

TRANSICIÓN DE FASE ENTRE FORMAS FCC Y BCC DEL ESTRONCIO Y SUS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTRONICAS MEDIANTE TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)

PHASE TRANSITION BETWEEN FCC AND BCC FORMS OF STRONTIUM AND ITS STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES BY DENSITY FUNCTIONAL THEORY (DFT)

María A. Puerto^{1*}, Gabriel A. Fonseca¹, Wilmer Y. Córdoba¹, William O. Sosa^{1,2},
José Otálora¹, Jairo A. Rodríguez²

(1) Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Grupo de Física de Materiales,
Tunja 15001000 - Colombia

(2) Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Física, Grupo de Estudio de Materiales,
Bogotá 11001000, Colombia

*autor de contacto (alexandrapuerto@gmail.com)

Recibido: 28/05/2011 - Evaluado: 28/07/2011 - Aceptado: 24/10/2011

RESUMEN

Se han realizado cálculos de primeros principios para determinar las propiedades estructurales y electrónicas del estroncio en sus fases de cristalización $Im-3m$ y $Fm-3m$ dentro del formalismo de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Esto se hizo a partir del método de ondas planas aumentadas y linealizadas en la versión de potencial completo (FP-LAPW) con la aproximación de gradiente generalizado (GGA). Se encontró que la configuración más estable es la $Fm-3m$, con una constante de red $a_0=11,38$ bohr, energía de cohesión $E_0= -0,107$ Ry y módulo de volumen $B_0= 113$ GPa. A partir de la densidad de estados y la estructura de bandas de energía se evidenció el carácter metálico de este elemento para ambas estructuras cristalinas. Se predice una posible transición de fase estructural de la $Fm-3m$ a la $Im-3m$ bajo una presión de 178 GPa.

ABSTRACT

We have performed first principles calculations to determine the structural and electronic properties of strontium in the crystallization phase $Im-3m$ and $Fm-3m$ within the formalism of the Density Functional Theory (DFT). This was carried out from linearized augmented plane wave method in the version of full potential (FP-LAPW) within the generalized gradient approximation (GGA). We found that the most stable configuration is $Fm-3m$, with a lattice constant $a_0 = 11, 38$ Bohr, cohesion energy $E_0 = -0,107$ Ry and bulk modulus $B_0 = 113$ GPa. From the density of states and energy band structure it was revealed the metallic nature of this element for both crystal structures. There is a possible structural phase transition from $Fm-3m$ to the $Im-3m$ under a pressure of 178 GPa.

Palabras clave: DFT; propiedades electrónicas; estroncio; transición de fase

Keywords: DFT; electronic properties; strontium; phase transition

INTRODUCCIÓN

El estroncio es un material que tiene diferentes aplicaciones. En la actualidad es utilizado como filtro para rayos X, en la eliminación de sulfatos para el tratamiento de aguas residuales, en la fabricación de ferritas para mejorar la fuerza coercitiva y el grado de seguridad y eficacia en imanes, en procesos de refinado electrolítico, como aditivo para pinturas de recubrimiento de aluminio y en dispositivos de almacenamiento para computación cuántica (Ober & Polyak, 2007). Se emplea también en numerosas aplicaciones del vidrio, ya que mejora las propiedades de éste como el aumento de dureza y resistencia al rayado (Ober & Polyak, 2007). El estroncio, debido a su carácter divalente, es beneficioso en cuanto a aplicaciones biológicas para la regeneración ósea (O'Donnell *et al.*, 2008). Sin embargo no se ha analizado teóricamente el comportamiento del estroncio con la presión, por ello, en este trabajo se realizan cálculos de primeros principios para determinar sus propiedades estructurales y electrónicas en sus fases de cristalización *Im-3m* y *Fm-3m* a través de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), la cual se encuentra implementada en el software Wien2K (Blaha *et al.*, 2001). En el cálculo teórico se empleó el método Ondas Planas Aumentadas Linealizadas de potencial completo (FP-LAPW). Los efectos de correlación e intercambio fueron tratados por medio de la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) con la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (Perdew *et al.*, 1996).

