



Estudio DFT de propiedades estructurales y electrónicas del Ti en las fases α , β , ω , fcc y ZnO.

DFT Study of Structural and Electronic Properties of Ti in Phases α , β , ω , fcc and ZnO

D. Pacheco S.^{1,2}, J. H. Díaz F*.³, L. C. Jiménez B.²

¹P.C.L. Física. Universidad Distrital Fco. J. de Caldas

²Grupo de Películas Delgadas y NF, Pontificia Universidad Javeriana

³Grupo GEFEM, Universidad Distrital Fco. J. de Caldas

Resumen

En este trabajo, a partir de primeros principios y usando la teoría del funcional de la densidad (DFT), se presenta una simulación computacional, de las propiedades estructurales y electrónicas del titanio, en sus fases naturales tipo Ti(α), Ti(β), Ti(ω). Además, como posibles fases teóricas de cristalización, se evalúan las estructuras fcc y zinc blenda (ZnO). Se calculó la densidad de estados, la estructura de bandas de energía y la energía total en función del volumen, a partir de lo cual se encontraron las constantes de red óptima y el módulo de volumen. En la propuesta teórica se observan estructuras metaestables.

Palabras claves: primeros principios, propiedades electrónicas, propiedades estructurales, titanio.

Abstract

Calculations were performed from first principles, using density functional theory of structural and electronic properties of titanium, Ti, in its natural phases type(α), Ti(β), Ti(ω). Further calculations are made in the fcc structures and zinc blende (ZnO) as its possible theoretical crystallization phases. The lattice constant, the bulk modulus, the total energy, the band structure and density of states of Ti, were also obtained.

Keywords: first principles, electronic properties, structural properties, titanium

* jhdiazfl@gmail.com

1. Introducción

El titanio es un metal de transición que se obtiene a partir del dióxido de titanio mediante el proceso de Kroll [1]. Es de color gris plata, posee gran firmeza y dureza, mantiene sus propiedades mecánicas bajo grandes cambios de temperatura, ya que su punto de fusión es 1660 °C. Es dúctil, ligero y aunque reactivo, es muy resistente a la corrosión. Se caracteriza por ser un buen conductor térmico y eléctrico. En forma natural cristaliza en tres fases: Ti(α), Ti(β), Ti(ω). En este trabajo se presenta un análisis comparativo del parámetro de red óptimo, el módulo de volumen, diagrama de bandas de energía y densidad de estados del titanio en las fases naturales, así como en posibles fases teóricas, fcc, tipo diamante y ZnO, zinc blenda.

2. Detalles del cálculo

Los cálculos se realizaron con el código WIEN 2k [2], el cual implementa la teoría del funcional de la densidad y el método de expansión de ondas planas FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane-wave) [3]. Los cálculos se realizaron sin el uso de spin polarizado, ya que las estructuras se estudian a una temperatura de 0 K. Se empleó la aproximación de gradiente generalizado (GGA) [4] para modelar la energía de intercambio y correlación. Se escogió un valor de 6.0 Ry para la separación energética entre los estados de valencia y de coraza. El número de puntos en que se dividió la zona irreducible de Brillouin para todos los casos fue de 1000. Los grupos de simetría utilizados para las fases naturales de cristalización del titanio son: β (229Im-3m), ω (191P6- mmm), α (194P63-mmc) y las redes cubicas fcc y P para las fases de cristalización tipo diamante y zinc blenda. El valor del radio muffin-tin utilizado en los cálculos fue 2.5 Å para Ti(α) y Ti(β); 2.38 Å para Ti(ω), 2.16 Å para el Ti tipo diamante en la fcc y 2.22 Å para la ZnO. El criterio de convergencia para la energía que se usó fue de 0.0001 Ry. Los valores de la energía se ajustaron mediante la ecuación de Murnaghan [5]. Finalmente, se realizó el cálculo de la estructura de bandas, a lo largo de caminos de alta simetría en la primera zona de Brillouin.

3. Resultados y discusión

La Fig.1 muestra las celdas convencionales de las fases de las

estructuras estudiadas y en la Fig.2 se muestra la energía total en función del volumen para las mismas. Las curvas fueron obtenidas a partir de la minimización de la energía total frente a las variables de posición nuclear, lo cual conduce a la geometría de equilibrio del sistema. Las estructuras a y b tienen simetría hexagonal mientras la c tiene simetrías bcc.

