

## EVOLUCIÓN DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS DEL $Ti_{0.5}X_{0.5}$ CON LOS ELEMENTOS DE LA COLUMNA IVA

*Johanna Rojas, Edison F. Cudris G.<sup>2</sup>, John H. Diaz F.<sup>2</sup>.*

1: P.C.L en Física, Universidad Distrital Francisco José de Caldas. Bogotá, Colombia.

2: Grupo GEFEM. Universidad Distrital Francisco José de Caldas, Bogotá Colombia

\* Contacto: joroca\_301@yahoo.es

### RESUMEN

Se presenta como cambian de las propiedades estructurales y electrónicas para el compuesto  $Ti_{0.5}X_{0.5}$  en fase de cristalización FCC, con  $X = C, Si, Ge, Sn, Pb$ , elementos de la columna IVA. Los cálculos se realizaron bajo el formalismo de la teoría del funcional de densidad (DFT). Se calculó la energía total en función del volumen y se ajustó con la ecuación de estado de Murnaghan, obteniendo volumen del equilibrio, parámetro de red, módulo de volumen y energía de cohesión. Se calcula la estructura de bandas de energía para dar cuenta de la de las propiedades electrónicas de  $Ti_{0.5}X_{0.5}$ .

**Palabras Clave:** *Propiedades electrónicas, Propiedades estructurales, Compuesto  $Ti_{0.5}X_{0.5}$ , Fase fcc, DFT*

### ABSTRACT

The evolution of the structural and electric properties for compose  $Ti_{0.5}X_{0.5}$  where X (C, Si, Ge, Sn, Pb) the elements of the column IVA in crystallization phase fcc, is present in this paper. The calculation was made under the formalism of density functional theory (DTF). It was calculated the total energy in function of volume and adjusted with the Murnaghan state equation, obtaining equilibrium volume, lattice parameter, bulk modulus and cohesive energy. Energy calculation of band structure to define the electronic properties of of  $Ti_{0.5}X_{0.5}$ , was made.

**Keywords:** *Electronic properties, Structural properties, Compose  $Ti_{0.5}X_{0.5}$ , Phase fcc, DFT*

## 1 INTRODUCCIÓN

El desarrollo del trabajo experimental en los últimos años ha motivado un progresivo incremento en el número de estudios basados en análisis teóricos para diferentes materiales dada su importancia dentro de la aplicación a nivel industrial. Por su parte los resultados teóricos que se ha generado como producto del estudio a partir de métodos ab-initio demuestran que dicho

método es capaz de reproducir diversos sistemas físicos, brindando la posibilidad de entender la naturaleza de ciertas propiedades tras una representación característica de las mismas.

Estudiar algunas propiedades de los elementos de transición como el Titanio con influencia de los elementos de la columna IVA de la tabla periódica, permite establecer desde el punto de vista teórico el comportamiento estructural y electrónico de los compuestos formados al insertar en la red del Ti elementos como el Si y Ge, que tienen gran relevancia a nivel industrial a partir de diseños que promueven nuevas tecnologías, y que han sido ampliamente estudiados desde el punto de vista teórico y experimental [1, 2] dada sus características mecánicas, eléctricas. Se presenta los resultados obtenidos del cálculo de primeros principios basados en la teoría del funcional de Densidad para algunas de las propiedades estructurales y electrónicas del Ti con "impurezas" sustituciones de la columna IVA (C, Si, Ge, Sn, Pb) a una concentración del  $Ti_{0.5}X_{0.5N}$  en fase de cristalización FCC la más favorable energéticamente hablando. Se calcula la energía total en función del volumen, se hace el ajuste de Murnaghan a la gráfica de datos obtenidos por el Wien2k, de ésta se toma el volumen al cual la energía se hace mínima, se determina el parámetro de red. Se calcula la estructura de bandas de energía para cada uno de los compuestos y se establece el carácter de conductividad de los mismos.

