

**CONTRIBUCIÓN DEL ORDENAMIENTO MAGNÉTICO A
LA ESTABILIDAD Y LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA
DEL NITRURO DE CROMO**

MARCO MARÍN SUÁREZ

**UNIVERSIDAD EAFIT
ESCUELA DE CIENCIAS
FÍSICA APLICADA
MEDELLÍN**

2017

**CONTRIBUCIÓN DEL ORDENAMIENTO MAGNÉTICO A
LA ESTABILIDAD Y LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA
DEL NITRURO DE CROMO**

MARCO MARÍN SUÁREZ

**Proyecto de grado para optar al título de Magíster en Física
Aplicada**

Asesor: M.Sc Mario Elkin Vélez Ruiz

**UNIVERSIDAD EAFIT
ESCUELA DE CIENCIAS
FÍSICA APLICADA
MEDELLÍN**

2017

*Dedicado a
aquellos gigantes,
que me han prestado sus hombros*

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo no habría sido posible sin la influencia directa o indirecta de muchas personas a las que agradezco profundamente por estar presentes en las distintas etapas de su elaboración, así como en otros aspectos de mi vida. Agradezco al profesor Mario Elkin Vélez Ruiz, por estar siempre presto a asesorarme en mis dudas, por el interés y devoción mostrado en el proyecto, y por tener la paciencia para trabajar en este, además del interés que ha mostrado por mi formación académica. Además agradezco al Centro de Computación Científica Apolo y todo su equipo de trabajo ya que sin su soporte los cálculos hechos en este trabajo no hubiesen sido realizados.

A todos y cada uno de los profesores que participaron en mi proceso de formación de la maestría y el pregrado, dentro y fuera del aula, sin ellos mi conocimiento sería aún mas incompleto que ahora. Agradezco especialmente a los profesores Daniel Velásquez Prieto y Álvaro Andrés Velásquez Torres pues su modo de ver la física me inspira cada vez más. Y a aquellos profesores de asignaturas por las cuales no expresaba gran interés, pues ellos tuvieron la paciencia necesaria para guiarme por el proceso.

A mi madre Consuelo Suárez, cuya paciencia, amor, comprensión y apoyo me llevó a descubrir caminos que jamás me hubiese atrevido a recorrer, ella siempre me acompañó en cada uno de ellos, la reconozco como la principal artífice de mis logros y la persona que siempre me respalda. A mi padre Jaime Marín, mi ejemplo, mi maestro para la vida, la persona de la que heredé todo lo bueno que tengo, aquella persona a la que acudo a la hora de tomar decisiones críticas. Él, a pesar de no haber experimentado un proceso de aprendizaje similar al mío ha sabido sortear los obstáculos de la vida, y me ha dado todo lo que posee.

Y a mi compañera, la persona que sufrió con mis penas, compartió mis alegrías, me apoyó en mis dudas y me alentó en mis momentos de flaqueza. Ella luchó los últimos dos años hombro a hombro conmigo, y me inculcó el amor como el primer impulso para lograr los objetivos, sin ella hubiese desfallecido en los momentos oscuros, a mi amor: Verónica Toro Betancur.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	11
1.1. Planteamiento del Problema	11
1.2. Motivación	12
1.3. Objetivos	12
1.3.1. Objetivo general	12
1.3.2. Objetivos específicos	13
1.4. Organización del Documento	13
2. BASES TEÓRICAS	14
2.1. Magnetismo en Materiales	14
2.1.1. Interacción de intercambio	15
2.1.2. Tipos de ordenamiento magnético	16
2.2. Estabilidad	19
2.2.1. Estabilidad dinámica	19
2.2.2. Estabilidad termodinámica	21
2.3. Teoría del Funcional Densidad	22
2.3.1. Aproximación de gradiente generalizado	24
2.3.2. Funcional híbrido	24

