



## COMPARACION DE ESTADOS BONDING Y ANTIBONDING EN Si DIAMANTE Y FCC

Luis Flores<sup>a</sup> y Hans Nowak<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Investigación de Física, Universidad Nacional Mayor de San Marcos  
Apartado postal 14-0149, Av. Venezuela y Universitaria, Lima, Perú

---

### Resumen

Usando la base “Augmented Spherical Waves (ASW)” se calcula y discute las cantidades “Crystal Orbital Overlap Population (COOP)” y “Crystal Orbital Hamiltonian Population (COHP)” del Silicio; que dan información sobre la formación de estados bonding y antibonding, y por consiguiente sobre la estabilidad en el sistema. El cálculo se realiza en Si con celdas diamante y FCC, comparándola luego para su posterior interpretación. El cálculo de estas estructuras nos indica una fuerte inestabilidad del Si FCC, produciendo una fuerte tensión interna. Esta inestabilidad es debido a la gran cantidad de estados antibonding en todo el cristal.

**Palabras Claves:** COOP, COHP, Silicio, estado bonding, estado antibonding.

---

### Abstract

Using the base “Augmented Spherical Waves (ASW)” calculates and discusses the amounts “Crystal Orbital Overlap Population (COOP)” and “Crystal Orbital Hamiltonian Population (COHP)” of Silicon; that they give to information on the formation of bonding and antibonding states, and therefore on the stability in the system. The calculation is realized on Si with diamond cells and FCC, comparing it then for his later interpretation. The calculation of these structures they indicate us a strong instability of the Si FCC, producing a strong internal stress. This instability is due to the great quantity of antibonding states in the all crystal.

**Keywords:** COOP, COHP, Silicon, bonding state, antibonding state.

---

### 1. Introducción

En el presente cálculo ab-initio se estudia la estructura cristalina del Silicio a partir del cálculo de los estados bonding y antibonding. Estas cantidades nos dan información de la estabilidad del sistema, analizándola a través de los orbitales atómicos parciales de las funciones propias. El cálculo se realiza en Si con estructuras diamante y FCC (face centered cubic), comparándolas para obtener información sobre la estabilidad de estos sistemas. Para realizar el cálculo utilizamos los paquetes Linear Muffin Tin Orbital (LMTO)[1] y Augmented Spherical Waves (ASW)[2], paquetes que nos darán información sobre la distribución de carga

localizada y delocalizada (LMTO) y de los estados sobrelapados (overlap de los orbitales atómicos) bonding y antibonding (ASW) [3] del sistema.

### 2. Marco Teórico.

#### 2.1 La estructura del Silicio.

El silicio es un elemento químico no metálico situado en el grupo 14 de la tabla periódica de los elementos formando parte de la familia de los carbonoides. Se presenta en forma amorfa y cristalizada; el primero es un polvo parduzco, más activo que la variante cristalina, que se presenta en octaedros de color azul grisáceo y brillo metálico. En su forma cristalizada se

presenta con una estructura diamante [4]. El silicio posee 14 electrones de los cuales cuatro se localizan en la banda de valencia, además este elemento es un semiconductor [5].

### Datos cristalográficos del Si

En la siguiente tabla presentamos los datos cristalográficos del Si diamante y Si FCC:

Tabla 1. Datos cristalográficos del Silicio diamante y FCC

Silicio	Diamante	FCC
Parámetros de red en u.a.	10.2625	10.2625
Red de Bravais	FCC	
Grupo espacial	Fd-3m	Fm-3m
Volumen en u.a.	270.209	

### 2.2 La "Crystal Orbital Overlap Population, $Coop_{\alpha,\beta}(E)$ " y la Crystal Orbital Hamilton Population, $CoHP_{\alpha,\beta}(E)$ " [3]

Estas cantidades describen el carácter bonding o antibonding con respecto a la población y la energía de los estados que forman los orbitales de las funciones propias. En bases no ortogonales se construye a partir de la densidad de carga:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1)$$

con las funciones propias:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} C_i^{\alpha} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

$i = j\mathbf{k}\sigma$

donde  $\varphi_{\alpha}(\mathbf{r})$  es el orbital real de las funciones propias de LMTO como de ASW y  $\alpha$  describe los números cuánticos  $\mathbf{L}=l, m$  y la posición  $\mathbf{R}$  de los átomos.