## **2 COMPONENTE TEORICO**

La teoría del funcional de densidad se desarrolla a fin de dar una mejor descripción de un sistema atómico, se emplea para resolver el problema de un sistema de electrones que interactúan entre sí y están sometidos a la acción de un potencial externo. Se diferencia de las teorías predecesoras en que no utiliza una función de onda para describir el sistema, se fundamenta en la densidad electrónica del sistema con un único funcional de densidad. [3, 4, 5].

La densidad electrónica como base para el estudio de un sistema atómico resulta mucho más atractiva que las funciones de onda ya que reducen el conjunto de variables de  $3N$  o  $4N$  a un sistema coordinado de solo tres ( $x$ ;  $y$ ;  $z$ ) variables. El sustento de la teoría DFT está en los teoremas de Hohenberg - Kohn - Sham [6, 7], en ellos se plasma como la energía total del sistema se puede expresar como un funcional de la densidad electrónica y haciendo uso del principio variacional se minimiza la energía total frente a las variables de posición nuclear obteniendo la geometría de equilibrio para el sistema.

### **2.1 Detalle del cálculo**

Los cálculos se obtienen a partir del código wien2k el cual está fundamentado en la teoría del funcional de densidad, la aproximación de gradiente generalizado (GGA) para modelar el potencial de correlación e intercambio y el método de ondas planas aumentadas y linealizadas (LAPW) para dar solución a las ecuaciones de Kohn-Sham. Los parámetros internos se obtienen

a partir de la minimización de energía total frente a las variables de posición de allí el volumen como función del parámetro de red, el cual se obtiene partir de la gráfica de energía frente al volumen modelada bajo la ecuación de estado de Murnaghan. La energía de cohesión se obtiene a partir de la diferencia entre la energía de equilibrio para el sistema y la energía para los átomos a separación infinita. Se encuentra los parámetros internos, energía de cohesión y estructura de bandas para el  $Ti_{0.5}X_{0.5}$  en fase FCC a una concentración del 50%. Los cálculos se realizaron bajo los siguientes parámetros: 1000 puntos  $k$  dentro de la zona de Brillouin, una energía de  $-6Ry$  que separa los estados de valencia de los estados de core, radio de Muffin-Tin 1; 8- 2; 0 Bohr. Las bandas de energía se obtienen para los puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin.

### 3 RESULTADOS Y DISCUSION

Los elementos de la columna IVA presentan diferentes propiedades al aumentar su periodo, el parámetro de red va cambiando siendo mayor para aquellos elementos al final de la columna debido a que sus iones son más grandes y su volumen a ocupar en la celda primitiva se hace mayor. La rigidez del material cambia en función inversa con el parámetro de red (Figura 1), el carbono se caracteriza por tener un alto grado de rigidez y ser poco comprimible respecto a los demás elementos de su grupo ello se evidencia en su módulo de volumen 422,99 GPa, el plomo un material con mayor facilidad de compresión con módulo de volumen de 25,50 GPa.

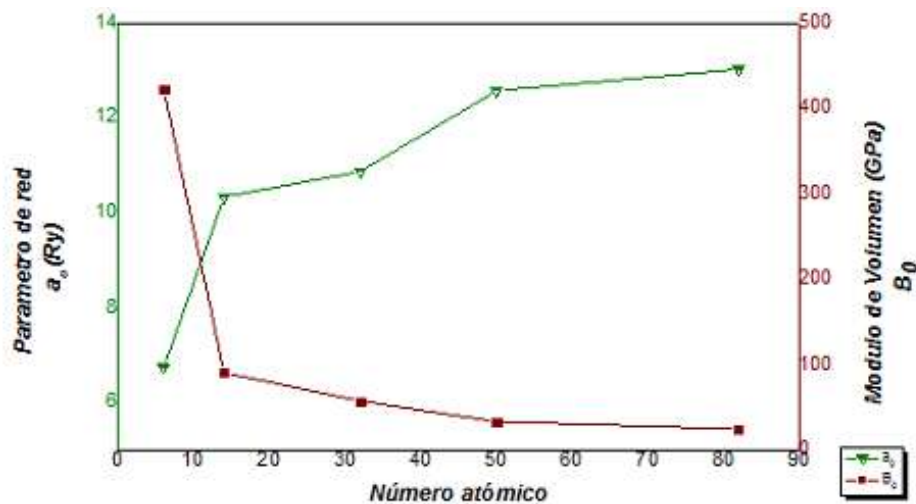


Figura 1. Parámetro de red- Módulo de volumen frente al Número atómico.