La Teoría del Funcional, es un método efectivo para describir las propiedades del estado base de un sistema; el cual propone usar la densidad electrónica que depende únicamente de tres variables (x, y, z), en lugar de la función de onda polieletrónica que depende de $3N$ variables, para solucionar la ecuación de Schrödinger que representa al sistema. Ésta teoría fue desarrollada por Hohenberg y Kohn (1964) y Kohn y Sham (1965), en la cual se considera que un sistema de electrones interactuantes en un potencial externo, se puede aproximar a un sistema de partículas no interactuantes sometidas al mismo potencial externo del sistema original, y cuya densidad también coincide con éste. El sistema no interactuante se encuentra bajo la acción de un potencial efectivo en el que implícitamente se está considerando los efectos de correlación e intercambio para el sistema de muchos cuerpos. La estrategia de la DFT es describir las propiedades de un sistema mediante funcionales de la densidad, sin embargo los términos de correlación e intercambio no se conocen exactamente, para incluirlos aparecen propuestas iniciales como la Aproximación de la Densidad Local (LDA), según la cual el funcional de intercambio y correlación sólo depende de la densidad electrónica en las coordenadas en las que se evalúa el funcional. La LDA se mejora en algunos casos con la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA), una aproximación más sofisticada, en la que el funcional además de depender de la densidad depende de los gradientes de ésta en las proximidades del punto en donde se evalúa.

La DFT es un método que usa las funciones de onda orbitales que se obtienen al solucionar las ecuaciones de Kohn y Sham (1965). El método de Ondas Planas aumentadas y linealizadas de Potencial Completo - Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW), se usa como base para estas funciones de onda orbitales, ya que permite resolver las ecuaciones de Kohn-Sham para así, encontrar la densidad del estado base, la energía total y los valores propios del sistema polieletrónico (Singh & Nordstrom, 2006).

Una vez obtenida la energía total del sistema, esta se ajusta a la ecuación de estado de Murnaghan (Murnaghan, 1944) con el objeto de ser minimizada, en función del volumen (ver ecuación 1), para obtener las propiedades estructurales del estado base.

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

Donde V es el volumen de la celda unitaria, V_0 es el volumen en equilibrio, B_0 es el módulo de volumen y B'_0 es la derivada del módulo de volumen respecto a la presión calculada en V_0 .

MÉTODO COMPUTACIONAL

El estroncio presenta estructuras de cristalización cúbica tipo $Im-3m$ y $Fm-3m$ (ver Figura. 1).



Fig. 1: Representación de la estructura cristalina $Im-3m$ y $Fm-3m$ del Sr.

En el cálculo se implementó el programa Wien 2K (Blaha *et al.*, 2001), en donde se utilizó la aproximación de gradiente generalizado (GGA) con la parametrización Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew *et al.*, 1996), para tratar los efectos de correlación e intercambio. Se tomó un valor de energía de -6.0 Ry para separar los estados del core y de valencia. Para el alcance del potencial cristalino generado por los núcleos atómicos del estroncio en las fases $Im-3m$ y $Fm-3m$, se escogió un radio de muffin-tin de 3,0 u.a. y 3,5 u.a. respectivamente, para el cual, las esferas no presentaban traslapamiento. Como criterio de convergencia para la energía se usó un valor de 0,0001 Ry. Para el desarrollo del potencial en series de Fourier se usó un $G_{\max}=14$ Ry^{1/2} como máximo valor para los vectores del espacio recíproco y se escogió un momento angular máximo $L_{\max}=10$ para el desarrollo de la base en armónicos esféricos dentro de la esfera de muffin-tin. Los cálculos se hicieron con 10000 vectores K en la primera zona de Brillouin. Los valores de energía en función del volumen se ajustaron mediante la ecuación de estado de Murnaghan (1944). Adicionalmente, se realizó un cálculo de estructura de bandas de energía y la densidad de estados en el volumen de equilibrio para cada estructura.

Para encontrar la estructura cristalina más estable del estroncio, se analizó la curva de energía en función del volumen para cada fase, donde la estructura que presenta un estado base de menor energía, corresponde a la que es más estable. Además, a partir del análisis de las curvas de entalpía en función de la presión, se determina la existencia de una posible transición de fase y la presión necesaria para efectuarla.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el ajuste de los cálculos de la energía en función del volumen, a partir de la ecuación de estado de Murnaghan, se obtiene una gráfica cuyo mínimo permite determinar la energía y el volumen de la estructura en el estado base, la concavidad de la curva está relacionada con el valor del módulo de volumen. En la Tabla 1 se registran estos resultados para las dos fases.

La Figura 2 muestra el ajuste a la ecuación de estado de Murnaghan, a la gráfica de la energía en función del volumen para las fases $Im-3m$ y $Fm-3m$ del estroncio.

