al incremento en la temperatura.

A temperaturas mas bajas de 120 K no se aprecio ningun cambio en la dinámica molecular, siendo que algunos de los fenómenos que rodean a estos materiales tienen carácter cuántico las temperaturas de estudio deben ser menores a los 200 K, para estar seguros que todavía hay influencia de el carácter cuántico.

En base a un estudio previo[143] se calculo el potencial en el átomo central en la caja de 20 tomos como se muestra en la figura 12.12 donde se aprecia que para

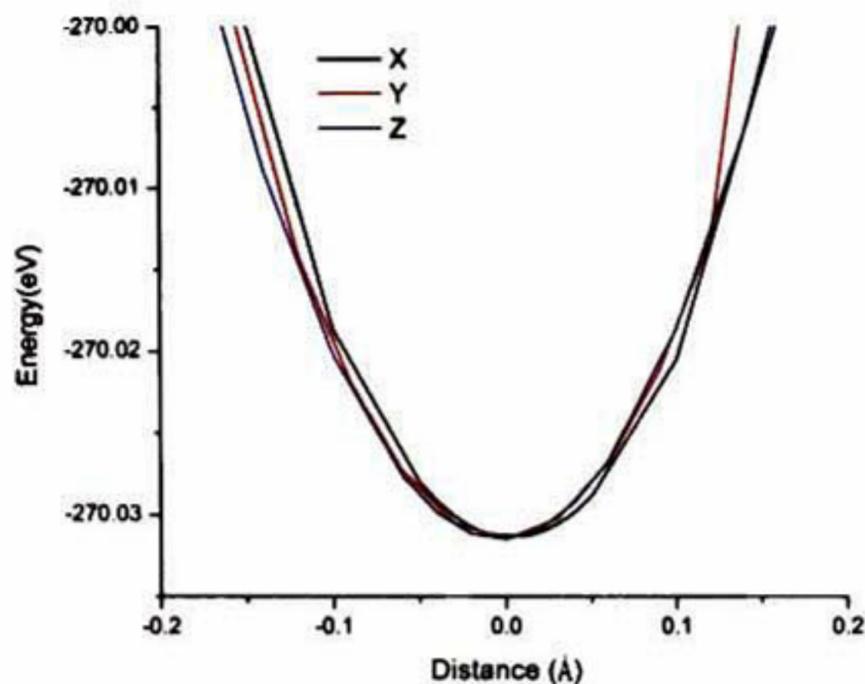


Figura 12.12: Pozo de potencial en las tres coordenadas para el átomo de estroncio en la caja de 20 átomos

las tres coordenadas el potencia tiene forma de un pozo, cuyo centro entre  $-0.05\text{Å}$  y  $0.05\text{Å}$  la diferencia energética es muy pequeña. Lo que sugiere que el átomo de estroncio puede estarce moviendo en el centro de la caja con una distancia máxima aproximada de  $0.07\text{Å}$ .

### 12.3.2. Metadinamica

Como se vio en el capítulo anterior el desplazamiento de el átomo central de las caja de Al-Si es posible, debido a que el potencial de energía en el que se mueve le permite un libre movimiento en una distancia mayor a  $.1\text{Å}$ . Como la dinámica molecular no fue capaz de predecir estos estados de movimiento se utilizo una técnica llamada Metadinamica la cual a mostrado ser una herramienta eficiente para predecir estados transitorios de no equilibrio[158, 159, 160, 161, 162]. El primer paso fue determinar cuales serian las variables colectivas que controlarían los cambios en el sistema.

Como se quiere estudiar el movimiento de el átomo de Estroncio, se procedió a utilizar como variable colectiva el numero de coordinación de el Estroncio, la figura 12.13 muestra en la parte (a), que al utilizar el numero de coordinación como variable colectiva genera cambios significativos con respecto a la dinámica molecular normal.

sin embargo, los cambios muestra solo un pequeño movimiento en las coordenadas de el Estroncio. Aunque se utilizo distinto valores de altura de gaussiana no se consiguió que el efecto de el numero de coordinación pudiera representar el

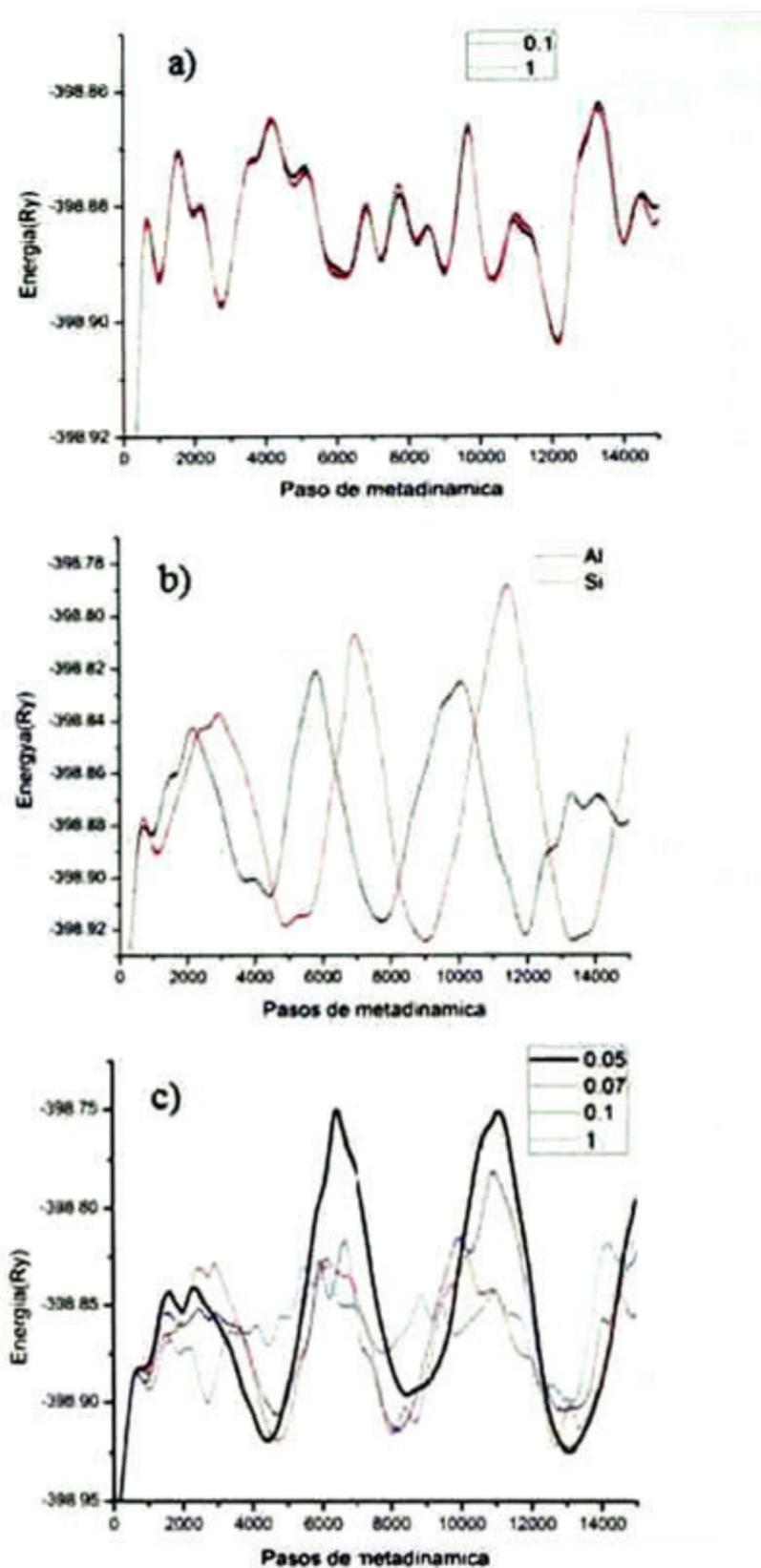


Figura 12.13: Parámetros utilizados en la simulación con Meta-dinámica a) Número de coordinación de Estroncio b) Distancia inter-atómica entre Estroncio y Aluminio o Silicio c) Parámetro de ajuste de la gaussiana

movimiento de el átomo de Estroncio.