2.3.3. Funciones base	25
2.4. Análisis Poblacional de Mulliken	26
2.5. Cálculo de Frecuencias Fonónicas	26
3. ESTADO DEL ARTE	28
3.1. Generalidades Acerca del CrN	28
3.2. Estudios Experimentales	28
3.3. Estudios Teóricos	30
3.4. Estado Actual y Antecedentes	35
4. MÉTODOS	40
4.1. Antecedentes	40
4.2. Detalles Computacionales Generales	41
4.3. Obtención de los Ordenamientos Ferromagnéticos	41
4.4. Obtención de los Ordenamientos Antiferromagnéticos	42
4.5. Proceso de Optimización	43
4.6. Cálculos de Frecuencias Vibracionales en Γ	43
4.7. Seguimiento de Modos Inestables	44
4.8. Cálculo del Espectro Fonónico	45
4.9. Cálculos Finales	45
4.9.1. Cálculo de bandas de energía y DOS electrónica	45
4.9.2. Topología de la densidad electrónica	46
4.9.3. Análisis poblacional de Mulliken	46
5. RESULTADOS	47

5.1. Estructuras Magnéticas	47
5.2. Estudio de la Estabilidad Dinámica	49
5.2.1. Cristal 1 FM	49
5.2.2. Cristal 1 AFM	51
5.2.3. Cristal 2 FM	51
5.2.4. Cristal 2 AFM	54
5.2.5. Cristal 3 FM	55
5.2.6. Cristal 3 AFM	56
5.2.7. Cristal 4 FM	56
5.3. Estructura Electrónica	58
5.3.1. Diagramas de bandas y DOS	59
5.3.2. Topología de la densidad electrónica	64
6. CONCLUSIONES	69
BIBLIOGRAFÍA	72
APÉNDICES	81
A. ARCHIVOS DE ENTRADA PARA CRYSTAL14	82
A.1. Optimización	82
A.2. Cálculo de Frecuencias en Γ	87
A.3. Seguimiento de Modos Inestables	90
A.4. Cálculo de Dispersión Fonónica	91
A.5. Cálculos de Estructura Electrónica	96
A.6. Conjuntos de Funciones Base y Funcional de Intercambio	99

LISTA DE FIGURAS

2.1. Formas de antiferromagnetismo en una celda cúbica simple	19
2.2. Ejemplos de relaciones de dispersión de fonones	20
3.1. Estructuras estudiadas	36
3.2. Diagrama de bandas del Cristal 1 estudiado previamente	38
3.3. Diagrama de bandas del Cristal 2 estudiado previamente	38
3.4. Diagrama de bandas del Cristal 3 estudiado previamente	39
3.5. Diagrama de bandas del Cristal 4 estudiado previamente	39
5.1. Diagrama de dispersión fonónica del Cristal 1 FM	50
5.2. Modelo estructural surgido del Cristal 1 AFM	51
5.3. Modelo estructural surgido del Cristal 2 FM	53
5.4. Diagrama de dispersión fonónica del Modelo Estructural 1	53
5.5. Diagrama de dispersión fonónica del Modelo Estructural 2	54
5.6. Diagrama de dispersión fonónica del Modelo Estructural 3	55
5.7. Diagrama de dispersión fonónica del Cristal 3 AFM	56
5.8. Modelo estructural surgido del Cristal 4 FM	57
5.9. Diagrama de bandas electrónicas del Modelo Estructural 1	60
5.10. Densidad de estados electrónicos del Modelo Estructural 1	61
5.11. Diagrama de bandas electrónicas del Modelo Estructural 2	62

5.12. Densidad de estados del Modelo Estructural 2	62
5.13. Diagrama de bandas electrónicas del Modelo Estructural 3	63
5.14. Densidad de estados del Modelo Estructural 3	64
5.15. Topología del Modelo Estructural 1	65
5.16. Topología del Modelo Estructural 2	66
5.17. Topología del Modelo Estructural 3	67
5.18. Densidad de espín de los modelos estructurales	68

