

Estructura Electrónica y Transición Metal-Semiconductor en $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$

D.E. RODRIGUES^(1,2), S.J. SFERCO⁽¹⁾ y C.O. RODRIGUEZ⁽³⁾

⁽¹⁾ INTEC, Güemes 3450 - (3000) SANTA FE - ARGENTINA

⁽²⁾ Facultad de Bioquímica y Cs. Biológicas, U.N. Litoral, (3000) - SANTA FE - ARGENTINA

⁽³⁾ IFLYSIB, Calle 59 N° 789, (1900) - LA PLATA - ARGENTINA

Se presentan resultados autoconsistentes de la estructura electrónica del $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$ en función de la presión, obtenidos con el método full potential LMTO. A presión atmosférica el compuesto presenta un comportamiento semiconductor, mientras que en la fase de alta presión, obtenemos un comportamiento metálico, en un todo de acuerdo con la información experimental. A partir de un análisis detallado de los resultados a medida que varía la presión, se dan argumentos que permiten entender la transición semiconductor-metal observada, como una transición de Peierls.

Introducción

El $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$ es un ejemplo de los compuestos denominados de valencia mixta, ya que presenta átomos de Au en dos diferentes estados de oxidación. La estructura cristalina está formada por octaedros achatados y alargados de AuCl_6 , que se van uniendo alternadamente a través de sus vértices para formar la estructura tridimensional,¹ (véase Fig. 1). Los átomos de Au en el estado de oxidación +I (Au^{I}), están en el centro de los octaedros achatados, mientras que los Au^{III} se localizan en el centro de los octaedros alargados. A temperatura y presión ambientes, el cristal tiene una estructura de perovskita distorsionada, con un grupo espacial $I4/mmm$.¹ Al aumentar la presión, la resistividad del material decrece varios órdenes de magnitud, presentando un mínimo a una presión de 11 GPa.² Mediciones del gap en función de la presión (medido a 125 K), muestran que el gap ya es nulo a 6 GPa.² Estos resultados indican que el $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$ sufre una transición semiconductor-metal bajo presión. Por otra parte, se han efectuado determinaciones de la estructura atómica mediante difracción de rayos X, en función de la presión. Estos resultados muestran que, a una presión de 5,17 GPa, el $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$ sufre un cambio a una fase de mayor simetría, pasando del grupo $I4/mmm$ al $P4/mmm$, donde los átomos de Au ya son cristalográficamente indistinguibles y poseerían, formalmente, una valencia +II.³ En esta simetría

el cristal está formado por octaedros alargados, todos iguales entre sí.

En este trabajo presentamos resultados del análisis sistemático de la estructura electrónica del $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$ en función de la presión. Se analizan las posibles causas responsables de la transición semiconductor-metal, y su relación con el cambio de simetría espacial, medido a alta presión.

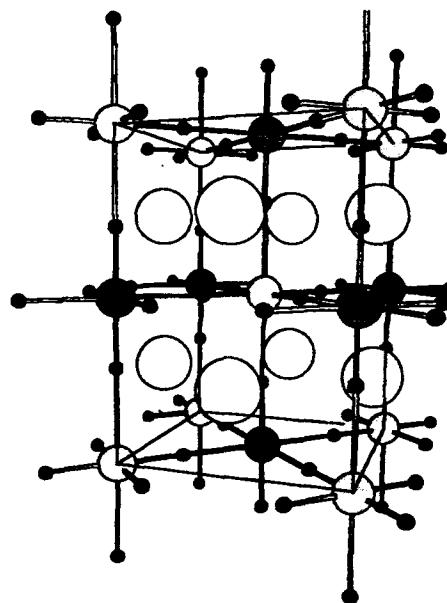


Fig. 1: Celda unitaria del $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$ a presión atmosférica. Círculos grandes: átomos de Cs. Círculos medianos: átomos de Au^{I} (gris oscuro) y Au^{III} (gris claro). Círculos pequeños: átomos de Cl.

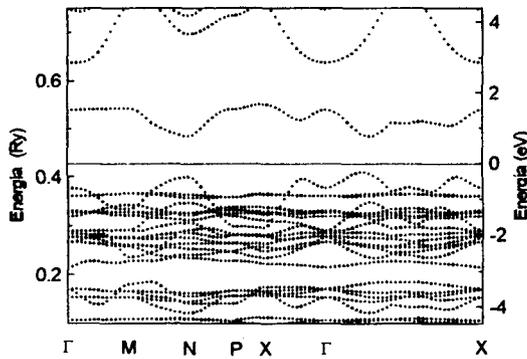


Fig. 2: Estructura de bandas del $Cs_2Au_2Cl_6$ a presión atmosférica (tetragonal $I4/mmm$). El nivel de Fermi se encuentra en 0 eV.

