



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Instituto de Física "Ing. Luis Rivera Terrazas"



Predicción de nuevos polimorfos de SiC de alta dureza

Tesis

que como parte de los requisitos
para obtener el grado de

Maestro en Ciencias
(Esp. Ciencia de Materiales)

presenta

Ivan Gerardo Pineda Rivera

dirigida por

Dr. Alejandro Bautista Hernández

Dr. Antonio Flores Riveros

H. Puebla de Z., México
01 de Diciembre de 2017

Predicción de nuevos polimorfos de SiC de alta dureza

I. Pineda

Resumen

El problema de la predicción cristalina es solucionado adoptando una metodología evolucionaria con potenciales empíricos para la optimización local. Las estructuras finales completamente optimizadas, propiedades mecánicas y condiciones de estabilidad se estiman en base al cálculo con primeros principios. La selección de Carburo de Silicio (SiC) responde al gran interés que genera debido a sus excelentes propiedades mecánicas, específicamente la dureza, que solo es mayor para el diamante y el nitruro de boro cúbico.

En este trabajo se reportan cuatro nuevos polimorfos, bct-136, o62, tr-154 y o43, todos estables mecánicamente (hasta 28.6, 38.3, 99.5 y 51.9 GPa de presión hidrostática, respectivamente). Solo las estructuras o62 y bct-136 son estables entálpicamente respecto a la separación de sus componentes en estado base, la barrera energética para la disociación del resto parece ser suficientemente grande para mantener estable las estructuras. En ningún caso se encontraron modos fonónicos de frecuencia negativa por lo que las estructuras son dinámicamente estables. En los cuatro casos la estructura de bandas electrónica desvela semiconductores con anchos de banda prohibida de entre 1.01 y 2.67 eV. Las presiones de transición a la estructura tipo NaCl son de 42.2 (bct-136), 26.2 (o62), 25.3 (tr-154) y 12.2 (o43) GPa de acuerdo a las ecuaciones de estado. Aunque el módulo de bulto se incrementa con la presión y es similar a los politipos conocidos (excepto para o62), el módulo de corte siempre es menor en los polimorfos reportados, la variación de la dureza respecto a la presión hidrostática tiene el mismo comportamiento en tr-154 y los politipos conocidos siendo la primera menor en aproximadamente 3 GPa en todo el rango estudiado. En o43, se presenta el módulo de Young más alto (632.9 GPa), 12% mayor que 4H en su dirección de apilamiento. En ningún caso la dureza es mayor a los valores experimentales, sin embargo, los cuatro se mantienen en la categoría de alta dureza y dos están muy próximos al mejor politipo conocido, 31.62 (tr-154) y 31.39 (o43) en comparación a los 35.2 GPa estimados para 4H.

Our scars have the power to remind us
that the past was real.

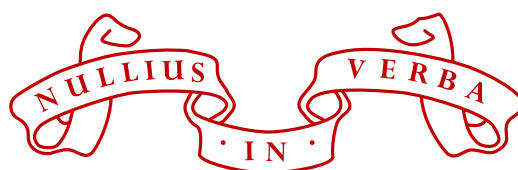
H. Lecter

And I am not frightened of dying,
any time will do, I don't mind.
Why should I be frightened of dying?
There's no reason for it, you've gotta go sometime.

R. Wright

Die Toten haben es gut...
für sie ist alles vorbei.

E. Rommel



Agradecimientos

A German R. C., una era que jamás olvidaré.

Es tiempo, 55274-640-0489572-23564, T5470 0000-06FD-BFEB-FBFF-0000-E39D,
¡gracias!

Al personal del centro de cómputo del IF-LRT.

Al Dr. Alejandro Bautista Hernández por el tema de tesis.

Al Dr. Antonio Flores Riveros.

Al CONACYT por la beca 366885 y el apoyo a través del proyecto CB-
2011/167993.

Contenido

Lista de figuras	xi
Lista de tablas	xiv
Capítulo I Introducción	1
1.1 Sobre la predicción cristalina u optimización global	2
1.2 De la dureza y su importancia	4
1.3 ¿Por qué Carburo de Silicio?	5
1.3.1 Descripción estructural	6
Capítulo II Marco teórico y métodos	9
2.1 Predicción cristalina	9
2.1.1 Optimización por inteligencia de enjambre (optimización global)	10
2.1.2 Optimización local, potencial empírico de Tersoff (necesidad y/o ventajas)	13
2.1.3 Física de la dureza y los modelos de Šimůnek y Chen	18
2.2 Post-Proceso	22
2.2.1 Teoría del funcional de la densidad	22
2.2.2 Aproximación local de la densidad	25
2.2.3 Solución Auto-Consistente	27
2.2.4 Periodicidad del potencial y la base de ondas planas	28
2.2.5 Método del pseudopotencial	29
2.2.6 Dinámica de red y fonones	30
2.3 Teoría elástica y propiedades mecánicas	32
2.3.1 Esfuerzo y deformación	32
2.3.2 Módulos de elasticidad	33
2.3.3 Aproximación Voig-Reuss-Hill	35
2.3.4 Estabilidad elástica/mecánica	36
Capítulo III Resultados y discusión	39
3.1 Predicción cristalina u Optimización global	39
3.2 Post-Optimización local y selección estructural	41
3.2.1 Polimorfos propuestos	46
3.3 Estabilidad y caracterización	51
3.3.1 Estabilidad energética/ecuaciones de estado	51
3.3.2 Estructura de bandas	56
3.3.3 Estabilidad dinámica/fonones	60
3.3.4 Constantes elásticas y estabilidad mecánica	63
3.3.5 Propiedades mecánicas	67
Conclusiones	71
Referencias	73

Índice de figuras

1.1	Unidad estructural básica del carburo de silicio (izquierda) con dimensiones típicas del politipo 3C. Plano hexagonal compacto (derecha) de esferas con centro en A, un segundo plano idéntico es localizado sobre el primero, sus centros se ubican en los sitios denotados con B o C según el politipo (detalles en texto).....	7
1.2	El politipismo del SiC proviene de las variaciones en la secuencia de apilamiento de sus bicapas. En la parte superior se presentan las simulaciones computacionales mientras la parte inferior es una abstracción a fin de tener una mejor vista de la periodicidad de apilamiento (línea morada en guiones). La línea punteada (rojo) ilustra la celda unitaria. Ambas representaciones tienen la misma orientación para su comparación y fueron realizadas por el autor a propósito de esta tesis.	7
2.1	El algoritmo PSO posiciona la nueva posible solución en base a la mejor experiencia actual personal y grupal de acuerdo a las ecuaciones 2.1 y 2.2. La nueva posición tiende a mejores valores (minimización en este caso) de la función objetivo sin que las barreras que aíslan los mínimos locales representen un obstáculo.	11
2.2	Secuencia típica del algoritmo evolucionario (ver texto). La selección natural se presenta con la transferencia de información de las mejores estructuras de cada paso evolutivo a la siguiente generación (elementos en rojo).	12
2.3	La selección del número de pasos de evolución determina en gran medida el estado base obtenido como resultado de la búsqueda estructural. Cada punto rojo es el mejor resultado de una búsqueda independiente del tipo mostrado en el recuadro, en cuyo caso se emplean 14 pasos. El valor de este parámetro y el tamaño de población se obtienen por estudios de convergencia.	12
2.4	Parámetros geométricos del potencial empírico Tersoff (izquierda). La energía del potencial es graficada a la derecha como función de las distancias interatómicas, se ilustra el alcance del potencial y su suave pero abrupta disipación entre los primeros y segundos vecinos.....	15
2.5	Dureza experimental Vickers de algunos materiales en función de sus módulos elásticos. Datos tomados de las referencias [93, 94] y las contenidas allí. Las líneas punteadas representan la relación descrita por Chen ^[94]	20
2.6	Aspectos geométricos de un indentador Vickers considerados en el modelo de Chen ^[94]	20
2.7	Correlación entre la dureza experimental Vickers y su valor estimado según el modelo de Chen ^[94] para compuestos típicos. Se compara con los modelos de Šimůnek ^[91] y Gao ^[84] . Gráfico extraído de la referencia [94].	21
2.8	Representación esquemática de la densidad electrónica $n(\vec{r})$ en un sólido según la aproximación de densidad local. Para cada región $d\vec{r}$ en que se segmenta el sistema, se aproxima la E_{ex} para un gas homogéneo de electrones con densidad igual al promedio de la densidad real en esa región. La energía de intercambio y	

	correlación del sistema es igual a la suma de las contribuciones de cada segmento. A la izquierda una vista ampliada para visualizar la segmentación, a la derecha, la representación con secciones infinitesimales y su asociación al sistema al gas homogéneo de electrones.....	26
2.9	Diagrama de flujo para la solución auto consistente de las ecuaciones de Kohn-Sham. A menudo es más conveniente considerar a la energía total como criterio de convergencia.....	27
2.10	Comparación de la función de onda electrónica en un potencial coulombico debido al núcleo (líneas continuas) y un pseudopotencial con su respectiva pseudofunción de onda, nótese que a partir del radio de corte r_c , las correspondientes funciones son idénticas.....	30
2.11	Componentes de tensión en un elemento de volumen embebido en un sólido (izquierda). Elementos de la deformación unidimensional (derecha).....	33
2.12	Matrices de módulos de elasticidad para distintos sistemas cristalinos ^[114] . Punto pequeño es un elemento nulo. Punto grande es un elemento distinto de cero, cuando están ligados, son equivalentes. Los círculos huecos son iguales en magnitud, pero de signo opuesto a su enlazante. Círculo con punto al centro es numéricamente igual a su enlazante. Los elementos x son $0.5*(C_{11}-C_{12})$	34
3.1	El resultado de la predicción cristalina mediante algoritmo PSO y potencial empírico es mostrado en el rango de mayor dureza y menor energía. Estructuras identificadas con el mismo color son equivalentes (después de la optimización con DFT) salvo las ilustradas en gris.	41
3.2	Energía total como función de la energía de corte para la expansión de ondas planas (izquierda). La diferencias entre polimorfos está en el orden de meV por lo que se requiere una convergencia (derecha) de la energía total en ese rango, el cual se obtiene al emplear 600 eV para pseudopotencial US, en el caso NC me permito emplear solo 650 eV.....	42
3.3	Diferentes estructuras cristalinas migran a estados energéticamente más estables próximos a su posición inicial (izquierda). Para $C222_1$ e $Imm2$ se modifican solo los parámetros de red, mientras que en $P6_322$ las posiciones atómicas son alteradas. En todos los casos la coordinación atómica se mantiene. Derecha: diferentes celdas unitarias pueden representar al mismo arreglo atómico, se muestra el caso de los grupos espaciales $C2/m$ y $R\bar{3}m$	44
3.4	Número de estructuras candidatas en función de los parámetros de búsqueda. Se corrobora la ventaja de un bajo valor de PSO y gran número de pasos por evolución. Los datos solo reflejan la diversidad estructural y no el número de aquellas que cumplen todos los requisitos para alta dureza.....	45
3.5	Estructura $P4_2/mnm$ (bct-136) de carburo de silicio, a) vista tridimensional en perspectiva, la celda unitaria se denota por la línea punteada, en la supercelda $2x2x3$ en d) se remarcan los anillos cuadrados paralelos formados por el enlazamiento de los nanotubos (2,2), en la vista frontal c) se remarcan los átomos que forman laminas gráficas apreciables en las vistas superior b) y lateral e).....	47
3.6	Estructura $Pnma$ (o62) de carburo de silicio, a) vista tridimensional en perspectiva, la celda unitaria se denota por la línea punteada, en la supercelda $2x2x3$ en d) se remarcan los anillos cuadrados interconectados (verde), su efecto estructural se aprecia en b), y el tunelamiento formado (azul) para su descripción, en la vista frontal c) se remarcan los átomos que forman laminas gráficas apreciable en las vistas lateral e).....	48
3.7	Estructura $Fdd2$ (o43) de carburo de silicio, a) vista tridimensional en perspectiva, la celda unitaria se denota por la línea punteada, en la extensión de la celda	

	unitaria en d) se remarcan del mismo modo aquellos átomos que forman un arreglo similar al diamante, la correspondiente vista superior en b), y lateral e), en la vista frontal c) se sombrea los átomos que siguen en arreglo descrito para 2H en la Figura 1.2 y la bicapa basal de referencia en verde.	49
3.8	Estructura $P3_221$ (tr-154) de carburo de silicio, a) vista tridimensional en perspectiva, la celda unitaria se denota por la línea punteada, una supercelda de $2 \times 2 \times 3$ se muestra d) se ilustran en verde que forman los tunelamientos para comparación, un vista superior b), lateral e) y frontal c) también son mostradas.	50
3.9	Energía de cohesión relativa al estado base 4H entre los politipos de SiC calculadas (LDA-USP) y su comparación con otras estimaciones reportadas en el marco USP ^[42] , NCP ^[45] y FP-LMTO ^[46]	52
3.10	Entalpía de formación por átomo para el sistema $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ con respecto al estado base de sus componentes. Se incluyen los resultados reportados por Gao ^[49] y los reportados aquí. Las estructuras dentro del cono convexo (sombreado) son termodinámicamente estables a la descomposición de sus elementos en estado base, detalles en texto.	53
3.11	Energía total como función del volumen correspondiente a la presión hidrostática, los valores calculados (símbolos) son ajustados (línea sólida) a la ecuación de estado de Birch-Murnaghan de tercer orden, los parámetros correspondientes a dicho ajuste se muestran en el recuadro inscrito en unidades de GPa. La pendiente común es mostrada con una línea punteada, se indica el valor de su pendiente en GPa, la inestabilidad mecánica inicia a partir de la línea en guiones.	54
3.12	Entalpía como función de la presión hidrostática respecto al estado base 4H. Las líneas en guiones indican la zona de inestabilidad mecánica de cada polimorfo.	55
3.13	Estructura de electrónica de bandas de los politipos conocidos de SiC 3C a), 2H b), 4H c) y 6H d) en función de los vectores de onda contenidos en la primera zona de Brillouin (poliedro adjunto). Las densidades de estados se muestran en unidades arbitrarias.	57
3.14	Estructura de electrónica de bandas de los polimorfos propuestos de SiC bct-136 a), o62 b), o43 c) y tr-154 d) en función de los vectores de onda contenidos en la primera zona de Brillouin (poliedro adjunto). Las densidades de estados se muestran en unidades arbitrarias.	58
3.15	Dispersión fonónica de los politipos conocidos de SiC 3C a), 2H b), 4H c) y 6H d) en función de los vectores de onda contenidos en la primera zona de Brillouin (poliedro adjunto). Las densidades de estados se muestran en unidades arbitrarias. Los datos experimentales en 3C son tomados de las referencias [54, 167].	61
3.16	Dispersión fonónica de los polimorfos reportados bct-136 a), o62 b), o43 c) y tr-154 d) en función de los vectores de onda contenidos en la primera zona de Brillouin (poliedro adjunto). Las densidades de estados son mostradas en unidades arbitrarias.	62
3.17	Comparación entre los módulos de elasticidad de SiC-3C calculados en el esquema DFT-LDA (marcas sólidas unidas con línea continua) y los obtenidos experimentalmente en la referencia [171] (cruces, las barras indican la desviación estimada).	64
3.18	Criterios de estabilidad de Born para los polimorfos propuestos bct-136 a), o62 b), o43 c) y tr-154 d) bajo presión hidrostática.	66

3.19	Módulo de Bulto (B) y Corte (G) de los polimorfos de SiC en la aproximación de Hill ^[121] , para B de los politipos conocidos solo se presenta 4H ya que el resto se ubica justo en la misma línea.	68
3.20	Dureza Vickers según el modelo descrito por Chen ^[94] de los polimorfos de SiC sometidos a presión hidrostática.	69

Índice de tablas

1.1	Mínimos posibles en un sistema cristalino de acuerdo a la expresión (1.1), las condiciones se describen en el texto.	3
2.1	Valor numérico de los parámetros empleados para los elementos carbono y silicio en el potencial Tersoff.	16
2.2	Relaciones entre los módulos elásticos para materiales elásticamente isotrópicos.	36
3.1	Características y resultados de la búsqueda estructural con algoritmo evolucionario y potencial empírico.	40
3.2	Optimización total de las estructuras candidatas, la dureza es la obtenida durante la predicción estructural y el valor de banda prohibida es el obtenido después de la relajación total.	45
3.3	Parámetros estructurales de los politipos de SiC conocidos y su comparación con aquellos obtenidos mediante pseudopotenciales y la aproximación local de la densidad (LDA-PP), amarre fuerte (TB), ondas planas aumentadas linealizadas (LAPW) y datos experimentales, además de los polimorfos propuestos optimizados con la aproximación de ondas planas con pseudopotenciales US y LDA.	50
3.4	Energía de bandgap para los politipos de SiC más relevantes y los polimorfos propuestos. Se indica el valor indirecto y el directo sobre el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la bandas de valencia. Para la validación del cálculo se reportan los valores calculados en la referencia [164] con aproximación LDA y GW. Las bandas de valencia se agrupan en dos secciones separadas por un gap, las indicadas como p corresponden a las más próximas al nivel de Fermi y las denotadas como s a las de menor energía.	59
3.5	Módulos de elasticidad de algunos politipos conocidos de SiC y los polimorfos propuestos. El límite de elasticidad se establece de acuerdo a los criterios de estabilidad de Born. Todos los valores están en GPa.	64
3.6	Propiedades mecánicas de polimorfos de SiC. Módulo de Young (E), Bulto (B) y Corte (G) en la aproximación de Hill ^[121] y la Dureza (H) según el modelo descrito por Chen ^[94] . El valor de B' es el obtenido del ajuste de la ecuación de estado (Figura 3.11). Todos los valores están dados en unidades de GPa.	67

Capítulo I

Introducción

« quasi non multa in Scripturis sanctis dicantur
iuxta opinionem illius temporis,
quo gesta referuntur, et non iuxta,
quod rei veritas continebat »

Sn Hieremiam, Cap. XXVIII

La ciencia de materiales describe cómo es que la física de las propiedades de un material no está en el estudio de sus componentes fundamentales, si no en el comportamiento colectivo de estos^[1]. La mecánica cuántica suponía un avance en este sentido, pero teorías como la del *funcional de la densidad* la hicieron aplicable a sistemas complejos e interactuantes como lo es la materia condensada.

Históricamente, el desarrollo tecnológico está en función de la comprensión de la ciencia de materiales y su finalidad es la satisfacción de necesidades. En los tiempos recientes, el problema energético-medioambiental (entre otros) ha derivado en requerimientos específicos como la maximización de las propiedades de materiales fotocatalíticos, superduros, superconductores de alta temperatura, contenedores de hidrógeno, baterías electroquímicas, o simplemente la reducción de los insumos en su generación. A pesar de la creciente demanda, el trabajo experimental continúa asociado a altos costos, tiempos y la experiencia empírica con su proceso de auto-mejora que es lento y limitado cuanto más novedosa sea la propiedad a optimizar.

¿Y qué hay de la dirección opuesta? Con el *state of the art* de teoría básica y métodos computacionales el diseño átomo por átomo de nuevos materiales que satisfagan las necesidades actuales es posible. El estudio teórico de su comportamiento y caracterización permite vislumbrar una vía de síntesis directa. Todo este proceso experimentalmente demanda grandes recursos mientras que a nivel teórico se ven considerablemente disminuidos aunado a la notable certeza en el resultado.

Al día de hoy, el estudio de la materia mediante simulación computacional tiene ventajas innegables al permitir generar condiciones controladas y también extremas como lo pueden ser la presión, temperatura, etc. Sus resultados han sido validados incesantemente, y ha sido empleada para argumentar un comportamiento observado o la realización de pruebas que en ocasiones son experimentalmente inaccesibles, ya sea por la carencia del equipo o inexistencia de la tecnología. El área emergente en este contexto es el diseño computacional de alto rendimiento^[2-5] basado en las relaciones mecano-cuántica-termodinámica y las técnicas de construcción y minería de bases de datos. Las primeras, por si mismas, parten del mínimo de información (cantidad y tipos de átomos) para predecir arreglos cristalinos óptimos en alguna propiedad, lo que en analogía es el cálculo de primeros principios.

1.1 Sobre la predicción cristalina u optimización global

La necesidad cada vez mayor de materiales con propiedades tan específicas supone su diseño. Entender que gran parte de estas propiedades son controlables a través del arreglo cristalino condujo a uno de los mayores retos: la predicción cristalina. Conocer el arreglo cristalino que adoptará un conjunto de átomos, teniendo tan solo esa información, no es un problema trivial y su complejidad fue comprendida desde la década de los ochentas donde el calificativo empleado por Maddox^[6] no parecía exagerado: imposible.

Durante mucho tiempo la generación de nuevos materiales se limitó a tomar un arreglo conocido y reproducirlo para otro compuesto, pero la hazaña, semejante a los métodos *ab initio*, era predecir desde cero, con el mínimo de información, para el caso, el número y tipo de átomos del sistema.

La complicación en ello, proviene del número de grados de libertad del sistema. Ya que las propiedades físicas de un material están en función del modo en que sus átomos se organizan, para cada arreglo específico, un valor de dicha propiedad está asociada, *ergo*, la propiedad física es función de cada grado de libertad ($3N+3$, con $3N-3$ de las posiciones atómicas y seis de los parámetros de la celda unitaria). El conjunto de valores permitidos para cada variable y el valor de la función asociada crean una hipersuperficie donde una estructura cristalina es completamente definida en cada sitio. Si la función empleada fuera la energía, las estructuras cristalinas definidas por los puntos en los mínimos de la hipersuperficie serán fases metaestables de interés y localizarlas, significa localizar el mínimo de la función objetivo (en este ejemplo, la energía) o lo que también es llamado optimización global del compuesto.

Pero aún el caso más simple genera una topología compleja^[7], para ilustrarlo, considérese un caso simplísimo: Una celda cúbica de volumen V con N átomos de la misma especie, los puntos de red serán generados por un mallado de resolución δ , el número de combinaciones de coordenadas atómicas se obtiene según:

$$C = \frac{1}{\delta^3} \frac{\left(\frac{V}{\delta^3}\right)!}{\left[\left(\frac{V}{\delta^3}\right) - N\right]! N!} \quad (1.1)$$

Si δ toma el valor de una fracción de la longitud de enlace típico (1 Å) y el volumen atómico se evalúa en $\approx 10 \text{ \AA}^3$, C sería un estimado de los posibles mínimos locales, mostrados en la Tabla 1.1 donde A y B denotan átomos de distinta especie.

Nótese que aun cuando se trabaja con alótropos de apenas diez átomos por celda, evaluar la energía (o alguna variable física) de cada una de estas posibilidades, para entonces conocer el arreglo cristalino óptimo a nuestro propósito, es abrumador. Aunque la realidad es un tanto menos ideal, el ejemplo basta para vislumbrar las posibilidades.

Tabla 1.1 Mínimos posibles en un sistema cristalino de acuerdo a la expresión (1.1), las condiciones se describen en el texto.

Átomos por celda	Estequiometría	
	A	AB
10	10^{11}	10^{14}
20	10^{25}	10^{30}
30	10^{39}	10^{47}

Entre las técnicas de exploración del espacio de configuraciones dirigidas a localizar el mínimo/máximo global, empleando solo las relaciones mecano-cuánticas-termodinámicas, dos técnicas se destacan:

En el primer caso, el conocimiento previo de estructuras análogas en composición y/o propiedades es requerido para definir una zona topológica prometedora. Seleccionando un mínimo conocido (global o local) se hace un muestreo de las regiones circundantes sobrepasando las barreras de energía, la técnica empleada para esto, define a cada método, se incluyen *Simulated Annealing*^[8-10], *Basin Hopping*^[11], *Metadynamics*^[12] y *Minima Hopping*^[13]. La necesidad de referencias iniciales en estos métodos los limita a la disponibilidad de información, las regiones lejanas al mínimo inicial son ignoradas por lo que la capacidad predictiva se ve mermada.

En el segundo grupo, los métodos de solución a problemas multivariantes bioinspirados y/o evolucionarios recién desarrollados e implementados al campo de la materia condensada, resolvieron el problema como se planteó originalmente, análogo a los métodos de primeros principios. No requieren ningún tipo de información cristalográfica del sistema a investigar, se parte tan solo de la composición química por lo que las estructuras iniciales son ubicadas con completa aleatoriedad en el espacio de configuraciones correspondiente. El proceso de auto-mejora, inherente a estos métodos, va focalizando la búsqueda a cada paso hacia las mejores soluciones obtenidas, imitando los procesos de la naturaleza, llámese mutación, herencia, adaptación, migración, además, el proceso de selección natural también está presente ya que nuevas generaciones son creadas a partir de las mejores soluciones inmediatas anteriores. En estos métodos se incluyen a los *algoritmos genéticos*^[7, 14, 15], *redes neuronales*^[16] e *inteligencia de enjambre*^[17-20], en estos últimos, se hace uso de la conciencia colectiva para la toma de decisiones, en analogía a un enjambre cuyo movimiento está basado en la información que cada miembro aporta sobre su región local.

Una descripción precisa del arreglo atómico en un material es de extrema importancia para el entendimiento y predicción de muchas de sus propiedades intrínsecas, y aún más, con las técnicas mencionadas, es posible, proponiendo un grupo de átomos, crear estructuras cristalinas que magnifique o minimicen una propiedad física de interés. Por responder, ¿cuál es el arreglo cristalino que deberían adoptar l átomos de x , n átomos de y y m átomos de z para obtener la más alta dureza?, ¿el bandgap más amplio?, ¿Y qué si se solicitara la temperatura

crítica más alta al diseñar superconductores? Una muy buena revisión de estas aproximaciones puede leerse en la referencia [2] donde queda de manifiesto que el siguiente reto es el diseño de descriptores precisos que asocien la respuesta macroscópica a variables de fácil estimación.

1.2 De la dureza y su importancia

Los materiales con alta dureza tienen amplia aplicación en la industria debido a que presentan muy baja compresibilidad, nula reactividad química, son estables ante radiación y tienen excelente conducción térmica con extremadamente baja expansión. Por ello se les encuentra tanto en sensores de radiación como en altavoces, en rodamientos mecánicos y bisturís, disipadores de calor, súper abrasivos y por supuesto como recubrimiento en herramientas.

A pesar de su importancia, la dureza no es aún del todo comprendida y en su definición más común puede leerse “*es la medida de la capacidad de un material para resistir la deformación*”^[21], así que macroscópicamente, la dureza es estimada en la medida del esfuerzo generado y ya que un esfuerzo puede ser producido a compresión, corte, tensión o sus combinaciones, la resistencia así medida es llamada módulo de Bulto, módulo de Corte, módulo de Young o Dureza, respectivamente. Es evidente que a mayores módulos elásticos la deformación será menor, así, mayor la dureza. Esta proporcionalidad, sin embargo, es complicada de definir explícitamente, pero algunas aproximaciones se describirán más adelante. Cuantitativamente, se dice que es la densidad de energía (por unidad de volumen) requerida para deformar (unitariamente) un material. El límite superior es determinado por la rigidez de su estructura cristalina, la cual, es influenciada fundamentalmente por el número de coordinación atómica^[22], el carácter covalente de los enlaces y las distancias interatómicas; estas características definen la dureza intrínseca del material cristalino.

Experimentalmente, la vía más común de estimar la dureza en un material es a partir del tamaño de la indentación producida al penetrar el material con un indentador. Al emplear diamante de forma piramidal como indentador, si su base es cuadrada la dureza medida se denomina microdureza Vickers, Knoop en el caso de una base romboide. Los materiales superduros tienen micro dureza Vicker mayor a 40 GPa, la alta dureza es a partir de 10 GPa^[21]. En la actualidad, los dos materiales empleados en la industria con mayor dureza es el diamante, que presenta 90 GPa de dureza en esta escala, mientras que el segundo, Nitruro de Boro cúbico, es algo más de la mitad del primero, 63 GPa.

En compuestos iónicos, el enlace electrostático no es direccionado permitiendo fácil desplazamiento de los átomos enlazados, lo que disminuye el módulo de corte, de modo que el enlace covalente es característica requerida en estructuras candidatas para alta dureza. La hibridación típica en estos materiales incrementa la covalencia y se da en los orbitales s y p con la promoción parcial de electrones de orbitales s a orbitales p de mayor energía formando los llamados orbitales híbridos sp^3 , que permiten estabilizar estructuras tipo diamante (de coordinación cuatro) típicas en estos elementos^[23] y de esta manera, elementos de las primeras filas de la tabla periódica: boro, carbono, nitrógeno y silicio resultan candidatos ideales, selección justificada, además, por las observaciones experimentales.

1.3 ¿Por qué Carburo de Silicio?

Aunque el diamante permanece como el material más duro en la naturaleza, y sus propiedades físicas lo han hecho ampliamente deseable en aplicaciones industriales; éstas son limitadas por su elevado costo y/o lo complicado de su síntesis (que se lleva a cabo a presiones por arriba de los 6 GPa y temperaturas de 1500-1900 K. Para ponerlo en perspectiva, la presión promedio a nivel del mar es de 0.0001 GPa) o por su reactividad con el Fe que inhabilita su uso en el maquinado de acero y aleaciones.

Las observaciones de Mao *et al.*^[24] sobre una forma de carbono proveniente de la compresión de grafito capaz de indentar al diamante cúbico y el desarrollo de algoritmos capaces de predecir materiales cristalinos ajenos a los conocidos, devino en amplios trabajos para identificar dicha fase^[25-30]. En el proceso, se descubren estructuras nuevas con propiedades mecánicas próximas al carbono cúbico^[31, 32]. El mismo año que comienza la búsqueda de la fase descubierta en 2003, y tal vez encaminadas a este mismo fin, se reporta el análisis de muestras carbonosas extraídas del meteorito Harevö^[33] que contenían un alótropo desconocido y otro solo teorizado 20 años antes^[34]; ambos mostraron muy alta dureza al resistir el pulido con pasta de diamante. Se evidenciaba que el carbono, aun siendo uno de los elementos más estudiados en la literatura, se puede presentar en fases no descubiertas ni experimental ni teóricamente, producidas algunas en condiciones extremas que son más factibles de estudiar en la teoría. Ya han sido varias las estructuras nuevas propuestas para este elemento, la gran mayoría con propiedades físicas deseables.

Elementos como boro y nitrógeno también resultan ser fuertes candidatos para formar estructuras alternas a las del carbono, su estudio inició desde mediados del siglo pasado y desde entonces ha sido intenso^[35-42]. La alternativa al diamante ha sido el Nitruro de Boro cúbico (cubic Boron Nitride, cBN), con significativa reducción en dureza y es obtenido únicamente de manera artificial. El cBN se obtiene en el mismo rango de presión que el diamante, pero a mayor temperatura; ésto y las complicaciones en las reacciones químicas del proceso reducen el volumen de las muestras obtenidas aún más que en el caso del diamante.

Continuando en esta línea, el interés alrededor de fases ternarias de alta densidad del sistema B-C-N se debe a que estos elementos poseen las características idóneas (ver subtema 2.1.3) para condensar materiales potencialmente superduros; caso particular ha sido el BC₂N. Especulado^[43] como una fase intermedia entre diamante y cBN en cuanto a dureza y estabilidad química y térmica, la fase superdura llamada z-BC₂N^[44] se obtiene en condiciones de alta presión (>18 GPa) y alta temperatura (>2200 K)^[45], con dureza Vickers de 76(4) GPa^[46]. Entre todos los intentos de identificación, el más preciso es el reportado por Zhou *et al.*^[47], como una estructura tetragonal con difracción de rayos x, dispersión Raman y dureza en excelente correspondencia a las mediciones de las muestras de Solozhenko^[46]. De ésta experiencia debe notarse, además, los ocho años transcurridos entre la síntesis y la correcta descripción estructural.

Las restricciones experimentales del diamante, cBN y BC₂N, sugieren la generación de alternativas con características próximas a los materiales conocidos. Importantes avances se han logrado para el carbono, tanto experimental como a nivel teórico, en este último campo, los sistemas B-C-N han sido objeto de amplísimos estudios.

El Carburo de Silicio (Silicon Carbide, SiC) es el único compuesto binario estable del grupo IV^[48] con estequiometría (1:1) a presión atmosférica^[49]. Posee polimorfismo unidimensional

(politipismo) de más de 170 estructuras^[50], algunas fuentes indican más de 250^[51, 52]. A pesar de esta monótona riqueza estructural, la semejanza entre ellas hace que la mayoría sean prácticamente indistinguibles en propiedades mecánicas^[53]. Se trata de una cerámica y uno de los materiales más duros, solo detrás del Diamante, Nitruro de Boro cúbico y muy recientemente BC₂N (este último aun sin inclusión industrial); esta propiedad se mantiene aún a temperaturas superiores a 1500°C y tiene excelente conductividad térmica con bajo coeficiente de expansión^[54]. La naturaleza covalente de sus enlaces le da además excelente estabilidad química y resistencia a la oxidación^[55], por ello es común emplearlo incluso en biosensores^[56]. En aplicaciones nucleares, su resistencia a la radiación lo hace una buena opción como material estructural en reactores^[57-59], se le encuentra también en microelectrónica de alta frecuencia^[60], alta temperatura^[54, 61] y elementos de sistemas de alta potencia^[61, 63].

Con tales características, es fácil proyectar al SiC como una siguiente generación de materiales avanzados^[64] y a pesar de ello y de toda la investigación en torno a sus capacidades y aplicaciones, no se ha encontrado en la literatura reportes que indiquen una investigación en torno a nuevas fases estables para este material, salvo la aproximación publicada en 2013^[49] donde, haciendo sustituciones sistemáticas de la estructura tipo diamante y grafito, aunado al empleo de algoritmos evolucionarios, se realiza la predicción estructural con variaciones en la estequiometría de silicio y carbono a fin de completar el diagrama de fases de este compuesto. Aunque ninguna de las estructuras reportadas cae dentro del cono convexo definido por los estado base conocidos, la mayoría son estables dinámicamente.