Se probó con la distancia inter-atómica entre Estroncio y Aluminio o Silicio, encontrándose que entre estas dos simulaciones el resultado es muy similar, solo cambia la posición de los mínimos de energía. Tomando en cuenta que las mayores interacciones son entre Estroncio-Silicio se escogió como variable colectiva la distancia Si-Sr.

La prueba de ajuste de la gaussiana se realizó para escoger el valor que mejor reprodujera los estados mínimos en el sistema, se encontró que con un valor de

altura de 0.05 es suficiente para reproducir el fenómeno como se ve en la figura 12.14 (c).

La figura 12.14 muestra el resultado de la simulación con Meta-dinámica, considerando solo un átomo ligado a las variables colectivas. Se puede observar que ahora la energía tiene máximos y mínimos de manera regular.

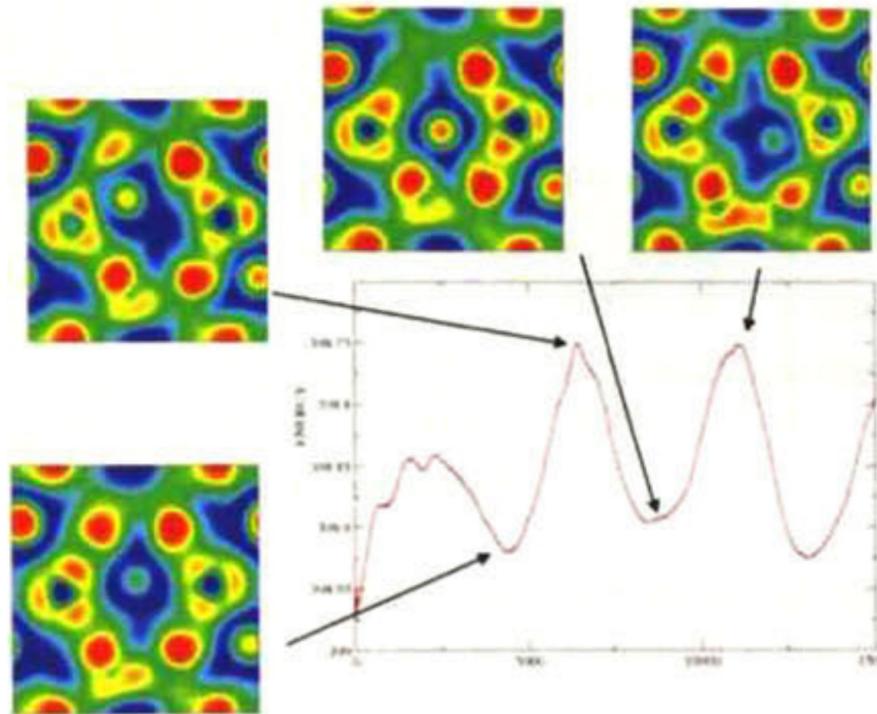


Figura 12.14: Simulación de Meta-dinámica usando como variable colectiva la distancia atómica entre Estroncio y Silicio, en el átomo central de la caja de 20 átomos.

Se puede observar que los máximos y mínimos en la energía corresponden a el movimiento de el átomos de Estroncio en la caja central, como lo muestra la proyección de la función de localización electrónica en el plano (001).

Una ves determinada las condiciones de Meta-dinámica para un solo átomo, se realizo para todos los átomos de Estroncio considerando que todos se mueven de manera aleatoria, el resultado de muestra en la figura 12.15.

Se puede apreciar que existes máximos y mínimos igual que en la Meta-dinámica de un solo átomo de Estroncio, pero en este ultimo caso se ve mejor resolución entre cada mínimo. La función de localización electrónica en el plano (001) en la figura 12.15, muestra como el átomo central en la caja de 20 átomos se mueve de la misma manera que el caso anterior. Sin embargo, los átomos de las cajas de 24 átomos no muestran el mismo patrón de movimiento que los de la caja de 20. Estos átomos tienden a moverse menos y su posición esta cargada hacia un extremo de la caja siempre.

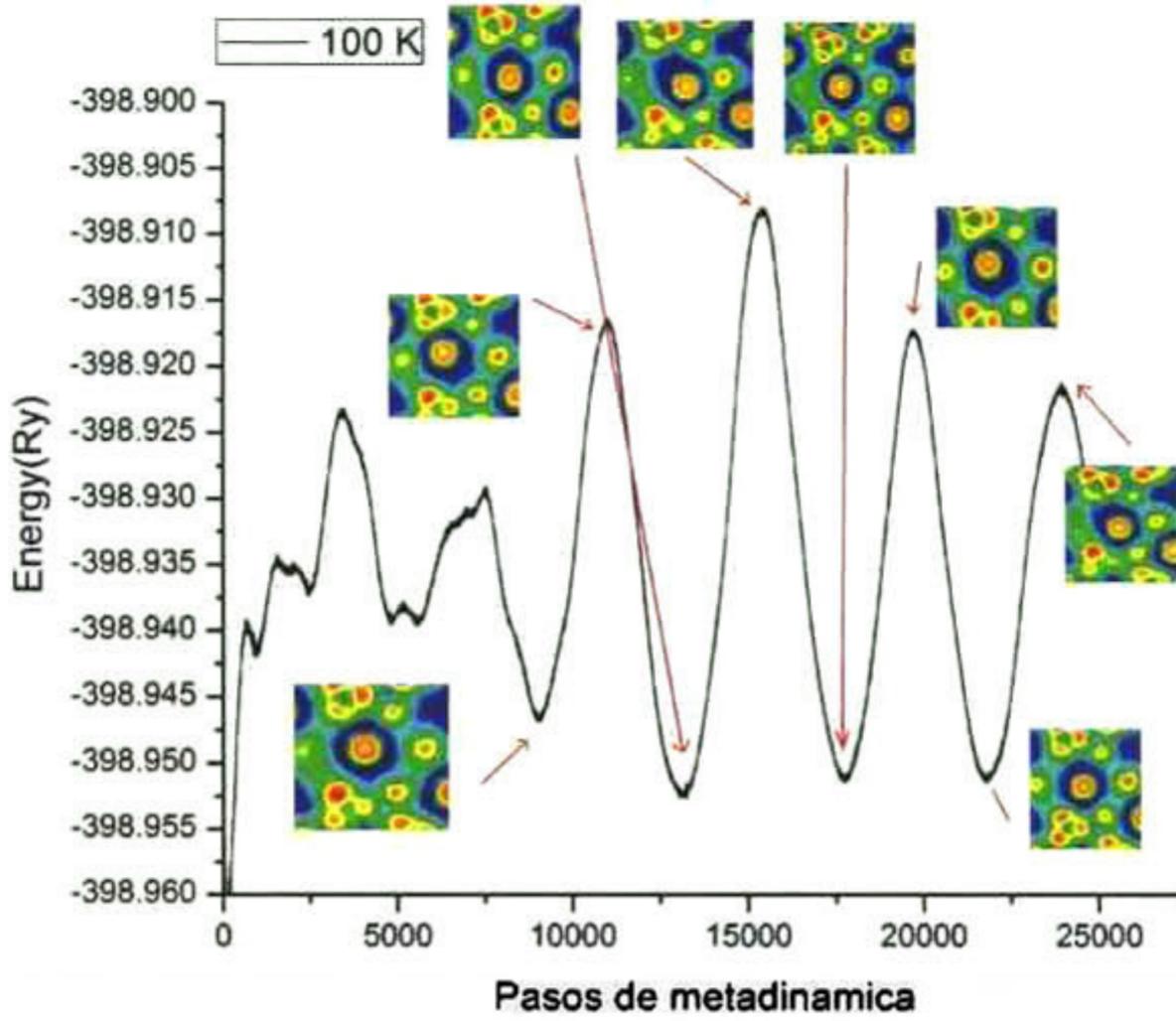


Figura 12.15: Simulación de Meta-dinámica usando como variable colectiva la distancia atómica entre Estroncio y Silicio, para todos los átomos de Estroncio.