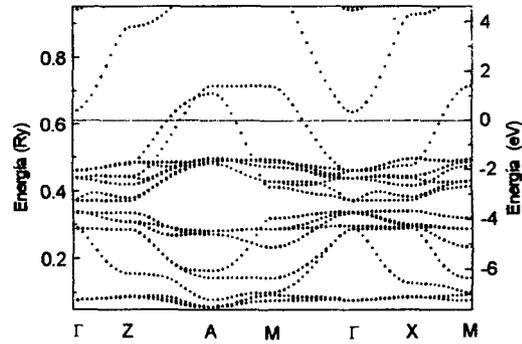


Fig. 3: Estructura de bandas del $Cs_2Au_2Cl_6$ a 5,17 GPa de presión, (tetragonal $P4/mmm$). El nivel de Fermi se encuentra en 0 eV.

Método de cálculo

Para el cálculo de la estructura electrónica hemos utilizado el método *full potential LMTO* (Linear Muffin-Tin Orbitals).^{4,5} En este método el volumen de la celda primitiva se particiona en esferas centradas en cada átomo (con radios tales que no haya superposición entre esferas), y los sitios intersticiales. A fin de obtener una estructura compacta (condición de aplicabilidad del método LMTO), se han agregado 24 esferas vacías en posiciones tales que respeten la simetría del grupo espacial del cristal. De esta forma, y en todos los sistemas calculados, el porcentaje de llenado de la celda primitiva fue superior al 72%. El cálculo se ha efectuado en dos paneles, incluyendo los estados 5s del Cs y 5p del Au en el panel de semicore. Para la determinación de los parámetros autoconsistentes, a partir de los cuales, se calculan la estructura de bandas y la densidad de estados, hemos considerado dentro de la porción irreducible de la primera zona de Brillouin correspondiente, una grilla de 59 puntos k para el panel de valencia, y de 4 puntos k para el panel de semicore.

Resultados y discusión

Se ha efectuado el cálculo de la estructura electrónica del $Cs_2Au_2Cl_6$, para las diferentes presiones donde se ha determinado la estructura

atómica, esto es: presión atmosférica; 0,15 GPa; 1,15 GPa; 3,31 GPa y 5,17 GPa.³ La Fig. 2 muestra la estructura de bandas a presión atmosférica y la Fig. 3, la correspondiente a la fase donde ocurre el cambio de simetría espacial (5,17 GPa). Observamos que, a presión ambiente, el sistema presenta un gap que desaparece en la fase de mas alta presión. El lado derecho de la Fig. 4 muestra la evolución del gap en función de la presión, donde se ve que va tendiendo hacia el valor cero a medida que aumenta la presión.

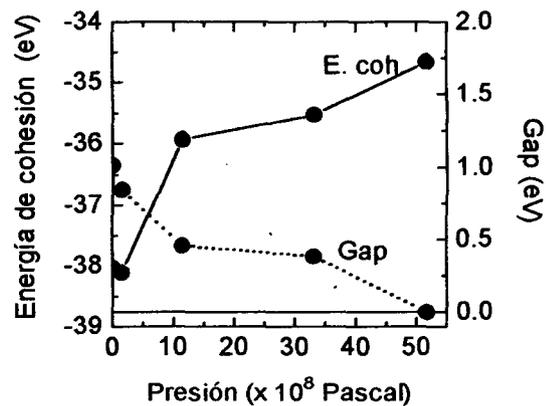


Fig. 4: Resultados teóricos de la evolución de la energía de cohesión (izquierda), y del gap (derecha), para $Cs_2Au_2Cl_6$ en función de la presión. Los círculos representan los valores experimentales de presión en los que se efectuó el cálculo.