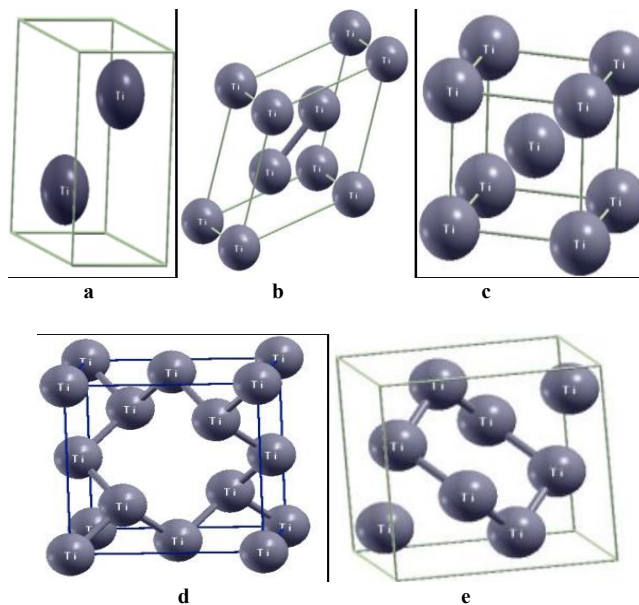


Fig.1. Celdas unitarias del titanio en a: (α), b: (ω); c: (β); d: ZnO; e: Tipo diamante fcc.

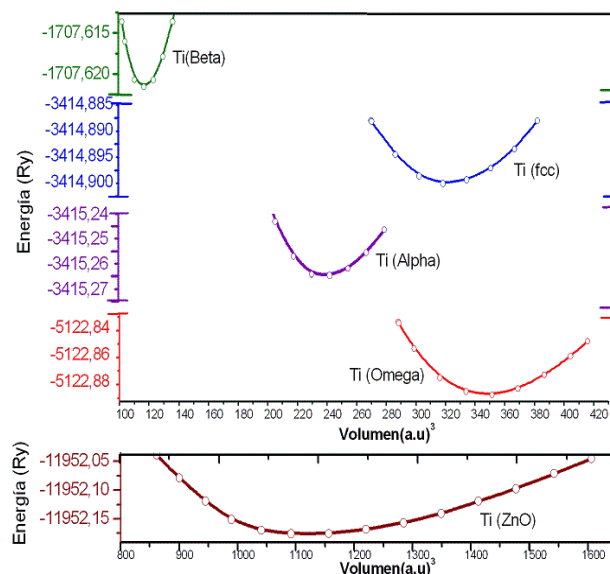


Fig.2. Energía total en función del volumen para las fases de cristalización del Ti.