Se evidencia que la fase $Fm-3m$ es la más estable, debido a que es la que posee el menor valor de energía de cohesión. Al hacer un análisis de la entalpía en función de la presión, teniendo en cuenta los valores de volúmenes hacia la izquierda del equilibrio en donde se tiene que se comprime la estructura, se encontró que existe una transición de fase para una determinada presión donde se evidencia que la fase $Fm-3m$ es la más estable, debido a que es la que posee el menor valor de la energía de cohesión.

Tabla 1: Parámetros estructurales correspondientes al ajuste de la ecuación de estado de Murnaghan del Sr en sus fases *Im-3m* y *Fm-3m*.

Parámetros calculados	Fase <i>Im-3m</i>	Datos experimentales (Chichagov <i>et al.</i> , 1990)	% error	Fase <i>Fm-3m</i>	Datos experimentales	% error
a_0 [u.a.]	8,976	9,165	2,062	11,380	11,498 (Chichagov <i>et al.</i> , 1990)	1,026
V_0 [u.a. ³]	723,265	769,851	6,051	1473,783	1520,266 (Chichagov <i>et al.</i> , 1990)	3,058
B_0 [GPa]	246	-	-	113	116 (Kittel, 2005)	2,586-
E_0 [Ry]	-0,105	-	-	-0,107	-	-

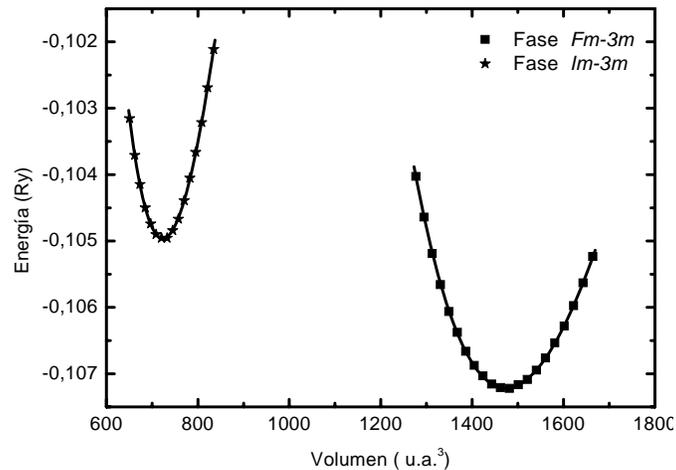


Fig. 2: Energía total en función del volumen para las fases *Im-3m* y *Fm-3m* del Sr.

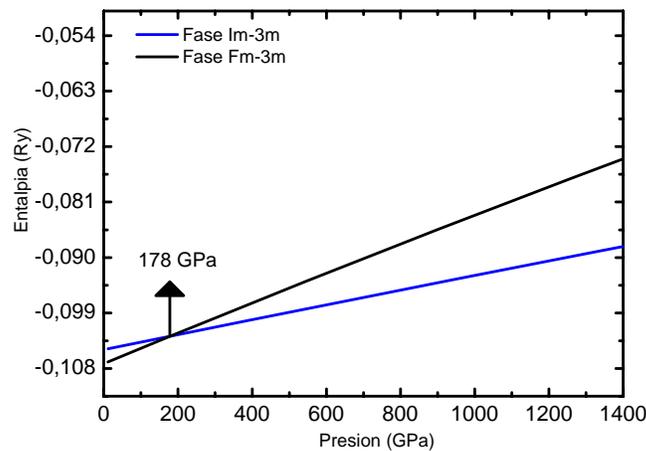


Fig. 3: Entalpía vs presión para las fases *Im-3m* y *Fm-3m* del Sr.

Con el fin de determinar la presión a la cual ocurre esta transición de fase en el estroncio, se realizó la gráfica de la entalpía en función de la presión para ver en qué punto el sistema alcanza el equilibrio para un valor dado de presión en donde la entalpía del sistema es la mínima posible. La transición de fase estructural se determina calculando la energía libre de Gibbs (G) para las dos fases. Ya que los cálculos son realizados a $T=0$ K la energía

libre de Gibbs corresponde a la entalpía. Numéricamente consiste en calcular $p(V) = -dE/dV$ para hallar la entalpía de cada fase, $H = E + PV$. La presión de transición se obtiene a partir del cruce entre las curvas de entalpía (ver Figura 3). Al realizar el anterior análisis, se encuentra que la presión a la cual ocurre la transición de la fase $Fm-3m$ a la $Im-3m$ es de aproximadamente 178 GPa a $T=0$ K.