LISTA DE TABLAS

3.1. Módulos elásticos experimentales	29
3.2. Módulos elásticos teóricos	31
3.3. Fases cristalinas de CrN a estudiar	37
4.1. Información atómica de las estructuras iniciales.	40
4.2. Parámetros para el uso del barrido de modos	44
5.1. Fases cristalinas magnéticas de CrN optimizadas	48
5.2. Frecuencias en el punto Γ de las estructuras iniciales.	50
5.3. Frecuencias en Γ del la estructura surgida del Cristal 1 AFM	52
5.4. Frecuencias en Γ del Modelo Estructural 1	52
5.5. Frecuencias en Γ del modelo estructural surgido del Cristal 4 FM	58
5.6. Fases cristalinas magnéticas de CrN estables	58
5.7. Información de los puntos críticos de enlace	64

RESUMEN

El efecto de la imposición del ordenamiento magnéticos en la estabilidad y la estructura electrónica en fases sólidas de nitruro de cromo (CrN) fue estudiada, basado en cálculos con la teoría del funcional densidad (DFT, siglas en inglés) y funcional híbrido no local PBE0, tal y como se implementa en el programa CRYSTAL14. Los cálculos fueron realizados en dos fases hipotéticas y dos fases reportadas de CrN previamente analizadas en el marco del presente proyecto. Para analizar el efecto de los momentos magnéticos netos en la estabilidad se calculó la dispersión fonónica de la red con el fin de verificar la estabilidad dinámica del sólido. Además se realizó un barrido de deformaciones en los modos imaginarios de algunas de las fases que resultaron inestables, con el fin de obtener estructuras nuevas más estables. Para estudiar el efecto de los momentos magnéticos netos se calcularon las bandas de energía electrónica, la densidad de estados electrónicos (DOS, siglas en inglés) y se analizó la topología de la densidad electrónica con base en la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM, siglas en inglés).

Se comprobó que la imposición de arreglos magnéticos tiene como primer efecto disminuir la energía de cohesión aumentando la estabilidad termodinámica de las estructuras. Además se obtuvieron tres estructuras dinámicamente estables, una de las cuales surge de inestabilidades dinámicas y es completamente nueva. Se observó además que la imposición de momentos magnéticos a los átomos de cromo tiene como efecto disminuir la DOS al nivel de Fermi al punto de que una de las fases estables pasa de ser un conductor a ser un semiconductor de banda prohibida indirecta. Se evidenció cómo la DOS pone de manifiesto el arreglo de espines que existe en la estructura. Por último fue posible mostrar cómo el tipo de enlace entre átomos no se ve afectado por la adición de un ordenamiento magnético a la estructura, además se pudo calcular el momento magnético de los átomos de cromo de estas tres fases estables.

*“En lo tocante a la ciencia,
la autoridad de un millar no es superior
al humilde razonamiento de un hombre”*

Galileo Galilei

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Planteamiento del Problema

El nitruro de cromo (CrN) es un material con altas prestaciones tecnológicas. Debido a su alta resistencia a la corrosión [1, 2], alta dureza y conductividad, y alto punto de fusión [3]; es usado como material de recubrimiento en dispositivos de almacenamiento magnético [4, 5]. Por lo tanto es importante estudiar el ordenamiento magnético de las diferentes formas sólidas de este material. Y determinar qué configuraciones estables surgen cuando se impone cierto comportamiento magnético del material. En la actualidad se han encontrado varias fases cristalinas diferentes de CrN, y otras han sido estudiadas teóricamente [6, 7, 8], todas teniendo un ordenamiento ferromagnético o antiferromagnético.

Para esta investigación se obtuvieron previamente cuatro fases de nitruro de cromo, su estabilidad termodinámica fue confirmada y su estructura electrónica calculada en un artículo publicado como parte del presente proyecto [9]. Sin embargo su ordenamiento magnético no ha sido aún establecido, como tampoco su estabilidad dinámica, esto da pie a creer que el estado actual de las fases puede no ser estable. Por lo tanto estas estructuras podrían volverse estables si se les impone un ordenamiento magnético, por otra parte podrían no serlo bajo ningún ordenamiento, y un modo vibracional las transformaría en otras estructuras de simetría más baja.