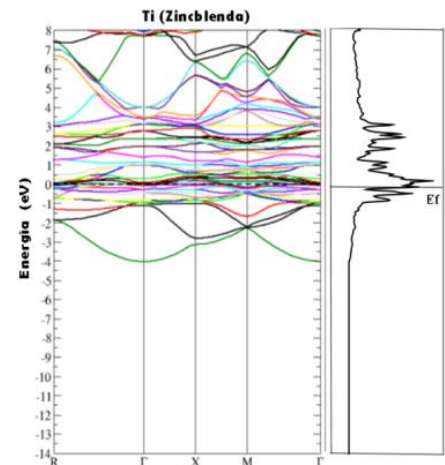
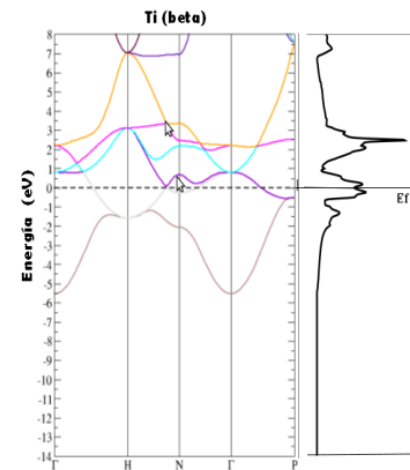
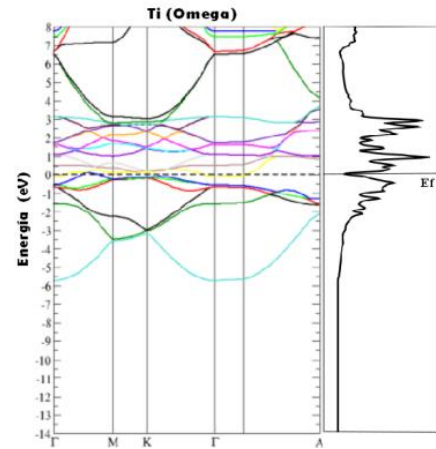
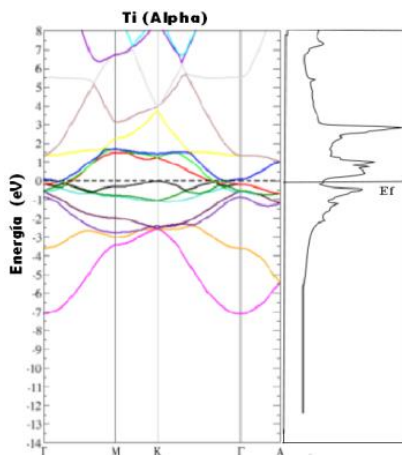
Se puede observar un rango de volúmenes diferentes entre las distintas fases de cristalización del Ti, esto es debido a que la energía total es función del volumen de la celda primitiva y no del volumen de la celda convencional.

Los resultados que se obtienen para los parámetros estructurales se sintetizan en la Tabla No. 1

Fase Ti	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$V_o (a.u)^3$	E (Ry)	B(GPa)
β	3.254	3.254	3.254	116.280	-1707.621	106.516
α	3.090	3.090	4.903	234.807	-3415.260	111.323
fcc	5.720	5.720	5.720	315.752	-3414.897	36.402
ZnO	5.497	5.497	5.497	1120.979	-11952.176	30.121
ω	4.845	4.845	2.947	347.592	-5122.887	114.068

Tabla No.1. Parámetros estructurales encontrados para las diferentes estructuras para el Ti.

En la Fig. 3 se muestran las estructuras de bandas y densidad de estados (DOS) del Ti de las estructuras estudiadas. Se observa el carácter metálico del Ti en todos los casos. Para las estructuras β , ω , fcc y ZnO, se observa una pequeña contribución por átomo de Ti de los orbitales p y s en la energía entre ~ -2.4 y el nivel de Fermi. Se muestra en la Fig. 4 el DOS parcial para (ω) y (β), predominando los orbitales d-Ti ratificando el carácter metálico con bandas que invaden el nivel de Fermi.



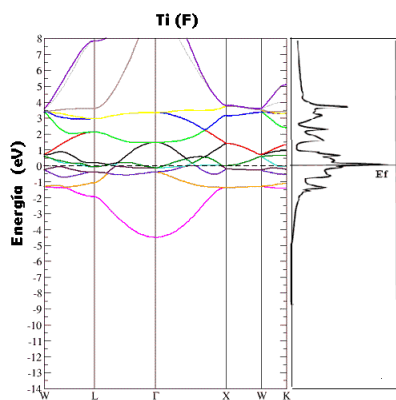


Fig.3. Estructura de bandas a lo largo de las direcciones de alta simetría en la primera zona de Brillouin para el Titanio α , β , ω , ZnO, tipo diamante en una fcc.