#### 3.1 Propiedades estructurales

La tabla 1 presenta el parámetro de red, módulo de volumen y volumen del equilibrio para cada uno de los compuestos tipo  $Ti_{0.5}X_{0.5}$ , se puede evidenciar un aumento de  $a_{min}$  con el número atómico del elemento X a la vez que disminuye el módulo de volumen indicando ello que la

incorporación de átomos de la columna IVA en la red del Ti genera mayor rigidez en el material, siendo el TiC el más rígido y el TiPb el que presenta menor grado de rigidez.

**Tabla 1. Parámetros encontrados con el Wien2k para Compuestos Binarios**

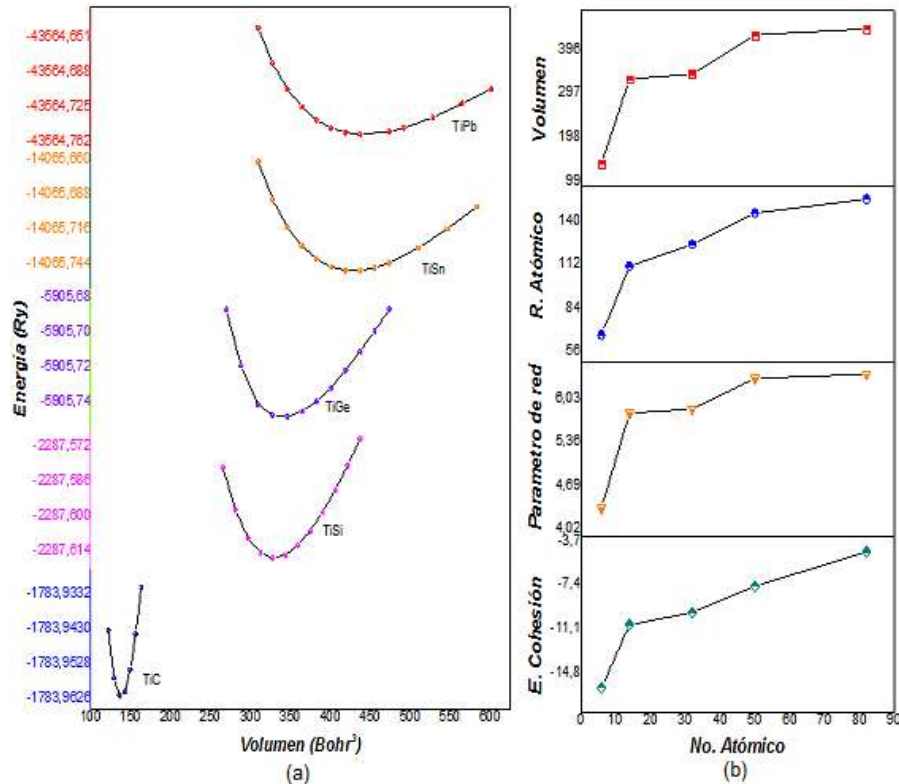
COMPUESTO				
TiC	8,94	163,19	179,06	-16,10
Ti	10,76	32,40	311,65	-10,76
TiSi	10,96	60,63	329,34	-9,73
TiGe	11,08	63,22	340,49	-7,50
TiSn	11,97	44,13	429,06	-4,57
TiPb	12,09	41,72	442,80	-4,05