Si bien es cierto que ha habido mucho trabajo en cuanto a la caracterización e implementación de SiC, nuevas formas no han sido totalmente exploradas como lo ha sido para el carbono, elemento para el cual se creía también tenerlo bastante bien conocido. Por ello, y por su aplicabilidad en numerosas áreas es objeto de este trabajo. Se cree que el conocimiento de alternancias tan específicas y bien caracterizadas permitiría focalizar el esfuerzo experimental con mira a su síntesis.

1.3.1 Descripción estructural

La unidad básica estructural del SiC en sus politipos conocidos, es un tetraedro (Figura 1.1) con átomos de carbono (silicio) enlazados covalentemente (12% iónico) a un átomo central de silicio (carbono), la distancia promedio entre elementos iguales es de 3.04 Å mientras que la longitud de enlace Si-C es de 1.86 Å (2.33 Å en cSi, 1.53 Å en Diamante y 1.4 Å en los anillos bencénicos del grafito). Los tetraedros se unen por las esquinas y poseen simetría C₃ desde la dirección hexagonal de empaquetamiento [0001], es decir, rotaciones de 120° en este eje los dejaría indistintos.

El politipismo en el SiC es producto de variaciones en el apilamiento de capas formadas por la unión bidimensional de la unidad básica descrita, el arreglo es tal, que la vista paralela al plano muestra a todos los átomos de silicio (carbono) formando una monocapa justo sobre otra monocapa de carbono (silicio), estas bicapas se apilan en la dirección hexagonal [0001], de modo que la longitud de enlace se presenta además como la distancia entre ellas. Una vista paralela a la dirección de apilamiento (Figura 1.1) muestra como los átomos de silicio forman una estructura hexagonal con posiciones en los sitios denominados A.

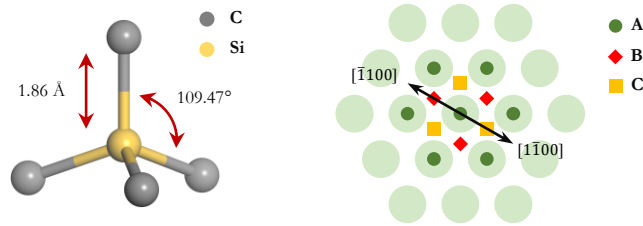


Figura 1.1 Unidad estructural básica del Carburo de Silicio (izquierda) con dimensiones típicas del politipo 3C. Plano hexagonal compacto (derecha) de esferas con centro en A, un segundo plano idéntico es localizado sobre el primero, sus centros se ubican en los sitios denotados con B ó C según el politipo (detalles en texto).

El modo más estable de la capa siguiente, idéntica a la basal, es ubicando sus átomos en el centro de los valles de la primera (Figura 1.1, derecha), de modo que hay dos opciones: desplazando la siguiente bicapa en la dirección $[\bar{1}100]$ hasta la posición B o en la dirección $[1\bar{1}00]$ a la posición C, generándose tres tipos de bicapa según la posición (A, B o C). Sin embargo, la rotación de 180° es también permitida y altera la alineación de los enlaces entre capas adyacentes, estas capas se denominan A', B' y C'.

Cada politipo se distingue cristalográficamente por la secuencia de apilamiento de sus bicapas (Figura 1.2), sus estructuras cristalinas Hexagonales (H) y Romboédricas (R) son conjuntamente denominadas α -SiC, existiendo solo un caso cúbico, β -SiC también llamado 3C.

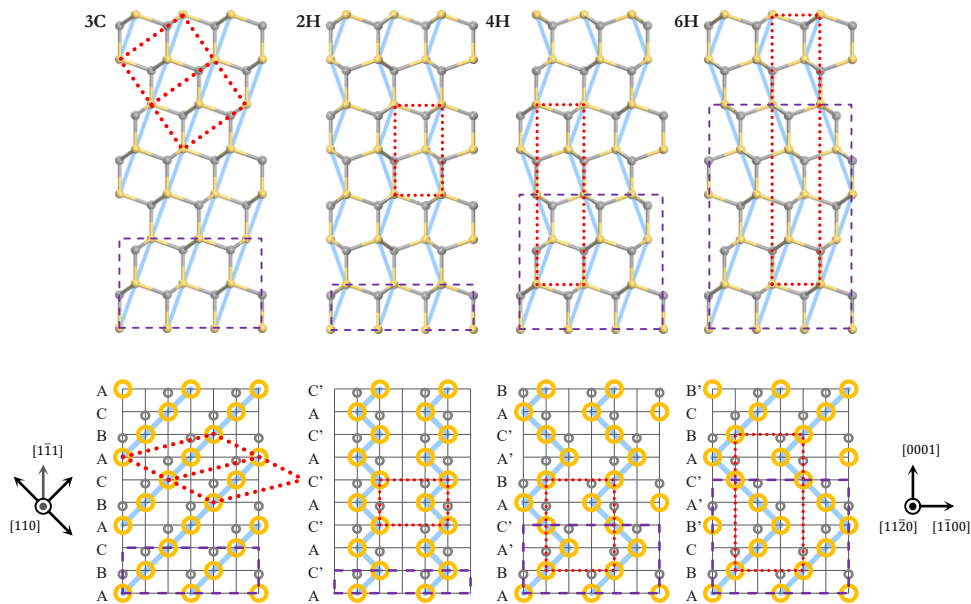


Figura 1.2 El politipismo del SiC proviene de las variaciones en la secuencia de apilamiento de sus bicapas. En la parte superior se presentan las simulaciones computacionales mientras la parte inferior es una abstracción a fin de tener una mejor vista de la periodicidad de apilamiento (línea morada en guiones). La línea punteada (rojo) ilustra la celda unitaria. Ambas representaciones tienen la misma orientación para su comparación y fueron realizadas por el autor a propósito de esta tesis.

Para nombrar cada politipo se hace referencia a su estructura (H, R o C) y a la periodicidad de apilamiento, siendo el politipo 2H el caso más simple cuya secuencia de apilamiento es AC' en

dirección hexagonal [0001], para 3C se tiene una secuencia ABC en dirección cúbica $[1\bar{1}1]$. Cada politipo subsiguiente será continuamente más complejo, 4H y 6H tienen secuencias ABA'C' y ABCB'A'C', respectivamente. En algunos casos se tienen cientos de bicapas por periodo.

En este trabajo solo se presentan resultados numéricos en la totalidad de los estudios realizados para los casos 3C, 2H y 4H por ser los más recurrentes en la literatura teórica y experimental. Aunque debiera incluirse también el politipo 6H por ser común en el experimento, el gran tamaño de la celda unitaria hace que solo los datos que son posibles de obtener dentro de las limitantes particulares sean presentados. No obstante, se ha evidenciado gran similitud en cuando a comportamiento mecánico entre las estructuras 4H y 6H, de modo que aun cuando electrónicamente se diferencien con claridad, para el propósito de este trabajo (no de conformidad con el autor) es suficiente la descripción de 4H.

Capítulo II

Marco teórico y métodos

« On the ordinary view of each species
having been independently created,
we gain no scientific explanation »

C. R. Darwin, The origin of species

El proceso de predicción cristalina consiste de dos tipos de optimización, una global, que se ha descrito como la búsqueda del arreglo atómico idóneo y una local que es, en esencia, la relajación estructural de cada propuesta hecha en la optimización global. Para la segunda, se ha elegido un potencial empírico por su bajo coste computacional, además que su parametrización se ha hecho para los elementos objeto del trabajo, en otro caso, sería latente el riesgo de obtener resultados muy alejados de los verdaderos y el uso de métodos *ab initio* sería imprescindible. A pesar de estas ventajas, una segunda optimización a los mejores resultados se realiza con el propósito de aproximar los cálculos lo más posible a los valores experimentales conocidos, pues si bien los potenciales empíricos dan una muy buena aproximación, la precisión final la dan los métodos de primeros principios. Se describen además los métodos, aproximaciones y criterios para establecer la estabilidad y caracterización de los polimorfos reportados.

2.1 Predicción cristalina

La mayoría de los materiales, en condiciones de equilibrio termodinámico, forman estados cristalinos que determinan sus propiedades físicas, de modo que ésta, es su información más importante. Así, si fuese posible conocer la estructura cristalina de un conjunto de átomos cualesquiera, se podría, con el estado del arte computacional y de teoría básica, calcular muchas de las propiedades físicas del material incluso en condiciones extremas de presión y temperatura antes de su síntesis, reduciendo significativamente el tiempo y costo empleado en el desarrollo de nuevos materiales para aplicaciones específicas. Se trata pues, de predecir y caracterizar nuevos materiales antes de su síntesis.

La predicción cristalina (también llamada optimización global) es la búsqueda, entre los innumerables arreglos atómicos posibles de un conjunto de átomos, aquel que maximice (o minimice) alguna propiedad. El caso que nos ocupa es la dureza, aunque ésta podría ser, por ejemplo, el bandgap, la densidad, etc.

Aunque ya en la década de los ochenta^[8] se tenían métodos capaces de encontrar estructuras relativamente nuevas, no es sino hasta la última década^[7] que la predicción se hizo posible gracias a la implementación de técnicas evolucionarias y/o de autoaprendizaje. La idea básica en éstas es imitar los procesos naturales: una especie que evoluciona y/o se adapta a fin de resolver sus problemas/necesidades. El proceso de cambio se da a través de generaciones de individuos que sufren ligeras modificaciones, aquellos cuyos cambios hayan sido más favorables sobrevivirán y transmitirán esta dirección de cambio a sus descendientes. Otros procesos naturales de automejora empleados son los adoptados por animales que se mueven en conjunto, abejas, peces o aves, donde la decisión de movimiento del grupo no es tomada dictatorialmente sino que es producto de la inteligencia del conjunto nutrida por la experiencia de cada individuo sobre su medio local. Ambos casos son empleados para el diseño de algoritmos capaces de resolver el problema de la predicción cristalina pues en analogía cada átomo/individuo debe lograr la mejor posición/ubicación al tiempo que alcanza el equilibrio con el resto del conjunto.

El algoritmo evolucionario es seleccionado por su capacidad de iniciar la predicción sin ningún dato estructural, por lo que es posible explorar zonas alejadas de los mínimos conocidos haciendo la búsqueda imparcial, lo que permite la obtención de estructuras cristalinas completamente diferentes a las conocidas. Esta característica es importante debido a que, en general, el mínimo global de un conjunto de átomos es alcanzado por una gran cantidad de configuraciones^[7], es decir, una amplia superficie en el espacio de configuraciones converge en un punto.

En general, cada estructura propuesta pertenece a la concavidad de un mínimo, por lo que si éste último es alcanzado con una optimización local (relajación completa) entonces la información transmitida al grupo detallará no solo un punto sino una pequeña región local. Los puntos en esta concavidad tendrán entonces dimensiones correlacionadas y una restricción química podría ser introducida reduciendo la dimensionalidad intrínseca del sistema, lo que finalmente deriva en la reducción del espacio de búsqueda. Todas las estructuras generadas deberán entonces ser optimizada localmente para conocer el estado estable más próximo a esa configuración y considerar o no, su región local para influenciar la dirección de búsqueda.

2.1.1 Optimización por inteligencia de enjambre (optimización global)

Particle Swarm Optimization^[65] (PSO) es un algoritmo basado en inteligencia de enjambre, metaheurístico (con poca o ninguna suposición sobre la solución) de optimización estocástica (el elemento aleatorio no garantiza el resultado óptimo), que busca la(s) solución(es) a un problema multivariable. Está inspirado en el comportamiento social de animales como abejas, peces o aves donde el movimiento de cada miembro es determinado por el comportamiento global del grupo, en ocasiones, un elemento encuentra y adopta una nueva dirección, ya sea como ruta de escape a un depredador o ubicación de mejor zona alimenticia, movimiento que es percibido, evaluado y entonces adoptado o no por el resto del conjunto. Así, cada elemento

tiene la función de explorar y evaluar su región local según las necesidades del grupo, de modo que ambos, la unidad y el conjunto se retroalimentan para obtener una solución óptima. Este algoritmo se ha implementado en el código *Crystal structure AnaLYsis by Particle Swarm Optimization* (CALYPSO)^[20, 66] que incluye además del algoritmo PSO técnicas adicionales, que se describirán a continuación y que hacen más eficiente el proceso de predicción.

El problema a resolver u objetivo de la búsqueda se denomina *función objetivo* y sus variables determinan la dimensionalidad del espacio de búsqueda, en lo particular, posiciones atómicas y parámetros de red. Al asignar valores a cada variable se define un punto en este espacio y es, al mismo tiempo, la descripción de una estructura cristalina específica que en este contexto es denominada *partícula*.

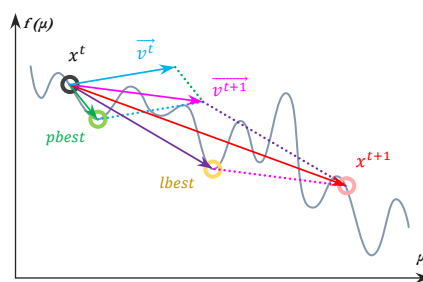
En la práctica, un sistema inicia con un conjunto de partículas (*población*) posicionadas al azar en el espacio de búsqueda, es decir, con grupo espacial y posiciones atómicas equivalentes seleccionadas aleatoriamente. La restricción sobre el grupo espacial además de reducir el espacio de búsqueda ofrece solo posibilidades factibles.

Las partículas se optimizan localmente (ángulos y enlaces atómicos), lo que las desplaza de su posición aleatoria inicial a su configuración energéticamente más estable, esta nueva posición es llamada *pbest* (personal best). De esta generación, aquella partícula que alcance el mejor valor para la función objetivo se denomina *lbest* (local best). Según el porcentaje de la población que se desea generar por algoritmo evolucionario, un determinado número de *pbest* serán empleados para compartir información con el *lbest* actual y posicionar las partículas de la siguiente generación de acuerdo a las ecuaciones 2.1 y 2.2, en donde t indica el número de paso actual en la evolución. Es aquí donde la experiencia de cada partícula del enjambre es compartida y determina la dirección de la búsqueda, proceso ilustrado en la Figura 2.1.

$$x_{i,j}^{t+1} = x_{i,j}^t + v_{i,j}^{t+1} \quad (2.1)$$

$$v_{i,j}^{t+1} = wv_{i,j}^t + c_1r_1(pbest_{i,j}^t - x_{i,j}^t) + c_2r_2(lbest_{i,j}^t - x_{i,j}^t) \quad (2.2)$$

Figura 2.1 El algoritmo PSO posiciona la nueva posible solución en base a la mejor experiencia actual personal y grupal según las ecuaciones 2.1 y 2.2. La nueva posición tiende a mejores valores (minimización en este caso) de la función objetivo sin que las barreras que aíslan los mínimos locales representen obstáculos.



El peso inercial w controla el momento de la partícula y su valor disminuye linealmente durante la evolución de 0.9 a 0.4 favoreciendo la búsqueda global en etapas tempranas. Los coeficientes c_1 y c_2 indican cuán influyente es la experiencia personal y del conjunto (respectivamente) para determinar la nueva posición, aquí ambos se mantienen con un valor de dos; tanto estos valores como los límites de w , corresponden a sus valores óptimos de acuerdo a previos estudios de convergencia^[65, 67]. En otras metodologías, el valor de c_2 es directamente proporcional a la diferencia de valor de la función objetivo entre las partículas de modo que el

movimiento se acelera cuando una partícula encuentra una posición significativamente mejor. Los coeficientes r son independientes y generados aleatoriamente entre cero y uno.

Es de notar que, a partir de la segunda generación, cada partícula que se genera con el algoritmo estará focalizándose cada vez más hacia las mejores regiones localizadas en las primeras generaciones restringiendo el espacio de búsqueda. A fin de evitar ésta temprana formación de cúmulos, un porcentaje de cada generación es ubicada nuevamente al azar y al no contener información alguna de la experiencia adquirida previamente, se continúa la exploración del espacio de búsqueda sin restricción de zona.

La Figura 2.2 muestra un proceso típico del algoritmo empleado para la predicción cristalina, aquí, la población es de seis partículas y el porcentaje de ellas que se generó con el algoritmo PSO es del 50%, es decir, por generación, la mitad de las partículas será posicionada por técnica evolucionaria y el resto aleatoriamente (tipografiadas en rojo y negro respectivamente), la aportación a la eficiencia que hacen estas últimas es evidenciada. En la ilustración, el primer número indica su orden de generación, el segundo dígito (entre paréntesis) se establece al concluir el proceso de optimización y denota su clasificación en cuanto a mejor valor de función objetivo alcanzado, aquí se trata de una minimización.

Figura 2.2 Secuencia típica del algoritmo evolucionario (ver texto). La selección natural se presenta con la trasferencia de información de las mejores estructuras de cada paso evolutivo a la siguiente generación (elementos en rojo).

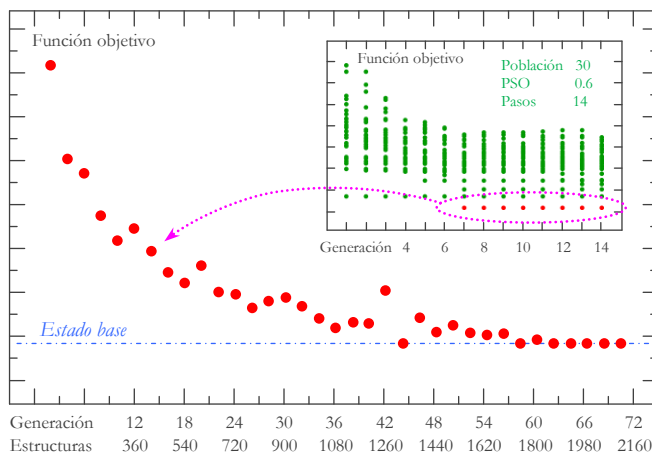
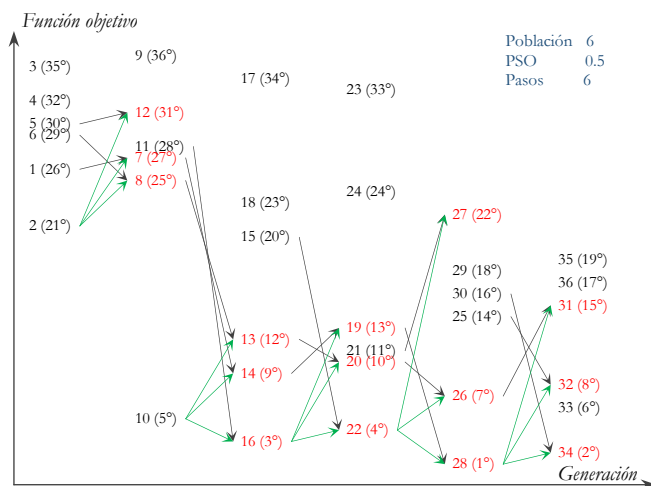


Figura 2.3 La selección del número de pasos de evolución determina en gran medida el estado base obtenido como resultado de la búsqueda estructural. Cada punto rojo es el mejor resultado de una búsqueda independiente del tipo mostrado en el recuadro, en cuyo caso se emplean 14 pasos. El valor de este parámetro y el tamaño de población se obtienen por estudios de convergencia.

El número de pasos en la evolución determina en buena parte el éxito de la búsqueda, la Figura 2.3 muestra el resultado de búsquedas individuales variando éste parámetro (trabajo realizado por el autor de esta tesis), el valor de entalpía que se grafica (puntos rojos) es el mejor obtenido en cada búsqueda individual (recuadro). Con pocas generaciones, el mínimo global que se obtiene dista mucho de aquel que se logra con el incremento substancial de la evolución, es así que mejores resultados se obtendrán cuanto mayor sea la exploración, aunque matemáticamente no hay garantía en la tasa de éxito debido al elemento aleatorio.

El estudio de parámetros se realizó con clústers de litio, silicio y carbono, su optimización se realizó mediante estudios de convergencia para el material de interés y tamaño de celda (átomos por celda). (Los resultados no se presentan salvo los relevantes aquí.)

Es claro que localizar el mínimo global no es muy demandante puesto que en general tiene la mayor área superficial en el espacio de búsqueda^[7], pero dada la importancia de conocer las fases metaestables, éste parámetro se extenderá mucho más allá de lo necesario para localizar el mínimo global conocido u obtenido en búsquedas cortas. Además, la naturaleza estocástica del método sugiere realizar más de una sola exploración empleando los mismos parámetros ya que la aleatoriedad no permite garantizar el éxito en cada proceso.

2.1.2 Optimización local, potencial empírico de Tersoff (necesidad y/o ventajas)

A fin de mejorar la búsqueda de fases metaestables un incremento sustancial en el número de pasos resulta natural. Sin embargo existe la restricción computacional. Como condición ya mencionada, una vez que el algoritmo de optimización global o predicción cristalina ha generado una partícula cualquiera (definida por sus posiciones atómicas y parámetros de red) en la hipersuperficie de la función objetivo, su optimización local deberá conducirla de esta posición inicial a su mínimo/máximo más próximo. Este paso es computacionalmente el más demandante en la etapa de predicción y el método más efectivo y ampliamente utilizado, es el que involucra cálculos de primeros principios que además de preciso, es en general asequible pero en lo particular inaccesible. Por lo que en éste punto se emplearán métodos empíricos de cómputo más liviano, dando prioridad a la riqueza estructural a cambio de precisión, lo que implicará trabajo adicional al final de esta primera etapa más allá de la simple obtención de estructuras de salida.

La energía total de un sólido puede ser expresada como función matemática explícita de la posición y momento de electrones y núcleos. En los potenciales interatómicos empíricos, se incluye el efecto de los electrones en un átomo efectivo y una forma funcional es asumida, los parámetros se ajustan para reproducir el conjunto de datos provenientes del experimento o de cálculos de mecánica cuántica. Entonces, la energía total como función de las posiciones (r_n) de n partículas interactuantes puede escribirse como la suma de interacciones entre diferentes subconjuntos del número total de partículas:

$$E = \sum_i V_i(r_i) + \sum_{i<j} V_2(r_i, r_j) + \sum_{i<j<k} V_3(r_i, r_j, r_k) + \dots , \quad (2.3)$$

el primer término corresponde a un potencial externo o condición de frontera, el segundo término es el primero en describir la interacción entre partículas y es el único considerado *potencial par* (Coulomb, Lennard-Jones, Morse, etc.), éste tipo representa la contribución más importante, sin embargo, no es suficiente para describir sistemas covalentes ya que tienden a favorecer estructuras con alta coordinación. Aún la inclusión del tercer término, que incluye el efecto de ángulos entre enlaces, permite describir con precisión la energía de cohesión de varias geometrías de enlazamiento^[68] ni se obtiene la estructura tipo diamante como estado base para silicio^[69].

La descomposición es exacta si se desarrolla a un orden suficientemente elevado, sin embargo, el incremento de términos en un modelo de potencial lo tornaría intratable por los muchos parámetros libres, la dependencia con la geometría lo vuelve intransferible, además que las contribuciones a grandes ordenes se vuelven progresivamente pequeñas para la mayoría de los sistemas.

Tersoff^[70] hace una de las más notables formulaciones para los llamados potenciales de *orden de enlace*, orden (fuerza de cada enlace) que depende fuertemente del medio local de los átomos enlazados: un átomo debilitará su fuerza de enlace con el incremento de primeros vecinos, de modo que convierte una aparente interacción de dos cuerpos en una de muchos cuerpos^[71]. En su modelo de potencial empírico para sistemas covalentes, la energía es una suma de interacciones de pares:

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} . \quad (2.4)$$

El potencial interatómico que depende explícitamente del entorno es

$$V_{ij} = f_c(r_{ij}) [a_{ij} f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})] . \quad (2.5)$$

El coeficiente del potencial atractivo (b_{ij}) describe la dependencia del ambiente local y produce un potencial de muchos cuerpos. En la expresión 2.5, r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j . La función f_R es el par potencial de repulsión análogo a la energía de ortogonalización en la superposición de las funciones de onda atómicas mientras f_A es el par potencial atractivo asociado con el enlazamiento. La forma explícita de la interacción es usualmente seleccionada basándose en percepciones físicas como la naturaleza de las fuerzas entre partículas cuya descripción “universal” respecto al espaciado interatómico^[72] de sistemas covalentes es bien definido por el potencial de Morse que, además, es analíticamente conveniente y físicamente hace decaer de manera exponencial al orbital atómico con la distancia^[73], de modo que el potencial de repulsión y atracción son propuestos de esa forma:

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda_1 r) \quad (2.6) \quad \text{y} \quad f_A(r) = -B \exp(-\lambda_2 r) . \quad (2.7)$$

La longitud de enlace en el equilibrio es r , la amplitud del pozo de potencial es descrito por λ y la intensidad de cada potencial naturalmente corresponde al coeficiente. El término f_C es una función de corte suave para limitar el alcance del potencial, particularmente a primeros vecinos (Figura 2.4), que en sistemas grandes reduciría el coste computacional, ésta función se define como

$$f_c(r) = \begin{cases} 1 & r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\pi(r-R)}{2D}\right) & R - D < r < R + D \\ 0 & r > R + D \end{cases} \quad (2.8)$$

el valor de R y D describirá una esfera que contenga solo a los primeros vecinos.

Nótese que la forma de los potenciales es del tipo potencial par, la influencia de un enlace sobre otro, es decir, la influencia del medio local, se incluye en sus coeficientes, siendo:

$$a_{ij} = (1 + \alpha^n \eta_{ij}^n)^{-1/2n} \quad (2.9) \quad \text{y} \quad b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-1/2n}, \quad (2.10)$$

donde

$$\eta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) e^{\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3}. \quad (2.11)$$

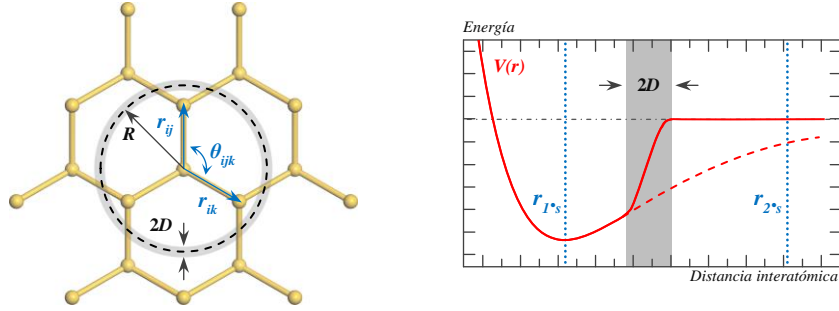


Figura 2.4 Parámetros geométricos del potencial empírico Tersoff (izquierda). La energía del potencial es graficada a la derecha como función de las distancias interatómicas, se ilustra el alcance del potencial y su suave pero abrupta disipación entre los primeros y segundos vecinos.

Los primeros vecinos son naturalmente más favorecidos en la formación de enlaces que aquellos más distantes, el parámetro n indica esta diferencia. El término η_{ij} toma significado relevante sólo para átomos fuera de la esfera de primeros vecinos por lo que en este modelo se considera $a_{ij}=1$. Tanto alpha como beta son parámetros dependientes del material. La coordinación efectiva, ζ_{ij} , incluye el efecto de los enlaces del átomo i adicionales al formado con j y su longitud, estos enlaces ik forman ángulo θ_{ijk} y debilitan el enlace ij según:

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) e^{\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3} \quad (2.12)$$

y

$$g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta)^2}. \quad (2.13)$$

En la expresión de $g(\theta)$, h es el coseno del ángulo energéticamente óptimo, d es medida de la dependencia en el ángulo entre enlaces y c es la fuerza del efecto del ángulo. Los parámetros R y D no han sido optimizado de modo sistemático, su valor obedece al interés por limitar el potencial a primeros vecinos^[76, 77]. El resto de los parámetros que particularizan el potencial en

cada elemento, se estimaron en base al valor observado experimentalmente y los obtenidos mediante cálculos de mecánica cuántica a partir de varias estructuras de alta simetría^[74, 75]. El valor de los parámetros^[76, 78] del potencial que se emplean en éste trabajo es mostrado en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Valor numérico de los parámetros empleados para los elementos carbono y silicio en el potencial Tersoff^[76-78].

	C	Si		C	Si
\mathcal{A} (eV)	1393.6	1830.8	a	0.0	0.0
B (eV)	346.74	471.18	n	0.72751	0.78734
λ_1 (\AA^{-1})	3.4879	2.4799	β	1.5724E-07	1.0999E-06
λ_2 (\AA^{-1})	2.2119	1.7322	c	38049	100390
λ_3 (\AA^{-1})	0.0	1.7322	d	4.3484	16.218
R (\AA)	1.8	2.7	b	-0.57058	-0.59826
D (\AA)	2.1	3.0	χ		0.9776

Con un modelo de potencial que reproduce bien las características de materiales de un solo elemento, es posible obtener parámetros para compuestos introduciendo reglas de combinación^[78], cuya efectividad se ha corroborado para energías, geometrías y propiedades mecánicas del sistema Si-C comparando los resultados con estimaciones de mecánica cuántica^[79] y datos experimentales^[80], lo que resulta muy *ad hoc* para el propósito de este trabajo. Para compuestos, los parámetros descritos se modifican, siendo:

$$b_{ij} = \chi_{ij}(1 + \beta_i^{n_i} \zeta_{ij}^{n_i})^{-1/2n_i}, \quad (2.14) \quad A_{ij} = (A_i A_j)^{1/2}, \quad (2.15)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}), \quad (2.16) \quad B_{ij} = (B_i B_j)^{1/2}, \quad (2.17)$$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c_i^2}{d_i^2} - \frac{c_i^2}{[d_i^2 + (h_i - \cos\theta_{ijk})^2]}, \quad (2.18) \quad R_{ij} = (R_i R_j)^{1/2}, \quad (2.19)$$

$$\lambda_{ij} = \frac{\lambda_i + \lambda_j}{2}, \quad (2.20) \quad D_{ij} = (D_i D_j)^{1/2} \quad (2.21)$$

y

$$\mu_{ij} = \frac{\mu_i + \mu_j}{2}. \quad (2.22)$$

Se considera nuevamente $a_{ij} = 1$, $\lambda_3 = 0$ y se renombra $\lambda_2 = \mu_{ij}$, $R-D = R_{ij}$ y $R+D = D_{ij}$. El parámetro χ , modula cuán fortalecido o debilitado es el enlace heteropolar, es el único adicional para combinaciones y particular para cada par de elementos.

Las interacciones definidas por este modelo representan la mayor contribución de energía de la red. Con esta estimación se realiza la optimización local de cada estructura propuesta en la optimización global, lo cual que se lleva a cabo en el código *General Utility Lattice Program* (GULP)^[71, 81] en condiciones de presión cero y sin tomar en cuenta contribuciones térmicas.

La optimización local conduce la estructura inicial a su estado de mínima energía más próximo. La energía interna en cualquier punto dado en el espacio de configuraciones, puede ser expresada como una serie de Taylor respecto a las variables estructurales:

$$U(X + \delta X) = U(X) + \frac{\partial U}{\partial X} \delta X + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 U}{\partial X^2} (\delta X)^2 + \dots, \quad (2.23)$$

donde X es un vector en el espacio multidimensional. La primera derivada puede ser colectivamente escrita como un vector gradiente, g (nulo en el mínimo), y el término con segunda derivada es referido como la matriz Hessiana (H), la serie usualmente es truncada al primer o segundo orden, ya que cerca de la configuración de mínima energía se entiende que el sistema se comportará armónicamente, haciendo el problema más manejable.

En el método de optimización llamado *gradiente conjugado*^[82], cada paso subsecuente es hecho de modo ortogonal (conjugado) a los vectores precedentes. Para una superficie de energía cuadrática la convergencia al mínimo se hará en un número de pasos igual al número de variables N . El método emplea solo el valor de la función y su gradiente en un punto, con esta información, la dirección de movimiento inicial será aquella cuya pendiente,

$$g_i = - \left. \frac{\partial U}{\partial X} \right|_{x=x_i} = -G(X_i), \quad (2.24)$$

sea mayor. Se asume que g puede ser obtenido del negativo de un operador gradiente G operando en X . La información sobre el valor de la energía y su gradiente en cada punto se combinan de modo que cada paso de minimización es independiente de los pasos previos haciéndolos conjugados entre sí:

$$d_m \cdot G \cdot d_n = 0 \quad (n \neq m), \quad (2.25)$$

la dirección de búsqueda d , o minimización se obtiene según

$$d_m = g_m + \gamma^m d_{m-1} \quad (2.26) \quad \text{y} \quad \gamma_m = \frac{g_m \cdot g_m}{g_{m-1} \cdot g_{m-1}}, \quad (2.27)$$

con $\gamma_1=0$. Por lo que la dirección conjugada subsecuente es una combinación lineal del nuevo gradiente y la dirección previa que minimizó el valor de la función. Estas últimas dos ecuaciones muestran que cada paso de minimización contiene información de las direcciones de búsqueda previas, aunado a la condición de conjugación se asegura que todas las dimensiones del sistema son investigadas garantizando la localización del mínimo. Cuando la expresión de energía (2.23) se emplea a segundo orden se usa un procedimiento de Newton-Raphson, incluyendo la condición de que la matriz de segundas derivadas sea definida positiva en el mínimo. El vector de desplazamiento, Δx , de la posición actual hacia el mínimo está dado por

$$\Delta x = -\alpha H^{-1} g. \quad (2.28)$$

La inclusión de α hace a la expresión aplicable en una situación más realista, y considerando la posibilidad de proximidad a algún estado de transición, con α como un escalar determinado por una búsqueda lineal sobre la dirección de búsqueda a fin de encontrar un mínimo unidimensional y actualizada en cada paso, haciendo al proceso iterativo. Computacionalmente el paso más costoso es la inversión del Hessiano que además puede variar levemente entre pasos consecutivos por lo que su inversión en cada paso es ineficiente. *Ergo*, se emplean el esquema *Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno* (BFGS)^[83] para hacer una aproximación en base al cambio en el gradiente y las variables.