Reemplazando la ecuación (2) en (1), resulta:

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \sum_{\alpha,\beta} \sum_i^{occ} C_i^{\alpha} C_i^{\beta*} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) \varphi_{\beta}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\alpha,\beta} d_{\alpha,\beta} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) \varphi_{\beta}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3)$$

con:

$$d_{\alpha,\beta} = \sum_i^{occ} C_i^{\alpha} C_i^{\beta*} \quad (4)$$

donde  $d_{\alpha,\beta}$  son los elementos de la matriz densidad  $\tilde{d}$ :

$$\tilde{d} = (d_{\alpha,\beta}) \quad (5)$$

Vemos que  $n(\mathbf{r})$  puede escribirse como la suma de las densidades parciales  $n_{\alpha,\alpha}(\mathbf{r})$  (carga neta  $s, p$  y  $d$  mas las densidades relativas o cargas transferidas entre los orbitales  $\alpha$ - $\alpha$  de los diferentes átomos) y densidades relativas  $n_{\alpha,\beta}(\mathbf{r})$  entre dos orbitales atómicos ( $sp, sd$  y  $pd$ ), (Orbital Bond Order Population Distribution).

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha,\beta} n_{\alpha,\beta}(\mathbf{r}) \quad (6)$$

$$n_{\alpha,\beta}(\mathbf{r}) = \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) d_{\alpha,\beta} \varphi_{\beta}(\mathbf{r}) \quad (7)$$

Integrando sobre el volumen resulta:

$$N = \sum_{\alpha,\beta} \theta_{\alpha,\beta}$$

$$\theta_{\alpha,\beta} = d_{\alpha,\beta} O_{\beta,\alpha} \quad (8)$$

$$O_{\beta,\alpha} = \int d^3\mathbf{r} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) \varphi_{\beta}(\mathbf{r})$$

donde  $N$  es el número de electrones presentes en el volumen,  $\theta_{\alpha,\beta}$  es la mitad de la diferencia entre electrones en un estado bonding y antibonding (Orbital Resolved Bond Order), y  $O_{\beta,\alpha}$  es la matriz de solapamiento entre los orbitales  $\alpha$  y  $\beta$ .

El numero de electrones bonding y antibonding se puede definir de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \theta_{\alpha,\beta} &> 0 \text{ para estados bonding (+)} \\ \theta_{\alpha,\beta} &< 0 \text{ para estados antibonding (-)} \end{aligned}$$

En lugar de discutir  $\theta_{\alpha,\beta}$  usaremos directamente  $n_{\alpha,\beta}(\mathbf{r})$  que da información de la distribución de carga sobre el carácter bonding o antibonding en función de la posición  $\mathbf{r}$ . Así tenemos que:

$$n(\mathbf{r})_{\alpha,\beta} > 0 \text{ bonding (+)}$$

$$n(\mathbf{r})_{\alpha,\beta} < 0 \text{ antibonding (-)}$$

Anotamos que para los estados bonding resulta una distribución de carga con mayor densidad alrededor y entre los átomos que para los estados

antibonding, siendo la energía menor en el estado bonding. La formación de los estados bonding y antibonding se demuestra esquemáticamente en la Figura (1), para el solapamiento de un orbital en  $\mathbf{r}=0$  con el mismo en  $\mathbf{r}=\mathbf{R}$  [1].