## 12.4. Propiedades termoeléctricas

### 12.4.1. Ecuaciones de transporte

Para poder calcular las propiedades termoeléctricas se utilizaron las ecuaciones de transporte de Boltzman[32][32], las cuales pueden obtenerse si se conocen los estados energéticos en cada punto  $k$  en el sistema periódico y pueden ser escritas como una integral de la siguiente forma:

$$\sigma = e^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \partial_{\xi} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \xi} \right) \Sigma(\xi) \quad (12.1)$$

$$T\sigma S = e \int_{-\infty}^{+\infty} \partial_{\xi} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \xi} \right) \Sigma(\xi) (\xi - \mu) \quad (12.2)$$

$$Tk_0 = e \int_{-\infty}^{+\infty} \partial_{\xi} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \xi} \right) \Sigma(\xi) (\xi - \mu)^2 \quad (12.3)$$

$$S = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \partial \xi \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \xi} \right) \sum (\xi) (\xi - \mu)}{T \cdot e \int_{-\infty}^{+\infty} \partial \xi \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \xi} \right) \sum (\xi)} \quad (12.4)$$

Donde  $\sum (\xi)$  es :

$$\sum (\xi) = \sum_{\vec{k}} v_x(\vec{k}) \tau(\vec{k}) \delta (\xi - \xi(\vec{k})) \quad (12.5)$$

En estas ecuaciones  $f$  es la función de Fermi,  $\mu$  es el potencial y  $\tau$  es e promedio de coalición de los electrones de la banda  $n$  con un vector de onda  $k$ . El potencial se calcula por iteraciones de la siguiente ecuación:

$$N_e = \sum_{n,k} \frac{2}{1 - e^{(\beta[E_n(k) - \mu])}} \quad (12.6)$$

### 12.4.2. Calculo de el coeficiente de Seebeck

Para el calculo de el coeficiente de Seebeck usando las ecuaciones de la sección 12.4.1 se realizaron los cálculos de auto-consistentes como se explico en el capitulo 8. Una malla de puntos  $k$  de  $6 \times 6 \times 14$  para un total de 252 punto  $k$  en la irreducible zona de Brillouin, fueron utilizados en el calculo de la estructura electrónica. Después del calculo auto-consistente se realizo una expansión de los puntos  $k$  usando un programa desarrollado por nosotros para hacer una interpolación entre la energía y los puntos  $k$  que permita una expansión de la malla a 25200 puntos  $k$ . Una ves teniendo la malla refinada se calcula por medio de un programa que realiza iteraciones el potencial para cada punto de temperatura. Con los valores de potencial finalmente se calculan las ecuaciones 12.1 y 12.2, con el que se puede entonces calcular el coeficiente de Seebeck con la ecuación 12.4. La figura 12.16 muestra el calculo de el coeficiente de Seebeck en las diferentes configuraciones obtenidas en la Meta-dinámica.

Las líneas punteadas de a figura 12.16 representa los máximos de la figura 12.15 y las líneas normales los mínimos de la misma figura. Se puede observar que en las configuraciones de los mínimos el coeficiente de Seebeck calculado es casi constante, mientras que el calculado para los máximos (estados meta-estables) muestra una distorsión en el coeficiente de Seebeck a valores menores y mayores

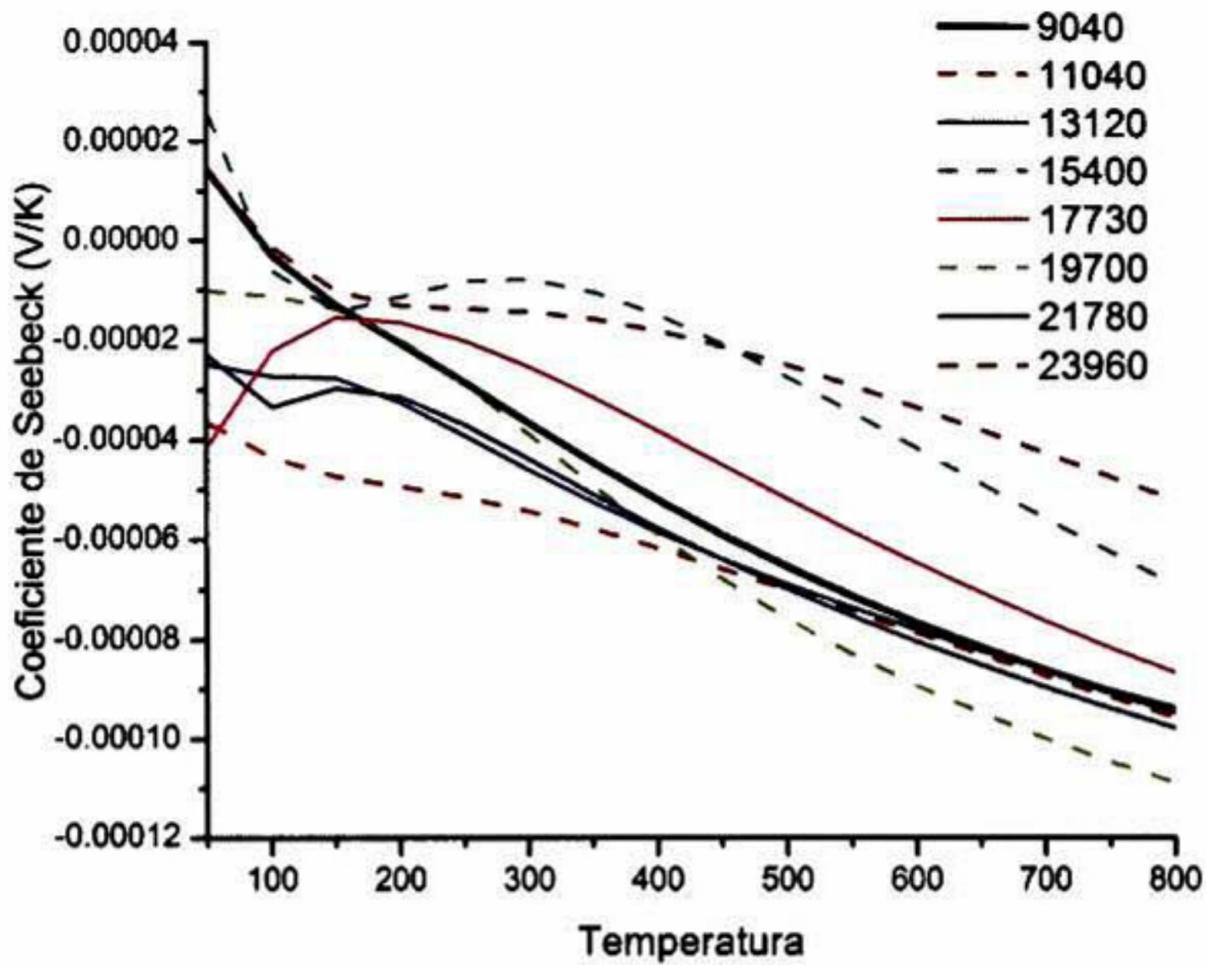


Figura 12.16: Coeficiente de Seebeck calculado en función de la temperatura para las distintas configuraciones calculadas en la Meta-dinámica.

del que representa el calculado en la posición de equilibrio.