2.1.3 Física de la dureza y los modelos de Šimůnek y Chen

Si bien desde el punto de vista macroscópico, la dureza depende del comportamiento elástico, conocer estas propiedades requiere el cálculo de las constantes elásticas, que a pesar de ser un cálculo actualmente “rutinario” no es posible aplicar esta etapa sino hasta tener un número bastante reducido de estructuras candidatas a alta dureza.

Desde el punto de vista atómico, la dureza es proporcional a la resistencia de los enlaces a la indentación por unidad de área^[84]. Esto es debido a que en un ensayo de dureza el indentador provoca la creación y movimiento de dislocaciones en la muestra, mediante la ruptura y reformación de enlaces. Energéticamente, romper un enlace es excitar a los electrones enlazantes^[85], llevarlos de la banda de valencia a la banda de conducción, lo que implica que la energía requerida es dos veces la energía del bandgap^[86]. Gao *et al.*^[84] basan su estimación de la dureza en este razonamiento, la naturaleza electrónica es la razón por la que a pesar de ser ampliamente utilizada se desecha en este trabajo.

Al estudiar los aspectos atómicos más generales de los materiales duros se observan requisitos generales para candidatos potenciales a materiales de alta dureza^[87]:

Redes en tres dimensiones de enlaces cortos. La longitud de enlace en el diamante es de 1.54 Å mientras que, en el grafito, la hibridación sp^2 permite acortarlo hasta 1.41 Å, sin embargo, estos enlaces se presentan solo en las capas que están separadas entre ellas a distancias mucho mayores, fallando en este primer requisito y generando la suavidad conocida del grafito. En el caso de fullerenos C₆₀, las longitudes de enlace C-C son en promedio de 1.46 Å y se observa que en los ensayos en celdas yunque de diamante^[88], su condensado muestra un estado ultraduro capaz de rayar el diamante de las celdas.

Enlazamiento altamente direccionado. En el caso metálico, los enlaces no tienen direccionalidad lo que permite el movimiento de dislocaciones, disminuyendo el módulo de corte y con ello la dureza.

Elevada densidad de electrones de valencia en los enlaces covalentes. Esto es para asegurar que el material resista la compresión.

Šimůnek^[89] basa su modelo de dureza en estos principios, haciéndola función de la densidad de enlaces, de sus longitudes y fuerza. Todas estas características pueden ser conocidas mediante cálculos clásicos y constantes atómicas. Importante anotación es que las constantes incluidas son estimadas para materiales covalentes y covalente-iónicos. En un cristal con átomos i y j , la fuerza de enlace, asociada físicamente a la intensidad del campo electrostático en la primera esfera de coordinación, siendo

$$s_{ij} = \sqrt{e_i e_j} / n_i n_j d_{ij} . \quad (2.29)$$

Nótese que una distancia interatómica (d_{ij}) corta incrementa la intensidad del campo, mientras que el bajo número de coordinación n incrementa el número de electrones en los enlaces. El parámetro, e_i , es la razón entre el número de electrones de valencia y el radio R_i de la esfera que contiene su carga, cuyo valor preciso es obtenido tan solo mediante cálculos *ab initio*. Comparando R en elementos de los grupos III, IV, V y sus combinaciones binarias no existen variaciones mayores al 5%, mejor aún, la discrepancia con el radio atómico es a lo sumo 14%,

por lo que se toma éste último valor como R en adelante. La dureza para una celda unitaria de volumen Ω se obtiene haciendo un promedio geométrico de todas las fuerzas de enlace^[90] en lugar de la dureza de sistemas binarios:

$$H = \frac{C}{\Omega} \sum_{i,j=1}^n N_{ij} \left[\prod_{i,j=1}^n S_{ij}^{N_{ij}} \right]^{1/\sum_{i,j=1}^n N_{ij}} e^{-\sigma f_e}, \quad (2.30)$$

lo que elimina las deficiencias del modelo original^[91]. La multiplicidad de los sistemas binarios ij es indicado por n y el número de enlaces asociados a estos sistemas por unidad de volumen es N_{ij} . La constante de proporcionalidad a la dureza C (respecto a la fuerza de enlaces) y σ (respecto a la ionicidad) se obtienen a través del ajuste entre valores teóricos y experimentales^[91]. Debido a la naturaleza variante en las técnicas de medición de la dureza, basta con una simple determinación no optimizada, pero en buen acuerdo con valores obtenidos mediante primeros principios para materiales iónicos y covalentes. Se consideran $C=1450$ y $\sigma=2.8$.

La función f_e describe el efecto de la diferencia en las energías de referencia, más fundamentalmente, de la ionicidad de los enlaces, se obtiene mediante:

$$f_e = 1 - \left[k \left(\prod_{i=1}^k e_i \right)^{1/k} / \sum_{i=1}^k e_i \right]^2. \quad (2.31)$$

Siendo k el número de átomos distintos en la celda. El valor estimado con este modelo está dado en gigapascals y es el modelo que se utilizará como función objetivo en la búsqueda estructural, puesto que como se ve, sus variables no requieren cálculos de mecánica cuántica.

La complejidad de los factores que afectan la dureza en un material hace de esta última difícil de condensar en una fórmula que la describa de manera precisa en una amplia variedad de materiales, sean covalentes, iónicos o metálicos. Tanto los modelos propuestos por Gao *et al.*^[84], Šimůnek y Vackář^[89, 91] y Li *et al.*^[92] están basados en la estructura atómica, ya sea atendiendo la energía del bandgap o la electronegatividad, todos convergen a una descripción de la fuerza de enlazamiento atómico como origen de la dureza. Si bien las estimaciones de los modelos mencionados están en buen acuerdo con las mediciones experimentales, debe recordarse que están restringidas a la descripción de monocristales puesto que ninguno contiene información alguna en cuanto a defectos, cuando en la práctica esto rara vez se encuentra.

Experimentalmente, para disminuir la indentación, un material debe ser capaz de resistir la compresión o decremento de su volumen, ésta resistencia es medida por el llamado módulo de bulto, al mismo tiempo, la deformación anisotrópica del material es evaluada a través del módulo de corte, que debe ser elevado a fin de no deformar el material en alguna dirección distinta a la fuerza aplicada^[93]. Esta relación entre el comportamiento elástico de los materiales y su dureza es mostrada en la Figura 2.5, en donde se puede notar una mejor proporcionalidad de la dureza con el módulo de corte que con el módulo de bulto.

La relación emergente con los módulos elásticos no es aun ajustable a una expresión evidente y si bien es cierto que la proporción se mantiene claramente para TiC, cBN o diamante no es el

caso del carburo de tungsteno que teniendo 439 GPa en módulo de bulto, comparable con los 445 (en promedio) del diamante, su dureza es apenas de 30 GPa, un tercio de este último, la desviación proviene evidentemente de sus módulos de corte, donde WC y diamante tienen 292 y 535 GPa, respectivamente.

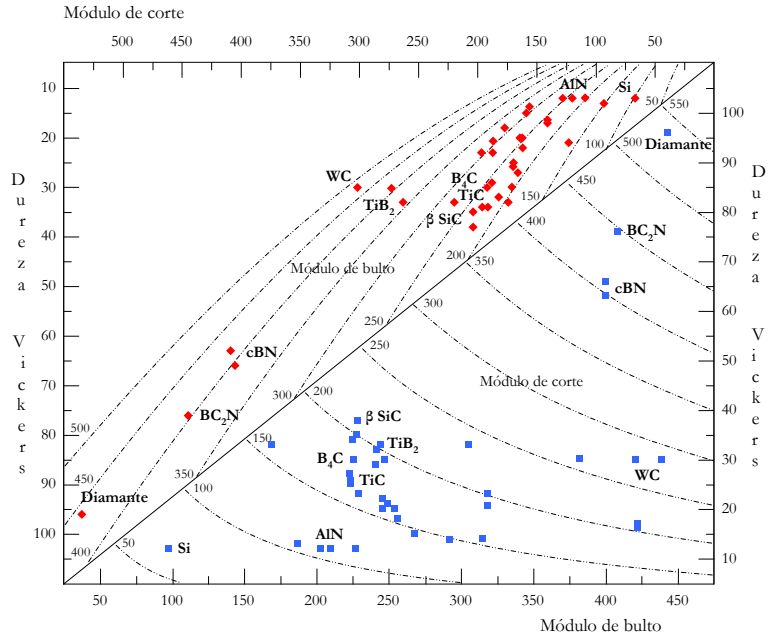
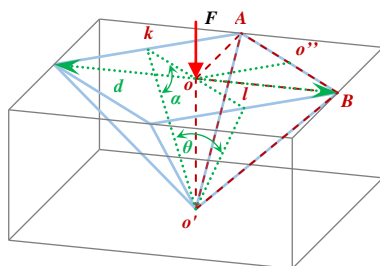


Figura 2.5 Dureza experimental Vickers de algunos materiales en función de sus módulos elásticos. Datos tomados de las referencias [93, 94] y las contenidas allí. Las líneas punteadas representan la relación descrita por Chen^[94].

Los módulos elásticos asociados a la dureza son fácilmente obtenidos a partir del valor de las constantes elásticas, cálculo actualmente “rutinario”, a través de relaciones bien establecidas para todas las clases cristalinas. Con esto en mente se desarrolla un modelo teórico que, incluyendo la naturaleza cristalina del material, reproduzca con precisión las características de un material macroscópico policristalino más próximo a la realidad.

Se ha mencionado que la dureza Vickers se obtiene de ensayos con indentadores piramidales de diamante de base cuadrada y ángulo en el vértice de θ igual a 136° (con el propósito de que la bola del ensayo Brinell quede circunscrita al cono en el borde de la indentación). La geometría de indentador se muestra en la Figura 2.6) penetrando un material, así que la dureza es la relación entre la carga aplicada y la superficie de indentación, esto es:



$$H_v = \frac{2F \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{d^2}. \quad (2.32)$$

Figura 2.6 Aspectos geométricos de un indentador Vickers considerados en el modelo de Chen^[94]

Se asume que el indentador puede dividirse en cuatro pirámides de base triangular (delimitada en rojo en la Figura 2.6) y que la dureza se mide dentro del rango elástico. El módulo de corte se define para este segmento como

$$G = \frac{F}{4A \tan(\alpha)}, \quad (2.33)$$

donde A es el área de deformación, que delimitada por el triángulo k/O' en la Figura 2.6 permite reescribir la expresión 2.33:

$$G = \frac{2F}{d^2 \tan^2(\alpha)}. \quad (2.34)$$

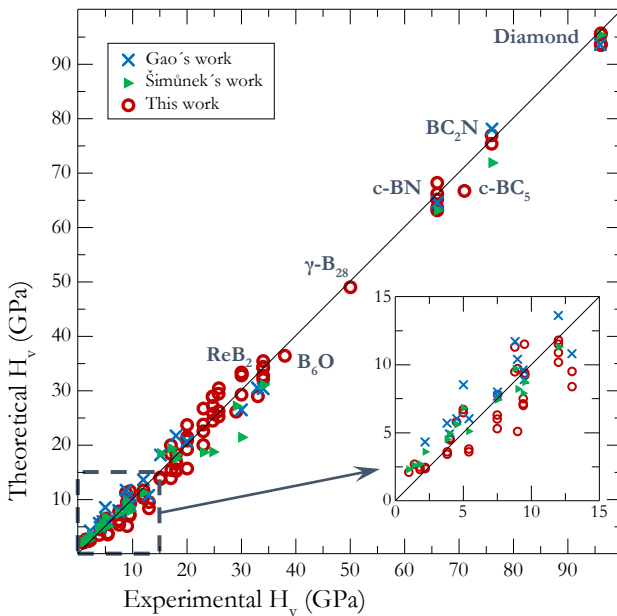
Con ello, la expresión para dureza Vickers (2.32) queda en función únicamente de la geometría del indentador (constante) y el módulo de corte. Al asociar la deformación de corte con la dirección paralela a la fuerza aplicada, la deformación perpendicular (OO''), que es el ancho de la indentación, no es generado por la deformación de corte *per se* y pareciera ser más una respuesta de la resistencia de compresión, es decir, el módulo de bulto. La relación entre la profundidad y ancho de la indentación, relacionados geoméricamente por OO' y OO'' , respectivamente, resulta en

$$\tan(\alpha) \propto \frac{G}{B}, \quad (2.35)$$

de modo que

$$H_v \propto G \left(\frac{G}{B}\right)^2 = C \left(\frac{G}{B}\right)^m G^n. \quad (2.36)$$

Los valores C , m y n se obtienen del ajuste del modelo a los valores experimentales de materiales conocidos, lo que finalmente permite obtener la expresión que relaciona los módulos de corte y bulto con la dureza Vickers:



$$H_v = 2 \left(\frac{G^3}{B^2}\right)^{0.585} - 3. \quad (2.37)$$

Figura 2.7 Correlación entre la dureza experimental Vickers y su valor estimado según el modelo de Chen^[94] para compuestos típicos. Se compara con los modelos de Šimůnek^[91] y Gao^[84]. Gráfico extraído de la referencia [94].

La Figura 2.7 muestra una comparación entre el valor experimental y el estimado por el modelo descrito, notándose el excelente acuerdo que se logra. Una ventaja adicional es que al incluir módulos de elasticidad estos pueden ser calculados para materiales policristalinos, anadido a que los valores de la indentación Vickers son comparables entre sí pues resultan ser independientes de las cargas.

2.2 Post-Proceso

Tras la optimización global del compuesto y una vez que se han seleccionado las mejores soluciones obtenidas, una mayor precisión es necesaria en la optimización local que la alcanzada con los potenciales empíricos a fin de tener mejores estimaciones en las propiedades físicas. Es decir, se optimizan las estructuras cuyo valor de función objetivo fue mayor en la predicción cristalina con el uso de cálculo de primeros principios que incluye la estructura electrónica. Para ello, la teoría más ampliamente utilizada es la del *funcional de la densidad*, cuyos conceptos generales se describen a continuación.

2.2.1 Teoría del funcional de la densidad

Un sólido cristalino es un arreglo periódico de átomos (núcleos y electrones) que condensa gracias al balance entre fuerzas repulsivas y atractivas. El modo más exacto para determinar la energía de este conjunto de partículas es resolviendo la ecuación de Schrödinger^[96], para el objetivo particular, no relativista e independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi(r) = E\Psi(r). \quad (2.38)$$

El eigenvalor E de la ecuación 2.38 representa la energía de estado definido por $\Psi(r)$. El operador de Hamilton del sistema contiene la energía cinética de cada partícula y la energía potencial de todos los posibles pares de cargas. En unidades atómicas la ecuación de Schrödinger para un sistema de muchos cuerpos puede expresarse como

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \right] \Psi = E_{tot} \Psi. \quad (2.39)$$

El primer y segundo término del Hamiltoniano representa la energía cinética de electrones y núcleos, respectivamente. La atracción coulombica entre electrones y núcleos tiene la forma del tercer término y se tratará como un potencial externo. El potencial de repulsión entre pares de electrones y pares de núcleos son los términos cuarto y quinto, respectivamente, y en ellos se excluye la autorepulsión y se divide entre dos para evitar el doble conteo. Los únicos parámetros externos necesarios son el número atómico Z y las masas atómicas M . La información sobre la estructura está ausente en el Hamiltoniano lo que implica que cualquier cambio en la energía debe estar asociado a cambios en la función de onda, ya que ésta determina el estado/estructura del sistema.

Para el caso que nos ocupa, los núcleos suelen oscilar muy próximos a sus posiciones de equilibrio, dando forma a la estructura cristalina, y considerando la relación de masas entre núcleos y electrones, las primeras resultan ser tan grandes que en la práctica se consideran inamovibles. Así se desprecia la energía cinética debida a los núcleos, su potencial coulombico se vuelve una constante y las coordenadas nucleares otro parámetro externo. Ahora, los electrones pueden verse como una nube de carga que responde instantáneamente a los movimientos del núcleo. Esta aproximación llamada *Adiabática* o de Born-Oppenheimer^[97] desacopla los grados de libertad electrónicos y los vibracionales en el sólido.

Al tratar con un sistema de muchas partículas, se debe considerar a la función de onda como función de muchos cuerpos, esto es, dependiente de las posiciones de cada electrón del sistema:

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N). \quad (2.40)$$

El problema es intratable aun para sistemas pequeños, razón por la que se desarrollaron métodos más sofisticados basados en la representación de la función de onda como un determinante de Slater^[98],

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \dots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \dots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.41)$$

donde $\phi_i(\vec{x}_i)$ es la función de onda normalizada de cada partícula que incluye su posición espacial y estado de spin, el coeficiente asegura la normalización. La permutación de partículas se refleja intercambiando dos columnas o filas en el determinante, lo que cambia el signo (antisimetría) del determinante. Esta representación de la función de onda electrónica preserva el principio de exclusión de Pauli, que impide a un par de electrones ocupar el mismo estado cuántico. El método más simple en esta aproximación es el llamado Hartree-Fock, las posteriores y más sofisticadas propuestas se denominan *post*-Hartree-Fock y, sin embargo, no resultan ser muy eficientes pues demandan grandes esfuerzos computacionales.

La idea central de la *teoría del funcional de la densidad* (Density Functional Theory, DFT) es que para un sistema de N electrones existe un funcional $E[n]$, tal que cuando E es minimizado con respecto a variaciones en la densidad electrónica n , su valor corresponde al estado base del sistema. Las variaciones estarán restringidas a conservar el número de partículas.

Originada por dos teoremas propuestos por Hohenberg y Kohn^[99], la teoría original es aplicable a un sistema de fermiones idénticos sin spin sometidos a la acción de un campo externo local y con estado fundamental no degenerado, estos dicen:

Teorema I: Para cualquier sistema de partículas interactuantes en un potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, únicamente la densidad está determinada (esto es, el estado fundamental energético de un sistema de electrones idénticos sin spin es un funcional único de la densidad de partículas).

Teorema II: Un funcional universal de la energía $E[n]$ puede ser definido en términos de la densidad. El estado base exacto es el valor mínimo global de ese funcional (el estado fundamental se obtiene minimizando el funcional respecto a variaciones en la densidad que conservan el número de partículas).

Importante mención es que en este modelo de densidad no aparece el término de interacción electrón-electrón de la expresión 2.39, lo que hace al sistema uno de electrones independientes y por tanto el acoplamiento deberá ser incluido en lo posterior.

Se cambia entonces el problema de resolver la ecuación de Schrödinger no relativista e independiente del tiempo para un sistema de muchas partículas con función de onda de muchos cuerpos a una observable fundamental como la densidad. Para un sistema de muchas partículas, la densidad $n(\vec{r})$ es obtenida calculando el valor de expectación del operador de

densidad de una partícula para una función de onda normalizada de muchos cuerpos en estado fundamental:

$$n(\vec{r}) = N \int \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N, \quad (2.42)$$

en esta expresión, $\{\vec{r}_i\}$ son variables asociadas a cada electrón. Evidentemente, la integral en el espacio de la densidad tendrá que ser igual al número de partículas en el sistema. Se puede escribir, además, en términos generales, la energía del estado fundamental como funcional de la densidad según

$$E[n(\vec{r})] = \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3\vec{r} + G[n(\vec{r})]. \quad (2.43)$$

El potencial externo es también funcional de la densidad y su contribución es la suma de las contribuciones idénticas de cada electrón dependiendo tan solo de sus coordenadas.

$$V_{ext}(\vec{r}) = - \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} \quad (2.44)$$

El término $G[n(\vec{r})]$ incluye la energía cinética y las interacciones electrón-electrón que son, el potencial coulombico (o de Hartree) y el llamado de *intercambio y correlación* (V_{xc}). Es un funcional universal al no depender del sistema particular de estudio.

Entonces, la densidad que se busca es aquella que, conservando el número de partículas, minimice el funcional de energía 2.43 y corresponde al estado fundamental, esta densidad define además, el potencial externo. Para resolver el funcional de la energía es preciso conocer la forma funcional de $G[n(\vec{r})]$.

La aproximación de Kohn y Sham^[100] consiste en cambiar la descripción del sistema de muchos cuerpos de interactuantes a no interactuantes con funciones de onda de una sola partícula conservando la densidad. En este esquema, la energía puede expresarse como

$$E = F[n] = - \sum_i \int \phi_i^*(\vec{r}) \frac{\nabla^2}{2} \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[n(\vec{r})], \quad (2.45)$$

el primer término es la energía cinética de los electrones no interactuantes, el segundo representa la energía potencial de los electrones debida al campo externo, la energía de Hartree se incluye en el tercer término como promedio de las interacciones de cada electrón. De la electrostática clásica, tenemos que una distribución de carga electrónica, sea la densidad electrónica, genera un potencial electrostático, de acuerdo a la ecuación de Poisson,

$$\nabla^2 \varphi(\vec{r}) = 4\pi n(\vec{r}), \quad (2.46)$$

los electrones inmersos en este potencial tienen una energía potencial $V_H(\vec{r}) = -\varphi(\vec{r})$, éste es el potencial de Hartree y, por definición, también satisface que

$$\nabla^2 V_H(\vec{r}) = -4\pi n(\vec{r}), \quad (2.47)$$

cuya solución formal es

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (2.48)$$

Estas expresiones aun describen al sistema no interactuante, para conservar la analogía con el sistema real, se incluye el cuarto término en 2.45, único desconocido hasta ahora e incluye todas las dificultades del sistema de muchos cuerpos como un funcional de la densidad. La densidad electrónica de estado base es aquella que minimiza la energía total, este principio variacional es:

$$\left. \frac{\delta F[n]}{\delta n} \right|_{n_0} = 0. \quad (2.49)$$

La derivada funcional igual a cero permite la construcción de una función de onda con la que se puede construir la densidad electrónica como en 2.42, esto es

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.50)$$

Si se pide que estas funciones de onda sean ortonormales, se debe cumplir

$$\int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij}, \quad (2.51)$$

entonces el principio variacional de Hohenberg-Kohn conduce a que

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.52)$$

2.50 y 2.52 son las ecuaciones de Kohn-Sham y son la base de la actual teoría.

2.2.2 Aproximación local de la densidad

La naturaleza fermiónica de los electrones origina una interacción repulsiva entre aquellos de igual spin *vis a vis* el potencial de intercambio, provisto por el uso de una función de onda antisimétrica que hace cumplir el principio de exclusión de Pauli, hace disminuir la energía potencial interna. El potencial de correlación, en cambio, es debido a la parte cuántica de la interacción coulombica y definido también a nivel de teorías como la diferencia entre la energía total exacta de un sistema electrónico y la suma de las energías cinética, de Hartree y de intercambio del mismo, esto es, del sistema no interactuante descrito por Hartree-Fock. Usualmente, ambas contribuciones se incluyen en el funcional total de intercambio y correlación.

El funcional de intercambio y correlación más básico es el de la *aproximación local de la densidad* (LDA)^[100] para el cual, la energía de intercambio y correlación de un electrón en el punto \vec{r} del sistema es igual a la energía de *xc* por electrón de un gas de electrones de densidad homogénea, esta densidad es la misma que tendría el elemento de volumen infinitesimal que contiene al electrón en el sistema real. La Figura 2.8 esquematiza este concepto.

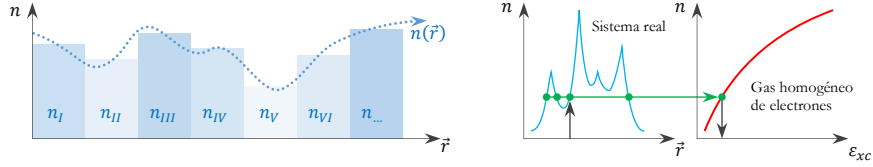


Figura 2.8 Representación esquemática de la densidad electrónica $n(\vec{r})$ en un sólido, según la aproximación de densidad local. Para cada región $d\vec{r}$ en que se segmenta el sistema, se aproxima la E_{xc} para un gas homogéneo de electrones con densidad igual al promedio de la densidad real en esa región. La energía de intercambio y correlación del sistema es igual a la suma de las contribuciones de cada segmento. A la izquierda una vista ampliada para visualizar la segmentación, a la derecha, la representación con secciones infinitesimales y su asociación al sistema al gas homogéneo de electrones.

El gas de electrones libres es el modelo más simple de electrones en un sólido, se asumen electrones no interactuantes, potencial externo constante o cero y al gas se le contiene en un volumen V . La forma funcional del potencial de intercambio es encontrada analíticamente de las ecuaciones de Hartree-Fock^[101]

$$V_x(\vec{r}, \vec{r}') = - \sum_j \frac{\phi_j^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (2.53)$$

la sumatoria abarca los estados ocupados de una sola partícula (teniendo el mismo spin). La energía de intercambio de este sistema puede obtenerse también de su densidad electrónica^[102], mediante

$$E_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}} V. \quad (2.54)$$

Una expresión tal no se tiene para el caso de la correlación, pero es posible calcular de manera muy precisa esta energía resolviendo directamente la ecuación de Schrödinger para muchos cuerpos mediante el uso de métodos numéricos^[103] y substrayendo la energía cinética, la energía de Hartree y la de intercambio. Los datos para la correlación de Ceperly y Alder^[103] se parametrizan^[104] de modo que se obtiene

$$E_c = nV \cdot \begin{cases} 0.0311 \ln r_s - 0.0480 + 0.002 r_s \ln r_s - 0.0116 r_s & r_s < 1 \\ -0.1423 / (1 + 1.0529 \sqrt{r_s} + 0.3334 r_s) & r_s \geq 1 \end{cases} \quad (2.55)$$

La forma funcional de la ecuación 2.55 es obtenida a partir de la expansión asintótica exacta de la energía de correlación para $r_s \rightarrow 0$ y $r_s \rightarrow \infty$, respectivamente. El radio de Wigner-Seitz, r_s , es definido como el radio de la esfera ocupada, en promedio, por cada electrón es:

$$\frac{V}{N} = \frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{1}{n}. \quad (2.56)$$

La descripción de una densidad homogénea, aunque diferente a lo visto en materiales reales, es una buena aproximación para regiones donde ésta varía levemente. Como se ilustra en la Figura 2.8, la disminución del ancho de las regiones a elementos infinitesimales permite asociar cada elemento de volumen $d\vec{r}$ a un gas homogéneo con densidad local $n(\vec{r})$ de modo que $E_{xc}^{hom}[n(\vec{r})]$ es la suma de las expresiones 2.54 y 2.55 para un gas homogéneo de electrones, sumando todas las contribuciones de los elementos infinitesimales del sistema se obtiene que

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int E_{xc}[n(\vec{r})]n(\vec{r})d^3r. \quad (2.57)$$

De modo general, la expresión 2.57 es referida como la *aproximación local de la densidad*. Con la expresión de energía podemos aplicar la derivada funcional y obtener el potencial restante en la ecuación 2.52, que es

$$V_{xc}(\vec{r}) = \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right|_{n(\vec{r})}. \quad (2.58)$$

El funcional de LDA no tendría que ser aplicable a sistemas con gradiente de densidad grande, sea el caso de semiconductores. Sin embargo, los resultados obtenidos son muy buenos debido a la cancelación de errores. La energía de intercambio es subestimada en un 10% y la de correlación se sobreestima hasta en un 200%, dado que la contribución a la energía total de la primera es mucho mayor que la segunda, la energía total de XC es precisa en un 7% aproximadamente^[105, 106]. Estas desviaciones se reflejan en la sobreestimación de la energía de enlace que produce parámetros de celda ligeramente más pequeños que los valores experimentales en alrededor de un 3%. El buen acuerdo hace que la estimación de vibraciones de red sean adecuadamente estimadas aunque el valor de los módulos de elasticidad calculados tiendan a ser incrementados. La bien conocida subestimación del bandgap es otra desviación a considerar, aunque en este trabajo no representa mayor problema puesto que únicamente se requiere su presencia y no se realiza un análisis detallado de las características derivadas.

2.2.3 Solución autoconsistente

En la ecuación de Schrödinger para una partícula (2.52), los potenciales de Hartree (2.48) e intercambio y correlación (2.58) dependen de la densidad (2.50), y esta a su vez, de las eigenfunciones. El hecho que la solución del problema dependa de la misma solución conduce a un proceso auto consistente (SCF), ilustrado en la Figura 2.9.

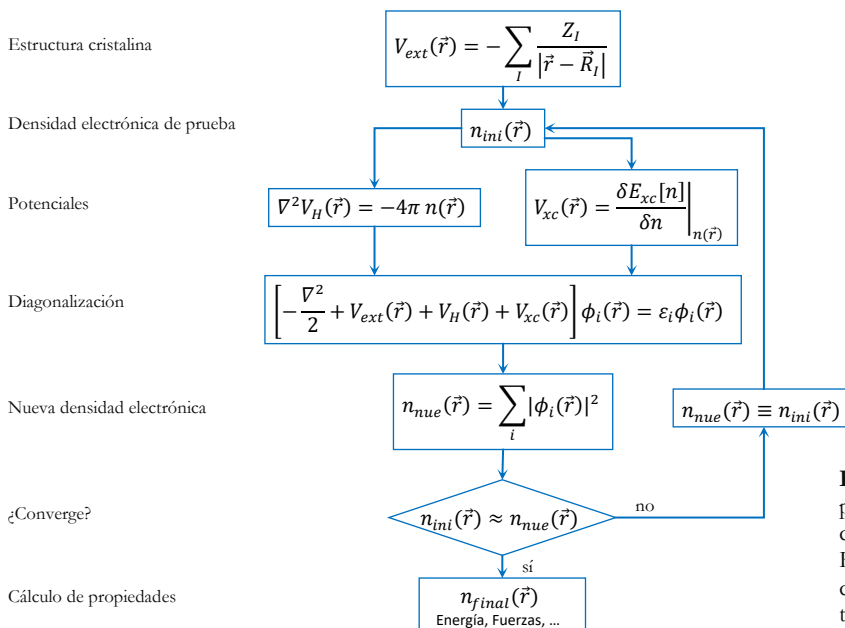


Figura 2.9 Diagrama de flujo para la solución auto consistente de las ecuaciones de Kohn-Sham. A menudo es más conveniente tomar a la energía total como criterio de convergencia.

Inicialmente se especifican las coordenadas nucleares, que generan el potencial externo. Se propone una densidad electrónica como posible solución donde una buena aproximación estaría dada por la suma de las densidades correspondientes a los átomos aislados en las coordenadas ya especificadas. Con esta densidad se obtienen los potenciales de intercambio, correlación y de Hartree. Se puede entonces resolver las ecuaciones de Kohn-Sham empleando métodos numéricos. De las funciones de onda obtenidas es posible construir la nueva densidad electrónica. El proceso es repetitivo hasta alcanzar la convergencia deseada. Para entonces, se hace la estimación final de las características del sistema, asociadas a la distribución de densidad óptima encontrada, que en principio corresponde a la del estado base.

Es importante mencionar que este proceso, esquematizado en la Figura 2.9, NO optimiza geometrías, sino la densidad electrónica asociada a un arreglo a fin de estimar la energía respectiva. Este paso sería una iteración en un proceso de optimización en el cual sí hay movimiento de la estructura en cada paso y la energía obtenida es la que conduce a la estructura a su mínimo local.

2.2.4 Periodicidad del potencial y la base de ondas planas

La periodicidad de un material cristalino implica que los electrones interactúan con esta periodicidad, conformando la densidad electrónica (2.50). Para resolver de forma práctica las ecuaciones de Kohn-Sham se debe crear un conjunto de funciones que representen matemáticamente la función de onda, llamado *conjunto base*. Como un método preciso, este conjunto base está dado por la combinación lineal de orbitales atómicos, que define orbitales compuestos de una parte radial y angular, donde la primera es una combinación lineal de funciones tipo Slater o Gaussiana. Aquí se emplea un conjunto base de ondas planas que representan los orbitales y potenciales de interacción núcleo-electrón.

Habiendo simplificado el problema de infinitas interacciones electrónicas a través del análisis del comportamiento de cada electrón en un potencial externo efectivo (DFE), un problema remanente es el tratamiento de un gran número de electrones no interactuantes inmersos en un potencial estático y periódico generado por el arreglo ordenado de núcleos. Además, al extenderse por todo el cristal, el conjunto base requerido debería ser en principio infinito también.

El potencial externo tiene la periodicidad de la red, $V_{ext}(r)=V_{ext}(r+R)$, y la función de onda electrónica en un potencial de este tipo puede escribirse como el producto de una función periódica y una onda plana:

$$\phi_{j,k}(r) = f_j(r) \cdot e^{ikr}, \quad (2.59)$$

donde k es un vector de onda en la primera zona de Brillouin. Expresando la función periódica con un conjunto discreto de ondas planas cuyo vector de onda es un vector de la red recíproca del cristal G , obtenemos

$$f_j(r) = \sum_G c_{j,G} \cdot e^{iGr}, \quad (2.60)$$

los vectores G satisfacen la relación $G \cdot l = 2 \cdot \pi \cdot m$ ($m \in \mathbb{Z}$) y se reescribe la función de onda electrónica de un sólido periódico como la suma de estas ondas planas:

$$\phi_{j,k}(r) = \sum_G c_{j,k+G} \cdot e^{i(k+G)r}, \quad (2.61)$$

esta expresión permite reducir el problema a solo electrones de una celda unitaria, la función debería ser evaluada en cada punto k de la primera zona de Brillouin, pero su ligera variación a pequeños espaciamentos entre puntos hace que sea suficiente seleccionar solo un número finito de estos, el esquema de muestreo común es el atribuido a Monkhorst-Park^[108] y es el que se empleará para este fin.

Cada función de onda electrónica caracterizada por/en un punto k puede ser expandida en términos de un conjunto discreto de ondas planas. Los coeficientes $c_{j,k+G}$ en 2.6 decrecen con el aumento de la energía cinética de la onda, de nuevo, es conveniente establecer una energía de corte (E_{cut}). Este truncamiento al igual que la segmentación de puntos k generan un error de cálculo en la energía total lo que sugiere el establecimiento de una tolerancia acorde al estudio que se realiza, el valor de los parámetros es convergido a esta tolerancia con el aumento gradual de ambos parámetros. En el caso de la energía cinética de corte, los vectores utilizados para la expansión de la función de onda serán aquellos cuya energía cinética sea menor que dicha energía de corte.

$$(k + G)^2 \leq E_{cut} \quad (2.62)$$

Un aumento considerable de este valor no implica una mejora en el cálculo pero sí un incremento en el costo computacional, al igual que el muestreo de puntos k , los parámetros se seleccionan en base a la convergencia en energía que se logra. Es también evidente que el mallado de puntos k depende de la geometría utilizada a fin de mantener la misma densidad de puntos (espaciamiento) entre estructuras diferentes.