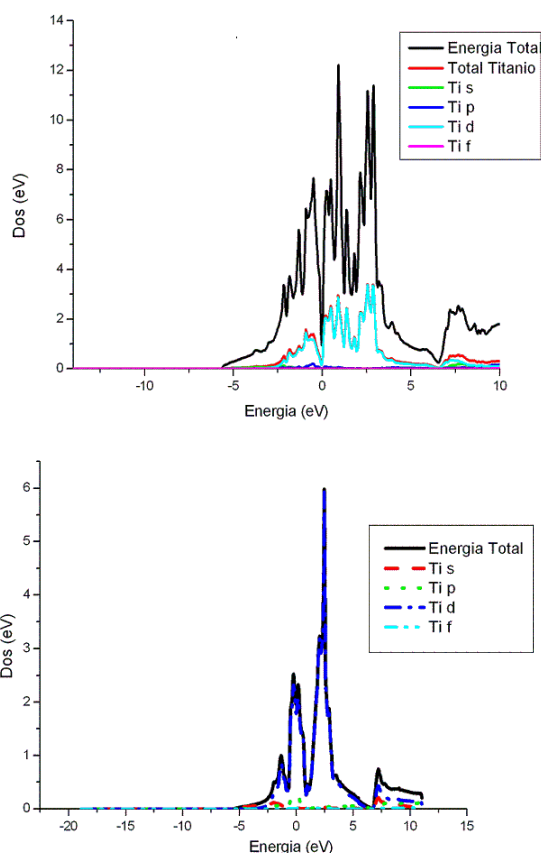


Fig.4. Densidad de estados parcial para el Ti(ω) y Ti(β).

En la estructura β hay un estrechamiento de bandas que va aproximadamente desde -5.5 eV hasta el nivel de Fermi, con una alta contribución de los orbitales d-Ti y una pequeña contribución de los orbitales p-Ti en el nivel de Fermi y una casi nula ubicada a 7 eV de s-Ti.

En la estructura ω se observa un estrechamiento de bandas que va aproximadamente desde -5.8 eV hasta el nivel de Fermi, con una alta contribución de los orbitales d-Ti una pequeña contribución de los orbitales p-Ti en el nivel de Fermi y una casi nula ubicada a 7eV de s-Ti. A diferencia de las dos estructuras previamente analizadas los picos en la DOS son más pequeños y más estrechos entre uno y otro, con caídas menos profundas, lo que muestra la alta presencia de electrón entre bandas y la alta cercanía en esta región de su localización y contribución a la conducción del elemento. Por tal razón se observa en el diagrama de bandas más número de estas y más entrelazadas. Del diagrama de bandas además se observa que el borde inferior de la banda de valencia es afectado también por el tipo de estructura, ya que tiene un valor de -7 eV para la estructura (α), -5.5 eV para la (ω) y -5,4 eV para la(β), -4.0 eV para ZnO y -4.0 para la tipo fcc.

Cabe destacar que si el Ti llega a presentarse en las fases fcc y ZnO, sus estructuras de bandas muestran que estas fases serían de poco interés tecnológico [6], ya que presentan un módulo de volumen bajo.

4. Conclusiones

Se observa que las estructuras simuladas para el Titanio corroboran el carácter metálico del elemento, siendo la más estable en el equilibrio la estructura Ti (ω). La estructura Ti (α) tiene la mayor contribución de los orbitales d y casi nula de orbitales s-p mostrando así su alto carácter conductor con respecto a las otras estructuras. Los módulos de volumen de las estructuras α , ω y β son similares, siendo Ti(ω) la fase más dura, con un valor de 114.06 GPa. Se determinó el comportamiento metálico del Ti en las fases fcc y Zn, pero con módulos de volumen muy bajos, estas son materiales de poco interés, ya que no podrían usarse a altas temperaturas o someterse a altos esfuerzos de tensión debido a que perderían sus propiedades mecánicas.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo financiero a la facultad de ingeniería de la Universidad Distrital, el Centro de Investigaciones y Desarrollo Científico de la Universidad Distrital y al Grupo de Películas Delgadas y Nanofotónica de la Pontificia Universidad Javeriana.

Referencias

[1] M. Puerto, W. Sosa, J. Rodríguez. *Rev. Semilleros de Investigación., Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia*, 2, 2012, pp. A70–A74.

- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G. D. Madsen, J. L. Kvasniccka, J. WIEN2k, *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. ISBN 3-9501031-38-1-2 (2001).
- [3] E. Chicag, J. Rivas. *Revista Mexica de Física*. **50**, 2004, pp. 88-95.
- [4] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 1996, pp. 3865.
- [5] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **30**, 1944, pp. 244.
- [6] L. Zhen, *Z. Science Direct Database*, **12**, 2000, pp. A44-A50.