La variación en el coeficiente de Seebeck a distintos valores, es principalmente porque las cajas de Al-Si no son simétricos en la distribución de átomos de Aluminio, por lo que la distribución de carga en la caja tiene pequeñas variaciones.

el hecho de que los estados meta-estables tenga una gran variación en sus propiedades de transporte, es una demostración de como el movimiento atómico en las cajas de los materiales de caltrato juegan un pape sumamente importante para el desarrollo de nuevos materiales funcionales.

# Capítulo 13

## Conclusiones

### 13.1. Sistema Al-Si-Sr

Aparte de las fases  $AlSiSr$ ,  $Al_2Si_2Sr$ ,  $Al_2Si_2Sr_3$  y  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$  reportadas en la literatura, fueron encontradas como fases estables  $Al_2Si_3Sr_3$ ,  $Al_2Si_4Sr_3$ ,  $Al_2Si_7Sr_5$ ,  $Al_3Si_7Sr_{10}$ ,  $Al_6Si_{13}Sr_{20}$  y  $Al_8Si_3Sr_{14}$ , las cuales mostraron estabilidad Energética y estabilidad mecánica. La entalpía de formación para todas ellas es negativa con valores relativamente altos ( muy negativos), lo que indica que su formación es espontánea en condiciones ideales.

La estabilidad a diferentes temperaturas no puede ser evaluada debido a la complejidad que presentan el hecho de que las fases tienen celdas unitarias de más de 20 átomos, y eso representa un costo computacional excesivo.

Las fases  $Al_6Si_9Sr_{10}$  y  $AlSi_6Sr_4$  no son estables en condiciones ideales y en el caso de la segunda se encontró que es mecánicamente inestable ya que presenta modos imaginarios en su dispersión de fonones por lo que la temperatura no favorece a su estabilidad.

Las estructuras de formadas por los elementos Al-Si-Sr, presentan una pseudo-estructuras formadas por Aluminio y Silicio donde en la mayoría de los casos los átomos de Aluminio tienen un número de coordinación cuatro. Lo que genera un déficit de electrones que es compensado por la presencia de los átomos de Estroncio.

El análisis de carga de Bader es una herramienta eficaz para analizar las características químicas en los enlaces atómicos, donde se demostró que en el caso de Al-Si siempre el enlace tiene un carácter iónico, mientras que las interacciones Estroncio-Silicio son de carácter metálico.

El sistema Al-Si-Sr tiende a formar fases de carácter metálicos, debidos a

que la banda de valencia enriquecido por los huecos generados por los átomos de Aluminio se entrelaza con la banda de conducción con exceso de electrones donados por los átomos de Estroncio.

El estado basal predice que la fase  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$  no es estable a bajas temperaturas, así como la existencia de las fases  $Al_8Si_3Sr_{14}$  y  $Al_2Si_4Sr_3$ , en el estado basal.

### 13.2. Fase $Al_2Si_2Sr$

En la composición  $Al_{0,4}Si_{0,4}Sr_{0,2}$  existen 4 fases alotrópicas, dos con estructura tipo caltrato y dos con estructura de laminas. Se encontró que las estructura tipo caltrato no son estables bajo ninguna condición de temperatura o presión. La fase tetragonal y trigonal, las cuales tienen estructura laminar tienen una energía muy similar que no varía mucho con la presión y temperatura, por lo que estas dos se mantienen en equilibrio.

A presiones mayores de 0 la fase tetragonal tiene mayor estabilidad mientras que a temperaturas mayores de 0 K la fase trigonal es más estable hasta los 650 K, donde se predice la transición de fase trigonal-tetragonal.

La fase tipo caltrato op20 es una fase meta-estable en la composición indicada con una entalpía de transición de  $\Delta H^{tri \rightarrow ort} \approx 4,5(kJ/mol - atom)$ ,

La distancia entre Silicio y Silicio que existe en las fases tipo laminares Al-Si-Sr es un factor importante para la estabilidad de las fases, a altas presiones (compresión en el volumen) se encontró que en la fase tetragonal los átomos de Silicio pueden tener un número de coordinación cinco.

Existe una relación indirecta entre la contribución cuántica de los fonones y la estabilidad de las fases, donde se encontró que cuando la dependencia cubica de la capacidad calorífica es grande la inestabilidad aumenta.

### 13.3. Caltrato $Al_{16}Si_{30}Sr_8$

El volumen de el caltrato tipo I  $X_{46}$  disminuye cuando tiene átomos dentro de las cajas, que forma la estructura y este volumen aumenta nuevamente cuando existen elementos sustituciones con menos electrones.

La densidad de estados del caltrato  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$  es la combinación de la densidad electrónica de el compuesto  $Al_{16}Si_{30}$  el cual es un semiconductor tipo P con la del compuesto  $Si_{46}Sr_8$  e cual es un semiconductor tipo N, lo que origina

que las bandas de conducción y valencia estén mas próximas con una energía de brecha indirecta de 0.2eV.

La transición indirecta en la brecha de energía se da a través del punto Gamma al punto X, siendo el caltrato  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$  de los pocos semiconductores con orbitales híbridos  $sp^3$ .

La estabilidad del caltrato  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$  con respecto a la composición de Aluminio mostró que la composición  $Al_{14}Si_{32}Sr_8$  es mas estable que la composición estequiometrica  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$ .

La formación de vacancias en el caltrato  $Al_{16}Si_{30}Sr_8$  provoca inestabilidad en la red así como rompimiento de la simetría y deformación de las cajas que contienen a los átomos de Estroncio, por lo que se concluye que las vacancias en las posiciones de aluminio no son un mecanismo viable en este caltrato.

La dinámica meta-dinámica es una herramienta útil en el estudio de estados transitorios, con el cual se puede encontrar la trayectoria que sigue un sistema al pasar de un estado estable a un meta-estable.

Se encontró que el átomo de Estroncio de las cajas de 20 átomos se esta moviendo alrededor de su punto de equilibrio casi situado en el centro, mientras que para los átomos de Estroncio en las cajas de 24 átomos, se encuentran casi fijos en posiciones distantes del centro de la caja.

El movimiento de los átomos e Estroncio en la caja de 20 átomos es responsable directamente de las propiedades de transporte que presentan estos materiales, se encontró que el movimiento del átomo de Estroncio provoca fluctuaciones positivas y negativas en las conducción eléctrica y por tanto en el coeficiente de Seebeck.

Las fluctuaciones se dan en puntos meta-estables de el átomo de estroncio lo que sugiere que el aumento de la temperatura aumente la conducción eléctrica ya que se reduce el potencial entre un estado meta-estable y un estable, mientras que la conductividad térmica de la red disminuye al aumentar la temperatura. Lo que origina que las propiedades termoeléctricas aumenten al aumentar la temperatura como sucede en otros caltratos tipo I.