En lo referente a las características electrónicas, se calcularon las bandas de energía y la densidad de estados (DOS) considerando las dos orientaciones del spin (up y down). Las figuras 4 y 5 muestran la estructura de las bandas de energía a lo largo de las direcciones de alta simetría de la primera zona de Brillouin. Para las fases $Im-3m$ y $Fm-3m$ del estroncio, las cuales se calcularon para la constante de equilibrio $a_0=8,976$ u.a. y $a_0=11,380$ u.a. respectivamente, el cero de energía se toma en el nivel de Fermi E_F . Para ambas estructuras, el mínimo de la banda de valencia en el punto Γ , que es de aproximadamente -4 eV, indica una mayor hibridación de los orbitales s y p en estas fases. Por otro lado, se evidencia el carácter metálico del estroncio en ambas estructuras cristalinas, debido a la concentración de un gran número de estados alrededor del nivel de Fermi (no existe ningún gap de energía), las cuales también pueden asociarse con la densidad de estados alrededor del mismo valor de E_F (ver figuras 4 y 5). Para este cálculo, se obtuvo un valor de $E_F = 0.143$ Ry para la $Fm-3m$ y $E_F = 0.185$ Ry para $Im-3m$.

Lo anterior indica que en el estroncio, no habría una transición en el comportamiento electrónico dependiente de la presión ya que se conserva el carácter metálico en las fases estudiadas.

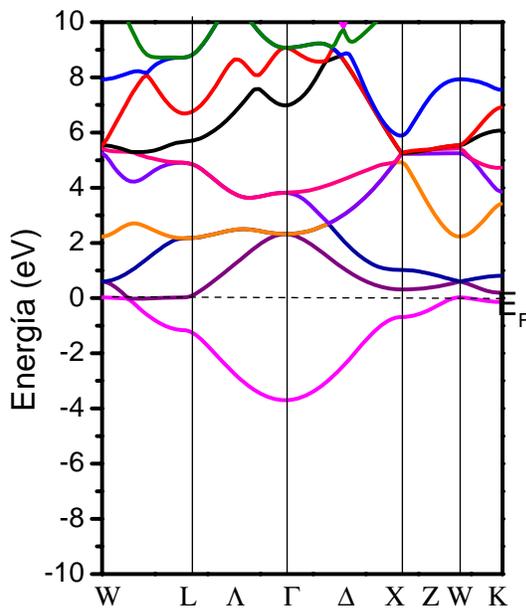


Fig. 4: Diagrama de estructuras de bandas para el Sr en su fase $Fm-3m$.

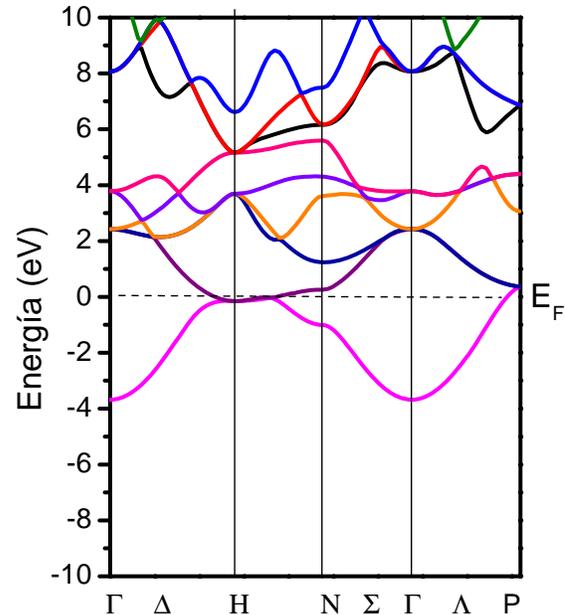


Fig. 5: Diagrama de estructuras de bandas para el Sr en su fase $Im-3m$.

Las figuras 6 y 7 muestran la contribución a la densidad de estados para las fases $Im-3m$ y $Fm-3m$ respectivamente. Comparando estos resultados, se evidencia que la contribución al carácter metálico del estroncio tanto en la fase $Im-3m$ como en la fase $Fm-3m$, esta principalmente determinada por los estados s y d puesto que la densidad de estados total está constituida en una alto porcentaje por estos orbitales alrededor del nivel de fermi. Por otro lado, no se encontró evidencia de comportamiento magnético de este elemento, en ninguna de las fases estudiadas, debido a que son iguales la contribución a los estados por parte de las dos orientaciones del espín. Esto se hace evidente debido a que el valor obtenido para el momento magnético por celda unitaria para ambas fases es nulo.