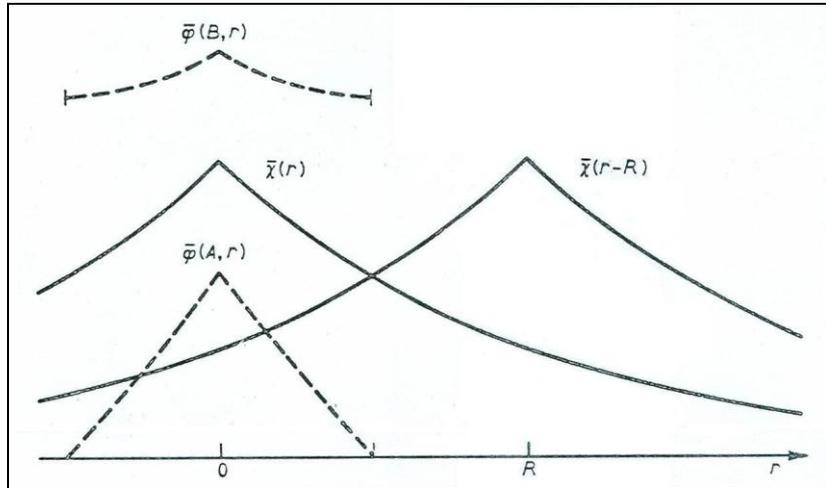


Figura 1. Formación de estados bonding  $\varphi(B,r)$  y antibonding  $\varphi(A,r)$

Para el análisis del carácter de posibles enlaces con respecto a sus valores de energía se introduce la *COOP*, según:

$$COOP_{\alpha,\beta}(E) = \sum_i^{occ} \delta(E - E_i) C_i^\alpha C_i^{\beta*} O_{\beta,\alpha} \quad (9)$$

en donde observamos que la *COOP* esta directamente relacionada a la densidad de estados *DOS*.

Observamos que cuando *COOP* es positivo obtenemos un estado bonding y negativo un estado antibonding. Esta cantidad describe bien el carácter bonding, pero no la contribución de los enlaces a la energía total. Por esta razón se introduce la *COHP*  $_{\alpha\beta}(E)$ :

$$COHP_{\alpha,\beta}(E) = \sum_i^{occ} \delta(E - E_i) C_i^\alpha C_i^{\beta*} H_{\beta,\alpha} \quad (10)$$

que describe el tamaño de la energía asociada al carácter bonding o antibonding de los orbitales  $\alpha$  y  $\beta$ . En este caso *COHP* es negativo para estados bonding y positivo para estados antibonding. De esta cantidad podemos calcular la energía de

banda asociada a los orbitales y puede se escribe como:

$$E_{band} = \sum_{\alpha,\beta} \left( \int_{-\infty}^{E_F} dE COHP_{\alpha,\beta}(E) \right) \quad (11)$$

### 2.3 El Código LMTO-ASA y ASW

Para el cálculo ab-initio se han utilizado dos programas que permiten obtener información de la estructura electrónica del Silicio, estos programas son:

LMTO-ASA: permite realizar el cálculo de las bandas de energía, densidad de estados, densidad de carga y la función de localización electrónica [6].

ASW: calcula las bandas de energía, densidad de estados y además la *COOP* y *COHP* que calcula la transferencia de carga de los estados sobrelapados bonding y antibonding.

Estos dos programas utilizan la Teoría de la Funcional Densidad en su forma local, así como la aproximación Muffin Tin con potencial esférico dentro de la esfera atómica y potencial constante en la zona intersticial. Para un rápido

cálculo estos programas utilizan funciones aumentadas en las zonas intersticiales, que para el caso del LMTO usa las soluciones de las ondas planas y para el caso ASW utiliza como solución las ondas esféricas. Cabe mencionar que LMTO realiza la aproximación de las esferas atómicas (Atomic spheres approximation ASA [1]) para una convergencia rápida del cálculo.

Diagrama de Flujo del Programa TB-LMTO-ASA

La utilización de los programas LMTO se resume en el siguiente diagrama:

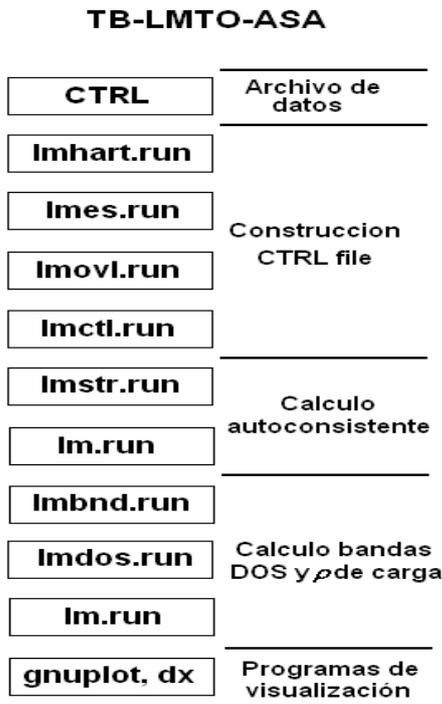


Figura 2. Diagrama del paquete TB-LMTO-ASA

Diagrama de Flujo del Programa ASW

El programa ASW puede se ejecutado de dos formas:

- 1.- Utilizando cada uno de los programas por separado como en la figura (3); o
- 2.- Ejecutando un programa principal, que enlaza todos los programas para realizar el cálculo, este programa se denomina *mnall.run*. Antes de ejecutar este programa debe ejecutarse

el *mnpac.run* para la construcción del archivo CTRL.

**ASW**



Figura 3. Diagrama del paquete ASW

*Función de localización electrónica (ELF)*

Esta función [1,6] es calculada por el programa LMTO-ASA y nos permite saber el grado de movilización de los electrones de valencia, así como el tipo de enlace de éstos electrones, responsables del enlace de los átomos involucrados en el cristal. Al realizar el cálculo y visualizar la ELF junto con la densidad electrónica de valencia, se observa un patrón de colores (Figura 4), que esta relacionado al tipo de enlace.

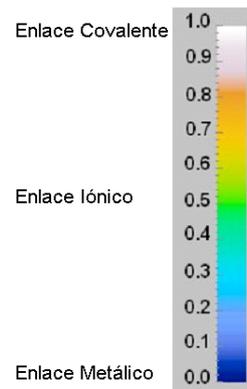


Figura 4. Patrón de color relacionado al tipo de enlace

### 3 Resultados y Discusión

Se realizó el cálculo de las estructuras de Si diamante y Si FCC en el estado fundamental ( $T=0K$ ). Estas estructuras se representan en las figuras (5), en donde observamos que para el caso de Si diamante (*a*) la estructura es abierta, teniéndose que colocar esferas intersticiales (*E*) entre los átomos de Si para compactar el sistema, en el caso de Si FCC (*b*) la estructura es compacta. Cabe mencionar que la estructura Silicio diamante contiene 4 átomos de Si, mientras que el Silicio FCC contiene 2 átomos de Si.

Se visualiza la densidad de carga de valencia  $n_v(\mathbf{r})$  con 0.055 u. a. en la Figura (6), en donde observamos canales de electrones entre los átomos de Si, y aproximadamente a partir de este valor los orbitales de los átomos se empiezan a enlazar. Los colores nos muestran las diferentes densidades de carga en los planos cristalográficos.

En la Figura (7) visualizamos la densidad de carga de valencia  $n_v(\mathbf{r})$  localizadas (blanco) y delocalizadas (azul) con valor a 0.055 u. a. el

análisis de esta figura nos indica que los electrones que se encuentran entre los átomos de Si están bien localizados formando un enlace covalente. Estos electrones localizados presentan estados bonding y que dan estabilidad al sistema cristalino. La distribución de carga de color azul nos indica que existen electrones delocalizados pero que no forman canales de conducción, debido a que posiblemente no cruzan la energía de Fermi

En las siguientes figuras (8a y 8b) comparamos las bandas de energía de estas dos estructuras y observamos que el Si diamante presenta un Gap de energía bien definido y además la banda de valencia esta por debajo de la energía de Fermi  $E_F$ , esto indica que existe un nivel de transición, que da el comportamiento semiconductor al cristal. En el caso de Si FCC observamos que es totalmente metálico debido a que las bandas de energía cruzan la energía de Fermi. Esto se observa también en la densidad de estados, figuras (8c y 8d).