En la figura 2a se muestra la curva de energía total contra volumen en el equilibrio para cada uno de los compuestos de la forma  $Ti_{0,5}X_{0,5}$ . Los símbolos representan los datos teóricos obtenidos con el wien2k y la línea sólida representa el ajuste de Murnaghan. Se observa un incremento en la energía y el volumen respectivamente al aumentar el número atómico de la "impureza", lo cual indica que la influencia de los elementos de la columna IVA sobre la red del Ti afecta directamente la estructura atómica haciéndola menos estable y cambiando algunas de sus propiedades como el volumen. La figura 2b sintetiza la evolución de la energía de cohesión, parámetro de red, radio atómico, y volumen respecto al número atómico de los elementos de la columna IVA, el incremento de la energía de cohesión deja ver la inestabilidad del titanio a medida que el átomo de inserción X se hace más grande. Haciendo el barrido por toda la columna IVA se demuestra que el compuesto que presenta mayor estabilidad a nivel energético es el TiC y el de menor estabilidad el TiPb lo cual indica que requiere mayor energía para mantener sus átomos unidos respecto a los compuestos anteriores a él en el orden de la columna IVA.

### 3.2 Propiedades electrónicas

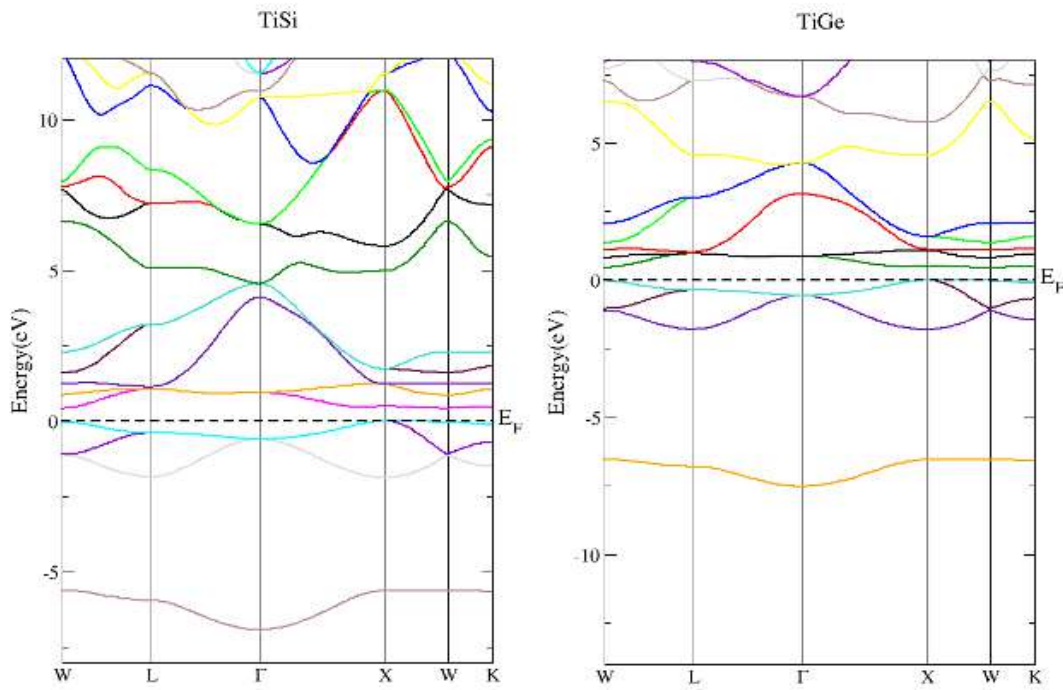
En las figuras 3, 4 y 5 se muestra la energía de los electrones en función del vector de onda k que representan las bandas de energía obtenidas teóricamente del compuesto  $Ti_{0,5}X_{0,5}$ , para los puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin (W; L;  $\Gamma$ ; X; W; K) el cero de la energía se ha elegido como el nivel de Fermi. La estructura de bandas para el TiSi (fig. 3) presenta un gap de energía del orden de 0,41 eV entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, a partir de estos puntos también se puede determinar que existe un brecha de energía directa sobre el camino de alta simetría W. Se determina el carácter semiconductor del compuesto ya que la banda de valencia se encuentra por debajo del nivel de Fermi. El mínimo gamma ( $\Gamma$ ) está en el punto -6,90 eV. La estructura de bandas para el compuesto binario TiGe refleja el comportamiento de la banda de conducción y de valencia evidenciando con ello el carácter

semiconductor del TiGe, un gap de energía de aproximadamente 0,46 eV y un brecha de energía directa alrededor del punto X de alta simetría. El gamma mínimo se encuentra en el punto  $-7,49$  eV.