2.2.5 Método del pseudopotencial

La rápida variación de la función de onda de un electrón con la proximidad del núcleo hace que la convergencia de éstas sea muy lenta incrementando la energía de corte y el coste computacional a *posteriori* innecesariamente, puesto que su efecto en la energía total calculada es minúsculo. El hecho es que dichos electrones “internos” (que junto con el núcleo atómico constituyen el *core*) no participan en el proceso de enlazamiento permaneciendo inertes en procesos químicos, en contraste, la variación de la función de onda de los electrones distantes del núcleo (de valencia) es mucho menor y son precisamente estos quienes forman enlaces. Se reduce entonces al núcleo y los electrones más internos a un potencial efectivo (*pseudopotencial*) que tenga el mismo efecto en los electrones de valencia que la que tienen en el sistema original.

Un pseudopotencial debe ser tal que la pseudofunción de onda y la función de onda original (llamada también *all electron*) deben ser idénticas a partir del radio de corte (r_c), este radio delimita a los electrones de valencia y los del *core*^[109]. Los eigenvalores de la función de onda deben conservarse, la carga total de cada pseudofunción debe ser igual a la carga de la función de onda que incluye a todos los electrones (conservación de norma) y por último, las derivadas logarítmicas de la pseudofunción y su derivada respecto a la energía deben coincidir para $r > r_c$.

El comportamiento del pseudopotencial y la pseudofunción de onda son idénticos fuera de la región de *core*, y dentro de éste son mucho más suaves. En el caso de la pseudofunción se

eliminan los nodos lo que representa una ventaja en los cálculos numéricos. Sin embargo, las energías obtenidas con el uso de pseudopotenciales carecen de sentido físico salvo las diferencias entre configuraciones estructurales.

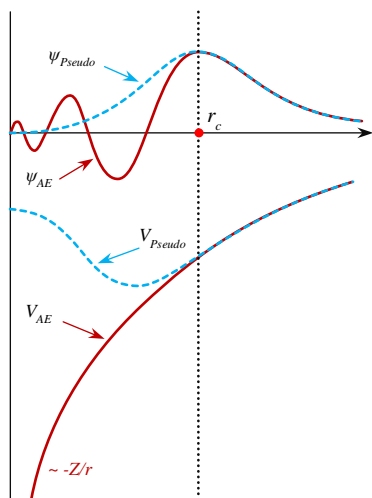


Figura 2.10 Comparación de la función de onda electrónica en un potencial coulombico debido al núcleo (líneas continuas) y un pseudopotencial con su respectiva pseudofunción de onda, nótese que a partir del radio de corte r_c , las correspondientes funciones son idénticas.

Hay dos tipos esenciales de pseudopotencial: conservadores de norma^[110] (NC) y ultrasuaves^[111] (US). En ambos se parte de un cálculo que incluye todos los electrones del átomo en un estado de referencia. En NC, la carga contenida en la región del pseudopotencial debe ser la misma que el sistema original lo que propicia gran transferibilidad. En el caso US, el r_c puede ser un poco más grande y se permiten funciones que aumenten la carga para mantener la equivalencia, lo que deriva en una mayor suavidad de la función y por ende, el empleo de un menor número de ondas planas para expandirla aunque la transferibilidad disminuya.

En este trabajo, el enlace cuádruple tanto del carbono como del silicio restringe a cuatro los electrones de valencia, por lo que los electrones $2s^2 2p^2$ y $3s^2 3p^2$ del carbono y silicio, respectivamente, son los únicos empleados de modo que no hay variaciones significativas en el entorno químico y el pseudopotencial ultrasuave es adoptado con este límite. Los cálculos *ab initio* fueron realizados en el código comercial *Cambridge Serial Total Energy Package* (CASTEP)^[112] basado en el método de expansión en ondas planas y pseudopotencial como se ha descrito.

2.2.6 Dinámica de red y fonones

El modelo estudiado hasta el momento ha sido el de un sistema atermal, bajo la aproximación adiabática o de Born-Oppenheimer^[97], lo que implica que la dinámica de la red cristalina, estimulada por la llamada energía de punto cero, una temperatura finita o algún otro tipo de perturbación, está determinada por el movimiento de los núcleos, que son masivos comparados a los electrones. Las propiedades emergentes de esta dinámica dependen de la naturaleza de la perturbación, entre éstas se enumeran el espectro de dispersión Raman, IR y de neutrones, calor específico, interacción electrón-fonón, temperatura crítica para la superconductividad, etc. El interés particular radica en la aproximación de núcleo fijo empleada hasta aquí, inexacta según el principio de incertidumbre y que en algunos casos es suficiente para tornar un sistema inestable. Si no existen frecuencias imaginarias en el espectro de dispersión, se entenderá que dicha red es estable dinámicamente.

En la aproximación adiabática, la dinámica de la red es determinada a través de los eigenvalores y eigenfunciones de la ecuación de Schrödinger para los núcleos:

$$\left[-\sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + E(R) \right] \chi(R) = \epsilon \chi(R), \quad (2.63)$$

siendo el conjunto de posiciones de equilibrio R y $E(R)$ la energía de estado base del sistema de electrones inmersos en el campo generado por los núcleos fijos, cuyo Hamiltoniano es

$$H_R = -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}. \quad (2.64)$$

La interacción entre núcleos, es decir, la energía electrostática, está descrita por el último término. En la geometría de equilibrio, las fuerzas que actúan sobre los núcleos deben ser nulas. Estas fuerzas, F_I , pueden calcularse mediante la aplicación del teorema de Hellmann-Feynman^[113] a la energía potencial del Hamiltoniano 2.63:

$$M_I \frac{\partial^2 R_I}{\partial t^2} = F_I = -\frac{\partial E(R)}{\partial R_I} = -\langle \chi(R) \left| \frac{\partial H_R}{\partial R_I} \right| \chi(R) \rangle. \quad (2.65)$$

Al igual que en 2.63, $\chi(R)$ es la función de onda de estado base del Hamiltoniano electrónico 2.64. Para el caso de sólidos estables a una temperatura finita, es más útil una expresión en términos de una expansión de la energía $E(R)$ en potencias respecto al desplazamiento,

$$C_{I,\alpha;J,\beta} = -\frac{\partial^2 E(R)}{\partial R_{I,\alpha} \partial R_{J,\beta}}, \quad (2.66)$$

las letras griegas corresponden a las coordenadas cartesianas de los átomos I y J . Ésta expresión es la llamada *matriz de constantes de fuerza interatómicas*. En la aproximación armónica, los modos vibracionales de frecuencia ω son descritos por los desplazamientos

$$u_I(t) = R_I(t) - R_I(0) = u_I e^{i\omega t}, \quad (2.67)$$

con lo que de la expresión 2.65 se obtiene que

$$-\omega^2 M_I u_{I,\alpha} = -\sum_{J\beta} C_{I,\alpha;J,\beta} u_{J\beta}. \quad (2.68)$$

La solución a la ecuación secular es el conjunto de osciladores independientes o modos normales, cada uno de frecuencia vibracional ω , estas frecuencias están determinada por los valores propios del Hessiano de $E(R)$,

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_I M_I}} C_{I,\alpha;J,\beta} - \omega^2 \right| = 0. \quad (2.69)$$

En nuestro caso, el de un cristal, los eigenvectores de desplazamiento atómico obedecen el teorema de Bloch, caracterizados por vectores de la red reciproca k . Es así que las vibraciones

pueden reducirse a la primera zona de Brillouin, los fonones a diferentes valores de k generan curvas de dispersión que son solución al determinante $3N \times 3N$

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} C_{I,\alpha;J,\beta}(k) - \omega_{ik}^2 \right| = 0, \quad (2.70)$$

de una celda unitaria con N átomos. En todo cristal hay tres modos acústicos para los cuales la frecuencia tiende a cero con el vector k y $3N-3$ son fonones ópticos. Separando la energía electrostática $E_N(R)$ en 2.64 y aplicando 2.65, se tiene que

$$F_I = - \int n(r) \frac{\partial v_I(r - R_I)}{\partial R_I} dr - \frac{\partial E_N(R)}{\partial R_I}, \quad (2.71)$$

con $v_I(r)$ como la interacción coulombica electrón-núcleo, $n(r)$ es la densidad de carga electrónica de la configuración nuclear (R), supuesta fija.

El Hessiano 2.66 puede obtenerse diferenciando las fuerzas de Hellmann-Feynman con respecto a las coordenadas nucleares:

$$\frac{\partial^2 E(R)}{\partial R_I \partial R_J} = - \frac{\partial F_I}{\partial R_J} = \int \frac{\partial n_R(r)}{\partial R_J} \frac{\partial v_R(r)}{\partial R_I} dr + \int n_R(r) \frac{\partial^2 v_R(r)}{\partial R_I \partial R_J} dr + \frac{\partial^2 E_N(R)}{\partial R_I \partial R_J}, \quad (2.72)$$

por lo que el cálculo de la matriz de fuerzas interatómicas requiere conocer la densidad de carga electrónica del estado base $n_R(r)$ así como su respuesta lineal a la distorsión del arreglo nuclear $\partial n_R(r)/\partial R_I$.

2.3 Teoría elástica y propiedades mecánicas

Describir el comportamiento mecánico de los materiales ante esfuerzos, dentro del límite elástico, es posible a través de los módulos de elasticidad considerando al cristal como un medio continuo y elástico en el que la deformación (reversible) es directamente proporcional a la tensión que soporta (ley de Hooke), esto es, dentro de la región lineal. El estudio requiere entonces de una descripción del esfuerzo y la deformación, el modo en que se relacionan y su influencia en las propiedades mecánicas, en específico, aquellas que influyen sobre la dureza.

2.3.1 Esfuerzo y deformación

Sea un elemento de volumen, embebido en un sólido sin deformar y ejes paralelos al sistema de referencia x_1, x_2 y x_3 , como el mostrado en la Figura 2.11, la fuerza aplicada sobre el material macroscópico se transmite al elemento de volumen, su magnitud por unidad de área se denomina *tensión*. Las tensiones generadas por esta fuerza por unidad de área, σ_{ij} , conforman el tensor de tensión de nueve componentes y orden dos ($i, j=1, 2, 3$). El primer subíndice da cuenta de la dirección en que se aplica la fuerza, el segundo, la cara del cubo (perpendicular a j) que responde a la fuerza aplicada. En equilibrio estático, la tensión de torsión alrededor del origen debe ser nulo, $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, reduciendo el número de componentes a seis, tres componentes de tensión normal ($i=j$) y tres de corte ($i \neq j$).

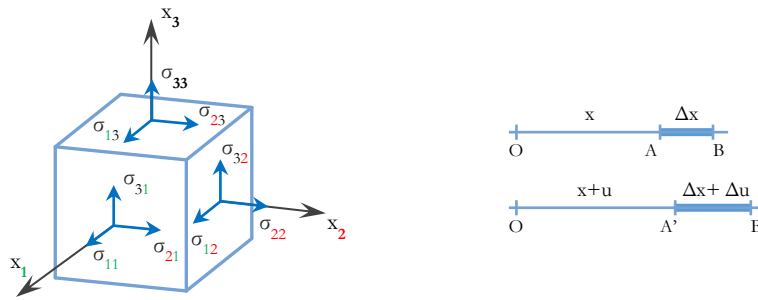


Figura 2.11 Componentes de tensión en un elemento de volumen embebido en un sólido (izquierda). Elementos de la deformación unidimensional (derecha).

La respuesta a esta tensión es la deformación del material, el esquema a la derecha en la Figura 2.11 permite definirla a través de la relación

$$\frac{A'B' - AB}{AB} = \frac{\Delta u}{\Delta x}, \quad (2.73)$$

de modo que la deformación en el punto A es

$$e = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta u}{\Delta x} = \frac{du}{dx}, \quad (2.74)$$

esta relación lineal es aplicada al elemento de volumen de la Figura 2.11, siendo u_i el desplazamiento respecto al eje x_j . Las componentes adimensionales de desplazamiento unitario son

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}. \quad (2.75)$$

Para $i=j$, el caso es unidimensional, de otro modo, indica el desplazamiento de un elemento paralelo al eje j en la dirección i , si fuese el caso, se promueve una rotación en torno al eje ortonormal a i y j . El tensor de deformación tendrá componentes del tipo

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji}). \quad (2.76)$$

Nuevamente, índices iguales indican deformaciones axiales, en los otros casos, de corte.

2.3.2 Módulos de elasticidad

Si la tensión aplicada es suficientemente pequeña, de modo que las deformaciones producidas son linealmente proporcionales a ésta, se puede emplear la ley de Hooke. Siendo la deformación función lineal de las componentes del tensor de tensión, las constantes de proporcionalidad descritas por Hook son llamadas *constantes elásticas*, definidas como

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl}. \quad (2.77)$$

Análogamente, se puede describir la tensión como función de la deformación según

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (2.78)$$

En este caso, las constantes de proporcionalidad son llamadas *constantes de rigidez elástica* ó *módulos de elasticidad*, C_{ijkl} . En ambas versiones de la ley de Hooke, las constantes son propias de cada material. Nótese que son componentes de un tensor de orden 4 con 81 componentes, sin embargo, debido a la simetría de i con j se obtiene que $C_{ijkl}=C_{jikl}$ y de k con l se obtiene $C_{ijkl}=C_{ijlk}$, lo que permite reducirlas a 36. Con la notación de Voigt se reduce la nomenclatura de índices de tensorial a matricial de acuerdo con

$$\begin{array}{ccc} 11 & 12 & 13 \\ & 22 & 23 \\ & & 33 \end{array} \rightarrow \begin{array}{ccc} 1 & 6 & 5 \\ 2 & & 4 \\ 3 & & \end{array}$$

entendiéndose que $1=xx$, $2=yy$, $3=zz$, $4=yz$, $5=xz$ y $6=xy$, con lo que se reescribe 2.78 como

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j \quad (i, j = 1, \dots, 6). \quad (2.79)$$

Matricialmente, la ley de Hooke se representa de la siguiente forma:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (2.80)$$

Del estudio de la energía en cristales deformados^[114], se demuestra que la energía debida a las tensiones σ_{ij} es invariante ante permutaciones de $ij \leftrightarrow kl$ en las constantes C_{ijkl} , lo que hace simétrica a la matriz de módulos de elasticidad; ahora con solo 21 constantes independientes.

Es posible reducir aún más el número de constantes independientes si se consideran los elementos de simetría de cada cristal, pues operaciones como rotaciones o inversiones dejan a algunas simetrías invariantes frente a estos elementos. Así, cada sistema cristalino verá reducido su número de módulos de elasticidad según su grado de simetría, en el caso extremo, en el sistema cúbico solo permanecerán tres constantes independientes. Las matrices de módulos elásticos para todas las clases cristalinas, después de considerar sus elementos de simetría son mostradas en la referencia [114], se reproducen aquí las de interés.

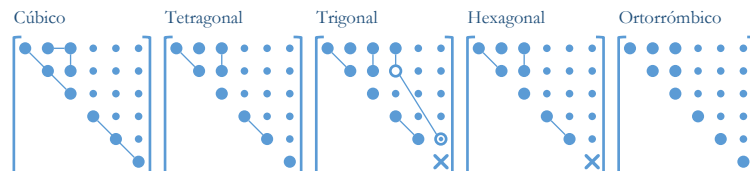


Figura 2.12 Matrices de módulos de elasticidad para distintos sistemas cristalinos^[114]. Punto pequeño es un elemento nulo. Punto grande es un elemento distinto de cero, cuando están ligados, son equivalentes. Los círculos huecos son iguales en magnitud, pero de signo opuesto a su enlazante. Círculo con punto al centro es numéricamente igual a su enlazante. Los elementos x son $0.5*(C_{11}-C_{12})$.

2.3.3 Aproximación Voigt-Reuss-Hill

Cuando se busca incrementar la dureza en materiales metálicos, se hace disminuyendo el tamaño de grano (el fortalecimiento de materiales se hace plegando innumerables veces las barras metálicas de materia prima) puesto que la propagación de fracturas es reducida en las fronteras. En cambio, ensayos de dureza Vickers en cerámicas muestran que esta reducción del tamaño de grano no incrementa su dureza^[115] ya que cuanto más pequeños sean, la complejidad de las deformaciones se incrementa, las fracturas se propagan principalmente en los bordes de grano^[116] produciendo tendencia opuesta a los metales. En aplicaciones, los recubrimientos en herramientas son de apenas unas micras, en esta escala la aplicabilidad de la teoría del medio continuo no es del todo efectiva pues los granos monocristalinos son comparables en dimensión al espesor del recubrimiento que forman^[117]. Es necesaria una descripción macroscópica del material que esté influenciada de manera directa con sus características anisotrópicas-microscópicas.

El comportamiento lineal-elástico de un material isotrópico (macroscópicamente un medio continuo) es bien descrito con tan solo dos de los módulos mecánicos ya sea el de Young, Bulto, Corte, las constantes de Lamé o la relación de Poisson. El valor efectivo de estos módulos es obtenido promediando las propiedades elásticas anisotrópicas de cada cristal individual sobre todas sus posibles orientaciones en el material en bulto. Se define un tensor de rotación entre el sistema de referencia original y una nueva base rotada, ambas, vinculadas a la estructura de cada monocristal:

$$\vec{r}' = \mathbf{R} \cdot \vec{r}, \quad (2.81)$$

donde $\mathbf{R} \cdot \mathbf{R}^T = 1$. El tensor de elasticidad (tensión-deformación) de cuarto orden, con elementos C_{ijkl} se verá modificado por esta rotación, resultando

$$C'_{ijkl} = C_{mnop} R_{lp} R_{ko} R_{jn} R_{im}, \quad (2.82)$$

el promedio sobre todas las posibles rotaciones es

$$\bar{C}_{ijkl} = \int_{\forall R} C_{mnop} R_{lp} R_{ko} R_{jn} R_{im}. \quad (2.83)$$

Este valor promedio es la aproximación de Voigt. La deformación es uniforme en cada monocristal y se promedia el esfuerzo (discontinuo) sobre todas las posibles orientaciones de grano^[118], debido a esto, las fuerzas entre los granos no están en equilibrio. El método da un límite superior de los módulos elásticos reales. Se ha mostrado^[119] que para un cristal de cualquier simetría

$$E_v = \frac{(A-B+3C)(A+2B)}{2A+3B+C} \quad (2.84) \quad \text{y} \quad G_v = \frac{A-B+3C}{5}, \quad (2.85)$$

donde

$$A = \frac{C_{11}+C_{22}+C_{33}}{3}, \quad B = \frac{C_{12}+C_{13}+C_{23}}{3} \quad \text{y} \quad C = \frac{C_{44}+C_{55}+C_{66}}{3}. \quad (2.86)$$

En la aproximación de Reuss^[120], el promedio se hace sobre el inverso del tensor de elasticidad:

$$\bar{S}_{ijkl} = \int_{\forall R} S_{mnop} R_{lp} R_{ko} R_{jn} R_{im}. \quad (2.87)$$

Se asume que el esfuerzo es uniforme y se promedia la deformación discontinua entre granos. Los valores obtenidos mediante esta aproximación son un límite inferior de los valores reales, estos son

$$E_R = \frac{5}{3A'+2B'+C'} \quad (2.88) \quad \text{y} \quad G_R = \frac{5}{4A'-4B'+3C'}, \quad (2.89)$$

en este caso

$$A' = \frac{S_{11}+S_{22}+S_{33}}{3}, \quad B' = \frac{S_{12}+S_{13}+S_{23}}{3} \quad \text{y} \quad C' = \frac{S_{44}+S_{55}+S_{66}}{3}. \quad (2.90)$$

Hill^[121] hace un promedio aritmético de ambos modelos tras quedar demostrado que las aproximaciones anteriores son los límites de los valores reales. Con estos dos módulos es posible conocer los demás a través de las relaciones de la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Relaciones entre los módulos elásticos para materiales elásticamente isotrópicos

	Par de módulos independientes			
	E, ν	E, μ	B, μ	B, ν
E	E	E	$\frac{9B\mu}{3B+\mu}$	$3B(1-2\nu)$
μ	$\frac{E}{2(1+\nu)}$	μ	μ	$\frac{3B(1-2\nu)}{2(1+\nu)}$
B	$\frac{E}{3(1-2\nu)}$	$\frac{E\mu}{3(3\mu-E)}$	B	B
ν	ν	$\frac{E}{2\mu} - 1$	$\frac{3B-2\mu}{2(3B+\mu)}$	ν

2.3.4 Estabilidad elástica/mecánica

Cuando un cristal es deformado continuará siendo estable mientras la energía asociada a esta deformación sea positiva. Esto es en esencia determinado por la segunda ley de la termodinámica descrita según los principios de máxima entropía o mínima energía. Respecto a los módulos de elasticidad, su matriz debe ser de eigenvalores positivos (definida positiva o de menores principales con determinante positivo), si no fuese el caso, la red atómica se distorsionaría induciendo un cambio de simetría. Al elemento de volumen en 2.11, se le hace una pequeña deformación denotada como $d\epsilon_i$, el trabajo realizado^[122] por las componentes de tensión será

$$dW = \sigma_i d\epsilon_i \quad (i = 1, \dots, 6). \quad (2.91)$$

Si el trabajo fuese reversible e isotérmico, las variaciones de éste serán iguales a las variaciones en la energía interna.

$$dU = dW = C_{ij} \epsilon_j d\epsilon_i \quad (2.92)$$

Al tomar en cuenta la simetría del tensor de deformaciones, la integración de 2.92 es una expresión de energía por unidad de volumen,

$$U_{elast} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^6 C_{ij} \epsilon_i \epsilon_j, \quad (2.93)$$

esta energía de deformación elástica debe ser positiva^[123], de otro modo, se alcanzaría un estado menos energético que el estado original induciendo inestabilidad en este último. Este requerimiento energético es equivalente a condicionar que la expresión cuadrática 2.86, del tipo

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij} x_i x_j \quad (a_{ij} = a_{ji}) \quad (2.94)$$

deba ser definida positiva, lo que ocurrirá mientras se cumpla^[124] que

$$a_{11} > 0, \quad \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} > 0, \quad \dots, \quad \begin{vmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} > 0. \quad (2.95)$$

El conjunto de ecuaciones que son solución al problema planteado son llamados *criterios de estabilidad* de Born, particulares para cada sistema cristalino y válidos únicamente para situaciones de estrés nulo. Es de notar que la alta simetría del sistema cúbico permite reducir el número de módulos elásticos y con ello, la expresión de los criterios de estabilidad; así que es de esperarse que su complejidad aumente con la disminución en la simetría en los sistemas.

Aunque estos criterios son bien conocidos para el sistema cúbico (el más trivial), se han encontrado inconsistencias en la literatura para otros sistemas, en especial los casos ortorrómbico y monoclinico (no incluido en este trabajo). *Ergo*, en el espíritu de abolir estas discrepancias reproduzco mis resultados haciendo mención que además de su evaluación, se calcularon los eigenvalores de cada matriz, debiendo ser positivos^[125] por equivalencia a la condición 2.95. Al aplicar los criterios 2.95 a las matrices C_{ij} de los sistemas empleados aquí (Figura 2.12) se obtiene:

Cúbico		Trigonal	
$C_{ii} > 0$	2.96	$C_{ii} > 0$	2.102
$C_{11} - C_{12} > 0$	2.97	$C_{11} - C_{12} > 0$	2.103
$C_{11} + 2C_{12} > 0$	2.98	$(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0$	2.104
		$(C_{11} - C_{12})C_{44} - 2C_{14}^2 > 0$	2.105
Hexagonal/Tetragonal		Ortorrómbico	
$C_{ii} > 0$	2.99	$C_{ii} > 0$	2.106
$C_{11} - C_{12} > 0$	2.100	$C_{11}C_{22} - C_{12}^2 > 0$	2.107
$(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0$	2.101	$C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 > 0$	2.108

Cuando al cristal se le somete a estrés uniforme (presión hidrostática), los criterios descritos para asegurar la estabilidad mecánica ya no son adecuados para describir el límite de estabilidad de un cristal y deben ser modificados^[126]. Con presión diferente de cero, es necesario emplear la entalpía en lugar de la energía interna. Por analogía con 2.93 y reemplazando U por H se tiene

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial^2 H}{\partial e_i \partial e_j} e_i e_j > 0. \quad (2.109)$$

Siendo $H=U+PV$, con P como la presión aplicada, V el volumen deformado a partir de su valor de equilibrio según $V=V_0 |\delta_{ij} + e_{ij}|$. U se obtiene a partir de los módulos elásticos de deformaciones Lagrangianas (\mathcal{E} , deformaciones finitas):

$$C_{ijkl} = \left(\frac{1}{V(x)} \frac{\partial^2 U(x)}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_x, \quad (2.110)$$

en esta expresión, X y x son las coordenadas *ante* y *post* deformación, el volumen se expresa considerando el tensor de deformación, en notación de Voigt resulta ser

$$V = V_0 \left[(1 + e_1)(1 + e_2)(1 + e_3) - \frac{1}{4} e_4^2 (1 + e_1) - \frac{1}{4} e_5^2 (1 + e_2) - \frac{1}{4} e_6^2 (1 + e_3) + \frac{1}{4} e_4 e_5 e_6 \right]. \quad (2.111)$$

Los criterios de estabilidad mecánica generalizados a partir de 2.109 se pueden construir en términos de los coeficientes de rigidez elástica (c_{ijkl}) resultantes de la sustitución de 2.110 y 2.111 en 2.109. Estos coeficientes son los que relacionan las propiedades esfuerzo-deformación en la deformación Eurliana (e , deformaciones infinitesimales). Para cuando la presión aplicada es hidrostática, se tiene que estas componentes son

$$c_{ijkl} = C_{ijkl} + \frac{P}{2} (2\delta_{ij}\delta_{kl} - \delta_{il}\delta_{jk} - \delta_{ik}\delta_{jl}), \quad (2.112)$$

estos coeficientes de rigidez elástica dependen de los módulos C_{ij} en 2.110, además, ambas matrices tienen la misma simetría en cristales análogos, por lo que se obtiene que

$$c_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} - P & C_{12} + P & C_{13} + P & 2C_{14} & 2C_{15} & 2C_{16} \\ & C_{22} - P & C_{23} + P & 2C_{24} & 2C_{25} & 2C_{26} \\ & & C_{33} - P & 2C_{34} & 2C_{35} & 2C_{36} \\ & & & 4(C_{44} - P) & 4C_{45} & 4C_{46} \\ & & & & 4(C_{55} - P) & 4C_{56} \\ & & & & & 4(C_{66} - P) \end{pmatrix}, \quad (2.113)$$

lo que significa que las condiciones de estabilidad tendrán la misma forma que a presión cero (2.96-2.108) teniendo únicamente que sustituir C_{ij} por su homólogo c_{ij} . Entonces, los criterios de estabilidad a una presión hidrostática diferente de cero son aquellos que hacen al determinante de las menores principales de la matriz c_{ij} mayores a cero (eigenvalores de c_{ij} positivos)^[125].

La violación a cualquiera de estos criterios se refleja en un incremento en la suavidad de algún modo acústico en la vecindad del punto *gamma*, originando una amorfización inducida por la presión. Aquel criterio de estabilidad que es violado primero se asocia con el mecanismo que inicia la transformación. Sin embargo, se ha propuesto que ésta inestabilidad inicial puede causar reacciones en cadena que descentralizan la causa de una transformación *per se*.

Capítulo III

Resultados y discusión

« Tout ce qui est dans la limite du possible doit être
...et sera accompli »

J. G. Verne, La Maison à vapeur

En este capítulo se presentan los resultados del trabajo que se realizó para el proceso de optimización global del compuesto químico y su clasificación además de los resultados de *post*-optimización local utilizando metodologías de primeros principios para una segunda clasificación y la caracterización pertinente. A pesar de que muchos parámetros empleados tanto en la búsqueda como en la caracterización requirieron estudios más o menos amplios, en este trabajo se presentan solo aquellos que resultan más notorios y que son normalmente reportados.

3.1 Predicción cristalina u Optimización global

La predicción de estructura cristalina, también llamada optimización global del compuesto químico, se realizó utilizando el algoritmo evolucionario *Particle Swarm Optimization* (PSO)^[17,18] del modo en que se implementa en el código de reciente creación *Crystal structure AnaLYsis by Particle Swarm Optimization* (CALYPSO)^[20, 66]. Para el propósito de este trabajo, se establece como función objetivo la dureza según la descripción modificada del modelo Šimůnek^[89-91] puesto que no requiere cálculo de propiedades electrónicas. En esta primera etapa de predicción, la relajación estructural u optimización local, se realizó mediante simulaciones clásicas en el código *General Utility Lattice Program* (GULP)^[71] con el potencial empírico de Tersoff^[70] convenientemente parametrizado para C, Si y SiC^[76-78].

La predicción implica el desconocimiento de características como los átomos/celda que tienen las fases buscadas, aquí se emplearon doce átomos/celda como máximo, aunque debe tenerse en cuenta la posible existencia de fases metaestables con mayor dureza a las

obtenidas/conocidas, que por tener más átomos/celda no han podido ser visibles a la metodología. Aún con el uso de potenciales clásicos para las optimizaciones y evaluaciones de energía durante la búsqueda, no ha sido posible incrementar el número de átomos por celda, así que se optó por una búsqueda exhaustiva en este límite a cambio de una exploración más general.

Un aspecto notable es la restricción de estequiometría 1:1, que podría argumentarse en la aseveración de Järrendahl^[48] (1998) de ser ésta la única estable del grupo IV. Sin embargo, esta conjetura es ignorada por Gao^[49] en 2013 que hace una aproximación en este sentido. Independientemente de los resultados, es en mi opinión el correcto proceder dado el *status quo* en la ciencia de materiales, cuyos resultados han revolucionado muchas de las ideas preconcebidas, en particular, el diseño de materiales que se pensaban del mismo modo que la predicción *per se*: imposibles. Con lo anterior, la restricción en la variación de estequiometrías se ha debido a la limitante computacional, que si bien se ha reducido abruptamente con el uso de potenciales empíricos y celdas pequeñas (permitiendo su ejecución empleando un solo core de las estaciones de trabajo DELL T7500 del centro de cómputo del IFUAP) lo ideal sería un estudio mucho más amplio, incluyendo tamaños de celda más grandes, variación de estequiometría y la inclusión de condiciones de presión, características normalmente empleadas en este tipo de investigaciones^[42, 127, 128], en especial tratándose de materiales de alta dureza. En este trabajo la predicción se realizó a presión cero y sin tomar en cuenta contribuciones térmicas.

En la Tabla 3.1 se resumen las características de las diferentes búsquedas realizadas. La economía de las celdas pequeñas permitió su examen minucioso. El grado de confiabilidad en la experiencia del enjambre también se varió de 0.2 a 0.8 (columna “PSO”). Es de recordar que el bajo valor en esta variable produce mayor riqueza estructural, bondad que se refleja en la última columna y que indica el número de estructuras seleccionadas como posibles soluciones de entre todas las generadas.

Tabla 3.1 Características y resultados de la búsqueda estructural con algoritmo evolucionario y potencial empírico.

Átomos por celda	PSO	Pasos	Estructuras	
			Generadas	Candidatas*
12	0.2	500	15000	6
	0.5	500	15000	2
	0.8	500	15000	5
8	0.2	500	15000	14
	0.5	500	15000	9
	0.8	500	15000	7
6	0.6	1000	30000	7
	0.7	1000	30000	4
	0.8	1000	30000	7
4	0.2	500	15000	10
	0.5	500	15000	10
	0.6	500	15000	11
	0.7	500	15000	10
	0.8	500	15000	9
	0.7	1000	30000	4
	0.6	3000	90000	7
Total			375000	122
			DFT	30 (0.008%)

De las estructuras candidatas diferentes que se seleccionaron de cada generación, solo 122 se identificaron como posibles soluciones al problema (columna “Candidatas” Tabla 3.1) , basado en el valor de dureza (el límite inferior se consideró para la estructura de grupo espacial $P4_2/mnm$ de 29.53 GPa en dureza descrita por Šimůnek) y la coordinación atómica cuádruple por favorecer ésta el enlazamiento covalente. Realizar este paso fue imperativo ya que al imponer dichos criterios se limita significativamente el número de estructuras finales a únicamente las más viables, mismas que posteriormente serán tratadas con métodos *ab initio*.

Como resultado del proceso de predicción, la obtención de los politipos conocidos experimentalmente (3C, 2H y 4H) valida la metodología y el modelo de función objetivo empleado. El mapeo de la dureza calculada en esta etapa de predicción cristalina como función de la energía se muestra en la Figura 3.1, en la cual solo la zona de interés, *i. e.* aquella de menor energía y más alta dureza se contempla. En esta aproximación del promedio geométrico de las fuerzas de enlace, se mantiene a la estructura blenda de zinc (3C) como la de mayor dureza (35.86 GPa) que además está muy próxima energéticamente a los politipos hexagonales.