# Bibliografía

- [1] N Ganiyev I., V Vakhobov A., D Dzhurayev T., and Alidzhanov F.N. Investigation of aluminum-rich alloys in the system strontium-aluminum-silicon. *Dokl. Akad. Nauk Tadzh. SSR*, 19(11):51–54, 1976.
- [2] N Ganiyev I., V Vakhobov A., and D Dzhurayev T. Al-si-sr phase-diagram. *Russ. Metall*, 4:175–179, 1977.
- [3] A. V. Vakhobov, T. D. Dzhurayev, and I. N. Ganiyev. Construction of phase diagrams for sr-al-si and ba-al-si by simplex designing method. *Ind. Lab.*, 43:87–98, 1977.
- [4] E. Sato, N. Kono, I. Sato, and H. Watanabe. Study on the phase diagram of al-si-sr ternary alloy system. *Keikinzoku*, 35:71–78, 1985.
- [5] R. Ferro, O. Kubaschewski, H. Hubert, and G. Ibe. Aluminium-silicon-strontium, ternary alloys. *VCH*, 8:270–278, 1993.
- [6] A. Palenzona and M. Pani. The phase diagram of the sr-si system. *Journal of Alloys and Compounds*, 373(1-2):214–219, 2004.
- [7] A Garay, G Trapaga, Liu. ZK., and R Arroyave. Thermodynamic modeling of the si-sr system. *Calphad*, 33(3):550–556, 2009.
- [8] Yu. Zhong, C. Wolverton, Y. Austin Chang, and Liu. ZK. A combined calphad/first-principles remodeling of the thermodynamics of al-sr: unsuspected ground state energies by rounding up the (un)usual suspects. *Acta Mater.*, 52(9):2739–2745, 2004.
- [9] SD. McDonald, K. Nogita, and AK. Dahle. Eutectic nucleation in al-si alloys. *Acta Mater.*, 54(14):4273–4280, 2004.
- [10] F. Yilmaz, OA. Atasoy, and R. Elliott. Growth structures in aluminum silicon alloys .2. the influence of strontium. *J. Cryst. Growth*, 118(3-4):377–384, 1992.
- [11] XQ. Zeng, YX. Wang, WJ. Ding, et al. Effect of strontium on the microstructure, mechanical properties, and fracture behavior of az31 magnesium alloy. *Metall. Mater. Trans. A*, 37A(4):1333–1341, 2006.
- [12] Myeong H. Lee, T. Björling, B. C. Hauback, T. Utsumi, D. Moser, D. Bull, D. Noréus, Otto F. Sankey, and Ulrich Häussermann. Crystal structure, electronic structure, and vibrational properties of *malsih* ( $m = ca, sr, ba$ ) :

Hydrogenation-induced semiconductors from the *alb*<sub>2</sub>-type alloys *malsi*. *Phys. Rev. B*, 78(19):195209, Nov 2008.

Aqui

- [13] B. Lorenz, J. Cmaidalka, R. L. Meng, and C. W. Chu. Thermodynamic properties and pressure effect on the superconductivity in *caalsi* and *sralsi*. *Phys. Rev. B*, 68(1):014512, Jul 2003.
- [14] G. Q. Huang, L. F. Chen, M. Liu, and D. Y. Xing. First-principles calculations of pressure effects on the superconducting *caalsi* and *sralsi*. *Phys. Rev. B*, 71(17):172506, May 2005.
- [15] K.-P. Bohnen, R. Heid, and B. Renker. Phonon dispersion and electron-phonon coupling in *mgb*<sub>2</sub> and *alb*<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 86(25):5771–5774, Jun 2001.
- [16] K. Nogita, A. Knuutinen, S. D. McDonald, and A. K. Dahle. Mechanisms of eutectic solidification in al-si alloys modified with ba, ca, y and yb. *Journal of Light Metals*, 1(4):219–228, 2001.
- [17] S. A. Kori, B. S. Murty, and M. Chakraborty. Development of an efficient grain refiner for al-7si alloy and its modification with strontium. *Materials Science and Engineering A*, 283(1-2):94–104, 2000.
- [18] S.M Kauzlarich, NewAuthor2, Wassei JK, et al. Structure and high-temperature thermoelectric properties of *sralsi*<sub>2</sub>. *J. Solid State Chem*, 182:240–245, 2009.
- [19] Yunfeng Zhu, Wei Zhang, Feng Hua, and Liquan Li. Effect of si substitution for al on the structural and hydrogenation properties of the *zintl* phase alloy *sralsi*<sub>2</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, 485(1-2):439–443, 2009.
- [20] ICT: 2005 24th International Conference on Thermoelectrics :. *Formation of Clathrates*, 443, 2005.
- [21] K. Tanigaki, T. Shimizu, K.M. Itoh, J Teraoka, Y Moritomo, and S Yamana-ka. Mechanism of superconductivity in the polyhedral-network compound *ba<sub>8</sub>si<sub>46</sub>*. *Nat Mater.*, 2(10):653–655, 2003.
- [22] K. J. Chang, Michel M. Dacorogna, Marvin L. Cohen, J. M. Mignot, G. Chouteau, and G. Martinez. Superconductivity in high-pressure metallic phases of si. *Phys. Rev. Lett.*, 54(21):2375–2378, May 1985.
- [23] H Fukuoka, J Kiyoto, and S Yamanaka. Synthesis and superconductivity of barium deficient type i silicon clathrate compounds, *ba<sub>8-x</sub>si<sub>46</sub>*. *J. Phys. Chem. Solids*, 65(2-3):333–336, 2004.
- [24] V. Keppens, B. C. Sales, D. Mandrus, B. C. Chakoumakos, and C. Laermans. When does a crystal conduct heat like a glass? *Philos. Mag. Lett.*, 80(12):807–812, 2000.
- [25] J. L. Cohn, G. S. Nolas, V. Fessatidis, T. H. Metcalf, and G. A. Slack. Glass-like heat conduction in high-mobility crystalline semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 82(4):779–782, Jan 1999.

- [26] J. Martin, G. S. Nolas, H. Wang, and J. Yang. Thermoelectric properties of silicon-germanium type i clathrates. *J. Appl. Phys.*, 102(10):103719(6), 2007.
- [27] G. S. Nolas, J.-M. Ward, J. Gryko, L. Qiu, and M. A. White. Transport properties of  $na_8si_{46}$ . *Phys. Rev. B*, 64(15):153201, Sep 2001.
- [28] M. Christensen, S. Johnsen, and B. B. Iversen. Thermoelectric clathrates of type i. *Dalton Transactions*, 39(4):978, 2010.
- [29] T Uemura, T Tanaka, H Kurisu, S Yamamoto, et al. Electronic structure and thermoelectric properties of clathrate compounds  $ba_8al_xge_{46-x}$ . *Journal of Applied Physics*, 104(1):013702, 2008.
- [30] X. Shi, J. Yang, S. Bai, J. Yang, H. Wang, et al. On the design of high-efficiency thermoelectric clathrates through a systematic cross-substitution of framework elements. *Advanced Functional Materials*, 20(5):755–763, 2010.
- [31] Li Wang, Li-Dong Chen, Xi-Hong Chen, and Wen-Bin Zhang. Synthesis and thermoelectric properties of n-type  $sr_8ga_{16}xge_{30}y$  clathrates with different  $ga/ge$  ratios. *Journal of Physics D Applied Physics*, 42(4):045113, 2009.
- [32] N. P. Blake, L. Møllnitzl, G. Kresse, and H. Metiu. Why clathrates are good thermoelectrics: A theoretical study of  $sr_8ga_{16}ge_{30}$ . *J. Chem. Phys.*, 111(7):3133–3144, 1999.
- [33] S. L. Fang, L. Grigorian, P. C. Eklund, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, H. Kawaji, and S. Yamanaka. Raman scattering from vibrational modes in  $si_{46}$  clathrates. *Phys. Rev. B*, 57(13):7686–7693, Apr 1998.
- [34] Y. Takasu, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, M. A. Avila, K. Suekuni, I. Ishii, T. Suzuki, and T. Takabatake. Dynamical properties of guest ions in the type-i clathrate compounds  $x_8ga_{16}ge_{30}$  ( $x = eu, sr, ba$ ) investigated by raman scattering. *Phys. Rev. B*, 74(17):174303, Nov 2006.
- [35] G. S. Nolas and C. A. Kendziora. Raman scattering study of  $ge$  and  $sn$  compounds with type-i clathrate hydrate crystal structure. *Phys. Rev. B*, 62(11):7157–7161, Sep 2000.
- [36] Kengo Kishimoto, Naoya Ikeda, Koji Akai, and Tsuyoshi Koyanagi. Synthesis and thermoelectric properties of silicon clathrates  $sr_8al_xga_{16} - xsi_{30}$  with the type-i and type-viii structures. *Applied Physics Express*, 1(3):031201, 2008.
- [37] Koji Moriguchi, Mitsuharu Yonemura, Akira Shintani, and Shoji Yamanaka. Electronic structures of  $na_8si_{46}$  and  $ba_8si_{46}$ . *Phys. Rev. B*, 61(15):9859–9862, Apr 2000.
- [38] Georg K. H. Madsen, Karlheinz Schwarz, Peter Blaha, and David J. Singh. Electronic structure and transport in type-i and type-viii clathrates containing strontium, barium, and europium. *Phys. Rev. B*, 68(12):125212, Sep 2003.