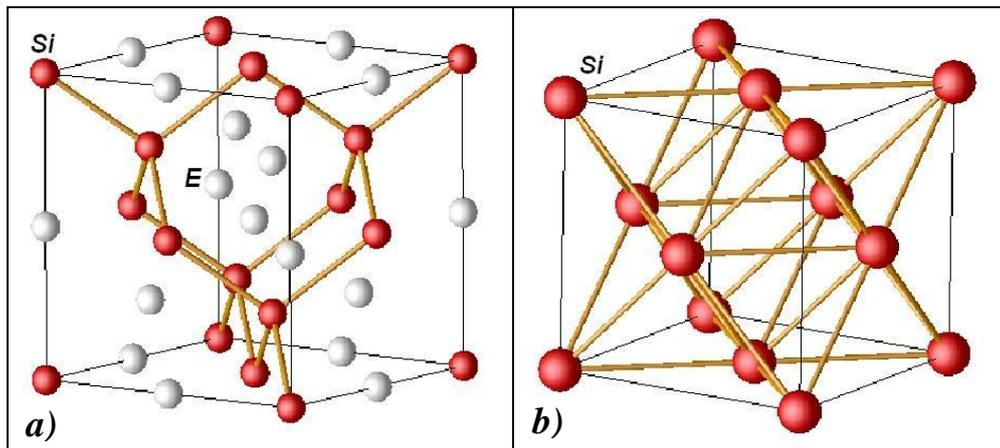


Figura 5. Celda convencional del Silicio a) Diamante y b) FCC

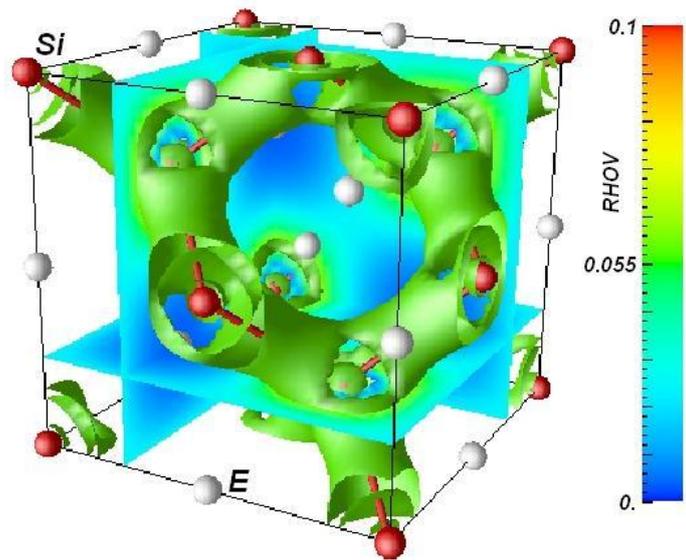


Figura 6. Densidad de carga de la estructura cristalina del Silicio Diamante con  $n_v(\mathbf{r}) = 0.055$  u.a.

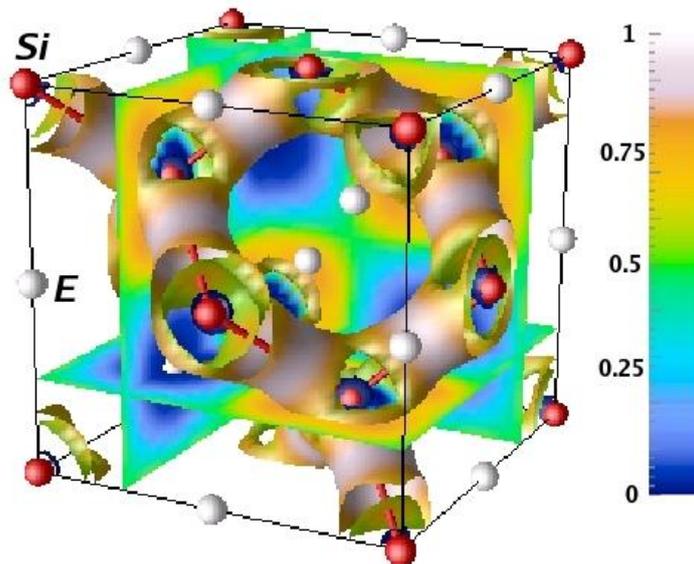


Figura 7. Función de localización electrónica junto con la densidad de carga de la estructura cristalina del Silicio Diamante con  $n(\mathbf{r}) = 0.055$  u.a.

En las siguientes Figuras (9) mostramos la COOP (*a, b*) y la COHP (*c, d*), en donde observamos que existen estados non-bonding en y alrededor de la  $E_F$  para Si diamante, esto indica estabilidad del sistema, mientras que en Si FCC observamos una gran cantidad de estados antibonding, que llevan a esta estructura a la inestabilidad [3], es decir, que a

esta temperatura el sistema no debe existir. Igualmente para la energía, el sistema FCC tiene una gran cantidad de energía haciéndola muy inestable.