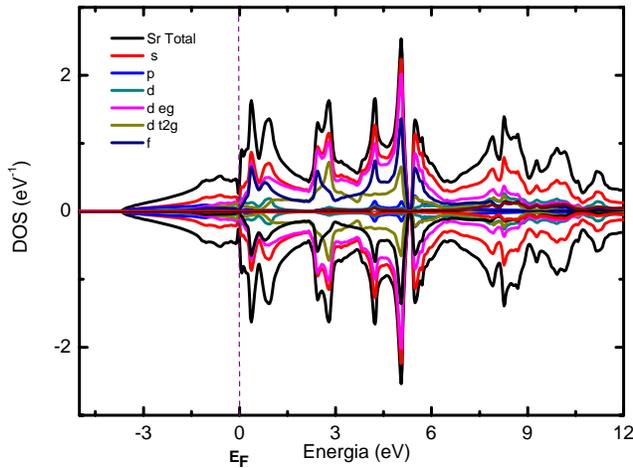


Fig. 6: Densidad de estados para el Sr en su fase *Fm-3m*.

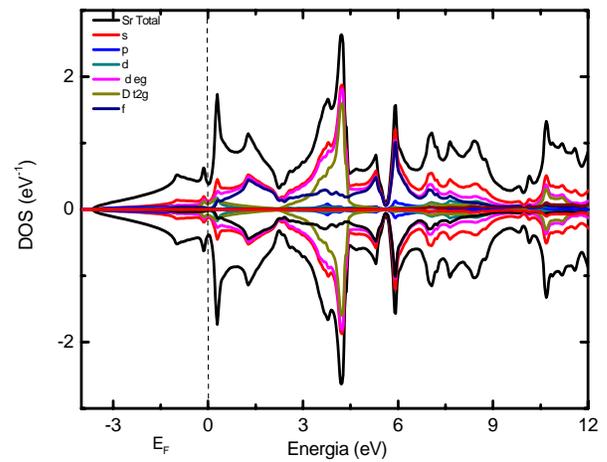


Fig.7: Densidad de estados para el Sr en su fase *Im-3m*

CONCLUSIONES

A través de la DFT y el método FP-LAPW se calcularon las propiedades estructurales del estroncio en sus fases *Im-3m* y *Fm-3m*, obteniéndose un parámetro de red en equilibrio con un valor muy cercano al experimental, para el cual se determinó la densidad de estados y la estructura de bandas de energía. Estas permiten evidenciar el carácter conductor de elemento para ambas fases estudiadas, lo cual se debe en gran medida a los orbitales *s* y *d* del estroncio.

Los cálculos estructurales predicen que la fase de cristalización más estable para el estroncio es la *Fm-3m*, debido a que esta estructura es la que presenta el menor valor de energía de cohesión. Además se encontró que existe la posibilidad de una transición a la estructura cristalina *Im-3m* aplicando una presión aproximada de 178 GPa. Así, se predice una transición estructural, pero no una transición en las propiedades electrónicas, cuando se tiene aumento de presión.

REFERENCIAS

1. Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D & J. Luitz, J. (2001). WIEN2k: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. (Karlheinz Schwarz, Techn. Universit`at Wien, Austria) pp. 1-29, ISBN 3-9501031-1-2.
2. Chichagov, A.V., Belonozhko, A.B., Lopatin, A.L., Dokina, T.N., Samokhvalova, O.L., Ushakovskaya, T.V., *et al.* (1990). Information-calculating system on Crystal Structure data for Minerals (MINCRYST). *Kristallografiya*, 35(3), 610-616.
3. Hohenberg, P. & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 (3B), B864--B871.
4. Kohn, W. & Sham, L.J. (1965). Self-consistent Equations Including Exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 (4A), A1133-A1138.
5. Kittel, C. (2005). Introduction to Solid State Physics, 8th edition. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc.: 13-21.
6. Murnaghan, F.D. (1944). The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A. September 15*; 30 (9), 244-247.

7. Ober, J.A. & Polyak, D.E. (2007). Mineral Yearbook 2007: Strontium. United States Geological Survey; U.S. Geological survey minerals yearbook: 73.1-73.7
8. O'Donnell, M.D., Fredholm, Y., de Rouffignac, A. & Hill, R.G. (2008). Structural analysis of a series of strontium-substituted apatites. *Acta Biomaterialia*, 4, 1455-1464.
9. Perdew, J.P., Burke, K. & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18), 3865-3868.
10. Singh, D.J. & Nordstrom, L. (2006). Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method. 2nd edition (Berlin: Springer Verlag) pp. 6-49. USA.

