

TRANSICIONES DE FASES Y DEL GAP DIRECTO-INDIRECTO INDUCIDAS POR PRESIÓN EN MGO: ESTUDIO MEDIANTE DFT

TRANSITION OF PHASES AND THE DIRECT-INDIRECT GAP INDUCED UNDER PRESSURE IN MGO: A STUDY USING DFT

G. P. PATRICIA ABDEL-RAHIM^{a†}, J. ARBEY-RODRÍGUEZ^b Y M. G. MORENO-ARMENTA^c

a) Facultad de Ingeniería, Doctorado en Ing-Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. ggabdelr@unal.edu.co †

b) Departamento de Física, Grupo GEMA, Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá; jarodriguez@unal.edu.co

c) Centro de Nanociencias y Nanotecnología CNyN, UNAM, Ensenada, BC, México; moreno@cnyunam.mx

† correspondign author.

Palabras claves: phase transition, pressure, indirect gap, direct gap

Varios estudios teóricos y experimentales han encontrado que la estructura de cristalización más estable para MgO es en la fase NaCl [1,2]. Experimentalmente, se encontró que la estructura NaCl es estable para valores de presión hasta de 227 GPa [3]. Por otro lado, varios estudios mecánico cuánticos predicen que la presión de transición NaCl-CsCl a $T = 0\text{K}$ y en un rango de presiones muy amplio que va desde unos 205 GPa [4] hasta 1050 GPa [5].

Usamos el código WIEN2k, el cual utiliza el método Full Potential – Linearized Augmented Plane Waves [6]. En el cálculo del potencial de correlación e intercambio se utilizó la aproximación del gradiente generalizado (GGA por sus siglas en inglés) en la versión de Perdew, Burke y Ernzerhof [7] dentro del formalismo que provee la teoría de la densidad funcional. En los cálculos llevados a cabo en este trabajo se utilizaron los siguientes parámetros: $R_{\text{Mg}} = 1.45$ u.a.; $R_{\text{O}} = 1.45$ u.a.; $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{max}} = 8.0$; $l_{\text{max}} = 10$ y $G_{\text{max}} = 14$.

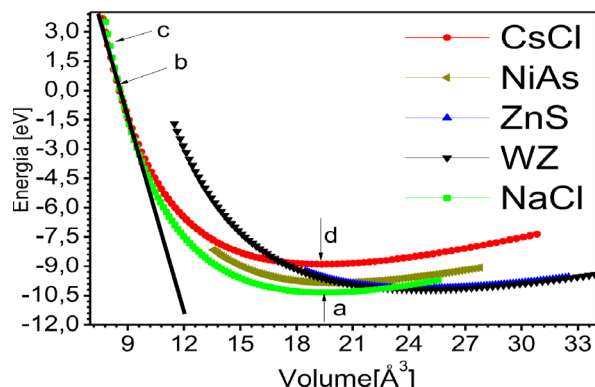


Figura 1. Energía vs volumen para el MgO.

La Figura 1 muestra la dependencia de energía total con el volumen, para las cinco estructuras. Las energías y volúmenes están dados por fórmula unidad de MgO, hay dos en las celdas wurtzita y NiAs y una en los otros casos.

En la Figura 1, se observa que cada estructura considerada es metaestable ya que existe un mínimo en la curva correspondiente. La fase más estable es la NaCl ya que posee el valor del mínimo de energía más bajo de las curvas examinadas. Además existe un mínimo local en la estructura wurtzita con energía total 0.16 eV/formula unidad mayor que el mínimo para la estructura NaCl. La existencia de una fase wurtzita meta-estable es importante en la fabricación de compuestos ternarios.

La curva correspondiente a la estructura NaCl se cruza con la curva de la estructura CsCl. Cerca del punto de cruce las pendientes de las curvas son las mismas, tal como se resalta mediante una línea tangente a las curvas de las fases NaCl y CsCl. Por consiguiente, en dicho punto (o cerca de él) las entalpías son iguales y por tanto, es posible cambiar de la fase NaCl a la fase CsCl con una presión de transición externa de $P_T = 600$ GPa. Este valor de la presión esta en razonable acuerdo con los datos teóricos obtenidos por otros autores [12]. En la transición hay una reducción de volumen del 4% desde $\sim 8.3 \text{ \AA}^3$ a $\sim 7.9 \text{ \AA}^3$.

Los puntos señalados en la Figura 1, corresponden a:

- a) Fase NaCl en el mínimo de energía, $P = 0$;
- b) Fase NaCl antes de la transición de fase a CsCl $P < P_T$;

c) Fase CsCl después de la transición de fase desde NaCl $P > P_T$.

d) Fase CsCl en condiciones de mínima energía, $P = 0$.

Los parámetros estructurales calculados para el MgO, en sus puntos de mínima energía (a) y (d) se reportan en la Tabla I y las reportadas por otros autores en la Tabla II. Donde el parámetro de red (a_{\min}) en la fase NaCl y su valor experimental no supera el 1.4% del valor teórico obtenido por nuestros cálculos. Mientras para el módulo de volumen (B_0) es solo 0.6%. Para la fase CsCl existen reportes teóricos y para las fases WZ, ZnS y NiAs no existen reportes ni teóricos ni experimentales.