- [39] John S. Tse, Serge Desgreniers, Zhi qiang Li, Michael R. Ferguson, and Yoshiyuki Kawazoe. Structural stability and phase transitions in  $k8s46$  clathrate under high pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 89(19):195507, Oct 2002.
- [40] E. Schrödinger. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Phys. rev.*, 28(6):1049–1070, 1926.
- [41] J. C. Slater. A simplification of the hartree-fock method. *Phys. rev.*, 81(3):385–390, 1951.
- [42] C Cohen-Tannoudji, B Diu, and F Lalo. *Quantum Mechanics*. volume 2. Addison-Wesley, 1991.
- [43] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Ann. Phys.*, 84(20):457–484, 1927.
- [44] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. rev.*, 136(3B):B864–B871, 1964.
- [45] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. rev.*, 140(4A):A1133–A1138, 1965.
- [46] R. G. Parr and W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University press, New York, 1989.
- [47] S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.*, 58:1200–1211, 1980.
- [48] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, Chichester, 1999.
- [49] G. Ortiz. Gradient-corrected pseudopotential calculations in semiconductors. *Phys. rev. B*, 45(19):11328–11331.
- [50] M. Fuchs, J. L. F. Da Silva, C. Stampfl, Neugebauer J., and M. Scheffler. Cohesive properties of group-iii nitrides: A comparative study of all-electron and pseudopotential calculations using the generalized gradient approximation. *Phys. rev. B*, 65(24):245212–245225, 2002.
- [51] F. Bloch. Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. *Z. Phys.*, 52(7-8):555–600, 1928.
- [52] S. Elliott. *The Physics and Chemistry of Solids*. Wiley, Chichester, 1998.
- [53] B. Mayer. *Computational Nanoscience: Do It Yourself! The Pseudopotential Plane Wave Approach*, volume 31 of *NIC Series*. tohn von xeuumn snstitute for gomputing, jülich, 2006.
- [54] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, 1976.
- [55] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. rev. B*, 50(24):17953–17979, 1994.

- [56] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [57] D. Frankel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation - From Algorithms to Applications*. Academic Press, San Diego, 1996.
- [58] D. C. Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, Cambridge, 2001.
- [59] J. C. Tully. *Modern Methods for Multidimensional Dynamics Computations in Chemistry*. D. L. Thompson, World Scientific, Singapore, 1998.
- [60] J. C. Tully. *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*. B. J. Berne, G. Ciccotti, and D. F. Coker, World Scientific, Singapore, 1998.
- [61] E. Deumens, A. Diz, R. Longo, and Y. Öhrn. Time-dependent theoretical treatments of the dynamics of electrons and nuclei in molecular systems. *Rev. Mod. Phys.*, 66(3):917–983, 1994.
- [62] F Grossmann. *Comments At. Mol. Phys.*, 34:141, 1999.
- [63] F Scheck. *Mechanics: From Newton's laws to Deterministic Chaos*. 4th Edition. Springer Verlag, Berlin, 2005.
- [64] R. Car and M. Parrinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys. rev. Lett.*, 55(22):2471–2474, 1985.
- [65] R. Car and M. Parrinello. The unified approach to density functional and molecular dynamics in real space. *Solid State Commun* .. 62(6):403–405, 1987.
- [66] R. Car, M. Parrinello, and M. Payne. Comment on 'error cancellation in the molecular dynamics method for total energy calculations'. *J. Phys.: Condens. Matter*, 3(47):9539–9543, 1991.
- [67] M. Parrinello and A. Rahman. Crystal structure and pair potentials: a molecular-dynamics study. *Phys. rev. Lett.*, 45(14):1196–1199, 1980.
- [68] S. Nose. A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods. *J. Chem. Phys.*, 81(1):511–519, 1984.
- [69] F. D. Murnaghan. The compressibility of media under extreme pressures. volume 30, pages 244–247. in *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1944.
- [70] F. Birch. Elasticity and constitution of the earth's interior. *J. Geophys. Res.*, 57(2):227–286, 1952.
- [71] F. Birch. Finite elastic strain of cubic crystals. *Phys. rev.*, 71(11):809–824, 1947.
- [72] P. Vinet, J. Ferrante, JH. Rose, et al. A universal equation of state for solids. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 19(20):L467–L473, 1986.

- [73] P. Vinet, JH. Rose, and J. R. Smith. Compressibility of solids. *J. Geophys. Res*, 92(B9):9313–9325, 1987.
- [74] P. Vinet, JH. Rose, J. Ferrante, and J. R. Smith. Universal features of the equation of state of solids. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1(11):1941–1963, 1989.
- [75] JH. Rose, J. R. Smith, F. Guinea, et al. Universal features of the equation of state of metals. *Phys. Rev. B*, 29(6):2963–2969, 1984.
- [76] F. Guinea, JH. Rose, J. R. Smith, et al. Scaling relations in the equation of state, thermal expansion, and melting of metals. *Appl. Phys. Lett.*, 44(1):53–55, 1984.
- [77] G. Grimvall. *Thermophysical Properties of Materials*. North-Holland, Amsterdam, 1999.
- [78] W. Voigt. Die fundamentalen physikalischen eigenschaften der krystalle in elementarer darstellung. Leipzig, 1898.
- [79] H. M. Ledbetter. Estimation of debye temperatures by averaging elastic coefficients. *J. Appl. Phys.*, 44(4):1451–1455, 1973.
- [80] P. Debye. Zur theorie der spezifischen waerme. *Annalen der Physik*, 39(14):789–839, 1912.
- [81] A. van de Walle and G. Ceder. The effect of lattice vibrations on substitutional alloy thermodynamics. *Rev. Mod. Phys.*, 74(1):11–45, 2002.
- [82] S. Wei and M. Y. Chou. Ab initio calculation of force constants and full phonon dispersions. *Phys. Rev. Lett.*, 69(19):2799–2802, 1992.
- [83] D. C. Wallace and H. Callen. *Thermodynamics of Crystal*. Dover Publications, New York, 1998.
- [84] A. Oganov and P. J. Dorogokupets. Intrinsic anharmonicity in equations of state and thermodynamics of solids. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 16(8):1351–1360, 2004.
- [85] A. Arroyave, A. van de Walle, and Z.K. Liu. First-principles calculations of the zn-zr system. *Acta Mater.*, 54(2):473–482, 2006.
- [86] A. Arroyave, D. Shin, and Z.K. Liu. Ab initio thermodynamic properties of stoichiometric phases in the ni-al system. *Acta Mater.*, 53(6):1809–1819, 2005.
- [87] G. Grimvall. *Thermophysical Properties of Materials*. Selected Topics in Solid State Physics. E. P. Wohlfarth, Amsterdam, 1986.
- [88] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Harcourt Brace College, New York, 1976.