El presente proyecto se basa en aplicar lo anterior y poder determinar nuevas estructuras magnéticas estables de nitruro de cromo. Además de calcular propiedades básicas como su estructura electrónica o comportamiento elástico. Esto se hará con base en las cuatro fases de CrN ya mencionadas. Por otra parte una misma fase cristalina de CrN puede presentar diferentes fases magnéticas, ambas con estabilidades similares, entonces el problema se debe enfocar también desde esta perspectiva.

En conclusión, se pretende conocer si existen nuevas fases cristalinas magnéticas de CrN, a partir de otras estructuras previamente determinadas y optimizadas mediante la teoría del funcional densidad (DFT, siglas en inglés). Además determinar otras propiedades de cada estructura con el fin de caracterizarlas.

1.2. Motivación

Como ya se dijo el CrN es un material muy usado por sus prestaciones tecnológicas. Lo cual hace que sea interesante analizar más a fondo cuál es su comportamiento a nivel de las celdas cristalinas primitivas y poder proponer nuevos usos a partir de propiedades desconocidas anteriormente. Además existen otras fases sólidas de este material que probablemente tengan las mismas aplicaciones o las mejoren y es allí donde los métodos *ab-initio* encuentran su aplicación. Normalmente estas nuevas fases son hipotéticas o su síntesis requiere de condiciones especiales y recurrir a simulaciones y cálculos es la mejor opción, así pues utilizar métodos como la DFT se convierte en un imperativo. Adicional a encontrar nuevas aplicaciones para nuevos materiales es importante señalar que este tipo de ejercicios llevan a entender mejor la dinámica del funcionamiento del estado sólido en el caso de materiales como el CrN, y permite hallar fenómenos que no son completamente entendidos.

Dos de estas fases del CrN han sido sintetizadas, sin embargo su estabilidad y comportamiento (electrónico y magnético) a diferentes temperaturas es cuestión de debate, además se tiene duda de si existen otras estructuras más estables que exhiban algún tipo de ordenamiento magnético. El CrN es un material magnético que exhibe conductividad en ciertos casos, entender la dinámica de este material ayudará también a dilucidar cómo afecta el magnetismo a la conductividad de un material como el CrN, y sobre todo a sus características de enlace y estabilidad. Por último, la presente investigación significa el paso final en el proceso de formación de maestría de su autor y su culminación es de vital importancia para mejorar el entendimiento de la física del estado sólido.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Hallar y caracterizar nuevas fases cristalinas hipotéticas dinámicamente estables, ferro-magnéticas o antiferromagnéticas, de CrN a partir de fases anteriormente estudiadas en [9], mediante cálculos de primeros principios con la teoría del funcional densidad.

1.3.2. Objetivos específicos

- Determinar el número de espines desapareados por celda unitaria en cada estructura para determinar las posibles formas de ferromagnetismo y antiferromagnetismo existentes en estas fases.
- Optimizar las estructuras con un ordenamiento magnético dado para definir su estabilidad termodinámica y su estabilidad dinámica mediante el cálculo de la relación de dispersión para fonones en la red.
- Señalar qué fases cristalinas estables surgen de las inestabilidades de aquellas fases originales que presentaron frecuencias fonónicas imaginarias.
- Caracterizar la estructura electrónica y de enlaces en cada una de las estructuras estables con el ordenamiento magnético previamente determinado.
- Calcular los momentos magnéticos presentes en los átomos de cada estructura estable para definir la magnitud del efecto de magnetización en ellas.

1.4. Organización del Documento

En el capítulo 1 se presenta el proyecto, así como la descripción general de los objetivos y una pequeña justificación. En el capítulo 2 se exponen algunos aspectos teóricos que fueron de utilidad para el desarrollo del proyecto, como por ejemplo en qué consiste la estructura magnética de los sólidos, en qué consiste la teoría del funcional densidad, y un poco sobre estabilidad en sólidos, entre otros. En el capítulo 3 se hace una revisión de las investigaciones anteriores cuyos resultados apoyan el proyecto, entre otros se presenta un estado del arte sobre las propiedades CrN, el estudio de las propiedades elásticas y electrónicas experimentales de este material, los enfoques teóricos que se han usado para estudiar este compuesto y sus resultados, así como una pequeña muestra de los resultados de proyectos anteriores que soportan este estudio. En el capítulo 4 se hace una descripción de los métodos seguidos en la presente investigación, cuáles son las fases cristalinas a estudiar, qué pasos se siguieron para su estudio computacional y qué se hizo para calcular sus espectros de frecuencias de fonones, además de otros aspectos más minuciosos. En el capítulo 5 se muestran los resultados de la investigación. Por último el capítulo 6 presenta las conclusiones extraídas de los resultados.