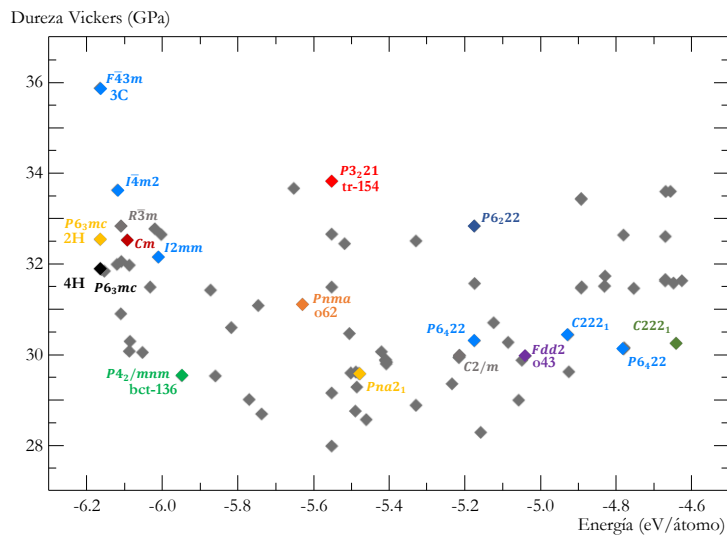


Figura 3.1 El resultado de la predicción cristalina mediante algoritmo PSO y potencial empírico es mostrado en el rango de mayor dureza y menor energía. Estructuras identificadas con el mismo color son equivalentes (después de la optimización con DFT) salvo las ilustradas en gris.

De los 219 grupos espaciales existentes, 52 están asociados a la estructura hexagonal. En la revisión que se hace de la región en la Figura 3.1 se encuentra que al menos una tercera parte de las estructuras generadas caen dentro de este sistema cristalino lo que es un reflejo de lo observado experimentalmente, de 150-270 politipos conocidos, prácticamente todos pueden describirse en un sistema hexagonal, el hecho de tener dos terceras partes distintas a éste genera buenas expectativas a la riqueza no conocida de este material.

3.2 Post-Optimización local y selección estructural

Como ha sido descrito anteriormente, la completa relajación estructural con métodos más precisos nos dará una mejor aproximación de las estructuras y por ende, una mejor visión

de las propiedades que cada polimorfo propuesto presentará al ser obtenido experimentalmente. Para esto se realiza una segunda y más precisa optimización de las posiciones atómicas y parámetros de red con métodos *ab initio*. La relajación estructural y cálculo de propiedades se hace empleando la *teoría del funcional de la densidad* (DFT) implementada en el código de ondas planas *Cambridge Serial Total Energy Package* (CASTEP)^[112].

La interacción electrón-core fue tratada con un pseudopotencial ultrasuave^[111] y solo las contribuciones de los electrones de valencia han sido explícitamente calculadas; por lo que la configuración electrónica empleada para el carbono es $2s^2 2p^2$ y $3s^2 3p^2$ para silicio. El funcional de intercambio y correlación se representa con la parametrización de Perdew y Zunger^[104] al funcional que Ceperly y Alder^[103] (CA-PZ) modelan según la aproximación local de la densidad.

Los orbitales de Khon-Sham y la respectiva densidad electrónica se describieron en cada punto en la primera zona de Brillouin mediante un conjunto base finito de ondas planas, delimitado por una energía de corte. Su extensión se seleccionó mediante el estudio de convergencia de la energía total (Figura 3.2) a fin de minimizar los errores debidos a esta expansión. Este estudio se hace tanto para el pseudopotencial US^[111] como para NC^[110], este último se empleó únicamente para el estudio de estabilidad dinámica y no de propiedades asociadas a los modos fonónicos.

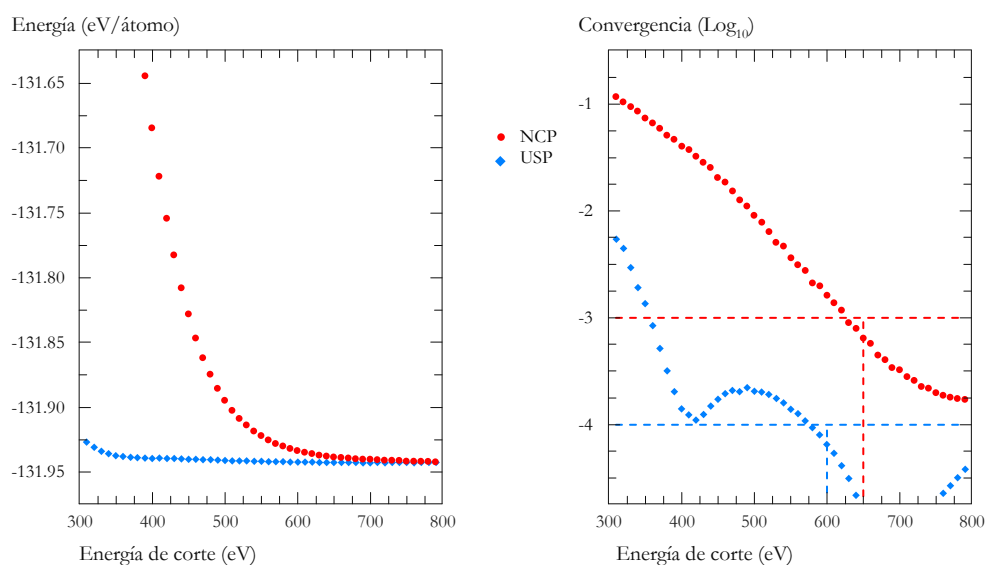


Figura 3.2 Energía total como función de la energía de corte para la expansión de ondas planas (izquierda). La diferencia entre polimorfos está en el orden de meV por lo que se requiere una convergencia (derecha) de la energía total que cubra ese rango, el cual se obtiene al emplear 600 eV para pseudopotencial US, en el caso NC me permito emplear solo 650 eV.

La diferencia energética entre algunos polimorfos de SiC está en el rango de meV y considerando que la temperatura ambiente estimada en 300K equivale a unos 25 meV, la barrera energética que separa a los polimorfos deberá ser mayor a este valor (aunque la totalidad de los cálculos han sido a temperatura cero); por lo que diferencias en este orden de magnitud deberán ser apreciables con la convergencia empleada. Para ello, se seleccionó una convergencia tal, que al ser incrementada no represente una mejora significativa en este orden y se establece en 10^{-4} eV por átomo para la expansión utilizada en el cálculo de energías, constantes elásticas y estructura de bandas (como se muestra en la Figura 3.2) la que se garantiza empleando 600 eV. Para la evaluación de la

dispersión fonónica, se emplea un pseudopotencial conservador de norma de convergencia más lenta, para el que se acepta una convergencia menor (10^{-3}) puesto que se busca únicamente corroborar estabilidad dinámica y no un análisis detallado de las propiedades asociadas, en este caso, se emplea una energía de corte de 650 eV.

La integración de la energía total y la densidad de carga se genera empleando un mallado de puntos k en la primera zona de Brillouin según el esquema de Monkhorst-Pack^[108]. De un conjunto de varios cálculos para cada estructura se deduce que en este método, el espaciamiento entre puntos k debe ser en promedio $2\pi \times 0.036 \text{ \AA}^{-1}$ con el radio de corte de 600 eV, la selección de este valor es con fin de obtener el mismo grado de convergencia que en la energía de corte y disminuir los errores originados al promediar la energía en el espacio. Naturalmente el número de puntos k requeridos para conservar el espaciamiento variará con cada geometría, necesitándose más para celdas de gran volumen. El estudio de convergencia se realiza también para el pseudopotencial NC en conjunto con su energía de corte. Finalmente, las geometrías de estado base fueron determinadas empleando el algoritmo Broyden-Fletcher-Goldfrab-Shanno (BFGS)^[83]. Las posiciones atómicas fueron completamente relajadas a través del cálculo de las fuerzas de Hellmann-Feynman hasta que la convergencia en la energía fue de $1 \times 10^{-6} \text{ eV/átomo}$, el estrés y la fuerza máxima se condicionaron ambos a 1×10^{-5} (en GPa y eV/Å, respectivamente).

Las 122 estructuras seleccionadas del proceso de predicción han sido optimizadas según los términos descritos en el apartado anterior. Se citan aquí las observaciones más importantes señaladas antes y después de la optimización con cálculos de primeros principios.

Un arreglo atómico puede ser agrupado en diferentes tipos de celda unitaria conservando la estructura atómica. Detectar estas semejanzas es importante ya que podrían reportarse polimorfos aparentemente diferentes, además, identificar una celda de menor volumen y mayor simetría representa una reducción en el esfuerzo de cómputo. Esto se ve en la estructura $I\bar{4}m2$ que es la representación tetragonal de la estructura tipo blenda de zinc ó el caso mostrado en la Figura 3.3 (derecha) donde se pasa de sistema monoclinico a trigonal, el cual presenté en resultados previos con dureza de 29.7 GPa. Sin embargo, un estudio adicional sugerido por el Dr. A. Romero (West Virginia University), que por iniciativa personal decidí realizar, confirmó (no se muestra el trabajo asociado) que se trata de un arreglo más estable energéticamente como material 2D que como 3D, razón por la que no se incluye a la estructura en los resultados finales que se presentan.

Además de estos procesos de reordenamiento, está el hecho de que el uso de cálculos *ab initio* en la optimización hace que algunas estructuras (previamente optimizadas con métodos no electrónicos) migren (converjan) a mejores posiciones próximas en el espacio de configuraciones (Figura 3.3).

Aunque el potencial empleado haya sido parametrizado para este material en particular en varias estructuras con datos de métodos *ab initio*, no resulta tan preciso puesto que la función objetivo de la que se busca el mejor valor no es la energía sino la dureza y el modelo empleado para ello hace un promedio geométrico de los enlaces en la red para la estimación. Por lo anterior, se han obtenido estructuras que aunque con dureza significativa, energéticamente no son convenientes y su inestabilidad permite las migraciones mencionadas. Es el caso del grupo espacial $C222_1$, que modifican significativamente sus longitudes y ángulos de enlace ($\sim 0.164 \text{ \AA}$ y $\sim 27.4^\circ$), en otros casos el cambio es sutil, como en $I\bar{4}m2$ ($\sim 0.014 \text{ \AA}$ y $\sim 2.4^\circ$), de ambas estructuras

se llega al tipo blenda de zinc, de grupo espacial $F\bar{4}3m$, donde todos los enlaces Si-C miden 1.861 Å y los ángulos son siempre de 109.4°.

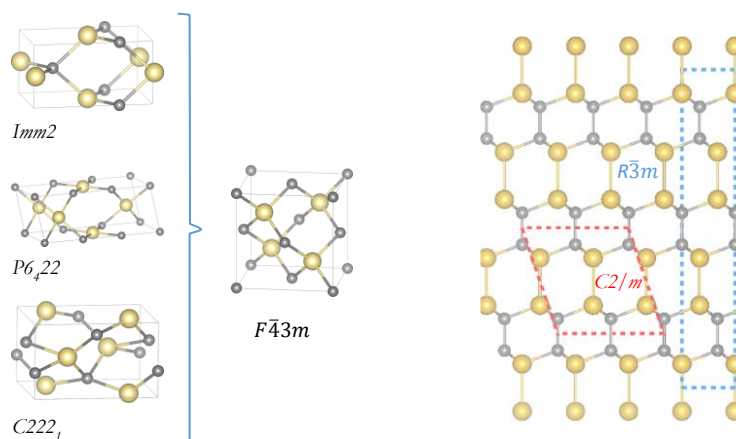


Figura 3.3 Diferentes estructuras cristalinas migran a estados energéticamente más estables próximos a su posición inicial (izquierda). Para $C222_1$ e Imm_2 se modifican solo los parámetros de red, mientras que en $P6_422$ las posiciones atómicas son alteradas. En todos los casos la coordinación atómica se mantiene. Derecha: diferentes celdas unitarias pueden representar al mismo arreglo atómico, se muestra el caso de los grupos espaciales $C2/m$ y $R\bar{3}m$.

Puesto que una propiedad física puede tener serias desviaciones cuando un modelo es aplicado en materiales para los que no fue diseñado, se busca ahora, además de la coordinación la presencia de bandgap en la estructura de bandas ya que si la ionicidad es adversa a la dureza, la metalicidad lo es aún en mayor grado^[93]. Como se ha establecido, existe una relación intrínseca entre la alta dureza y la energía de enlace, de esta última, se conoce su dependencia con la energía de band gap desde los años sesenta^[85] y en concordancia con los datos experimentales, valores de alta dureza son presentados principalmente en materiales aislantes o semiconductores^[22, 23, 84, 87, 89, 94].

Las observaciones señaladas y el cálculo de bandgap de las treinta estructuras restantes del proceso de selección, se muestran en la Tabla 3.2, donde la dureza y grupo espacial (se utiliza el número en tablas internacionales para su notación) son los obtenidos en el proceso de predicción. El arreglo optimizado con cálculos DFT se muestran en la columna *optimizado*. Por último y como mejor indicador, se emplea el valor de bandgap encontrado. Se monocroman (excepto en gris) las estructuras identificadas como idénticas (observación ya apuntada en la Figura 3.1) y las tipografiadas en rojo se relacionan por su carácter metálico.

De las treinta estructuras resumidas en la Tabla 3.2, solo 20 son significativamente diferentes, y de éstas, siete son de carácter metálico (en rojo), seis corresponden a la estructura blenda de zinc (3C, en azul), tres se reducen al politipo 2H (en verde) y una corresponde a 4H (en gris). Como se mencionó, la estructura 166 (en marrón), presente en tres ocasiones, se descarta por favorecer su bidimensionalidad, contrario a los requisitos definidos por Kaner^[87]. De las 10 estructuras restantes, solo cuatro de ellas presentan un bandgap mayor a 1 eV (154, 62, 43 y 136), este valor completa la evaluación para los mejores resultados obtenidos en la optimización global. Se presentan entonces 4 nuevas estructuras cristalinas polimorfos de SiC candidatos a alta dureza.

Tabla 3.2 Optimización total de las estructuras candidatas, la dureza es la obtenida durante la predicción estructural y el valor de banda prohibida es el obtenido después de la relajación total.

Dureza (GPa)	No. I.T.	Optimizado	Bandgap (eV)	Dureza (GPa)	No. I.T.	Optimizado	Bandgap (eV)
35.86	216	216-3C	1.317	31.42	58	58	0.134
33.82	154	154	1.031	31.11	62	62	2.669
33.62	119	216-3C	1.317	31.08	164	166	0.347
33.59	13	123	Metal	30.59	31	186-2H	2.147
32.83	180	180	0.798	30.44	20	216-3C	1.317
32.83	166	166	0.347	30.31	181	181	0.003
32.63	180	180	Metal	30.31	21	21	0.114
32.60	66	66	Metal	30.31	181	181	0.798
32.54	186	186-2H	2.147	30.12	181	216-3C	1.317
32.52	36	36	Metal	29.98	12	166	0.347
32.50	131	131	Metal	29.97	43	43	2.383
32.34	74	65	Metal	29.62	151	181	Metal
32.15	44	216-3C	1.317	29.60	44	216-3C	1.317
31.97	187	187	0.421	29.58	33	186-2H	2.147
31.89	186	186-4H	2.223	29.54	136	136	1.982

Un punto importante a mencionar de estos resultados es la pluralidad encontrada, independientemente de si son o no útiles en este trabajo que busca fases duras. En la Figura 3.4 se muestran estas comparaciones. En términos generales, para exploraciones equivalentes en número de átomos/celda y número de estructuras totales (número de pasos multiplicado por la población) el resultado más diverso es en aquellas cuyo porcentaje de partículas generadas por PSO es menor, esto se ha mencionado en el capítulo I, donde, de acuerdo al significado de parámetros esto implicaba un número mucho mayor de estructuras dispersas en el espacio de búsqueda.

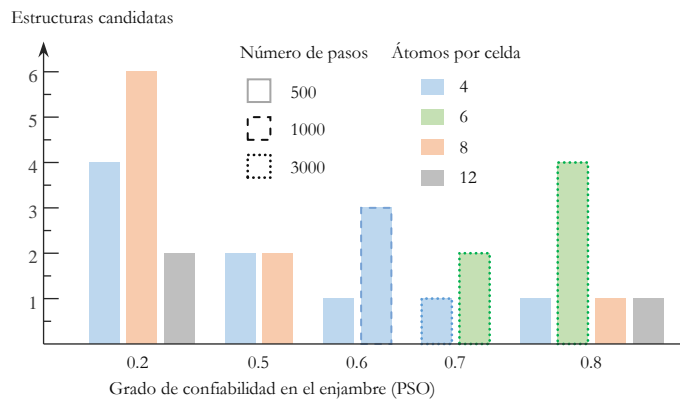


Figura 3.4 Número de estructuras candidatas en función de los parámetros de búsqueda. Se corrobora la ventaja de un bajo valor de PSO y gran número de pasos por evolución. Los datos solo reflejan la diversidad estructural y no el número de aquellas que cumplen todos los requisitos para alta dureza.

Considerando el caso de 4 átomos/celda y 500 pasos de evolución; son cuatro las estructuras candidatas obtenidas y se encuentra que conforme el porcentaje de PSO se incrementa, las soluciones disminuyen. El repunte en 0.6 obedece a un incremento en el número de pasos, de 500 a 3 000. Aunque esta tendencia no se observa para seis átomos/celda, es corroborada en el estudio de otros materiales que no se incluyen en esta tesis, pero junto con los mostrados aquí corroboran las hipótesis del capítulo I.

3.2.1 Polimorfos propuestos

En este apartado se hace una descripción del arreglo geométrico de los polimorfos encontrados en la etapa de predicción. En los gráficos, los átomos de carbono se representan como esferas grises, amarillo para silicio, colores adicionales se utilizan como ayuda visual.

La semejanza electrónica entre carbono y silicio hace que estos elementos compartan varias de sus estructuras cristalinas. La relación isoelectrónica debería mantenerse aún para sus compuestos por lo que es de esperar que estructuras típicas de silicio o carbono se presenten en SiC. En este trabajo, se ha evidenciado, que algunas son más favorecidas que otras, considerando la restricción de la función objetivo. Ejemplo de esta relación es la estructura blanda de zinc correspondiente al diamante en el caso de carbón elemental y estado base para el caso de silicio. La semejanza se restringe a lo cristalino puesto que la dureza estimada del diamante es de 94.7 GPa mientras para el silicio es de apenas 11.2 GPa. La gran diferencia puede entenderse por la longitud de enlace 2.33 Å para silicio y 1.53 Å para el carbono en esta estructura. Las observaciones experimentales han sido arquetipos para elementos isoelectrónicos, ejemplo de ellos puede ser la fase BC8 o Si-III que es observada para Si por descompresión de su estado β -Sn^[129] y posteriormente calculada para C encontrándose también estable^[130]. Adicionalmente, podría mencionarse el alótropo M, localizado con metodología evolucionaria^[25] como respuesta a las observaciones experimentales de Mao^[24] y posteriormente evaluada en silicio^[131], entre muchos otros casos.

De interés particular es la estructura obtenida originalmente por la aplicación de presión a la estructura β de Sn descrita como tetragonal centrada en el cuerpo (bct) de grupo espacial $I4/mmm$ ^[132], más tarde, este mismo arreglo es propuesto teóricamente para C como una fase estable producto de la distorsión a una estructura tetraedral amorfa^[133]. Por análisis de dinámica molecular con la aproximación de amarre fuerte, se sugiere que este arreglo bct-C4 puede obtenerse por compresión de un sólido conformado por nanotubos (10,10)^[134]. Zhang *et al.* localizan este arreglo con metodología evolucionaria, además de carbono, también en BN^[90, 36] y de acuerdo a mis cálculos, bct-C4 posee un módulo de bulto de 428 GPa, el cual está en excelente acuerdo con los 429 GPa reportados^[26], además es una fase superdura (69 GPa). En 2008, por relación isoelectrónica, se estudia al silicio en esta fase encontrándose también estable^[135].

Con la metodología y términos descritos, se obtiene la estructura cristalina del grupo espacial $P4_2/mmm$, aquí nombrada bct-136 y mostrada en la Figura 3.5. Los átomos de carbono son simétricamente equivalentes (*i. e.*, tienen el mismo “ambiente” local) y ocupan posiciones de Wyckoff 4g (0.1851, 0.1851, 0.5) mientras que los átomos de silicio se ubican en sitios 4f (0.3245, 0.3245, 0). La celda unitaria es de simetría tetragonal con cuatro unidades fórmula, los parámetros de red estimados son $a=5.2191$ Å y $c=3.0397$ Å. Como se mencionó, este mismo arreglo ha sido reportado para Sn, C, Si, Ge y BN^[26, 36, 90, 132-135].

Se describe la estructura como láminas gráficas, semejantes a las descritas como plano basal (Figura 1.1), esta vez apiladas átomo sobre átomo. Sin embargo, la morfología comúnmente descrita, orientada a su síntesis, es la de un conjunto de nanotubos (2,2) (átomos en azul en la Figura 3.5d) que bajo compresión isotrópica se enlazan a través de anillos de cuatro átomos (átomos en verde en la Figura 3.5d). Éstos en el bulto forman una estructura tipo cúbica centrada en el cuerpo (bcc) de donde se toma el nombre tetragonal centrada en el cuerpo (bct). Para elementos, este arreglo tiene grupo espacial $I4/mmm$, en nuestro caso, el compuesto

corresponde al grupo $P4_2/mmm$ (No. 136 en tablas internacionales). La similitud entre los átomos constituyentes permite conservar la apariencia observada en carbono y silicio.

En el polimorfo bct-136 solo se presentan dos longitudes de enlace; en los anillos es de 1.88 Å mientras que el enlace que los arregla en bcc y que a su vez conforman el nanotubo es de 1.84 Å. Todos los enlaces presentes en 4H (el politipo de mayor dureza) están dentro de este intervalo (1.86 Å - 1.87 Å), por lo que desviaciones en cuanto a propiedades mecánicas es posible asociarlas a los túneles relativamente grandes que se forman en la estructura cristalina (Figura 3.5d).

La estructura $Pnma$ (número 62 en tablas internacionales) mostrada en la Figura 3.6, es bastante similar a bct-126 salvo por la orientación de los enlaces que interconectaría los nanotubos. En este caso los parámetros de red son $a=5.7111$ Å, $b=3.084$ Å y $c=5.1243$ Å. Todos los átomos de carbono son simétricamente equivalentes y sus posiciones de Wyckoff son 4c (0.82307, 0.25, 0.10292), de igual modo los átomos de silicio que ocupan posiciones 4c (0.15947, 0.25, 0.09588), están cuádruplemente coordinados y en general, mantienen la estructura tetraédral de la Figura 1.1. Este arreglo fue reportado para carbono en 2014^[31].

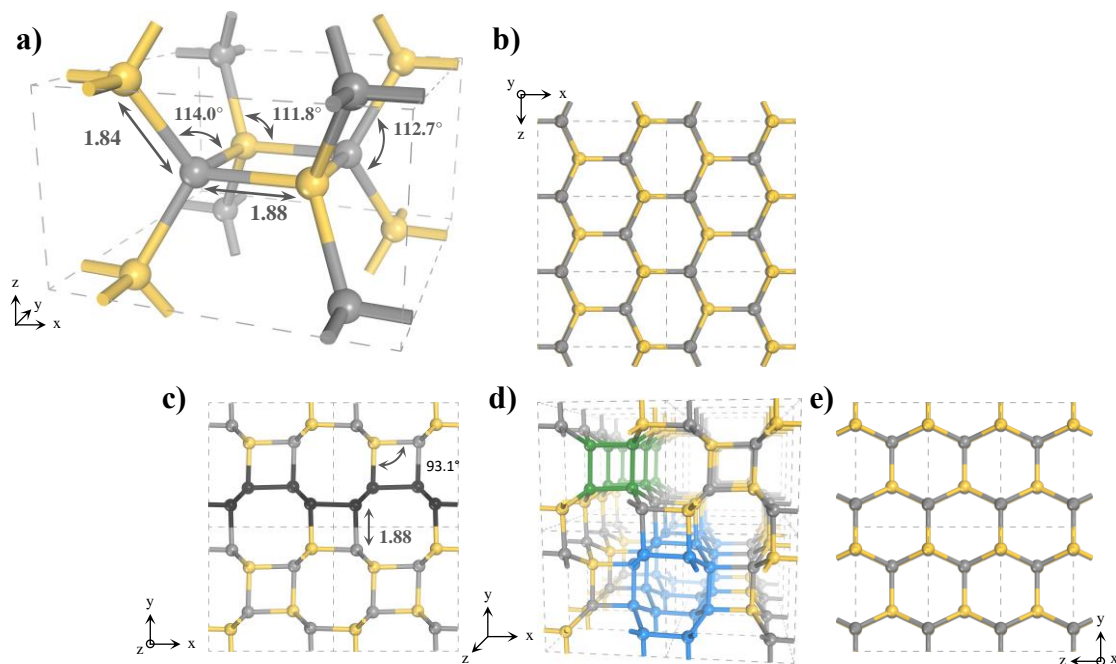


Figura 3.5 Estructura $P4_2/mmm$ (bct-136) de carburo de silicio. a) Vista tridimensional en perspectiva, la celda unitaria se denota por la línea punteada, en la supercelda $2 \times 2 \times 3$ en d) se remarcan los anillos cuadrados paralelos formados por el enlazamiento de los nanotubos (2,2), en la vista frontal c) se remarcan los átomos que forman láminas grafiticas apreciables en las vistas superior b) y lateral e).

Como se muestra en la Figura 3.6 la estructura $Pnma$ (llamada o62) puede verse formada por anillos cuasi cuadrados con átomos en los vértices, cuya conexión forma anillos de seis átomos que en conjunto no representan a un nanotubo como en el caso bct-136, ésta es la diferencia principal entre las dos estructuras; la orientación de los anillos que interconectan los nanotubos en bct-136 son siempre paralelos mientras que en o62 se conectan a través de sus aristas. La vista superior de la superceldas (Figuras 3.6b y 3.5b) evidencian esta diferencia estructural. Aunque la

presencia de enlaces de 1.8 Å y 1.85 Å en la monocapa gráfica (remarcada en la Figura 3.6c y proyectada en la Figura 3.6e) le dan increíble similitud a bct-136. No es de esperar semejanza mecánica debido al enlace 1.92 Å presente en la dirección [100] (enlazando dichas capas) además de presentar los mayores espaciamientos en los cristales propuestos, lo que sin duda debilita la estructura.

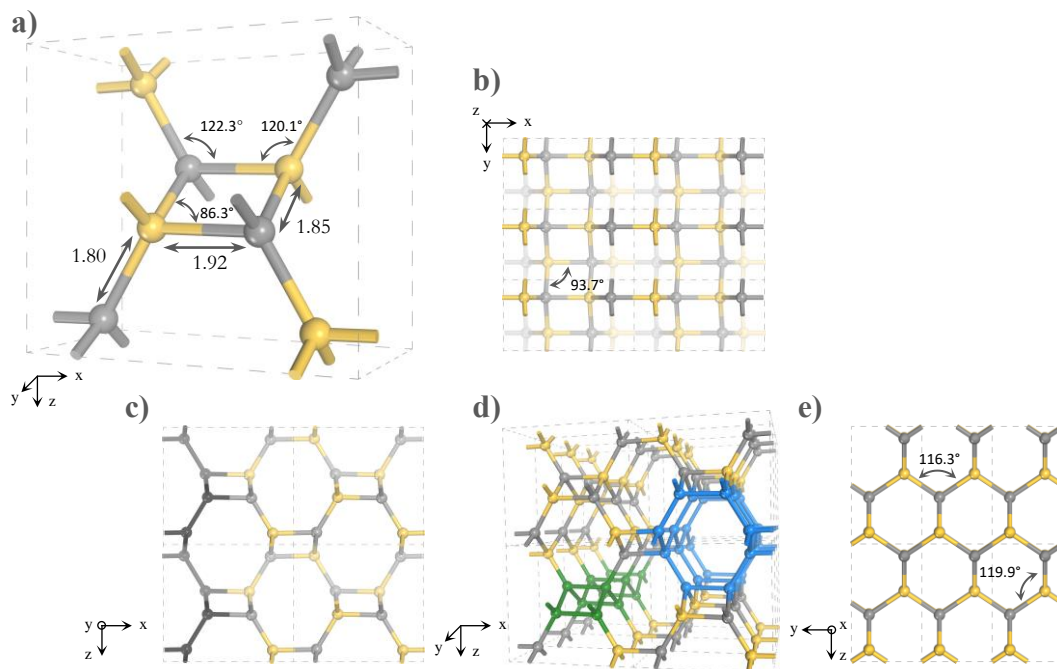


Figura 3.6 Estructura *Pnma* (o62) de carburo de silicio. a) Vista tridimensional en perspectiva, la celda unitaria se denota por la línea punteada, en la supercelda 2x2x3 en d) se remarcan los anillos cuadrados interconectados (verde), su efecto estructural se aprecia en b), y el tunelamiento formado (azul) para su descripción, en la vista frontal c) se remarcan los átomos que forman láminas gráficas apreciable en las vistas lateral e).

En la estructura *Fdd2* (nombrada aquí o43) se tienen dos longitudes de enlace (1.93 Å y 1.86 Å) en el tetraedro de coordinación, siendo el segundo prácticamente el mismo que el presentado en la estructura 3C (blenda de zinc). El modo más simple de describir este arreglo es basado en la Figura 3.7d donde se han sombreado algunos átomos de carbono que conforman una estructura tipo diamante; una estructura idéntica con átomos de silicio está interpenetrada en la primera con un vector de desplazamiento (0, 0, 0.37). La celda unitaria corresponde, en este sentido, a una celda unitaria tipo diamante respecto a cada elemento.

La longitud de enlace 1.86 Å y el ángulo de 110.3° asociado, igualmente muy parecido en 3C (109.5°), hace que desde la dirección [100] de o43 y [110] de 3C ambas estructuras sean prácticamente iguales. Mientras que la bicapa basal en 3C (Figura 1.1) presenta hexágonos regulares con ángulos internos iguales de 109.5°, un enlace más alargado en o43 separa más las bicapas (denotada en verde en la Figura 3.7c) y junto con dos enlaces cortos en los planos (011) hace que se formen hexágonos de ángulos internos 130.6° y 94.9° lo que los torna achatados. Estas desviaciones abruman la homogeneidad de la dirección de apilamiento de las bicapas análogas en 3C, por lo que se espera semejanza en respuesta mecánica entre 3C y o43 solo en una dirección, aunado a una reducción en el valor de dureza para esta última. Desde la perspectiva presentada en la Figura 3.7c, los átomos sombreados emulan al polítipo 2H (Figura 1.2), pero mientras en 2H la dirección de apilamiento es perpendicular a los planos basales, en

o43 existe una desviación de 8° originada por la diferencia de enlazamiento, distinguiendo así ambas estructuras en esta orientación.

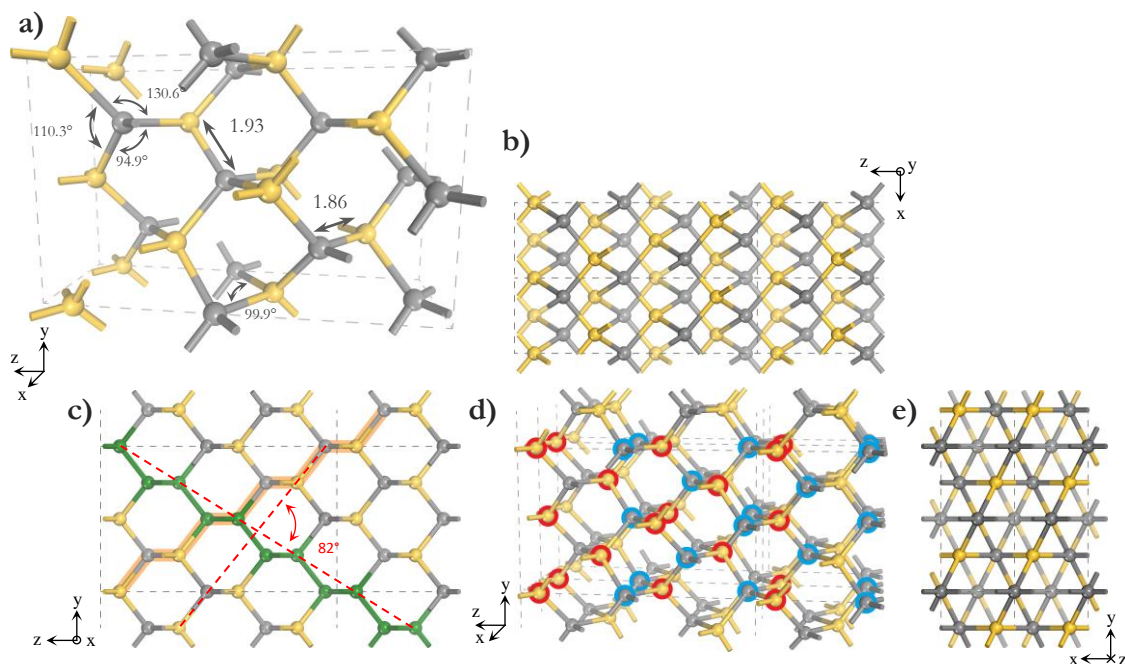


Figura 3.7 Estructura $Fdd2$ (o43) de carburo de silicio. a) Vista tridimensional en perspectiva, la celda unitaria se denota por la línea punteada, en la extensión de la celda unitaria en d) se remarcan del mismo modo aquellos átomos que forman un arreglo similar al diamante, la correspondiente vista superior en b), y lateral e), en la vista frontal c) se sombrea los átomos que siguen en arreglo descrito para 2H en la Figura 1.2 y la bicapa basal de referencia en verde.

El último polimorfo que se presenta corresponde al sistema cristalino trigonal de grupo de simetría $P3_221$ (tr-154). Al igual que en las estructuras previas, átomos del mismo elemento son equivalentes; en este caso, el carbono se ubica en sitios $3b$ (0.37168, 0, 0.1666) y $3a$ (0.61501, 0, 0.6666) para silicio. Solo se presentan dos longitudes de enlace y son casi idénticas (1.88 Å y 1.89 Å). Esta homogeneidad solo se encontró en los politipos conocidos (información resumida en la Tabla 3.3), sin embargo, las desviaciones entre ángulos fenomenológicamente distinguirá a tr-154 de ellos. Los átomos resaltados en la Figura 3.8d permiten notar que los hexágonos en la Figura 3.8c no son cerrados sino que forman parte de una espiral paralela a $[001]$, por lo que en este plano ni en algún otro se presentan planos grafiticos como en los casos anteriores.