- [89] Madsen G. K. H., C Gatti, B. B. Iversen, Lj Damjavonic, D. G. Stucky, and V. I. Srdanov. F center in sodium electrosodalite as a physical manifestation of a non-nuclear attractor in the electron density. *Phys. Rev. B*, 59(19):12359–12369, 1999.
- [90] A. Arnaldsen, W. Tang, and G. Henkelman. Bader charge analysis. <http://theory.cm.utexas.edu/bader/>.
- [91] E. Sanville, Kenny S. D., Smith R., and G. Henkelman. Improved grid-based algorithm for bader charge allocation. *J. Comput. Chem.*, 28(5):899–908, 2007.
- [92] G. Henkelman, A. Arnaldsen, and H. Jonsson. A fast and robust algorithm for bader decomposition of charge density. *Comput. Mater. Sci.*, 36(3):354–360, 2006.
- [93] E. I. Blount. *Formalisms of band theory*, volume 13 of *in Solid State Physics*. Academic Press, New York, 1962.
- [94] B. Sporkmann and H. Bross. Calculation of wannier functions for fcc transition- metals by fourier transformation of bloch functions. *Phys. Rev. B*, 49(16):10869–10876, 1994.
- [95] B. Sporkmann and H. Bross. Calculation of wannier functions for zinc-blende-type semiconductors. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 9(26):5593–5608, 1997.
- [96] S. Satpathy and Z. Pawlowska. Construction of bond-centered wannier functions for silicon valence bands,. *Physica Status Solidi B-Basic Research*, 145(2):555–565, 1988.
- [97] U. Stephan, A. D. Drabold, and R. M. Martin. Improved accuracy and acceleration of variational order-n electronic-structure computations by projection techniques. *Phys. Rev. B*, 58(20):13472–13481, 1998.
- [98] G Kresse and J Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54:11169–11186, 1996.
- [99] G Kresse and J Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci*, 6:15–50, 1996.
- [100] J.P Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23:5048–5079, 1981.
- [101] D.M Ceperley and B.J Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett*, 45:566–569, 1980.
- [102] J.P Perdew and Y Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45:13244–13249, 1992.

- [103] M. Methfessel and A.T. Paxton. High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals. *Phys. Rev. B*, 40:3616–3621, 1989.
- [104] P.E. Blöchl, O. Jepsen, and O.K. Andersen. Improved tetrahedron method for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 49:16223–16233.
- [105] W Tang, E Sanville, and G Henkelman. A grid-based bader analysis algorithm without lattice bias. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21(8):084204, 2009.
- [106] R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules: a Quantum Theory*. Oxford University press, New York, 1990.
- [107] Cpmd. Technical report, Copyright IBM Corporation, Festkörperforschung Stuttgart, 1990-1997.
- [108] W. Andreoni and A. Curioni. New advances in chemistry and materials science with cpmd and parallel computing. *Parallel Computing*, 26(7-8):819–842, 2000.
- [109] G. Berghold, CJ. Mundy, AH. Romero, et al. Title: General and efficient algorithms for obtaining maximally localized wannier functions. *Phys. Rev. B*, 61(15):10040–10048, 2000.
- [110] A. Van de Walle, M. Asta, and G. Ceder. The alloy theoretic automated toolkit: A user guide. *arXiv:cond-mat/0212159v1 [cond-mat.stat-mech]*.
- [111] M. Asta and V. Ozolins. Structural, vibrational, and thermodynamic properties of al-sc alloys and intermetallic compounds. *Phys. Rev. B*, 64(9):094104, Aug 2001.
- [112] D. C. Jenkinson and L. M. Hogan. The modification of aluminium-silicon alloys with strontium. *J. Cryst. Growth*, 28(2):171–187, 1975.
- [113] Lu S.Z and Hellawell A. The mechanism of silicon modification in aluminum–silicon alloys: impurity induced twinning. *Metall. Trans. A*, 18A:1721–1733, 1987.
- [114] VL. Kuznetsov, LA. Kuznetsova, AE. Kaliazin, et al. Preparation and thermoelectric properties of a(8)(ii)b(16)(iii)b(30)(iv) clathrate compounds. *J. Appl. Phys.*, 87(11):7871–7875, 2000.
- [115] A Garay, ME Williams, G Trapaga, and R Arroyave. Thermodynamics, lattice stability and defect structure of strontium silicides via first-principles calculations. *J. Alloys Compd.*, 484(1-2):822–831, 2009.
- [116] R. Schmid Fetzer. Aluminium-calcium-silicon, ternary alloys. *VHC*, 3:628–632, 1990.
- [117] R. Schmid Fetzer. Aluminium-barium-silicon, ternary alloys. *VCH*, 3:310–316, 1990.
- [118] M. Wendorrff and C. Rohr. Sr-14[al-4](2)[ge](3): A zintl phase with isolated [ge](4-) and [al4](8-) anions. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 62(10):1227–1234, 2007.

- [119] R. Schmid Fetzter. Aluminium-barium-germanium, ternary alloys. *VCH*, 3:266–268, 1990.
- [120] M. Wendorrff and C. Rohr. Ba<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub> and Ba<sub>7</sub>Al<sub>4</sub>Ge<sub>9</sub>: Two new intermetallic phases with unusual Al-Ge anions. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 62(8):1059–1070, 2007.
- [121] A. Widera and H. Schäfer. Darstellung und kristallstruktur von Ba<sub>10</sub>Al<sub>3</sub>Ge<sub>7</sub>. *Z. Naturforsch. B*, 32:619–624, 1997.
- [122] M. Wendorrff and C. Rohr. Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>, Ca<sub>10</sub>Al<sub>6</sub>Ge<sub>9</sub> and Ca<sub>20</sub>Al<sub>6</sub>Ge<sub>13</sub>. new aluminium germanides. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 62(8):1071–1082, 2007.
- [123] G. Cordier and H. Schafer. Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>, a new phase with a three-dimensional AlGe<sub>4</sub>-tetrahedra network. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 490(7):136–140, 1982.
- [124] M.A. Parvez, M. Medraj, E. Essadiqi, A. Muntasar, and G. Denes. Experimental study of the ternary magnesium–aluminium–strontium system. *J. Alloys Compd.*, 402(1-2):170–185, 2005.
- [125] M. Hillert. *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations: Their Thermodynamic Basis*. Cambridge University Press, New York, second edition, 2008.
- [126] ICSD. Inorganic Crystal Structure Database, <http://icsd.fiz-karlsruhe.de/icsd/>, 2010.
- [127] M. Born and K. Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Clarendon, Oxford, 1956.
- [128] Guo H.Z, Chen X.R, J Zhu, Cai L.C, and J Gao and. First-principles calculations of elastic constants of superconducting MgB<sub>2</sub>. *Chin. Phys. Lett*, 22(7):1764–1767, 2005.
- [129] L Fast, Wills J.M, B Johansson, and O Eriksson. Elastic constants of hexagonal transition metals: Theory. *Phys. Rev. B*, 51:17431–17438, 1995.
- [130] R Nesper. Structure and chemical bonding in Zintl-phases containing lithium. *Prog. Solid State Chem.*, 20:1–45, 1990.
- [131] N. Saunders and A.P. Miodownik. *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*. Pergamon, Oxford, New York, 1998.
- [132] L. Kaufman and H. Bernstein. *Computer Calculation of Phase Diagram*. Academic Press Inc., New York, 1970.
- [133] B. Sundman, B. Jansson, and J.O. Andersson. The thermo-calc databank system. *Calphad*, 9(2):153–190, 1985.
- [134] A. T. Dinsdale. SgTe data for pure elements. *Calphad*, 15(4):317–425, 1991.
- [135] N. Saunders, A.P. Miodownik, and A. T. Dinsdale. Metastable lattice stabilities for the elements. *Calphad*, 12(4):351–374, 1988.