Capítulo 2

BASES TEÓRICAS

2.1. Magnetismo en Materiales

En general el magnetismo en el estado sólido se manifiesta debido al momento angular total de los electrones en la red cristalina, este momento angular se debe al espín electrónico (\mathbf{S}) y al movimiento orbital (\mathbf{L}) de estas partículas. Este movimiento angular produce un momento magnético, el cual al interactuar con otros varios momentos (como en muestras macroscópicas) produce fenómenos de ordenamiento magnético permanente como el ferromagnetismo entre otros. En general el momento magnético del electrón está dado por

$$\mu = \frac{e}{2m_e} (\mathbf{L} + g\mathbf{S}). \quad (2.1)$$

Donde e es la carga del electrón, m_e es la masa y g es el llamado factor de Landé. Existe una unidad para expresar el momento magnético de los electrones, la cual está dada por $e\hbar/2m_e$, denotada por μ_B llamada magnetón de Bohr. Además existen momentos magnéticos generados por el núcleo, los cuales no crean un gran aporte a sistemas con magnetismo permanente. Como ya se dijo los fenómenos de magnetismo permanente son efectos colectivos de varios momentos magnéticos que interactúan entre sí, mediante interacciones electrónicas dentro de un mismo átomo o entre átomos diferentes. Esta interacción recibe el nombre de interacción de intercambio, que ese explica a continuación [10].

2.1.1. Interacción de intercambio

La interacción de intercambio es un fenómeno completamente cuántico el cual surge del espín electrónico y de la necesidad de que los electrones tengan funciones de onda antisimétricas, es responsable del acoplamiento de los diferentes momentos magnético electrónicos.

Para ilustrar este efecto considérense dos electrones ubicados en \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 , respectivamente, estos se encuentran en estados $\psi_a(\mathbf{r}_1)$ y $\psi_b(\mathbf{r}_2)$. Cuando se considera la función de onda total (coordenadas espaciales más espín) del sistema, es necesario tener en cuenta que debe ser antisimétrica. Dos electrones pueden poseer dos estados de espín (también llamados espinores de Dirac), singlete antisimétrico χ_S ($S = 0$) o triplete simétrico χ_T ($S = 1$) lo cual implica que las funciones de onda deben ser

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)]\chi_S, \quad (2.2)$$

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)]\chi_T. \quad (2.3)$$

Si \hat{H} es el hamiltoniano de este sistema, entonces la diferencia de energías entre los dos estados esta dada por

$$E_S - E_T = 2 \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1)\psi_b^*(\mathbf{r}_2)\hat{H}\psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)d^3r_1d^3r_2, \quad (2.4)$$

de aquí se puede definir la integral de intercambio como $J = (E_S - E_T)/2$. Es esta diferencia de energía la que da paso a la interacción de intercambio, en resumen la interacción de intercambio surge debido a la necesidad de mantener el principio de exclusión de Pauli. Obsérvese que si $J > 0$ entonces el estado triplete es más favorable, y viceversa. A continuación se presentan varios mecanismos para la interacción de intercambio [10].

Intercambio directo

El intercambio directo es la vía de interacción más obvia entre dos átomos con un momento magnético neto, sucede cuando las nubes electrónicas de ambos átomos se traslapan y se acoplan. Sin embargo esto rara vez conduce a la predicción de las propiedades magnéticas de materiales como el hierro, o la magnetita, debido a que en estas sustancias la nube electrónica de los átomos magnéticos no se acoplan para interactuar directamente. En lugar de eso el enlace químico con otros átomos permite la mediación de esta interacción en lo que se llama **intercambio indirecto** [10].