Los resultados geométricos calculados para los politipos conocidos están en muy buen acuerdo con los reportados con otras metodologías y aun con los valores experimentales donde la discrepancia es cuando mucho del 1.5%, los valores calculados son siempre menores a los medidos, lo que es un comportamiento esperado en cálculos DFT-LDA. El parámetro de red a en los politipos hexagonales se incrementa ligeramente conforme aumenta la periodicidad de su celda unitaria, comportamiento contrario al parámetro c .

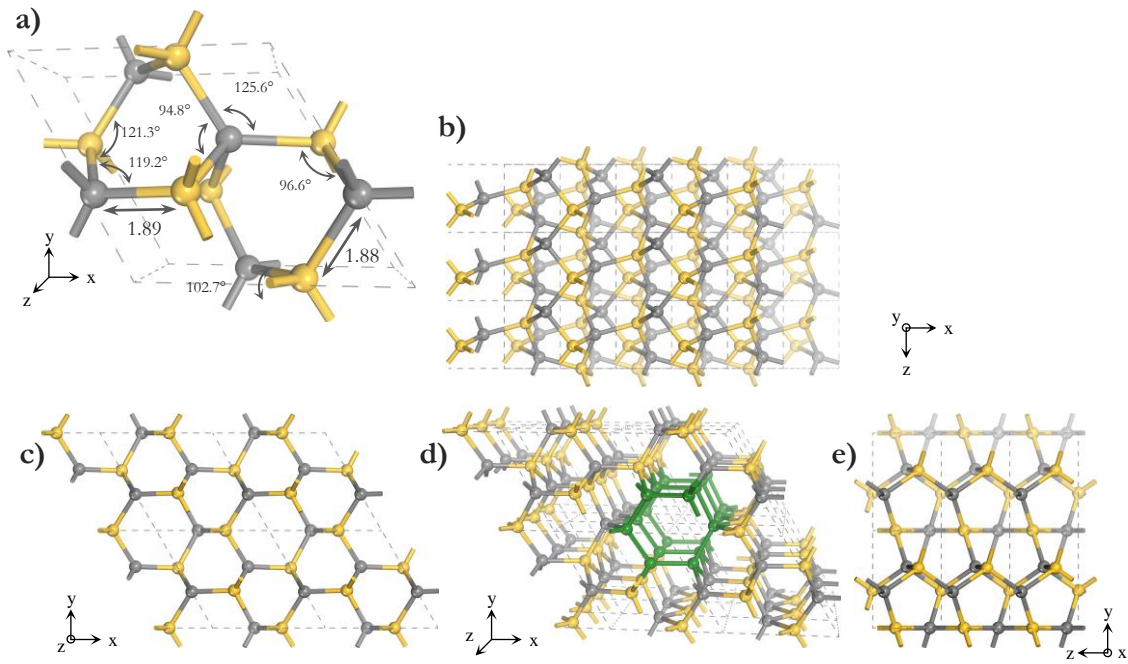


Figura 3.8 Estructura $P3_221$ (tr-154) de carburo de silicio. a) Vista tridimensional en perspectiva, la celda unitaria se denota por la línea punteada, una supercelda de $2 \times 2 \times 3$ se muestra d) se ilustran en verde que forman los tunelamientos para comparación, un vista superior b), lateral c) y frontal e) también son mostradas.

Tabla 3.3 Parámetros estructurales de los politipos de SiC conocidos y su comparación con aquellos obtenidos mediante pseudopotenciales y la aproximación local de la densidad (LDA-PP), amarre fuerte (TB), ondas planas aumentadas linealizadas (LAPW) y datos experimentales, además de los polimorfos propuestos optimizados con la aproximación de ondas planas con pseudopotenciales US y LDA.

	3C	2H	4H	6H	tr-154	bct-136	o43	o62
Gpo. de simetría	$F\bar{4}3M$	$P6_3mc$	$P6_3mc$	$P6_3mc$	$P3_221$	$P4_2/mnm$	$Fdd2$	$Pnma$
No. Tablas Int.	216	186	186	186	154	136	43	62
Sis. Cristalino	Cúbico	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal	Trigonal	Tetragonal	Ortorrómico	Ortorrómico
No. puntos ℓ	182	57	57	19	60	30	256	45
Espaciamiento ($2\pi \times \text{Å}^{-1}$)	0.0336	0.0317	0.0380	0.0317	0.0342	0.0319	0.0508	0.0350
		0.0335	0.0335	0.0335	0.0340	0.0329		0.0324
								0.0325
a (Å)	4.2996	3.0360	3.0378	3.0386	4.8256	5.2191	2.8576	5.7111
LDA-NCP ^a	4.3317	3.0570	3.0610	3.0620				
TB ^b	4.3432	3.0568	3.0632	3.0658				
LAPW ^b	4.7277	3.0570	3.0630					
Exp	4.3600 ^c	3.0760 ^d	3.0810 ^e	3.0810 ^e				
	4.3581 ^f	3.0760 ^f	3.0805 ^f	3.0807 ^f				
b (Å)					4.8256	5.2196	5.6617	3.0840
c/n * (Å)		2.4903	2.4857	2.4846	2.9387	3.0397	9.2204	5.1243
LDA-NCP ^a		2.5080	2.5030	2.5020				
TB ^b		2.5110	2.5078	2.5076				
LAPW ^b		2.5110	2.5070					
Exp		2.5240 ^d	2.5210 ^e	2.5200 ^e				
		2.5240 ^f	2.5212 ^f	2.5196 ^f				
Long. enlace (Å)	1.8618	1.8584	1.8585	1.8594	1.8809	1.8356	1.8665	1.8042
		1.8728 [⊥]	1.8610	1.8602	1.8911	1.8823	1.9321	1.8508
			1.8645 [⊥]	1.8616				1.9215
			1.8699 [⊥]	1.8638 [⊥]				
				1.8688 [⊥]				
LDA-USP ^g	1.8620	1.8660	1.8640	1.8630				
Vol./átomo (Å ³)	9.9353	9.9397	9.9332	9.9335	9.8772	10.3495	9.3235	11.2816

^a de ref [136]

^c de ref [138]

^e de ref [140]

* El parámetro c se normaliza para comparación y n denota la periodicidad del politipo

^b de ref [137]

^d de ref [139]

^f de ref [141]

[⊥] Paralelo a la dirección de apilamiento, perpendicular al plano basal.

^g de ref [142]

El enlace de mayor longitud se encuentra en o43 con 1.9321 Å (en 4H es de máximo 1.8699 Å) aunque no hay mucha discrepancia entre las dos longitudes presentes en ésta estructura, otorgando junto con la poca varianza en sus ángulos de enlace, cierta homogeneidad estructural contraria a la observada en la estructura o62, donde se encuentra la mayor diferencia en longitudes de enlace (0.1163 Å), generando espaciamientos significativos en el cristal (Figura 3.6d) lo que promedia un alto volumen por átomo (11.28 Å) considerablemente mayor del resto de los polimorfos. Con tales características es de esperarse una acentuada anisotropía en las propiedades mecánicas y un bajo valor del módulo de bulto.

3.3 Estabilidad y caracterización

Un aspecto necesario en la predicción cristalina es la estabilidad de las estructuras propuestas, energética respecto a aquellas conocidas, entálpica respecto a condiciones de presión hidrostática, isotérmica y adiabática cuando se realizan cálculos sin considerar los efectos térmicos del medio. Sin embargo, aun en un estado ideal, el movimiento de los núcleos atómicos no puede ser nulo, por lo que considerando sus vibraciones en torno a su posición de equilibrio se establece también un criterio dinámico.

3.3.1 Estabilidad energética/ecuaciones de estado

Una característica que define la estabilidad relativa entre estructuras y quizá la propiedad más fundamental del bulto es la energía necesaria para desintegrar un sólido aislando sus elementos constituyentes, conocida como energía de cohesión y definida según:

$$E_{coh} = - \left(E_{sol}(\{R_o\}) - \sum_i E_i^{aislado}(\{R\} \rightarrow \infty) \right) - E_{zp} \quad (3.1)$$

Nótese que esta energía debe ser positiva para mantener el condensado^[107]. El termino E_{zp} es la corrección debida a la energía de punto cero proveniente del principio de incertidumbre. Con cálculos basados en LDA no es de esperarse una descripción precisa del enlazamiento químico puesto que se tiende a sobreestimar esta energía de cohesión^[100] en un rango de 10-20%, esto es en promedio hasta 1 eV^[143], por lo que el empleo de este cálculo para estudios termodinámicos no es apropiado. Sin embargo, es posible hacer comparaciones precisas de las energías relativas entre politipos puesto que la distribución local de carga en ambos sistemas es muy similar^[144] por lo que, aunque la energía de cohesión en sólidos es imprecisa, la entalpía de formación a menudo es acertada.

La Figura 3.9 muestra los valores de la energía de cohesión obtenida para los politipos más comunes de SiC relativas a la del estado base encontrado (4H). El politipo 4H se aparta de 6H por tan solo en 0.2 meV/átomo, esta diferencia extremadamente pequeña está en el mismo grado de incertidumbre del cálculo, de modo que es difícil hacer una afirmación sobre la evaluación de la estabilidad entre estas dos estructuras.

Todos los politipos están muy próximos energéticamente en un rango de 4.5 eV (LDA), incluso 8H, 5H, 9R, 12R, 15R, 24R y 93R estarían en el mismo^[173]. La pequeña diferencia entre varios de

ellos provee el basto polimorfismo unidimensional, estas diferencias de energía son más pequeñas que la energía térmica en condiciones de síntesis razonable, así que los efectos de no-equilibrio y los vibracionales de la red son propuestos como los que dirigen el politipismo durante la síntesis. El estudio de estas transformaciones va más allá del propósito de este trabajo, sin embargo, los resultados hasta ahora están en concordancia con lo expuesto aquí^[147, 148]. Se ha encontrado a la estructura 2H como la más inestable a 3.4 meV de 4H.

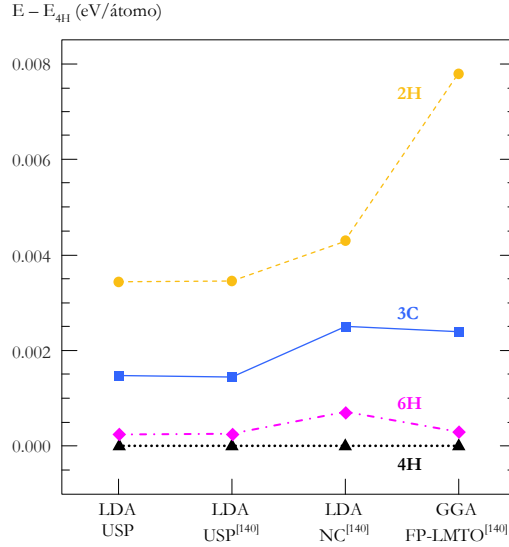


Figura 3.9 Energía de cohesión relativa al estado base 4H entre los politipos de SiC calculadas (LDA-USP) y su comparación con otras estimaciones reportadas en el marco USP^[142], NCP^[145] y FP-LMTO^[146].

Los resultados obtenidos indican un ordenamiento energético general para los politipos mostrados, independientemente de si se emplea LDA o GGA. Esto es: $E_{2H} > E_{3C} > E_{6H} > E_{4H}$, ordenamiento que está en acuerdo cualitativo a investigaciones reportadas en trabajos similares^[142, 145, 146, 149-152] y dentro de la incertidumbre del valor experimental^[153, 154], aunque 6H es establecida experimentalmente como la más común y por ende, la más estable^[155].

Por otra parte, la estabilidad de una solución sólida es evaluada con la entalpía de formación, que es el cambio de energía cuando un material es formado de sus elementos constituyentes en el estado base respectivo (estructura tipo diamante para el silicio y grafito para carbono). La estabilidad energética del sistema $Si_{1-x}C_x$ puede ser cuantificada con la construcción de una curva convexa a partir de la entalpía de cohesión de cada constituyente.

$$H_f = E_{coh}(Si_{1-x}C_x) - (1-x) * E_{coh}(Si) - x * E_{coh}(C) \quad (3.2)$$

La(s) estructura(s) que minimicen la entalpía de formación será(n) termodinámicamente estable(s). Las relaciones de entalpía son esquematizadas en la Figura 3.10, donde la línea de referencia es con respecto a los estados base de silicio y carbono. Cualquier estructura con entalpía dentro del cono formado será energéticamente estable respecto a la descomposición en las fases de estado base de sus componentes^[107].

En la Figura 3.10 se han incluido las estructuras reportadas por Gao^[49] a fin de compararlas con las propuestas. En ambos casos, se evalúan en el mismo nivel de teoría. En la dicha figura, los cuadros representan los estados base de los elementos/compuestos, para el caso de SiC, se considera la entalpía del politipo 2H. Los rombos indican el valor reportado en el artículo original y las cruces corresponden al valor obtenido en este trabajo. Esto se hace con el fin de

confirmar la validez de la comparación. Los polimorfos que propongo están denotados por círculos.

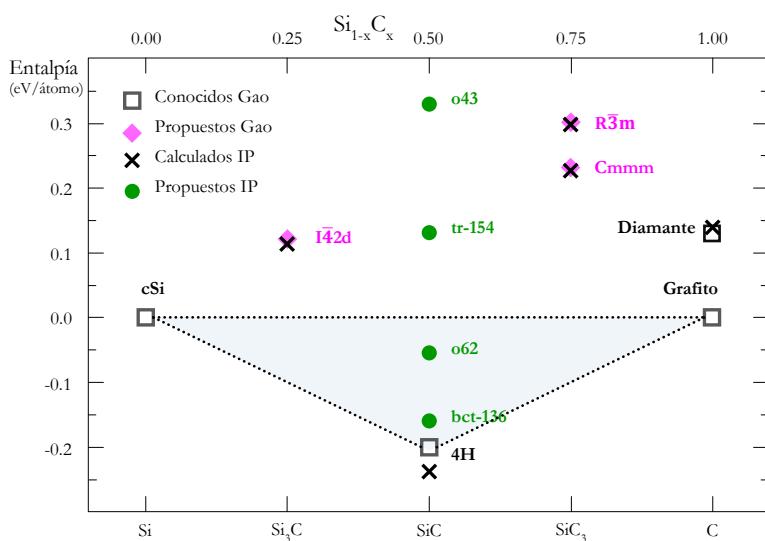


Figura 3.10 Entalpía de formación por átomo para el sistema $Si_{1-x}C_x$ con respecto al estado base de sus componentes. Se incluyen los resultados reportados por Gao^[49] y los reportados aquí. Las estructuras dentro del cono convexo (sombreado) son termodinámicamente estables a la descomposición de sus elementos en estado base, detalles en texto.

Hasta ahora, sólo el SiC (politipos conocidos) se reportaban con entalpía de formación negativa lo que estaba en buen acuerdo con el experimento. Las estequiometrías estudiadas por Gao, Si₃C y SiC₃, desafortunadamente no se ubican dentro del cono delimitado por los estados base, esto es, son inestables respecto a la separación de sus elementos a estado base pero su autor indica que estas fases podrían estar presentes en el proceso de síntesis como barreras energéticas en el proceso de descomposición a SiC o Si y C. Debido a que la entalpía de formación calculada para o62 y bct-136 es menor que el promedio de C y Si (0.053 y 0.159 eV/átomo, respectivamente), ambas estructuras propuestas son termodinámicamente estables en este esquema, en cambio o43 y tr-154 no lo son, pero están en el mismo grado de inestabilidad que las reportadas. En este punto, se hace notar que el diamante queda fuera de este cono y sin embargo existe como alótropo metaestable del carbono de suma importancia, por lo que no es posible descartar aquellas estructuras reportadas que están en este mismo rango de energía tanto por la argumentación descrita por Gao como al tomar en cuenta la naturaleza atermal de todos los cálculos involucrados.

Como relación entre estructuras y posibles vías de síntesis, un método simple para estimar la presión de transición entre polimorfos es a partir de la relación entre los cambios de volumen originados por la presión y la correspondiente energía/entalpía. La aproximación computacional empleada está basada en cálculos de mecánica cuántica a presión constante y sin tomar en cuenta aportaciones térmicas, de modo que la estabilidad relativa entre los diferentes polimorfos puede deducirse a partir de la entalpía por su dependencia con la presión en lugar de la energía libre de Gibbs. El criterio termodinámico de entalpías iguales puede obtenerse mediante el valor de la pendiente de la tangente común entre las funciones energía-volumen o directamente de las curvas de entalpía como función de la presión.

En la Figura 3.11 se muestra la relación entre el volumen y la energía en los polimorfos de interés, obtenida por variaciones del volumen como respuesta física a la presión hidrostática tanto a compresión como a tensión. La estructura es relajada en estas condiciones tanto en sus constantes de red como en sus posiciones atómicas pues no hay linealidad entre el incremento

de la presión y la disminución de los parámetros de red. Posteriormente, las relaciones se ajustaron a la ecuación de estado de Birch-Murnaghan de tercer orden^[156]

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\}, \quad (3.3)$$

los parámetros de ajuste en esta expresión son B y B', interpretados como el módulo de bulo y su derivada respecto a la presión, respectivamente. La relaciones energía-volumen para 2H, 4H y 6H no se presentan en la Figura 3.11 ya que en esta escala son indistinguibles respecto a 3C, y es ésta la más recurrente en los datos experimentales disponibles.

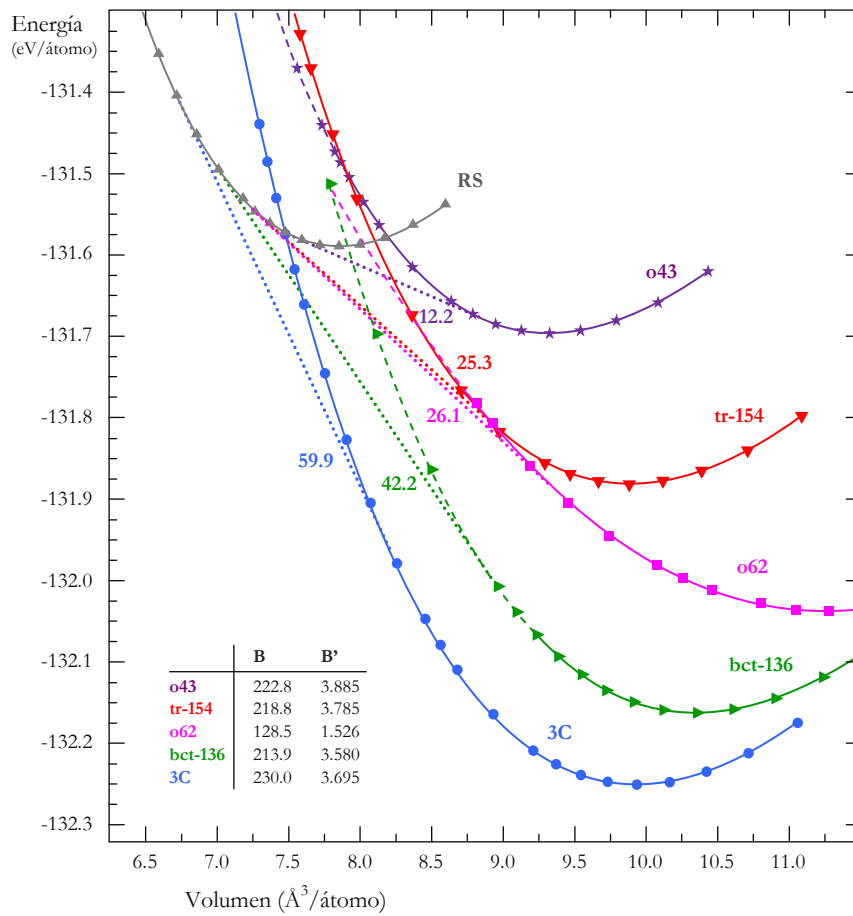


Figura 3.11 Energía total como función del volumen correspondiente a la presión hidrostática, los valores calculados (símbolos) son ajustados (línea sólida) a la ecuación de estado de Birch-Murnaghan de tercer orden, los parámetros correspondientes a dicho ajuste se muestran en el recuadro inscrito en unidades de GPa. La pendiente común es mostrada con una línea punteada y se indica el valor de su pendiente en GPa, la inestabilidad mecánica inicia a partir de la línea en guiones.

De acuerdo a la relación entre ecuaciones de estado en la Figura 3.11, se prevé una transición de fase de la estructura 3C a RS (NaCl, es una fase metálica de SiC) a aproximadamente 59.9 GPa de presión hidrostática. Esta transición (que no involucra al estado base 4H) es la más intensamente estudiada por tratarse de un cambio de cristal covalente de coordinación cuatro a seis, dándole un carácter metálico. Los estudios experimentales sugieren que la transición debe

ocurrir a presiones de 100 GPa^[157], mientras que teóricamente esta presión se ha estimado alrededor de los 66 GPa según aproximaciones en similar nivel de teoría^[79, 158]. Empleando la aproximación de gradiente generalizado (presentada como una mejora a la LDA) la presión incrementa a 75 GPa^[159]. Sin embargo, solo cuando se incluye el efecto de la temperatura (300K) a través de *Dinámica Molecular* con primeros principios, aun con el uso de LDA, se obtienen 101 GPa^[160], estando en excelente acuerdo con el valor experimental. Así es que la subestimación de la presión crítica para una transformación de fase no es derivada de la aproximación local *per se*, si no que la mayor contribución en esta desviación está en el factor temperatura.

No es apreciable una transición de fase entre los polimorfos propuestos y los politipos estudiados de SiC debida a la simple aplicación de presión hidrostática. En cambio, las presiones de transición hacia la estructura RS son menores que en el caso 3C, siendo 42.2, 26.1, 25.3 y 12.2 GPa para bct-136, o62, tr-154 y o43, respectivamente. Si bien o43 y bct-136 comparten similitudes estructurales con los politipos conocidos, estos no pueden ser obtenidos por compresión de los segundos, pero conocida la reversibilidad de la transformación 3C-RS podría esperarse una ventaja energética de los polimorfos propuestos en esta dirección.

Por otra parte, la entalpía como función de la presión se muestra en la Figura 3.12. La presión a la cual las fases involucradas en una transición coexisten es aquella en la cual las entalpías son iguales, a presiones mayores, la estructura más estable será la que mantenga la entalpía mínima.

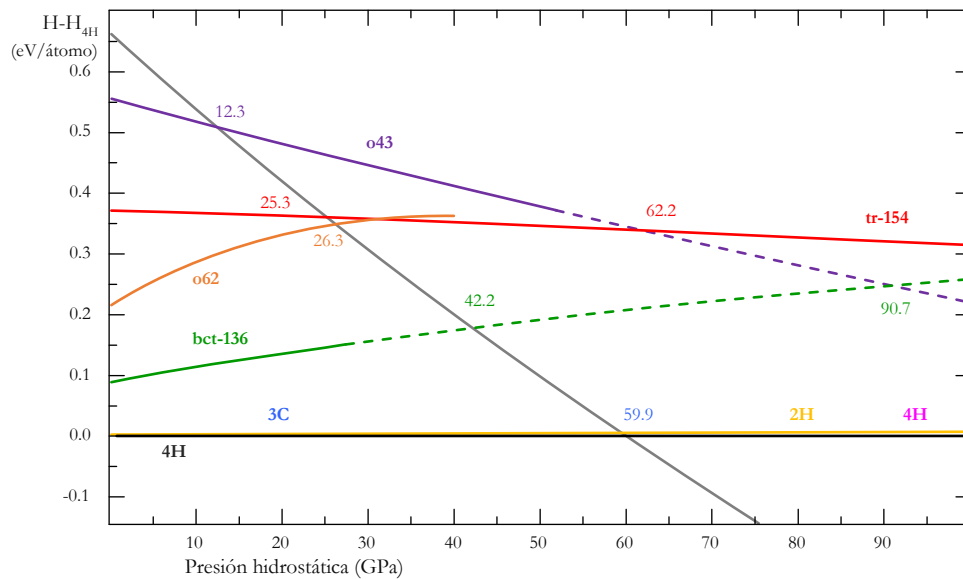


Figura 3.12 Entalpía como función de la presión hidrostática respecto al estado base 4H. Las líneas en guiones indican la zona de inestabilidad mecánica de cada polimorfo.

En excelente consistencia con la estimación geométrica de la pendiente común en las ecuaciones de estado en la Figura 3.11, la transición de fase de primer orden de 3C a RS es encontrada en 59.9 GPa. Es importante notar que en esta relación, las entalpías de 3C, 2H, 4H y 6H son prácticamente paralelas en todo el rango de presión estudiado, implicando la imposibilidad de tener transformación entre estas fases con la simple aplicación de presión hidrostática. Este hecho es totalmente concordante con los estudios experimentales de esta transición específica 3C-6H, en los cuales se lleva a cabo a temperaturas de 2100°C-2500°C y únicamente a 4.5 GPa de presión^[161].

Partiendo de bct-136 a presión hidrostática, RS se vuelve termodinámicamente estable a partir de 42.2 GPa, mientras que bct-136 se vuelve inestable, bajo esta condición una transición de fases es posible. El cálculo indica que en todo este rango de presión bct-136 continua como fase semiconductora, en cambio la entalpía de $\phi 62$ se vuelve menos favorable que la fase metálica RS a partir de 26.3 GPa, y a los 38.3 GPa se transforma a una fase metálica hexagonal, con un previo incremento de bandgap de hasta 22% respecto al de presión cero. Los detalles de esta transformación no se incluyen por ser ajenos al propósito de este trabajo.

3.3.2 Estructura de bandas

A través de la estructura de bandas es posible determinar la mayoría de las propiedades eléctricas que hacen a los materiales tecnológicamente útiles. Su relevancia en lo particular es determinar la aplicabilidad del modelo de dureza, toda vez que los parámetros implícitos han sido ajustados en base a la descripción de materiales semiconductores y aislantes. Si bien, la energía de bandgap es un excelente referente de la fuerza de enlace determinado por la estructura cristalina, el propósito de este apartado es tan solo establecer su existencia y magnitud.

Con la solución autoconsistente de las ecuaciones de Khon-Sham se obtienen los $\sim N/2$ orbitales en cada punto k de la primera zona de Brillouin. Se buscan además, soluciones que no sean únicamente estos $\sim N/2$ eigenestados energéticamente más bajos, generando orbitales desocupados pero disponibles. Al conjunto de soluciones para cada punto k se le conoce como estructura electrónica de bandas. La estructura de bandas es una función en tres dimensiones difícil de representar gráficamente por lo que usualmente se muestra como una función unidimensional cuya trayectoria a través del espacio recíproco conecta puntos de alta simetría. La cantidad de estados relativa a la energía (densidad de estados) es también parte importante de la descripción de la estructura electrónica, particularmente en términos de propiedades ópticas puesto que afectan la absorción o emisión de fotones de energías dadas. En términos de DFT-KS, una descripción esencial de la densidad de estados indica cuantos orbitales existen para cada eigenvalor de ϵ .

A pesar de que todos los átomos están enlazados tetrahédricamente y con un entorno casi idéntico en los polítipos conocidos, se han observado diferencias en el espaciamiento entre bandas de valencia y conducción, conocido como *bandgap*, hasta del 40%. En polítipos hexagonales el bandgap indirecto se escala con la amplitud de la secuencia de apilamiento sin que se obtenga una descripción física del mecanismo. Sin embargo, trabajos publicados recientemente^[62] muestran a la función de onda no descrita en su totalidad mediante los orbitales atómicos para los estados de conducción, confiriéndoles un carácter flotante. Éste se extiende a lo largo de los canales intersticiales inherentes a la estructura y particulares en cada polítipo, la relación entre la extensión de estos canales y el valor del bandgap resulta más precisa y significativa.

La estructura de bandas se calculó en el mismo nivel de teoría que el empleado previamente para el cálculo de energía total, diferenciándose únicamente en el incremento significativo de la cantidad de puntos k para el cálculo de la densidad de estados con el propósito de alcanzar un mejor detalle en esta propiedad. En las Figuras 3.13 y 3.14 la estructura electrónica de bandas se muestra a lo largo de las direcciones de alta simetría en la primera zona de Brillouin.

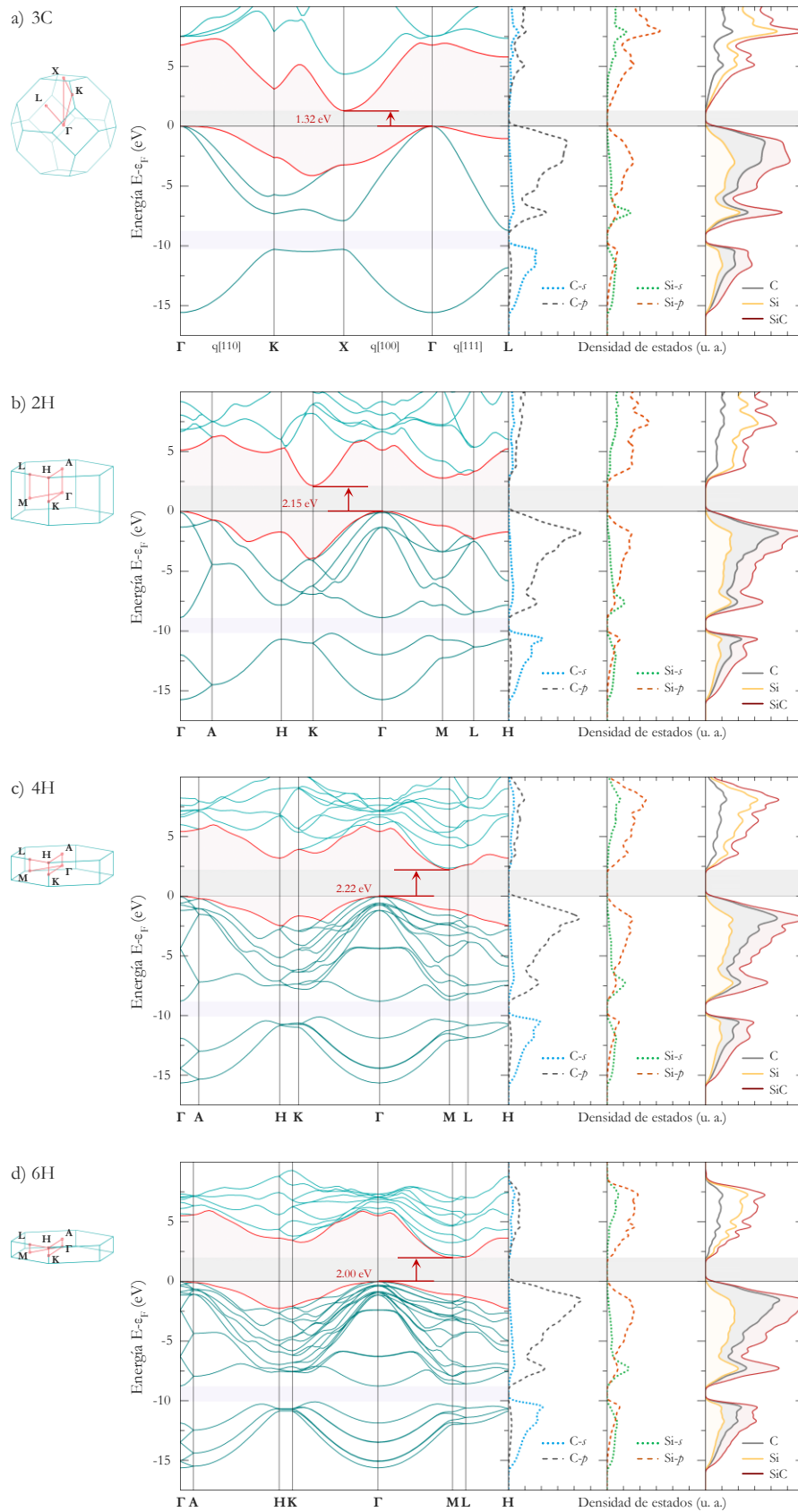


Figura 3.13 Estructura electrónica de bandas de los politipos conocidos 3C a), 2H b), 4H c) y 6H d) de SiC en función de los vectores de onda en la primera zona de Brillouin (poliedro adjunto). Las densidades de estados se muestran en unidades arbitrarias.