- [136] Bilbao crystallographic server. <http://www.cryst.ehu.es>.
- [137] J. Haines, J. M. Leger, and G. Bocquillon. Synthesis and design of superhard materials. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 31:1–23, 2001.
- [138] B Iversen Bo et al. Why are clathrates good candidates for thermoelectric materials? *J. Solid State Chem*, 149(2):455–458, 2000.
- [139] Z Ban and M Sikirica. The crystal structure of ternary silicides  $\text{tm}_2\text{si}_2$  ( $m = \text{cr, mn, fe, co, ni, and cu}$ ) *Acta Crystallogr*, 18(4):594–599, 1965.
- [140] C ZHENG, R Hoffmann, R Nesper, and von Schnering. Site preferences and bond length differences in  $\text{caal}_2\text{si}_2$ -type  $\text{zintl}$  compounds zheng, c. *J. Am. Chem. Soc.*, 108(8):1876–1884, 1986.
- [141] IGLESIAS JE, PACHALIKE, and STEINFINK.H. Structural chemistry of  $\text{ba}_2\text{cds}_3$ ,  $\text{ba}_2\text{cdse}_3$ ,  $\text{bacds}_2$ ,  $\text{bacu}_2\text{s}_2$  and  $\text{bacu}_2\text{se}_2$ . *J. Solid State Chem*, 9(1):6–14, 1974.
- [142] IGLESIAS JE and H STEINFINK. Triangular prismatic coordination in ternary chalcogenides. *Z. Kristallogr*, 142(5-6):398–408, 1975.
- [143] NP Blake, D Bryan, S Lattner, et al. Structure and stability of the clathrates  $\text{ba}_8\text{gal}_6\text{ge}_3$ ,  $\text{sr}_8\text{gal}_6\text{ge}_3$ ,  $\text{ba}_8\text{gal}_6\text{si}_3$ , and  $\text{ba}_8\text{in}_6\text{sn}_3$ . *J. Chem. Phys.*, 114(22):10063–10074.
- [144] Stone F.G.A and D Seyferth. The chemistry of silicon involving probable use of d-type orbitals. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1(1-2):112–118, 1955.
- [145] F Birch. Elasticity and constitution of the earth's interior. *J. Geophys. Res*, 57:227–286, 1952.
- [146] F. D Murnaghan. The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Natl Acad. Sci*, 30:244–247, 1944.
- [147] H. M. powell powell powell powell. The structure of molecular compounds. part iv. clathrate compounds. *J. Chem. Soc.*, pages 61–63, 1948.
- [148] JH. van der Waals and JC. Platteuw. Clathrate solutions. *Adv. Chem. Phys*, 2:1–57, 1959.
- [149] T. C. W. Mak and G. D. Zhou. *Crystallography in Modern Chemistry*. Wiley & Sons, Inc., New York, 1992.
- [150] J. E. D. Davies and D. D. MacNicol. Jeffrey, g. a.: in inclusion compounds; atwood. volume 1, page 135, London, 1984. Academic Press.
- [151] D. Connétable, V. Timoshevskii, B. Masenelli, J. Beille, J. Marcus, B. Barbara, A. M. Saitta, G.-M. Rignanese, P. Mélinon, S. Yamanaka, and X. Blase. Superconductivity in doped  $sp^3$  semiconductors: The case of the clathrates. *Phys. Rev. Lett.*, 91(24):247001, Dec 2003.

- [152] Bo B. Iversen, Anders E. C. Palmqvist, David E. Cox, George S. Nolas, Galen D. Stucky, Nick P. Blake, and Horia Metiu. Why are clathrates good candidates for thermoelectric materials? *Journal of Solid State Chemistry*, 149(2):455–458, 2000.
- [153] Shoji Yamanaka, Eiji Enishi, Hiroshi Fukuoka, and Masahiro Yasukawa. High-pressure synthesis of a new silicon clathrate superconductor,  $\text{ba}_8\text{si}_{46}$ . *Inorganic Chemistry*, 39(1):56–58, 2000. PMID: 11229033.
- [154] Norihiko L. Okamoto, Kyosuke Kishida, Katsushi Tanaka, and Haruyuki Inui. Crystal structure and thermoelectric properties of type-i clathrate compounds in the  $\text{ba-ga-ge}$  system. *Journal of Applied Physics*, 100(7):073504, 2006.
- [155] Yvon Le Page and Paul Saxe. Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress. *Phys. Rev. B*, 65(10):104104, Feb 2002.
- [156] Kari Laasonen, Alfredo Pasquarello, Roberto Car, Changyol Lee, and David Vanderbilt. Car-parrinello molecular dynamics with vanderbilt ultrasoft pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 47(16):10142–10153, Apr 1993.
- [157] J. A. White and D. M. Bird. Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in car-parrinello total-energy calculations. *Phys. Rev. B*, 50(7):4954–4957, Aug 1994.
- [158] Marcella Iannuzzi, Alessandro Laio, and Michele Parrinello. Efficient exploration of reactive potential energy surfaces using car-parrinello molecular dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 90(23):238302, Jun 2003.
- [159] Marcella Iannuzzi, Alessandro Laio, and Michele Parrinello. Efficient exploration of reactive potential energy surfaces using car-parrinello molecular dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 90(23):238302, Jun 2003.
- [160] Giovanni Bussi, Alessandro Laio, and Michele Parrinello. Equilibrium free energies from nonequilibrium metadynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 96(9):090601, Mar 2006.
- [161] Bernd Ensing, Marco De Vivo, Zhiwei Liu, Preston Moore, and Michael L. Klein. Metadynamics as a tool for exploring free energy landscapes of chemical reactions. *Accounts of Chemical Research*, 39(2):73–81, 2006.
- [162] Alessandro Laio and Francesco L Gervasio. Metadynamics: a method to simulate rare events and reconstruct the free energy in biophysics, chemistry and material science. *Reports on Progress in Physics*, 71(12):126601, 2008.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DEL C. ANDRES MANUEL GARAY TAPIA TITULADA: ESTUDIO DEL SISTEMA AI-SI-Sr POR PRIMEROS PRINCIPIOS, FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS VEINTICUATRO DIAS DEL MES DE SEPTIEMBRE DEL AÑO DOS MIL DIEZ.



**Dr. Luis Gerardo Trápaga Martínez**



**Dr. Raymundo Arroyave**



**Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán**



**Dr. Juan Muñoz Saldaña**



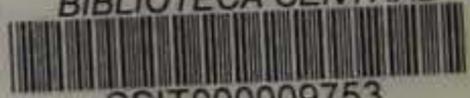
**Dr. Rafael Ramírez Bon**



**Dr. José Martín Yáñez Limón**



CINVESTAV  
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000009753