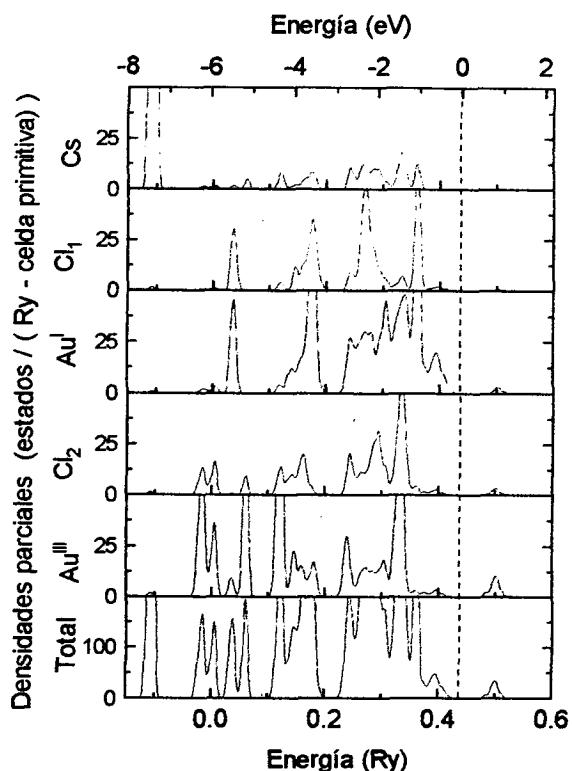


Fig. 5: Densidades parciales y total (unid. arb.) de estados, para el $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$ a presión atmosférica. El nivel de Fermi se indica con la línea punteada vertical.

La Fig. 5 presenta las densidades parciales (discriminadas por átomo) y la densidad total de estados, para el $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$ a presión atmosférica. Como puede observarse en esta figura, el tope de la banda de valencia está formado básicamente por estados del Au^{I} (de carácter d_z^2), mientras que el fondo de la banda de conducción está formado por estados del Au^{III} (de carácter $d_x^2 - y^2$). Vemos también que la participación de los estados del Cs en la banda de valencia es muy pequeña comparada con la contribución de los otros átomos. En la Fig. 6 se presenta el mismo tipo de resultados pero para la fase $P4/mmm$ a 5,17 GPa de presión. Aquí los átomos de Au son equivalentes y, por lo tanto contribuyen en la misma proporción a la densidad de estados. Obsérvese, sin embargo, que aunque el gap desapareció, la densidad de estados en el nivel de Fermi es aun muy pequeña. A presiones intermedias, hemos encontrado que la banda desocupada (formada mayoritariamente por estados $d_x^2 - y^2$ del Au^{III} a

presión atmosférica), se va mezclando cada vez más con estados del Au^{I} , y va colapsando con la última banda ocupada (formada mayoritariamente por los estados d_z^2 del Au^{I} a presión atmosférica), que a su vez, va adquiriendo mas carácter del Au^{III} , a medida que aumenta la presión. Esta mezcla del carácter de la última banda ocupada y la primera banda desocupada, puede inducir a que el gap se cierre aun antes de que los átomos de Au sean cristalográficamente equivalentes. Esto podría explicar, en parte, la notable caída en la resistividad que ocurre justamente entre 3 y 6 GPa. De cualquier forma, al llegar a la presión donde los átomos son equivalentes el gap es cero, y además estarían dadas las condiciones de incremento de la conductividad, debido a que se habilitan caminos donde la conductividad es posible: en los planos, a través de los estados $d_x^2 - y^2$; o a través de canales en la dirección z, mediados por los estados d_z^2 de ambos átomos de Au equivalentes. Por lo tanto la transición semiconductor-metal, puede ocurrir aun antes de que el sistema pase a una situación donde los átomos de Au son equivalentes.

Analicemos ahora las posibles causas por las cuales el sistema prefiere estabilizarse en una simetría donde los octaedros son diferentes. Consideremos una situación donde los octaedros fueran todos perfectos (situación que, hasta las presiones utilizadas, no fue hallada experimentalmente). En esta situación, no sólo los átomos de Au serían equivalentes, sino que los orbitales atómicos d_z^2 y $d_x^2 - y^2$ serían degenerados en energía. Al distorsionar los octaedros perfectos (a 5,17 GPa están elongados y son todos iguales entre sí), se produce un splitting de los estados d_z^2 y $d_x^2 - y^2$, pero cada uno de ellos sigue degenerado debido a la equivalencia cristalográfica de los átomos de Au. La situación termodinámicamente estable es aquella donde el sistema prefiere discriminar a los átomos de Au, distorsionando de manera diferente sus octaedros: uno elongado (Au^{III}) y otro achatado (Au^{I}). En esta situación las bandas provenientes del splitting d_z^2 y $d_x^2 - y^2$, no solo tienen un gap sino que están invertidas entre sí. Esta situación produce una ganancia neta de energía, dejando la banda $d_x^2 - y^2$ del Au^{III}