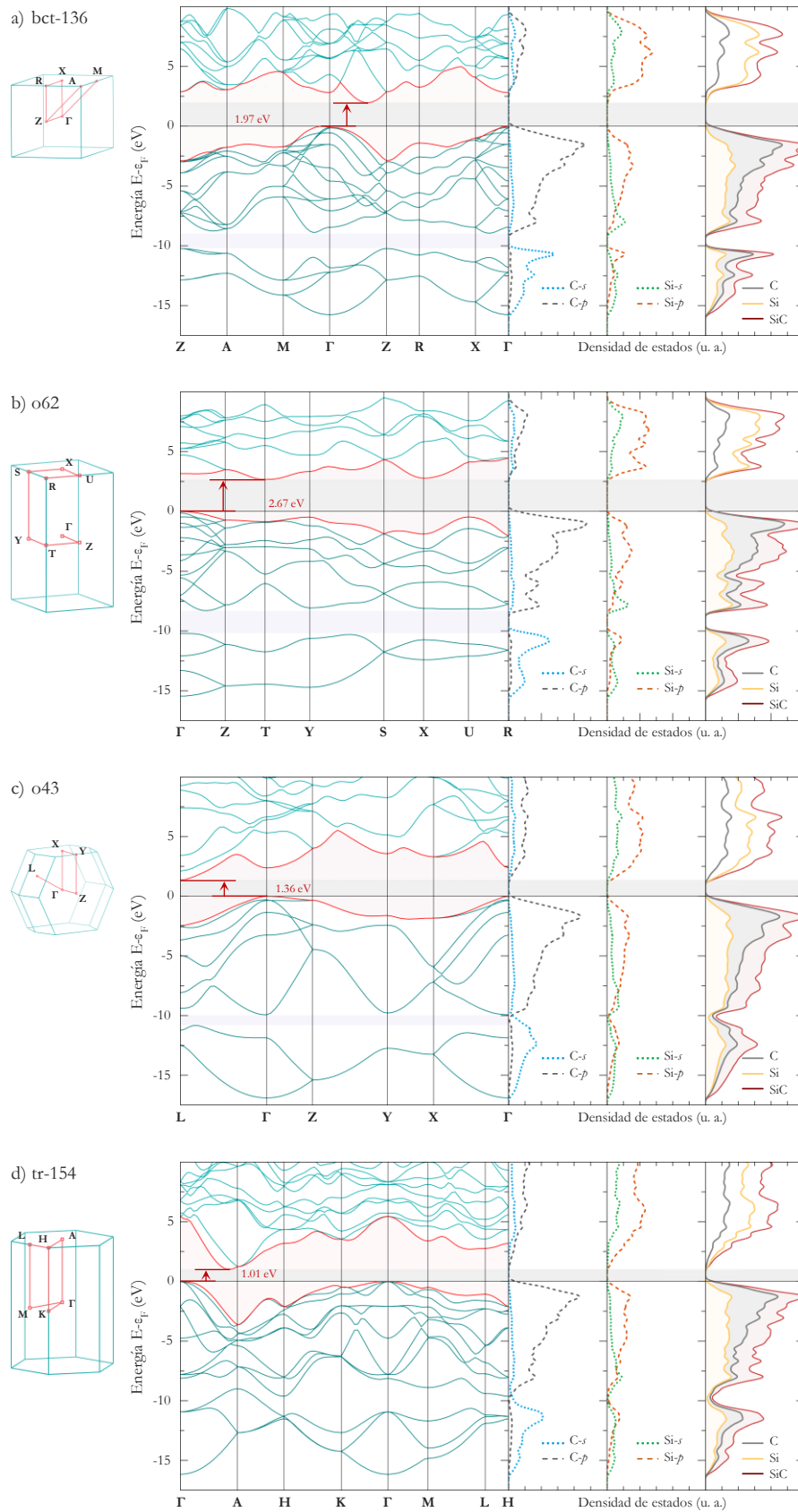


Figura 3.14 Estructura electrónica de bandas de los polimorfos propuestos bct-136 a), o62 b), o43 c) y tr-154 d) de SiC en función de los vectores de onda en la primera zona de Brillouin (poliedro adjunto). Las densidades de estados se muestran en unidades arbitrarias.

La geometría asociada a cada estructura es mostrada, así como la densidad parcial y total de estados ocupados en unidades arbitrarias. El nivel de Fermi se establece en 0 eV. Las características relevantes de las estructuras de bandas son presentadas en la Tabla 3.4.

Las bandas de valencia para los politipos conocidos aparecen siempre a partir de los -15.7 eV, lo que cambia para los polimorfos propuestos tr-154 y o43 donde se presentan a partir de -16.2 eV y -16.9 eV, respectivamente. En todos los casos, estas bandas pueden ser divididas en dos secciones separadas por un gap (excepto para tr-154) próximo a -10 eV de entre 1 y 2 eV de ancho, según el polimorfo. Las bandas de menor energía son asociadas al enlazamiento entre orbitales $2s$ y $3s$ del C y Si, respectivamente, mientras que las próximas al nivel de Fermi corresponden a los enlaces entre orbitales $2p$ del C y $3p$ del Si según se puede ver en las Figuras 3.13 y 3.14.

Como se esperaba, todos los polimorfos estudiados presentan una brecha de energía prohibida entre los estados de valencia y los de conducción. El primer estado desocupado en la estructura 3C se localiza en el punto X a 1.32 eV del último estado ocupado en el punto Γ siendo, al igual que en todos los casos considerados, el bandgap indirecto partiendo de Γ aunque en el caso bct-136 el máximo de las bandas de valencia se ubica ligeramente desplazado hacia M.

Tabla 3.4 Energía de bandgap para los politipos de SiC más relevantes y los polimorfos propuestos. Se indica el valor indirecto y el directo sobre el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la bandas de valencia. Para la validación del cálculo se reportan los valores calculados en la referencia [164] con aproximación LDA y GW. Las bandas de valencia se agrupan en dos secciones separadas por un gap, las indicadas como p corresponden a las más próximas al nivel de Fermi y las denotadas como s a los de menos energía.

	3C	2H	4H	6H	bct-136	o62	o43	tr-154
$E_g^{\text{indirecto}}$	1.32 ($\Gamma \rightarrow X$)	2.15 ($\Gamma \rightarrow K$)	2.22 ($\Gamma \rightarrow M$)	2.00 ($\Gamma \rightarrow M^*$)	1.97 ($\Gamma^* \rightarrow Z^*$)	2.67 ($\Gamma \rightarrow I$)	1.36 ($\Gamma \rightarrow L$)	1.02 ($\Gamma \rightarrow A^*$)
LDA	1.33	2.14	2.21	1.99				
GW	2.59	3.68	3.56	3.25				
Exp	2.39, 2.416 ^a	3.33	3.27	2.86				
E_g^{directo}	4.54 (X)	6.07 (K)	3.33 (M)	3.12 (M)	3.46 (Z)	3.52 (I)	3.84 (L)	4.14 (A)
LDA	4.59	6.09	3.33	3.09				
GW	6.08	7.80	4.79	4.65				
Exp	5.99							
E_g^{directo}	6.79 (I)	5.12 (I)	5.42 (I)	5.52 (I)	2.87 (I)	3.17 (I)	2.38 (I)	5.45 (I)
LDA	6.01	5.11	5.43	5.53				
GW	8.29	6.66	6.92	6.95				
Exp	6.00							
Ancho de BV								
p	8.71	8.87	8.79	8.76	8.94	8.28	9.94	-
LDA	8.76	8.95	8.92	8.88				
GW	9.30	9.47	9.35	9.34				
s	5.29	5.53	5.53	5.53	5.52	5.24	6.06	-
LDA	5.47	5.55	5.49	5.49				
GW	5.56	5.62	5.62	5.54				
Gap valencia	1.58	1.32	1.32	1.32	1.29	1.92	0.90	-
LDA	1.40	1.39	1.35	1.39				
GW	2.36	2.30	2.33	2.40				

LDA y GW de ref. [164]

Exp de ref. [138]

^a 2K

* El valor indicado está próximo al punto de alta simetría señalado.

El incremento en el número de átomos por celda para los casos hexagonales incrementa el número de bandas y su periodicidad incrementa su plegamiento. La estructura 2H presenta un bandgap de 2.15 eV hasta el primer estado desocupado en K, el cual aumenta su energía con el incremento de la periodicidad de modo que en 4H, el mínimo de la banda de conducción se ubica en M a 2.22 eV. El ancho del bandgap disminuye del modo esperado para 6H, en este caso,

conducción se ubica próximo a M con un ligero corrimiento hacia L, en concordancia con el mínimo de la banda de estudios previos^[163].

La similitud estructural entre 3C y o43 mencionada anteriormente, se ve reflejada en la estructura de bandas, más específicamente en el valor de bandgap, siendo 1.32 eV y 1.36 eV, respectivamente. El polimorfo bct-136 presenta la mayor uniformidad en la longitud de sus enlaces, en promedio casi idénticos a 3C, pero su ancho de bandgap es de 1.97 eV. Sorpresivamente, el valor más grande de banda prohibida se encuentra en o62 (2.67 eV) incluso respecto a los politipos conocidos si se considera que el aumento en la periodicidad disminuye el valor del gap^[162], en este polimorfo se presentan tanto el enlace más corto como el más amplio de los casos estudiados, siendo el primero dominante.

Un caso especial es tr-154, donde se presenta el menor valor de bandgap (1.01 eV) y además no hay separación en las bandas de valencia. Aunque energéticamente se presenta un espectro continuo hasta el nivel de Fermi, existe un distanciamiento que impide el contacto entre algunas de ellas, este hecho se refleja en la densidad de estados total que muestra una considerable disminución de estados ocupados a casi cero. Para los casos hexagonales esta separación es uniforme (1.32 eV) aun con la variación del bandgap debida al cambio de la longitud de los canales internos (según se obtuvo aquí y se reporta en la referencia [161]). En cambio, para los polimorfos reportados aquí, una reducción en el valor de bandgap representa una disminución de esta separación, siendo tr-154 el caso extremo donde la separación desaparece.

Es posible que esta relación no se aprecie debido al nivel de teoría empleado y a que las variaciones de bandgap son relativamente pequeñas. En los valores reportados, empleando metodologías más complejas como GW^[164] (Tabla 3.4), si se aprecia una variación.

Si bien la estructura de bandas presentadas se reproducen bien en cuanto a forma, comparadas con resultados obtenidos con métodos teóricos más precisos, todos los valores de bandgap obtenidos son significativamente menores, principalmente respecto a los medidos experimentalmente, lo que representa un corrimiento de las bandas reales^[163, 164]. Este conocido problema de subestimación del bandgap es inherente al funcional LDA, de hecho, la deficiencia es debida a la discontinuidad del potencial de intercambio incluida en el potencial de Khon-Sham^[165], de modo que por construcción, el bandgap obtenido no corresponde al valor verdadero. Se sabe que esta subestimación es de hasta el 50%, sin embargo, las variaciones relativas entre politipos han sido bien reproducidas.

3.3.3 Estabilidad dinámica / fonones

La teoría de respuesta lineal o perturbativa del funcional de la densidad^[166] (DFPT) da un modo analítico para el cálculo de la segunda derivada de la energía total respecto a una perturbación, el análisis en los eigenvetores se hace para una perturbación en la posición de los átomos en la estructura produciendo la matriz dinámica y los fonones. El cálculo puede ser utilizado para evaluar la dependencia de la temperatura en la entalpía, entropía, energía libre y en lo particular, establecer la estabilidad estructural bajo este tipo de perturbación.

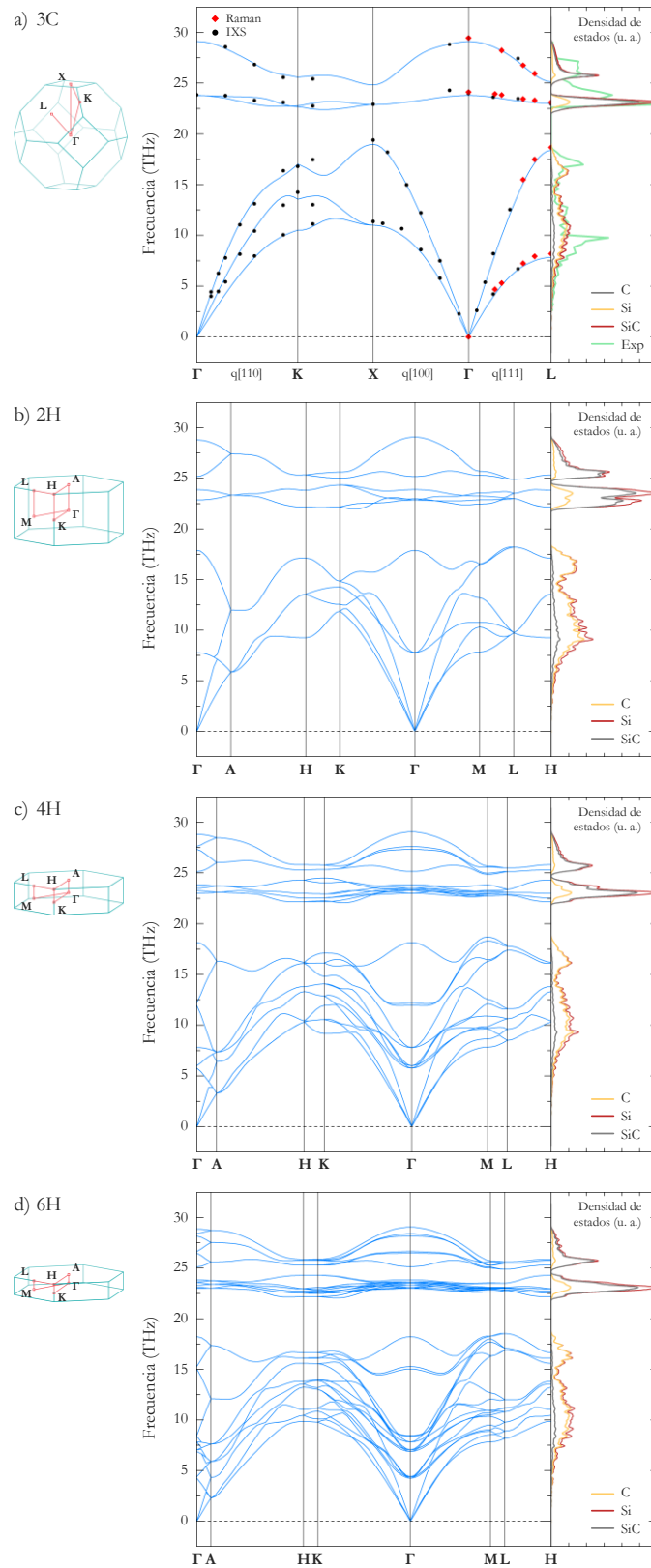


Figura 3.15 Dispersión fonónica de los politipos conocidos 3C a), 2H b), 4H c) y 6H d) en función de los vectores de onda en la primera zona de Brillouin (poliedro adjunto). Las densidades de estados se muestran en unidades arbitrarias. Los datos experimentales en 3C son tomados de las referencias [54, 167].

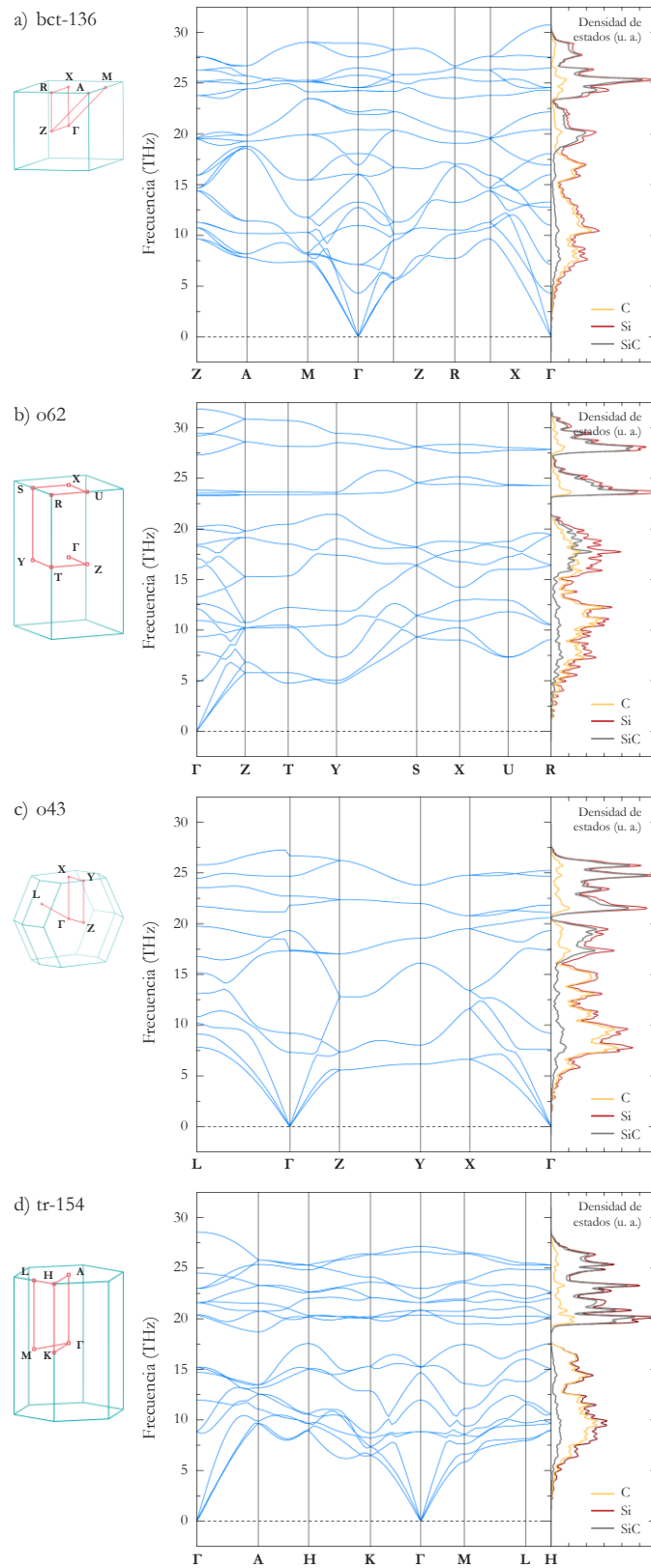


Figura 3.16 Dispersión fonónica de los polimorfos reportados bct-136 a), o62 b), o43 c) y tr-154 d) en función de los vectores de onda en la primera zona de Brillouin (poliedro adjunto). Las densidades de estados se muestran en unidades arbitrarias.

En todos los politipos conocidos es claro que los modos fonónicos se pueden agrupar en dos regiones: acústicos (y los ópticos de baja frecuencia asociados), de 0 a 19 THz, y ópticos, de 22 a 29 THz. Estos intervalos son casi constantes entre estructuras hexagonales, el caso cúbico difiere mínimamente. La densidad de estados corrobora que los átomos de mayor masa (Si) generan principalmente los modos de vibración de menor frecuencia, en cambio, los más livianos (C) tienen mayor contribución en los modos vibracionales de mayor frecuencia. Para 3C, en la Figura 3.15a, se destaca el excelente acuerdo que se obtiene con datos de dispersión inelástica de rayos X, Raman^[54] y otros cálculos *ab initio*^[79], para la densidad de estados existe discrepancia cuantitativa aunque cualitativamente se mantiene la relación^[167]. Dada la semejanza geométrica entre los politipos conocidos, las respectivas dispersiones fonónicas (Figura 3.15 b), c) y d)) difieren tan solo de manera significativa en el número de bandas, las cuales se incrementan en proporción $3N$ (N es el número de átomos por celda). Estos resultados validan la metodología que es empleada aquí con el único propósito de atribuir estabilidad dinámica a través de la ausencia de modos vibracionales cuya frecuencia sea negativa.

Según se observa en la Figura 3.16, la agrupación de modos fonónicos para los polimorfos reportados no es tan evidente ni constante, pero se presenta en tr-154 y bct-136. En o62 existen dos regiones de frecuencias prohibidas, la menor de ellas de apenas 1.5 THz. Los modos de más alta frecuencia pueden relacionarse con la topología de la estructura dada la acentuada inhomogeneidad de su poliedro de coordinación. No se observan modos vibracionales de frecuencias prohibidas aparentes para el polimorfo o43, sin embargo, la densidad de estados sugiere que éstas podrían existir alrededor de los 21 THz. Las discontinuidades en el punto Γ no representan error o deficiencia en el cálculo, se han asociado al efecto que tiene el campo eléctrico de largo alcance sobre la zona central de la BZ ($k=0$)^[168]. Para ninguno de los polimorfos reportados en este trabajo se observaron modos de frecuencia negativa por, lo que se infiere su estabilidad dinámica.

3.3.4 Constantes elásticas y estabilidad mecánica

Los módulos elásticos de un material describen su respuesta a un esfuerzo aplicado o bien, el esfuerzo requerido para mantener una deformación. Con el objeto de mantener la relación lineal entre deformación y esfuerzo, se seleccionaron deformaciones por debajo del 1% y para cada estructura cristalina se realizaron series de deformaciones a fin de obtener convergencia en el valor de los módulos de elasticidad el cual será empleado en todo el trabajo.

En principio se espera una sobreestimación del valor de los módulos elásticos reales debido a que LDA produce enlaces de menor longitud (Tabla 3.3). El uso de la GGA genera módulos más pequeños puesto que la energía de intercambio y correlación es mayor, favoreciendo longitudes de enlace mayores, lo que también deriva en frecuencias de vibración más bajas^[169]. A pesar de ello, un mejor acuerdo con los datos experimentales es alcanzado con LDA que con GGA si los elementos estudiados no contienen electrones en orbitales d ^[170], de otro modo, no hay una clara indicación de que GGA sea mejor aproximación para el estudio de SiC. En general, el error en la evaluación de los módulos de elasticidad en la DFT es del orden del 10% debido, de nuevo, a la aproximación para el intercambio y la correlación y en parte también al pseudopotencial empleado.

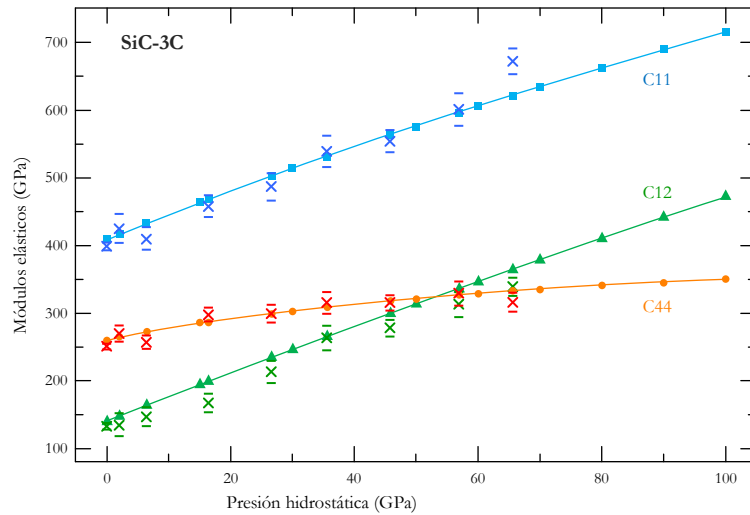


Figura 3.17 Comparación entre los módulos de elasticidad de SiC-3C calculados en el esquema DFT-LDA (marcas sólidas unidas con línea continua) y los obtenidos experimentalmente en la referencia [171] (cruces, las barras indican la desviación estimada).

El trabajo experimental recientemente reportado por Zhuravlev *et al.*^[171] mide los módulos de elasticidad del SiC en su fase cúbica presentando al material como una mejor aproximación a la medida de alta presiones en este tipo de ensayos, lo relevante es que permite corroborar la conjetura sobre la idoneidad del uso de LDA, la comparación se muestra en la Figura 3.17.

El valor de los módulos de elasticidad obtenidos para las estructuras de SiC son mostrados en la Tabla 3.5. Para comparación, se adjuntan valores obtenidos en otros trabajos donde también se emplea LDA. Los valores experimentales de 6H a menudo se reportan como los mismos de 4H.

Tabla 3.5 Módulos de elasticidad de algunos poltipos conocidos de SiC y los polimorfos propuestos. El límite de elasticidad se establece de acuerdo a los criterios de estabilidad de Born. Todos los valores están en GPa.

	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{23}	Límite de Estabilidad
3C	408.2			260.6			140.0				117.4
LDA-USPP ^a	401.9			255.7			136.4				
LDA-LMTO ^b	420.0			287.0			126.0				
Exp ^c	395(12)			236(7)			132(9)				
2H	534.4		570.6	159.0		213.5	107.5	54.5			>100.0
LDA-USPP ^a	521.7		564.0	157.5		206.9	107.8	52.0			
LDA-LMTO ^d	541.0		586.0	162.0		212.0	117.0	61.0			
4H	533.2		573.1	166.6		214.4	104.3	55.3			>100.0
LDA-USPP ^a	514.5		564.6	164.9			111.4	53.0			
Exp ^c	501(4)		553(4)	163(4)			111(6)	52(9)			
6H	525.7		575.2	169.7		207.7	110.3	55.1			>100.0
tr-154	503.8		546.8	158.8		190.1	123.6	42.0	-38.9		99.5
bct-136	388.3		546.5	157.0		136.4	126.9	91.1			27.2
o43	639.0	396.4	604.2	222.6	162.0	130.7	36.3	51.5		139.7	51.9
o62	171.3	443.3	374.1	140.4	154.8	93.6	77.7	172.4		106.8	38.3

^a de ref [170]

^c de ref [173]

^e de ref [175]

^b de ref [172]

^d de ref [174]

Los altos valores de C_{11} dan muestra de la fuerte covalencia de los enlaces a lo largo de la dirección [100], en general, los elementos de la diagonal de C_{ij} describen la respuesta del material a compresión uniaxial. El valor relativamente bajo de C_{12} en 3C indica que la estructura es más sensible a deformaciones transversales que a la compresión, lo que debería reflejarse en módulos de compresibilidad altos comparados con los módulos de corte. Para los casos hexagonales se muestra la misma tendencia. Los elementos asociados a la compresión resultan ser significativamente mayores. Las diferencias entre C_{11} y C_{33} dan idea de la anisotropía, resultado de los diferentes tipos de enlace, lo que tiene implicaciones macroscópicas en el material pues entre más notoria sea esta diferencia se incrementa la posibilidad de crear microfracturas en el material bajo condiciones de estrés, mientras que los bajos valores de C_{12} y C_{13} en o43 sugieren un comportamiento frágil. De modo que posibles microfracturas bajo la aplicación de estrés son esperadas en la estructura o62, donde la C_{11} es casi el doble de C_{33} . Al observar la geometría del polimorfo (Figura 3.6) resulta natural esta anisotropía al existir una mayor diferencia de longitudes de enlace, es decir, los asociados a las direcciones [100] y [001].

Los módulos de elasticidad proveen el vínculo entre las propiedades mecánicas y dinámicas al tiempo que ayudan a dilucidar la naturaleza de las fuerzas operantes en el sólido, para este caso particular proveen información de la estabilidad y la dureza. Como se describió anteriormente, la termodinámica deriva las condiciones de estabilidad ante las deformaciones a las que se ha sometido el material e incluso, bajo la aplicación de presión hidrostática. Si el cristal es estable, la energía asociada a las deformaciones deberá ser positiva, equivalente a tener una matriz de constantes elásticas definida positiva. Los criterios de estabilidad de Born señalan que cualquier deformación mecánica debe incrementar la energía total del sistema en equilibrio. Estos criterios son graficados y mostrados en la Figura 3.18 para los polimorfos propuestos como función de la presión hidrostática.

Es claro que para los polimorfos más uniformes, en cuanto a desviaciones angulares y longitudes de enlace se refiere, el comportamiento de los criterios de estabilidad sigue una cierta tendencia constante mientras que en o62, su peculiar estructura genera descensos y ascensos en algunos criterios antes del inicio de su inestabilidad, tal que a partir de los 10 GPa adoptará otra configuración estructural que refuerza la red al tiempo que hace variar el bandgap con irregularidad análoga, aunque físicamente la transformación solo ocurre hasta los 38.3 GPa en donde decae abruptamente a un polimorfo metálico (el estudio no se presenta en este trabajo).

En el caso de bct-136, la inestabilidad mecánica inicia en 27.2 GPa debido a que la resistencia a la compresión es menor que a la de cambio de forma, lo que implica que aunque a partir de esta presión no se dé una transformación espontánea, ésta ocurrirá con la menor variación en la uniformidad del estrés impuesto. Otra estructura que no cambia significativamente su geometría es o43, cuyo inicio de inestabilidad se da en 51.9 GPa que es asociado a una sensibilización a la deformación de cizalla al igual que bct-136. Con una inversión en la longitud de sus dos tipos de enlace, tr-154 se muestra como el polimorfo más estable bajo condiciones de presión, 99.5 GPa frente a los 117.4 GPa encontrados para 3C, lo que da una idea de la isotropía ya mencionada de esta estructura.

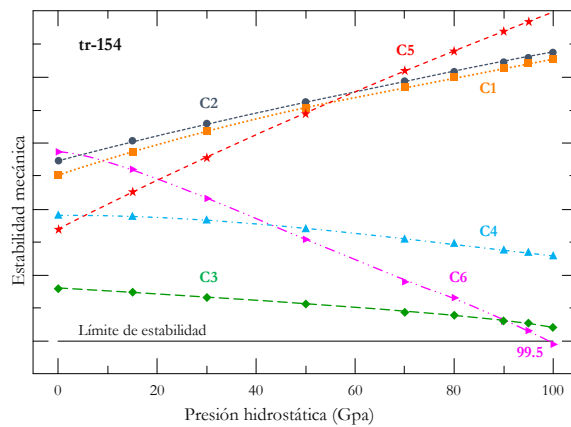
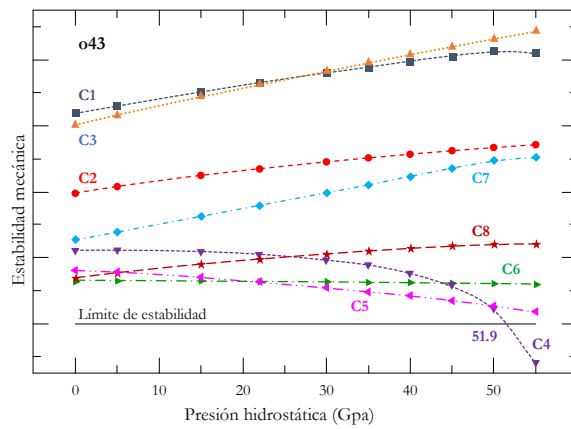
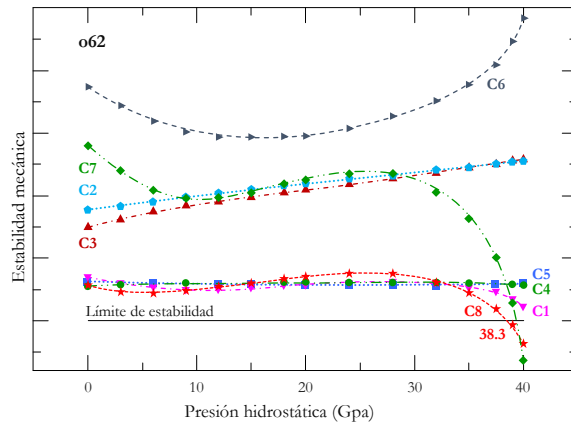
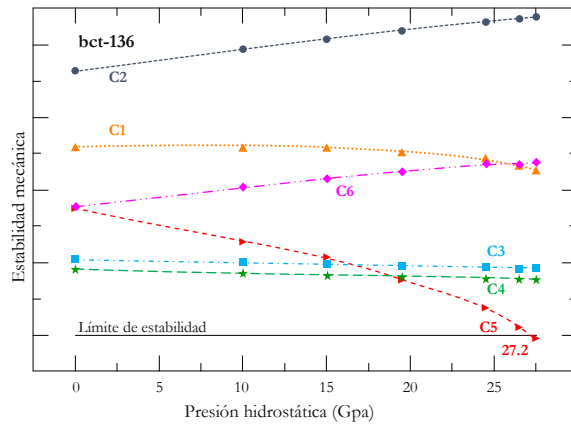


Figura 3.18 Criterios de estabilidad de Born para los polimorfos propuestos bct-136 a), o62 b), o43 c) y tr-154 d) bajo presión hidrostática.

3.3.5 Propiedades mecánicas

Las deformaciones mecánicas más comunes son a compresión, corte y elongación, cada una descrita a través de los módulos de Young (E), Bulto (B) y Corte (G), respectivamente. La más importante en este trabajo es la dureza, una peculiar combinación de las deformaciones mencionadas, cuya interrelación ha sido descrita anteriormente. Todas estas propiedades se han estimado en base a los módulos de elasticidad obtenidos en la sección anterior y se resumen en la Tabla 3.6. Se muestra E para materiales monocristalinos por servir de clara referencia sobre la anisotropía mecánica de cada polimorfo. En cambio, a fin de tener una aproximación a la ingeniería del material, B y G se presentan en estado policristalino, puesto que ni el tamaño de grano ni el politipo han sido reconocidos por tener un efecto significativo en los módulos elásticos de SiC^[176]. La primera derivada de B es la obtenida por el ajuste de los valores E-V a la ecuación de estado de Birch-Murnaghan (véase Figura 3.11), se puede notar la excelente correspondencia entre los valores de B obtenidos por dicho ajuste y aquellos obtenidos mediante los módulos de elasticidad. La dureza es obtenida en la aproximación de Chen^[94] al ser la deducida por la fenomenología experimental y tras haber confirmado su aplicabilidad.

Tabla 3.6 Propiedades mecánicas de polimorfos de SiC. Módulo de Young (E), Bulto (B) y Corte (G) en la aproximación de Hill^[21] y la Dureza (H) según el modelo descrito por Chen^[94]. El valor de la B' es el obtenido del ajuste de la ecuación de estado (Fig 3.11), todos los valores están dados en unidades de GPa.

	E_x	E_y	E_z	B_h	B'	G_h	H
3C	336.69	336.69	336.69	229.42	3.69	199.59	34.66
LDA				212 ^a , 225 ^b	3.7 ^a		
Exp				221 ^c , 227 ^d , 218 ^e	3.57 ^d , 3.75 ^e		
2H	509.45	509.45	561.36	230.27	3.72	197.54	33.82
LDA ^f				229	3.6		
4H	509.25	509.25	563.49	229.89	3.71	201.54	35.21
Exp				225 ^g , 234.3 ^h , 222.2 ⁱ		189.9 ^g	31.9 ^j
6H	499.27	499.27	565.64	229.74	3.69	200.62	34.94
bct-136	340.75	340.75	514.48	214.39	3.58	155.5	23.3
o62	93.64	402.97	202.29	170.58	1.52	103.69	13.87
o43	632.94	363.16	552.63	228.57	3.89	189.07	31.39
tr-154	456.75	456.75	541.19	218.74	3.79	184.32	31.62

^a de ref [79] ^d de ref [178] ^g de ref [179] ^j de ref [181]

^b de ref [177] ^e de ref [172] ^h de ref [180]

^c de ref [171] ^f de ref [174] ⁱ de ref [175]

De los valores de estructuras hexagonales se denota una ligera anisotropía de E a lo largo de la dirección de apilamiento totalmente esperada si se tiene en cuenta que la construcción de estos politipos es a partir de la misma bicapa base, de modo que aun con rotaciones, las características de este plano se mantienen, no así en la dirección [0001]. Aunque 3C puede ser representado en esta orientación hexagonal, en el cálculo se mantiene la orientación cúbica, de modo que los valores de E en el plano xy difieren. Sin embargo, al presentar los valores para el policristal esta discrepancia se disipa con la direccionalidad preferencial del monocristal equiparándose los valores de 3C y los hexagonales.