#### 4 Conclusiones

Se demuestra que en el sistema FCC presenta una fuerte inestabilidad electrónica (inestabilidad Peierls [3]) con una gran cantidad de estados antibonding alrededor y en la energía de Fermi  $E_F$ . Esta situación puede inducir una transición de fase local, hacia Si diamante. La gran cantidad de estados poblados antibonding alrededor y en la  $E_F$  producen una fuerte tensión interna que

reflejan una inestabilidad electrónica [2] en Si FCC. El Si diamante presenta estados non-bonding que indican estabilidad del sistema y que está representado por una fuerte localización electrónica entre los átomos de Si y que vienen a hacer estados bonding, con enlace covalente. De esto podemos decir que el Si FCC se vería forzado a remover la inestabilidad local moviendo los átomos tal que se forma una nueva estructura.

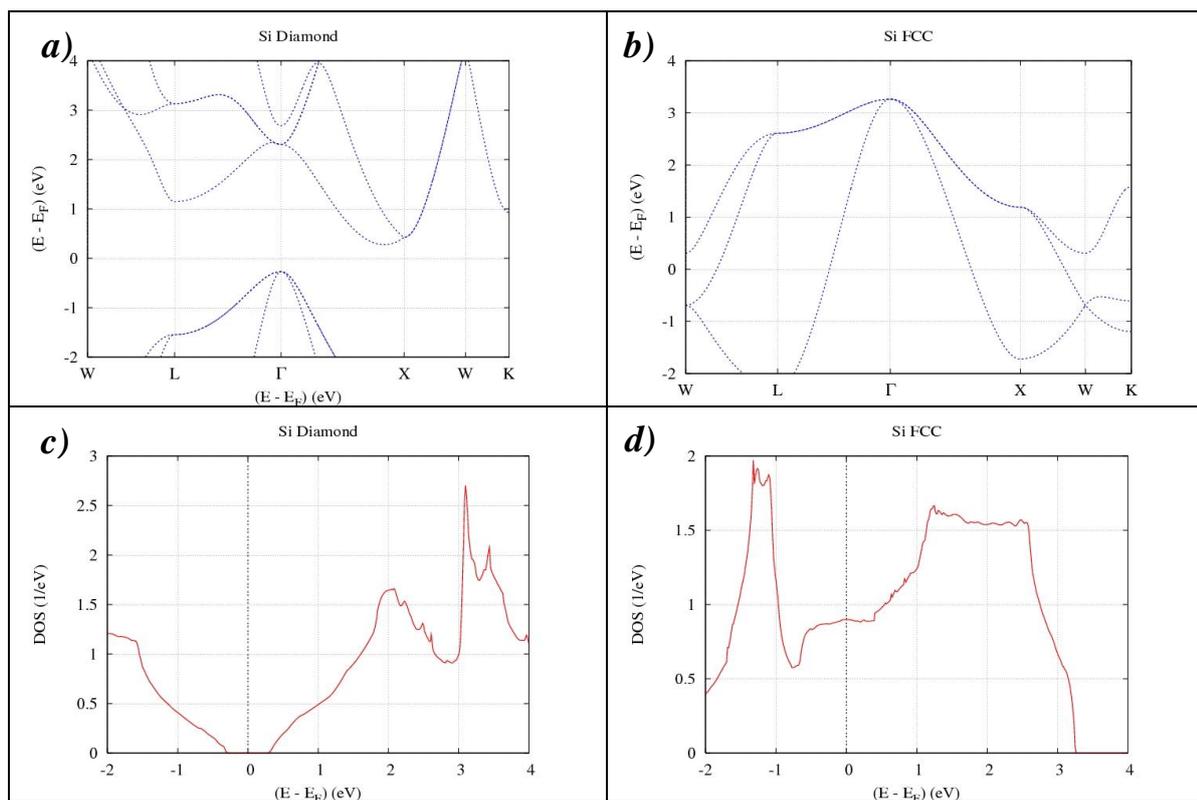


Figura 8. Comparación de las bandas de energía y DOS del Silicio *a,c*) Diamante y *b,d*) FCC