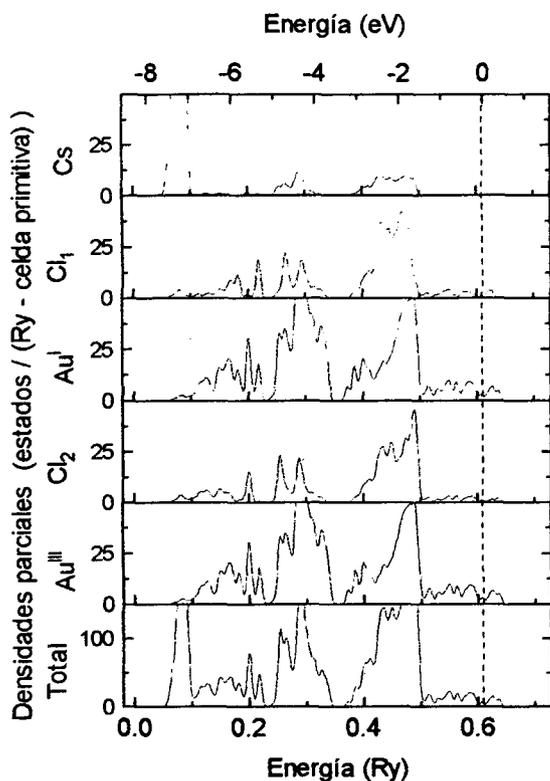


Fig. 6: Densidades parciales y total (unid.arb.) de estados para el $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$, en la fase metálica ($p=5,17$ GPa). El nivel de Fermi se encuentra a 0 eV.

totalmente desocupada. Esto es exactamente lo que obtuvimos en nuestros cálculos, y está representado en la variación de la energía de cohesión en función de la presión, que se muestra en el lado izquierdo de la Fig. 4. Ahora bien, mirando nuevamente las bandas para el $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$ a presión atmosférica (Fig. 2), notamos que varias bandas de valencia, así como la primera banda desocupada (aquellas con fuerte carácter $d_x^2-y^2$) no tienen (o tienen muy poca) dispersión en k a lo largo de caminos paralelos al eje z (por ejemplo, entre Γ y M). Esto mismo se observa en la Fig. 3 para la fase a 5,17 GPa (entre A y M , por ejemplo). También obtenemos que la densidad de carga es sensiblemente menor entre planos perpendiculares al eje z , que a lo largo de las direcciones Au-Au dentro de los mismos. Podemos decir entonces que no hay un fuerte acoplamiento de los planos formados por estados $d_x^2-y^2$ de los diferentes átomos de Au, perpendiculares al eje z . Sin embargo, el modelo de planos paralelos no conectados entre sí, al

igual que el de cadenas lineales, da lugar a una situación metálica, que es inestable frente a pequeñas distorsiones (transiciones de Peierls). En estos casos el sistema se distorsiona, y la periodicidad de tal perturbación abre un gap justo en el nivel de Fermi, lo cual baja la energía del sistema. En nuestro caso, la perturbación consiste en la deformación de octaedros adyacentes (uno achatado y el otro alargado), tanto a lo largo del eje z , como dentro de los propios planos. De esta forma, aún si geoméricamente seguimos teniendo planos de Au paralelos al plano xy , los átomos de Au que los forman, ya no son más equivalentes, debido al diferente campo cristalino al que se ven sometidos. La conductividad a lo largo de los estados $d_x^2-y^2$ dentro del plano ya no es posible y el sistema se vuelve un semiconductor. Por los argumentos anteriores, concluimos que el $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$, sufre una transición de Peierls estabilizándose en una situación de menor simetría. Inversamente, al aumentar la presión, aumenta la energía elástica (aquella necesaria para que la distorsión de Peierls tenga lugar), volviendo desfavorable la situación distorsionada, y recuperando bajo presión, la configuración de mayor simetría.

Agradecimientos: Este trabajo fue realizado en el marco de un convenio de investigación financiado por la Fundación Antorchas. Los autores agradecen al Dr. Blas Alascio la sugerencia de calcular este sistema, así como también, sus comentarios sobre este trabajo.

Referencias

- ¹ J.M.C Tindemans -v. Eijndhoven and G.C. Verschoor, Mat. Res. Bull., **9**, 1667 (1974).
- ² R. Keller, J. Fenner and W.B. Holzapfel, Mat. Res. Bull., **9**, 1363 (1974).
- ³ W. Denner, H. Schulz and H. D'Amour, Acta Cryst., **A35**, 360 (1979).
- ⁴ M. Methfessel, Phys. Rev. B **38**, 1537 (1988).
- ⁵ M. Methfessel, C.O. Rodriguez and O.K. Andersen, Phys. Rev. B **40**, 2009 (1989).