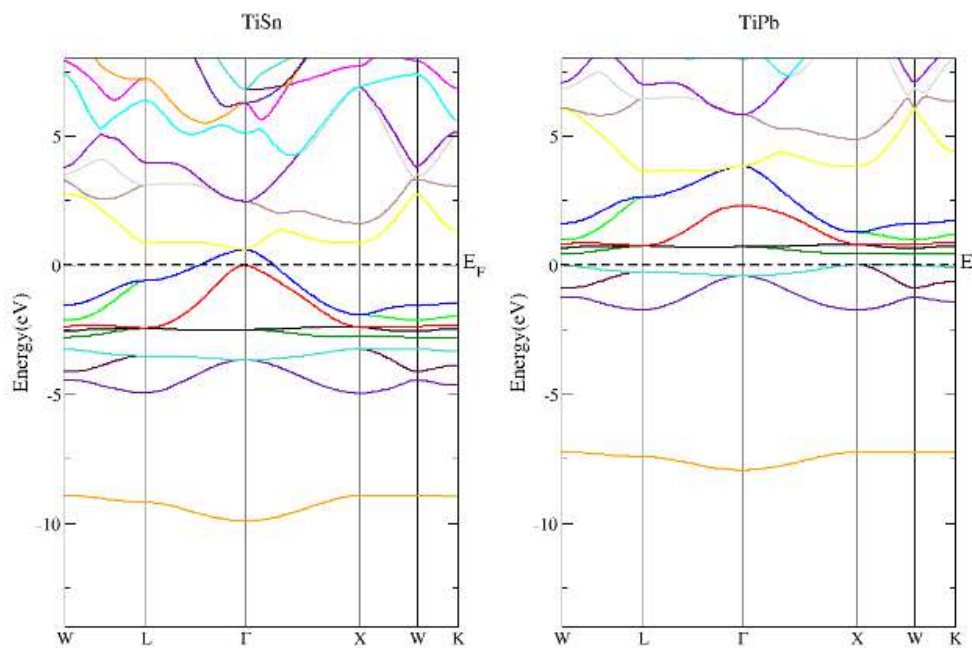
**Figura 2.** (a) Energía Total - Volumen compuestos  $Ti_{0.5}X_{0.5}$  (b) Parámetros frente al No. Atómico.

En la figura 4 se representa las bandas de energía para los compuestos binarios TiSn y TiPb, a la izquierda las bandas para el TiSn en ella se puede evidenciar el carácter semimetálico del material, allí la banda de valencia sobrepasa el nivel de Fermi hasta el punto mínimo de la banda de conducción 0,56 eV sin dejar espacio para gap de energía, sin embargo, se presenta una brecha de energía directa sobre el punto central  $\Gamma$ , sobre el máximo de éste punto se observa un degeneramiento que se rompe a medida que se aleja del punto  $\Gamma$ . El mínimo del nivel central del punto de alta simetría  $\Gamma$  se encuentra en  $-9,95$  eV.



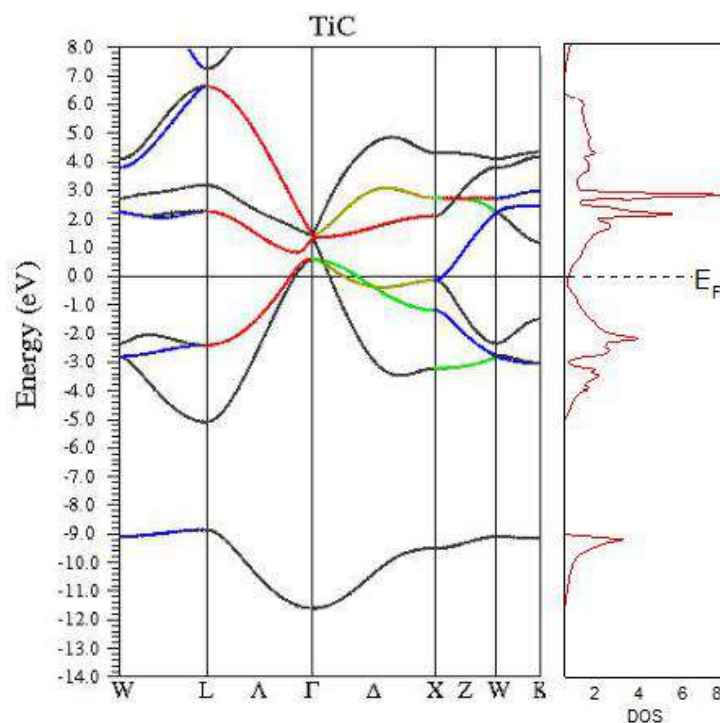
**Figura 3.** Bandas de energía TiSi- TiGe