Para o62, las fuertes desviaciones en la longitud de enlace y su estructura cristalina abierta generan la acentuada anisotropía de E en las tres direcciones. Esta situación se refleja al promediar el comportamiento mecánico, haciendo de su dureza la más baja obtenida. Si bien la estructura bct-136 no presenta enlaces paralelos a la dirección [001], como lo hace en [100] y

[010], es ésta la que presenta mayor resistencia a la deformación, posiblemente debido a que los enlaces más amplios no tienen proyección en esta dirección.

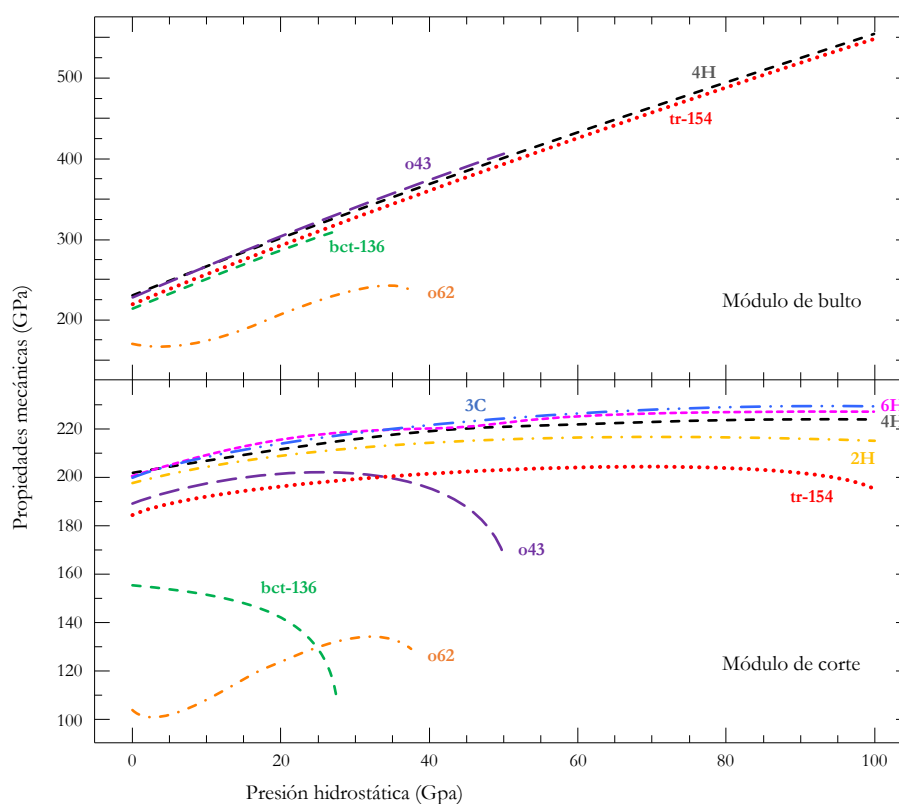


Figura 3.19 Módulo de Bulto (B) y Corte (G) de los polimorfos de SiC en la aproximación de Hill^[21], para B, de los polítipos conocidos solo se presenta 4H ya que el resto se ubica justo en la misma línea.

Los mayores valores de dureza se encontraron en o43 y tr-154. La primera se describió como estructuralmente próxima al polítipo 3C, sus enlaces más cortos tienen prácticamente la misma longitud que en 3C y se proyectan en las direcciones [100] y [001], generando allí los mayores módulos de Young, en la dirección y solo se tiene contribución de los de longitud 1.93 Å, los más extensos encontrados, reduciendo la resistencia a la deformación en esta dirección, sin embargo, el promedio de la respuesta mecánica es de 31.39 GPa de dureza, valor próximo a los 35.21 GPa de 4H. Mientras que tr-154 presenta longitudes de enlace mayores que cualquiera de los polítipos conocidos, su homogeneidad hace que el promedio se mantenga muy cercano a los valores del monocristal y su dureza, de 31.62 GPa es el mejor valor encontrado en este trabajo e incluso, el polimorfo o62 se encuentra dentro de la clasificación de alta dureza^[21].

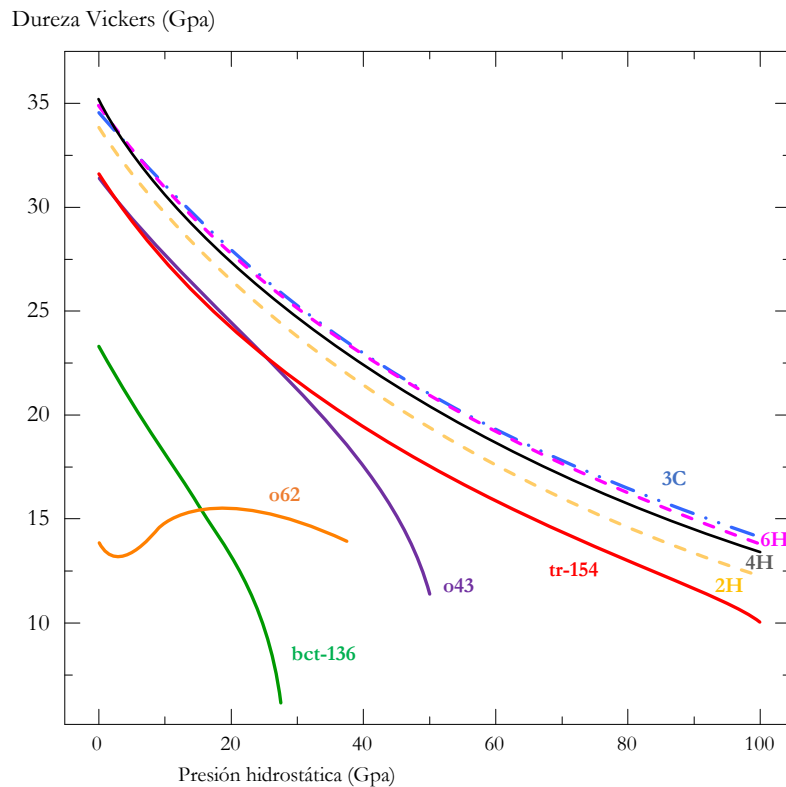


Figura 3.20 Dureza Vickers según el modelo descrito por Chen[94] de los polimorfos de SiC sometidos a presión hidrostática.

La respuesta mecánica de los polimorfos sometidos a presión hidrostática se muestra en las Figuras 3.19 y 3.20. Intuitivamente se espera que la dureza aumente con la presión hidrostática puesto que el material tiende a incrementar su densidad y con ello su módulo de compresibilidad. Esto último es acertado, aunque al considerar a la dureza como un proceso compuesto y complejo, la poca variación del módulo de corte hace que el mecanismo de dureza que describe Chen^[94] se vea alterado. Experimentalmente un ensayo de dureza se realiza penetrando el material a prueba con una punta de diamante, bajo presión hidrostática el módulo B incrementa, sin embargo, la estructura atómica del material se vuelve propensa a deformaciones de corte cuya resistencia no fue proporcionalmente incrementada como B, haciendo que las dislocaciones generadas por el diamante continúen sin gran oposición, lo que globalmente se observa como una disminución en la dureza.

Conclusiones

Se aplicó exitosamente la metodología evolucionaria para la predicción de cuatro nuevos polimorfos de SiC significativamente diferentes a los polítipos conocidos, estos son estables mecánica y dinámicamente, y dos de ellos están dentro del cono de estabilidad entálpica.

De los cuatro nuevos polimorfos reportados aquí, dos tienen dureza calculada por encima de los 30 GPa, el menor valor obtenido es de 13.87 clasificándose también como material de alta dureza.

El tiempo de generación y caracterización de nuevas estructuras cristalinas estables se reduciría significativamente con el uso de cálculos mecano-cuánticos en la etapa de búsqueda.

Los resultados obtenidos empleando potenciales clásicos semiempíricos demuestran que es posible predecir nuevas estructuras cristalinas con propiedades específicas aun sin grandes recursos computacionales.

Sin embargo, un trabajo de investigación más completo incluiría la exploración de diferentes proporciones de los mismos elementos, es decir, aquí siempre se trabajó con carburo de silicio en relación uno a uno (SiC) cuando lo adecuado es estudiar el sistema $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ ($0 < x < 1$) y aumentando en cada caso el número de átomos por celda, pues como se mencionó, pudieran existir estructuras de mayor interés que no fue posible detectar en este trabajo.

Los polimorfos reportados aquí son el resultado de simulaciones numéricas tomando en cuenta las herramientas físico-matemáticas apropiadas y datos empírica y experimentalmente conocidos, por lo que son totalmente hipotéticos, aunque se ha dado evidencia de su estabilidad energética, mecánica y dinámica, pero... ¿pudieran estos ser obtenidos experimentalmente?

Referencias

- [1] P. W. Anderson
Science **177**, 393 (1972)
- [2] S. Curtarolo, G. L. W. Hart, M. B. Nardelli, N. Mingo, S. Sanvito y O. Levy
Nat. Mater. **12**, 191 (2013)
- [3] S. Curtarolo, D. Morgan, K. Persson, J. Rodgers y G. Ceder
Phys. Rev. Lett. **91**, 135503 (2003)
- [4] C. C. Fischer, K. J. Tibbetts, D. Morgan y G. Ceder
Nat. Mater. **5**, 641 (2006)
- [5] G. A. Franco y A. H. Romero
J. Chem. Theory Comput. **12**, 3416 (2016)
- [6] J. Maddox
Nature **335**, 201 (1988)
- [7] A. R. Oganov y C. W. Glass
J. Chem. Phys. **124**, 244704 (2006)
- [8] S. Kirkpatrick, C. D. Geratt Jr. y M. P. Vecchi
Science **220**, 671 (1983)
- [9] J. Pannetier, J. B. Alsina, J. R. Carvajal y V. Caignaert
Nature **346**, 343 (1990)
- [10] J. C. Schön y M. Jasen
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **35**, 1286 (1996)
- [11] J. David y J. P. K. Doye
J. Phys. Chem. A **101**, 5111 (1997)
- [12] R. Martoňák, A. Laio y M. Parrinello
Phys. Rev. Lett. **90**, 075503 (2003)
- [13] S. Gödecker
J. Chem. Phys. **120**, 9911 (2004)
- [14] T. S. Bush, C. R. Catlow y P. D. Battle
J. Mater. Chem. **5**, 1269 (1995)
- [15] S. M. Woodley, P. D. Battle, J. D. Gale y C. R. Catlow
Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 2535 (1999)
- [16] W. McCulloch y W. Pitts
(1943)
- [17] J. Kennedy y R. Eberhart
Proceedings of the IEEE International Neural Networks Conference, vol. 4, pp. 1942-1948, 1995
- [18] S. T. Call, D. Y. Zubarev y A. I. Boldyrev
J. Comput. Chem. **28**, 1177 (2007)
- [19] X. S. Yang
Int. J. Bio-inspired Comp. **2**, 78 (2010)
- [20] Y. Wang, J. Lv, L. Zhu y Y. Ma
Phys. Rev. B **82**, 094116 (2010)
- [21] C. M. Sung y M. Sung
Mater. Chem. Phys. **43**, 1 (1996)
- [22] F. P. Bundy
Am. Mineral. **231**, 62 (1974)
- [23] J. Haines, J. M. Léger y G. Bocquillon
Annu. Rev. Mater. Res. **31**, 1 (2001)
- [24] W. L. Mao, H. K. Mao, P. J. Eng, T. P. Trainor, M. Newville, C. C. Kao, D. L. Heinz, J. Shu, Y. Meng y R. J. Hemley
Science **302**, 425 (2003)
- [25] Q. Li, Y. Ma, A. R. Oganov, H. Wang, H. Wang, Y. Xu, T. Cui, H. K. Mao y G. Zou
Phys. Rev. Lett. **102**, 175506 (2009)
- [26] K. Umemoto, R. M. Wentzcovitch, S. Saito y T. Miyake
Phys. Rev. Lett. **104**, 125504 (2010)
- [27] J. T. Wang, C. Chen y Y. Kawazoe
Phys. Rev. Lett. **106**, 075501 (2011)
- [28] Z. Zhao, B. Xu, X. F. Zhou, L. M. Wang, B. Wen, J. He, Z. Liu, H. T. Wang y T. Tian
Phys. Rev. Lett. **107**, 215502 (2011)
- [29] M. Amsler, J. A. F. Livas, L. Lehtovaara, F. Balima, S. A. Ghasemi, D. Machon, S. Pailhès, A. Willand, D. Caliste, S. Botti, A. San Miguel, S. Goedecker y M. A. L. Marques
Phys. Rev. Lett. **108**, 065501 (2012)
- [30] C. He, L. Sun, C. Zhang, X. Peng, K. Zhang y J. Zhong
Solid State Comm. **152**, 1560 (2012)
- [31] C. Cheng, Z. L. Lv, Y. Cheng, X. R. Chen y L. C. Cai
Diamond Relat. Mater. **43**, 49 (2014)
- [32] F. Tian, X. Dong, Z. Zhao, J. He y H. T. Wang
J. Phys.: Condens. Matter **24**, 165504 (2012)
- [33] T. Ferroir, L. Dubrovinsky, A. E. Goresy, A. Simionovici, T. Nakamura y P. Gillet
Earth Planet. Sci. Lett. **290**, 150 (2010)
- [34] K. E. Spear, A. W. Phelps y W. B. White
J. Mater. Res. **5**, 2277 (1990)
- [35] R. H. Wentorf Jr.
J. Chem. Phys. **26**, 956 (1957)
- [36] B. Wen, J. J. Zhao, R. Melnik y Y. J. Tian
Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 14565 (2011)
- [37] L. Hromadová y R. Martoňák
Phys. Rev. B **84**, 224108 (2011)
- [38] Z. P. Li y F. G. Gao

- Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 869 (2012)
- [39] C. Y. He, L. Z. Sun, C. X. Zhang, X. Y. Peng, K. W. Zhang y J. X. Zhong
Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 10967 (2012)
- [40] X. Jang, J. J. Zhao y R. Ahuja
J. Phys.: Condens. Matter **25**, 122204 (2013)
- [41] Q. Huang, D. L. Yu, Z. S. Zhao, S. W. Fu, M. Xiong, Q. Q. Wang, Y. F. Gao, H. Luo, J. L. He y Y. J. Tian
J. Appl. Phys. **112**, 053518 (2012)
- [42] G. Yang y B. F. Chen
J. Alloys Compd. **598**, 54 (2014)
- [43] D. M. Teter
MRS Bull. **23**, 22 (1998)
- [44] X. F. Zhou, J. Sun, Y. X. Fan, J. Chen, H. T. Wang X. Guo, J. He y Y. Tian
Phys. Rev. B **76**, 100101(R) (2007)
- [45] V. L. Solozhenko, D. Andrault, G. Fiquet, M. Mezouar y D. C. Rubie
Appl. Phys. Lett. **78**, 1385 (2001)
- [46] V. L. Solozhenko, S. N. Dub y N. V. Novikov
Diamond Relat. Mater. **10**, 2228 (2001)
- H. W. Hubble, I. Kudryashov, V. L. Solozhenko, P. V. Zinin, S. K. Sharma y L. C. Ming
J. Raman Spectrosc. **35**, 822 (2004)
- [47] X. F. Zhou, J. Sun, Q. R. Quian, X. Guo, Z. Liu, Y. Tian y H. T. Wang
J. Appl. Phys. **105**, 093521 (2009)
- [48] K. Järrendahl y R. F. Davis
Semicond. Semimet. **52**, 1 (1998)
- [49] G. Gao, N. W. Ashcroft y R. Hoffmann
J. Am. Chem. Soc. **135**, 11651 (2013)
- [50] E. Konstantinova, M. J. V. Bell y V. Anjos
Intermetallics **16**, 1040 (2008)
- [51] G. R. Fisher y P. Barnes
Phil. Mag. B **61**, 217 (1990)
- [52] A. Addamino
Silicon Carbide, Univ. South Carolina Press, 1973
- [53] M. W. Chase, C. A. Davies, J. R. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald y A. N. Syverud
J. Phys. Chem. Ref. Data **14**, Suppl. 1 (1985)
- [54] J. Serrano, J. Stremper, M. Cardona, M. S. Böhning, H. Requardt, M. Lorenzen, B. Stojetz, P. Pavone y W. J. Choyke
Appl. Phys. Lett. **80**, 4360 (2002)
- H. Bilz y W. Kress
Phonon Dispersion Relations in Insulators, Vol. 10, Springer, 1979
- [55] G. L. Harris
Properties of Silicon Carbide, INSPEC, London, Institution of Electrical Engineers, 1995
- [56] A. Oliveros, A. G. Elie y S. E. Saddow
Biomed Microdevices **15**, 353 (2013)
- [57] T. Hinoki, Y. Katoh, L. L. Snead, H. C. Jung, K. Ozawa, H. Katsui, Z. H. Zhong, S. Kondo, Y. H. Park, C. Shih, C. M. Parish, R. A. Meisner y A. Hasegawa
Mater. Trans. **54**, 472 (2013)
- [58] D. Woodilla, M. Buonomo, I. Bar-On, N. R. Katz y T. Whalen
J. Am. Ceram. Soc. **76**, 249 (1993)
- [59] L. Pizzagalli
Acta Materialia **78**, 236 (2014)
- [60] R. C. Clarke, C. D. Brandt, S. Sriram, R. R. Siergiej, A. W. Morse, A. K. Agarwal, L. S. Chen, V. Balakrishna y A. A. Burk
Proceedings of the High-Temperature Electronic Materials, Devices and Sensors Conference, pp. 18-28, 1998
- [61] A. S. Bakin, S. I. Dorozhki y A. S. Zubrilov
Proceedings of the 4th International High Temperature Electronics Conference, pp. 253-256, 1998
- [62] J. A. Cooper Jr. y A. Agarwal
Proceedings of the IEEE, vol. 90, pp. 956-968, 2002
- [63] P. Masri
Surf. Sci. Rep. **48**, 1 (2002)
- [64] J. Yan, X. Gai y H. Harada
J. Nanosci. Nanotechnol. **10**, 7808 (2010)
- [65] R. Eberhart y Y. Shi
Proceedings of the IEEE Evolutionary Computation Congress, vol. 1, pp. 84-88, 2000
- [66] Y. Wang, J. Lv, L. Zhu y Y. Ma
Comp. Phys. Comm. **183**, 2063 (2010)
- [67] I. C. Trelea
Info. Proc. Lett. **85**, 317 (2003)
- [68] R. Biswas y D. R. Hamann
Phys. Rev. B **36**, 6434 (1987)
- [69] J. Tersoff
Phys. Rev. Lett. **56**, 632 (1986)
- [70] *Id.*
Phys. Rev. B **37**, 6991 (1988)
- [71] J. D. Gale y A. L. Rohl
Mol. Sim. **29**, 291 (2003)
- [72] J. Ferrante, J. R. Smith y J. H. Rose
Phys. Rev. Lett. **50**, 1385 (1983)
- [73] G. C. Abell
Phys. Rev. B **31**, 6184 (1985)

- [74] M. T. Yin y M. L. Cohen
Phys. Rev. B **29**, 6996 (1984)
- [75] *Id*
Phys. Lett. **50**, 2006 (1983)
- [76] J. Tersoff
Phys. Rev. Lett. **61**, 2879 (1988)
- [77] *Id*
Phys. Rev. B **38**, 9902 (1988)
- [78] *Id*
Phys. Rev. B **39**, 5566 (1989)
- [79] K. J. Chang y M. L. Cohen
Phys. Rev. B **35**, 8196 (1987)
- [80] D. H. Lee y J. D. Joannopoulos
Phys. Rev. Lett. **48**, 1846 (1982)
- [81] J. D. Gale
J. Chem. Soc., Farad. Trans. **93**, 629 (1997)
- [82] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling y B. P. Flannery
Numerical Recipes in Fortran: The Art of Scientific Computing, Cambridge Univ. Press, 1986
- [83] D. F. Shanno
Math. Comput. **24**, 647 (1970)
- T. H. Fischer y J. Almlöf
J. Phys. Chem. **96**, 9768 (1992)
- [84] F. Gao, J. He, E. Wu, S. Liu, D. Yu, D. Li, S. Zhang y Y. Tian
Phys. Rev. Lett. **91**, 015502 (2003)
- [85] P. Manca
J. Phys. Chem. Sol. **20**, 268 (1961)
- [86] J. J. Gilman
J. Appl. Phys. **46**, 5110 (1975)
- [87] R. B. Kaner, J. J. Gillman y A. H. Tolbert
Science **308**, 1268 (2005)
- [88] V. D. Blank, S. G. Buga, N. R. Serebryanaya, V. N. Denisov, G. A. Dubitsky, A. N. Ivlev, B. N. Marvin y M. Y. Popov
Phys. Lett. A **205**, 208 (1995)
- [89] A. Šimůnek
Phys. Rev. B **75**, 172108 (2007)
- [90] X. Zhang, Y. Wang, J. Lv, C. Zhu, Qian Li, M. Zhang, Q. Li y Y. Ma
J. Chem. Phys. **138**, 114101 (2013)
- [91] A. Šimůnek y J. Vackář
Phys. Rev. Lett. **96**, 085501 (2006)
- [92] K. Li, X. Wang, F. Zhang y D. Xue
Phys. Rev. Lett. **100**, 235504 (2008)
- K. Li y D. Xue
Chin. Sci. Bull. **54**, 131 (2009)
- [93] Y. Tian, B. Xu y Z. Zhao
Int. J. Refract. Met. Hard Mater. **33**, 93 (2012)
- [94] X.Q. Chen, H. Niu, D. Li y Y. Li
Intermetallics **19**, 1275 (2011)
- [95] F. M. Gao y L. H. Gao
J. Superhard Mater. **32**, 148 (2010)
- [96] E. Schrödinger
Ann. Phys. **385**, 437 (1926)
- [97] M. Born y Oppenheimer
Ann. Phys. **389**, 457 (1927)
- [98] J. C. Slater
Phys. Rev. **34**, 1293 (1929)
- [99] P. Hohenberg y W. Kohn
Phys. Rev. **136**, B864 (1964)
- [100] W. Kohn y L. J. Sham
Phys. Rev. **140**, A1133 (1965)
- [101] V. Fock
Z. Phys. **61**, 126 (1930)
- [102] A. L. Fetter y J. D. Walecka
Quantum theory of many-particle systems, Dover, New York, 2003
- [103] D. M. Ceperly y B. J. Alder
Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980)
- [104] J. P. Perdew y A. Zunger
Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981)
- [105] R. Q. Hood, M. Y. Chou, A. J. Williamson, G. Rajagopal, R. J. Needs y W. M. C. Foulkes
Phys. Rev. Lett. **78**, 3350 (1997)
- [106] R. Q. Hood, M. Y. Chou, A. J. Williamson, G. Rajagopal y R. J. Needs
Phys. Rev. B **57**, 8972 (1998)
- [107] F. Giustino
Modeling using Density Functional Theory, Properties & Predictions, Oxford Univ. Press, 2014
- [108] H. J. Monkhorst y J. D. Pack
Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976)
- [109] D. R. Hamann, M. Schlüter y C. Chiang
Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979)
- [110] N. Troullier y J. L. Martins
Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991)
- [111] D. Vanderbilt
Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990)
- [112] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson y M. C. Payne
Z. Kristallogr. **220**, 567 (2005)
- [113] R. P. Feynman
Phys. Rev. **56**, 340 (1939)
- [114] J. F. Nye

- Physical Properties of crystals: Their representation by tensors and matrices*, Oxford Univ. Press, 1985
- [115] R. W. Rice, C. C. Wu y F. Boichelt
J. Am. Ceram. Soc. **77**, 2539 (1994)
- [116] N. Hansen
Scr. Mater. **51**, 801 (2004)
- [117] J. M. Toonder, J. A. W. Dommelen y F. P. T. Baaijens
Mod. Simul. Mater. Sci. Eng. **7**, 909 (1999)
- [118] W. Voigt
Lehrbuch der Krystallphysik, Leipzig, 1928
- [119] R. D. Cook y W. C. Young
Advanced Mechanics of Materials, Macmillan, 1985
- [120] A. Reuss
Z. Angew. Math. Mech. **9**, 49 (1929)
- [121] R. Hill
Proc. Phys. Soc. A **65**, 349 (1952)
- [122] M. Born
Proc. Camb. Philos. Soc. **36**, 160 (1940)
- [123] M. Born y K. Huang
Dynamics Theory of Crystal Lattices, Oxford Univ. Press, 1954
- [124] W. L. Ferrar
Algebra, Oxford Univ. Press, 1957
- [125] J. Wang, J. Li, S. Yip, S. Phillpot y D. Wolf
Phys. Rev. B **52**, 12627 (1995)
- [126] J. Wang y S. Yip
Phys. Rev. Lett. **71**, 4182 (1993)
- [127] H. Dong, A. R. Oganov, Q. Zhu y G. R. Qian
Sci. Rep. **5**, 9870 (2015)
- [128] I. V. Jaime, R. S. Pérez, S. Botti, M. A. L. Marques, M. Amsler, S. Goedecker y A. H. Romero
J. Alloys Compd. **655**, 147 (2016)
- [129] R. H. Wentorf Jr. y J. S. Kasper
Science **139**, 338 (1963)
- [130] M. T. Yin
Phys. Rev. B **30**, 1773 (1984)
- [131] A. B. Hernández, T. Rangel, A. H. Romero, G. M. Rignanese, M. S. Villanueva y E. C. Anota
J. Appl. Phys. **113**, 193504 (2013)
- [132] J. D. Barnett, V. E. Dean y H. T. Hall
J. Appl. Phys. **37**, 875 (1966)
- [133] P. A. Schultz, K. Leung y E. B. Stechel
Phys. Rev. B **59**, 773 (1999)
- [134] Y. Omata, Y. Yamagami, K. Tadano, T. Miyake y S. Saito
Physica A **29E**, 454 (2005)
- [135] Y. Fujimoto, T. Koretsune, S. Saito, T. Miyake y A. Oshiyama
New J. Phys. **10**, 083001 (2008)
- [136] F. Bechstedt, P. Käckell, A. Zywietz, K. Karch, B. Adolph, K. Tenelsen y J. Furthmüller
Phys. Stat. Sol. B **202**, 35 (1997)
- [137] N. Bernstein, H. J. Gotsis, D. A. Papaconstantopoulos y M. J. Mehl
Phys. Rev. B **71**, 075203 (2005)
- [138] K. H. Hellwege y O. Madelung
Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Vol. 17a, Springer-Verlag, Berlin, 1982
- [139] R. F. Adamsky y K. M. Merz
Z. Krist. **111**, 350 (1959)
- [140] A. Bauer, J. Kräußlich, L. Dressler, P. Kuschnerus, J. Wolf, K. Goetz, P. Käckell, J. Furthmüller y F. Bechstedt
Phys. Rev. B **57**, 2647 (1998)
- [141] P. Villars y L. D. Calvert
Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, 2th ed, ASM Int., Cleveland, 1991
- [142] Z. Jiang, X. Xu, H. Wu, F. Zhang y Z. Jin
Solid State Comm. **123**, 263 (2002)
- [143] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao y J. P. Perdew
Phys. Rev. B **69**, 075102 (2004)
- [144] B. Farid y R. J. Needs
Phys. Rev. B **45**, 1067 (1992)
- [145] P. Käckell, B. Wenzien y F. Bechstedt
Phys. Rev. B **50**, 17037 (1994)
- [146] S. Limpijumnong y W. R. L. Lambrecht
Phys. Rev. B **57**, 12017 (1998)
- [147] P. Y. Dai, Y. Z. Wang, G. L. Liu, B. Wang, Y. G. Shi, J. F. Yang, G. J. Qiao y H. J. Wang
Acta Materialia **59**, 6257 (2011)
- [148] D. Nakamura, I. Gunjishima, S. Yamaguchi, T. Ito, A. Okamoto, H. Kondo, S. Onda y K. Takatori
Nature **430**, 1009 (2004)
- [149] C. H. Park, B. H. Cheong y K. H. Lee
Phy. Rev. B **49**, 4485 (1994)
- [150] A. Zywietz, K. Karch y F. Bechstedt
Phys. Rev. B **54**, 1791 (1996)
- [151] H. N. Baumann
J. Electrochem. Soc. **99**, 109 (1952)
- [152] J. Dong y A. B. Chen
SiC Power Materials Devices and applications, Z. C. Feng ed, Springer-Verlag, Berlin, 2004
- [153] W. A. Harrison
Electronic structure and properties of solids, Dover Pub., Inc, New York, 1989

- [154] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, I. Halow, S. M. Bailly y R. H. Shumm
Selected values of chemical thermodynamics properties, tables, for the first thirty-four elements in the standard order of arrangement, Natl. Bur. Stand. Tech. Note No. 270-3, U. S. GPO, Washington, D. C., 1968
- [155] R. G. Munro
J. Phys. Chem. Ref. Data **26**, 1195 (1997)
- [156] F. D. Murnaghan
Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, 244 (1994)
- [157] M. Yoshida y A. Onodera
Phys. Rev. B **48**, 10587 (1993)
- T. Sekine y T. Kobayashi
Phys. Rev. B **55**, 8034 (1997)
- [158] K. Karch, F. Bechstedt, P. Pavone y D. Strauch
Phys. Rev. B **53**, 13400 (1996)
- [159] Y. P. Lu, D. W. He, J. Zhu y X. D. Yang
Physica B **403**, 3543 (2008)
- [160] H. Y. Xiao, F. Gao, X. T. Zu y W. J. Weber
J. Phys.: Condens. Matter **21**, 245801 (2009)
- [161] W. S. Yoo y H. Matsunami
J. J. Appl. Phys. **30**, 545 (1991)
- S. Sugiyama y M. Togaya
J. Am. Ceram. Soc. **84**, 3013 (2001)
- [162] Y.-i. Matsushita y A. Oshiyama
Phys. Rev. Lett. **112**, 136403 (2014)
- [163] C. Persson y U. Lindelfelt
J. Appl. Phys. **82**, 5496 (1997)
- [164] B. Wenzien, P. Käckell, F. Bechstedt y G. Cappellini
Phys. Rev. B **52**, 10897 (1995)
- [165] L. J. Sham y M. Schlüter
Phys. Rev. Lett. **51**, 1888 (1983)
- [166] S. Baroni, P. Giannozzi y A. Testa
Phys. Rev. Lett. **58**, 1861 (1987)
- P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone y S. Baroni
Phys. Rev. B **43**, 7231 (1991)
- [167] H. Bilz y W. Kress
Phonon Dispersion Relations in Insulators.
Springer, vol. 10, 1979.
- [168] K. Parlinski y Y. Kawazoe
Phys. Rev. B **60**, 15511 (1999)
- O. Kavci y S. Cabuk
Comp. Mater. Sci. **95**, 99 (2014)
- [169] J. P. Perdew y M. Ernzerhof
Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions. Plenum Press, New York, 1998
- [170] H. Yao, L. Ouyang y W. Y. Ching
J. Am. Ceram. Soc. **90**, 3194 (2007)
- [171] K. K. Zhuravlev, A. F. Goncharov, S. N. Tkachev, P. Dera y V. B. Prakapenka
J. Appl. Phys. **113**, 113503 (2013)
- [172] W. R. L. Lambrecht, B. Segall, M. Methfessel y M. van Schilfgaarde
Phys. Rev. B **44**, 3685 (1991)
- [173] P. Djemia, Y. Roussigné, G. F. Dirras y K. M. Jackson
J. Appl. Phys. **95**, 2324 (2004)
- [174] K. Sarasamak, S. Limpijumng y W. R. L. Lambrecht
Comp. Mater. Sci. **49**, S43 (2010)
- [175] K. Kamitani, M. Grimsditch, J. C. Nipko, C. K. Loong, M. Okada y I. Kimura
J. Appl. Phys. **82**, 3152 (1997)
- [176] N. L. Hecht, D. E. McCullum y G. A. Graves
Ceramic Materials and Components for Engines, V. J. Tennery, ed., The American Ceramic Society, Westerville, OH, (1988)
- R. Ruh, A. Zagvil y J. Barlowe
Am. Ceram. Soc. Bull. **64**, 1368 (1985)
- [177] F. Gao y W. J. Weber
Phys. Rev. B **69**, 224108 (2004)
- [178] I. V. Aleksandrov, A. F. Goncharov, S. M. Stishov y E. V. Yakovenko
JETP Lett. **50**, 127 (1989)
- [179] R. D. Camahan
J. Am. Ceram. Soc. **51**, 223 (1968)
- [180] W. A. Bassett, M. S. Weathers y T. C. Wu, J.
Appl. Phys. **74**, 3824 (1993)
- [181] M. D. Unlu, G. Goller, O. Yucel y F. C. Sahin
Int. J. Mater. Res. **104**, 12 (2013) [Z. Metallkd]



BUAP

MEMORANDUM

Para:	Dr. Gregorio Hernández Cocoletzi, Presidente. Dr. José Elías López Cruz. Dra. Ana Lilia González Ronquillo. Dr. Alejandro Bautista Hernández, Asesor.
De:	Dr. Felipe Pérez Rodríguez, Secretario Académico.
Asunto:	Se cita al examen de grado de Maestría en Ciencias (en la especialidad de Ciencia de Materiales) del I.M.E. Iván Gerardo Pineda Rivera.
Fecha:	23 de noviembre de 2017

Me permito informarles que el Comité Académico del IFUAP, los ha designado integrantes del Comité para el EXAMEN DE GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS (EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES) del Ing. Iván Gerardo Pineda Rivera, con su tesis cuyo título es: "*Predicción de nuevos polimorfos de SiC de alta dureza*", que presentará el próximo día: Viernes 1ro. de diciembre, 2017 a las 10:00hrs. en el Auditorio del IFUAP.

Dr. Felipe Pérez Rodríguez
Secretario Académico