Tabla I: Calculo de los PE del MgO calculadas por este trabajo.

	NaCl	CsCl	WZ	ZnS	NiAs
a_{\min} [Å]	4.273	2.685	3.307	4.617	2.964
c/a	-	-	1.578	-	1.770
B_0 [GPa]	155	136	112.9	110.3	134.1
E [eV]	-10.35	-8.89	-10.19	-10.12	-9.84
E_g [eV]	4.4	2.3	4.2	3.4	2.8

Tabla II: Calculo de los PE del MgO calculadas por este trabajo.

	Teórico NaCl	Experimental NaCl	Teórico CsCl
a_{\min} [Å]	4.165 ^a , 4.192 ^b	4.213 ^c	2.604 ^a , 2.586 ^b 2.604 ^a , 2.586 ^b
B [GPa]	171	156 ^d	163
B'	4.92 ^a , 4.658 ^b		3.396 ^a 2.891 ^b

^aReferencia [2], ^bReferencia [6], ^cReferencia [8], ^dReferencia [9]

En la Figura 2 muestra la dependencia de la energía del gap con la presión para MgO en la fase NaCl. Y la presión a la cual el material cambia de gap directo a indirecto es de 138 GPa. Además determinar la dependencia del parámetro de red con la energía del gap.

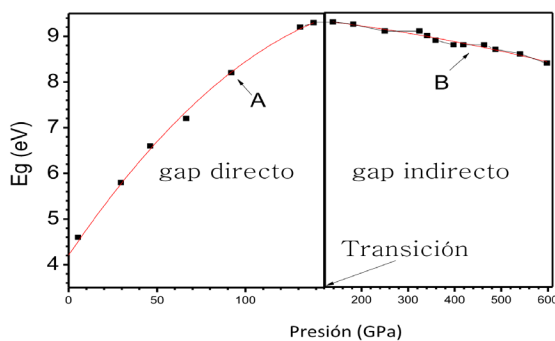


Figura 2. E_g vs. P , en la fase NaCl (antes de la transición a CsCl) mostrando que el gap cambia de gap directo a gap indirecto, a la P de ~ 138 GPa.

La Figura 3 muestra dependencia del gap con la presión para la fase CsCl después de la presión de transición de fase NaCl.

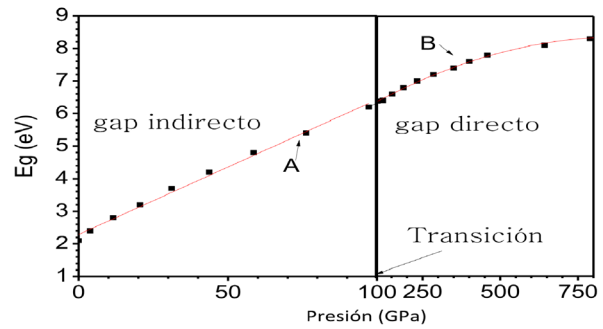


Figura 3: E_g vs. P , en la fase CsCl (después de la transición de fase NaCl) mostrando que el gap cambia de gap indirecto a directo, a la P de ~ 100 GPa.

Se observa que al incrementar la presión se incrementa la energía del gap, en forma casi lineal para valores de presión menores a 100 GPa. Para valores mayores a 100 GPa la E_g continúa incrementándose.

Determinamos que en la fase NaCl a $P = 0$ GPa el gap es directo de ~ 4.4 eV y antes de la presión de transición en la fase NaCl el gap es indirecto de ~ 8.4 eV y en la fase CsCl a $P = 0$ GPa el gap es indirecto de ~ 2 eV y después de la presión de transición en la fase CsCl el gap es directo. Se halló que a $P \sim 138$ GPa el gap cambio de directo a indirecto para NaCl y el gap cambia de indirecto a directo a $P \sim 100$ GPa para CsCl.

En la construcción de dispositivos optoelectrónicas la absorción o emisión de fotones, es más eficiente para materiales con gap directo. Se determinó que para el MgO a presiones $P < 138$ GPa y $P > 100$ GPa, en las fases NaCl y CsCl, respectivamente el MgO cambia sus propiedades electrónicas a gap directo.

[1] V. R. Chaudhary, A. M. Rajput, A. S. Mamman, y J. Catal. 178, 576 (1998).
 [2] H. Baltache, R. Khenata, M. Sahnoun, M. Driz, B. Abbar, y B. Bouhafs, Physica B 344, 334 - 342(2004).
 [3] T. S. Duffy, R. J. Hemley, y H. K. Mao, Phys. Rev. Lett. 74, 1371 (1995).
 [4] M. T. S. Bukowinski, Geophys. Res. Lett. 12, 536 (1985).
 [5] K. J. Chang, y M. L. Cohen, Phys. Rev. B 30, 4774 (1984).
 [6] P. Blaha, K. Schwarz, y J. Luitz, WIEN97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 1999. ISBN 3-9501031-0-4.
 [7] J. P. Perdew, K. Burke, y M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett, 3865 (1996).
 [8] Y. Fei, Y. Fei, y A. Meniral. 84, 272, (1999).
 [9] H. K. Mao, y P. M. Bell, J. Geophys Research Solid Earth. 84, 4533 (1979)