Las bandas de energía para el TiPb en ella se refleja el carácter semiconductor del material, un gap de energía de aproximadamente 0,43 eV entre la banda de conducción y la banda de valencia, existe una brecha de energía directa sobre el punto de alta simetría W de la primera Zona de Brillouin, el gamma mínimo se encuentra sobre el punto que corresponde a -7,95 eV.



**Figura 4.** Bandas de energía TiSn- TiPb

La figura 5 muestra la estructura de bandas y la DOS para el compuesto binario TiC, en ella se puede observar que los niveles de la banda de valencia y la banda de conducción se traslapan alrededor de los 0,6 eV sobre el nivel de Fermi, este traslapamiento de bandas de energía refleja el carácter metálico del material. Se observa una brecha de energía indirecta debido a que los máximos y los mínimos de la banda de conducción y de valencia no se encuentran en el mismo punto de simetría, siendo estos X;  $\Gamma$  respectivamente. Se presenta un traslapamiento entre las dos bandas la de valencia y la de conducción debida principalmente a la hibridación entre los orbitales 2sp del carbono y 3d del titanio, este hecho genera estados vacíos en las bandas permitiendo al TiC tener características propias de un semimetal.



**Figura 5.** Bandas de energía TiC

#### 4. CONCLUSIONES

Se realizó un análisis de compuestos binarios con nomenclatura  $Ti_{0.5}X_{0.5}$  con  $X = C, Si, Ge, Sn, Pb$  de donde se concluye que el volumen del equilibrio para la estructura estudiada aumenta en relación al número atómico del elemento X y por tanto el parámetro de red tiene el mismo comportamiento. Igualmente sucede para el radio atómico y energía de cohesión, tienen una tendencia al aumento con el número atómico del elemento X. El módulo de volumen varía inversamente con el número atómico siendo el TiPb el compuesto menos rígido respecto a los estudiados. Se calculó la estructura de bandas de energía para los compuestos con nomenclatura



$Ti_{0.5}X_{0.5}$  de donde se concluye que el Ti pasa de un carácter metálico a uno semimetálico dada la inserción de átomos de elementos de la columna IVA en su red.

## **5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS**

1. Bautista. A, Salazar. M, “Resistencia mecánica ideal de C, Si y Ge con estructura cubica: un estudio de primeros principios”, Revista mexicana de Física. Vol. 57, 388-394, 2011.
2. De la cruz. J.A., “Mecanosíntesis de carburo de Titanio”, Universidad autónoma de Occidente. 2008.
3. Herrera. María. J., “Estudio desde primeros principios de propiedades electrónicas y estructurales de compuestos binarios y ternarios”, [Tesis Doctoral], Universidad de la laguna. 2005-2006.
4. Vildosola. V., “Propiedades electrónicas en compuestos intermetalicos de Ce: Del cálculo de bandas a las interacciones de muchos cuerpos”, [Tesis Doctoral], Departamento de Física, Universidad de Buenos Aires. 2004.
5. Kohanoff, J, “Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods”, Cambridge University Press, 29 de junio de 2006.
6. Kohn.W, Sham. L. “Self-Consisted Equations Including Exchange and Correlation Effects”, Physical Review. Vol. 140, 4A, 1965.
7. Hohenberg. P., “Inhomogeneous Electron Gas”, Physical Review. Vol. 136, 3b, 1964.