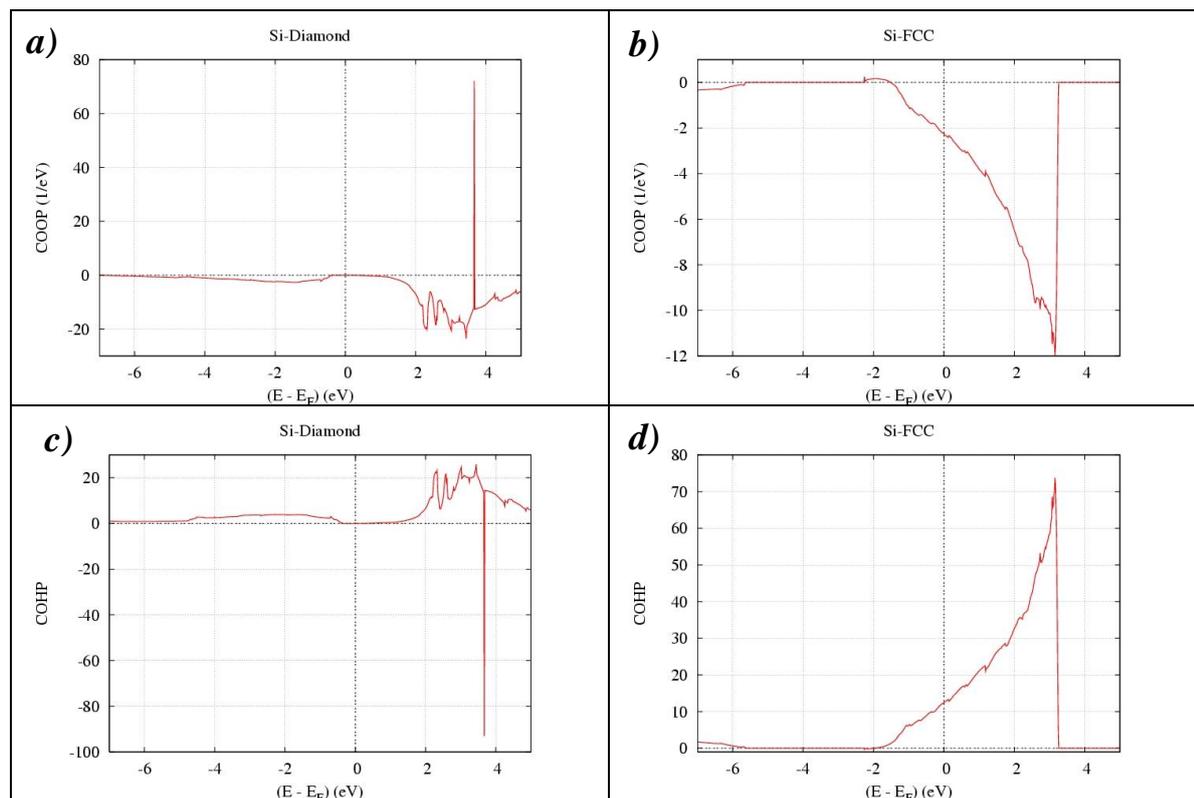


Figura 9. Comparación de las COOP y COHP del Silicio *a,c*) Diamante y *b,d*) FCC

### Agradecimientos

Especial agradecimiento a la Unidad de Postgrado de la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM por su apoyo con el Laboratorio de Cálculo Científico.

### Referencias

[1]. O. Japsen, O. K. Andersen. "The STTUGART TB-LMTO Program". *Max Plank institut für Festkörperforschung*. D-70569 Stuttgart, Germany.

[2]. Volker Eyert. Institut für Physik, Universität Augsburg, Universitätsstraße 1, D-86135 Augsburg, Germany.

[3]. R. Dronskowski et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 628, pp. 295 (2002).

[4]. Datos de la estructura diamante de Si [http://database.iem.ac.ru/mincryst/s\\_carta.php?SILICON+4221](http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?SILICON+4221).

[5]. Charles Kittel. "Introducción a la Física del Estado Sólido". *Editorial Reverte*. 671 pp. (1975).

[6]. La función de localización electrónica <http://www.cpf.s.mpg.de/ELF/>