Intercambio indirecto: Superintercambio

El llamado superintercambio es la interacción de intercambio extendida a orbitales moleculares de cristales iónicos, de esta manera la interacción se vuelve de un alcance mucho más largo. En algunos cristales iónicos que presentan un ordenamiento magnético, los enlaces son entre un átomo con momento magnético (M), y un átomo no metálico (NM), en general se presentan de la forma M–NM–M. Esta configuración permite que los electrones aportados por el átomo no metálico participen de la interacción, de tal manera que pueden “saltar” en cualquiera de los tres, de esta forma se favorece un estado singlete dado que este permite diferentes configuraciones electrónicas, a diferencia del estado triplete que solo permite una para satisfacer el principio de exclusión.

Dado que esta interacción depende en gran medida de la energía cinética (y por lo tanto de los grados de libertad espaciales) de los electrones, la geometría del enlace es de gran importancia aquí, además en general se tiene que $J < 0$ para este tipo de interacciones. Existen casos en los cuales esta interacción favorece un estado triplete, los cuales se presentan cuando el campo cristalino de un átomo magnético permite el desdoblamiento de varios niveles de energía que permitan tener espines desapareados sin romper con el principio de exclusión [10].

Intercambio indirecto en metales

En sólidos con una superficie de Fermi [11], el intercambio está mediado por electrones de conducción deslocalizados, dado que estos adquieren una polarización de espín debida a los átomos magnéticos, y pueden “comunicar” esta polarización con átomos más lejanos dada su alta movilidad. Es por esta razón que esta interacción se conoce como **intercambio itinerante**, o también intercambio RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya y Yosida). La integral de intercambio de esta interacción depende de la distancia de manera oscilante, es decir que esta interacción puede favorecer estados triplete o singlete indiferentemente, aunque la forma precisa de la dependencia espacial depende en gran medida de la forma de la superficie de Fermi del metal [10].

2.1.2. Tipos de ordenamiento magnético

Las interacciones de intercambio permiten a los átomos magnéticos interactuar con otros de forma que se puede lograr un estado base que exhibe un ordenamiento magnético dado sin necesidad de un campo externo aplicado, en esta sección se tratan algunos tipos de magnetismo en la materia. Sin embargo antes de exponer estos ordenamientos se explicarán dos maneras naturales en las cuales los átomos interactúan con campos magnéticos externos, sin necesidad de interactuar con otros átomos vecinos.

Paramagnetismo

El paramagnetismo es la tendencia de los momentos magnéticos atómicos de alinearse a lo largo de un campo magnético externo. En elementos o compuestos con espines desapareados, o en algunos no magnéticos los momentos magnéticos se alinean creando una magnetización en el material que crece hasta una magnetización de saturación cuando todos los momentos apuntan en la misma dirección. Al desaparecer el campo magnético externo estos momentos se reorganizan aleatoriamente, haciendo que el material quede en su estado original de magnetización nula. Los paramagnetos son altamente lineales en la magnetización y poseen una susceptibilidad magnética mayor que cero ($\chi_M > 0$). Cualquier material con momentos magnéticos atómicos presenta paramagnetismo, sin embargo ciertos materiales exhiben efectos magnéticos más fuertes que opacan este fenómeno [10].

Diamagnetismo

Cuando se aplica un campo magnético externo en un átomo su hamiltoniano se ve perturbado por dos términos adicionales, uno de ellos es conocido como el **término diamagnético** y es proporcional a $\sum (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2$. Cuando se aplica la teoría de perturbaciones en segundo orden resulta que este término es responsable de la aparición de una magnetización pequeña en sentido opuesto al campo aplicado, la cual desaparece cuando ya no hay campo magnético externo. Si bien este efecto se ha intentado explicar de manera clásica con ayuda de la ley de Lenz, la realidad es que es un efecto puramente cuántico. Todos los materiales, sin importar si tienen átomos magnéticos o no, exhiben algún grado de diamagnetismo dado que el término diamagnético no involucra componentes de espín a diferencia del término paramagnético. A continuación se presentan los fenómenos magnéticos que surgen de la interacción entre momentos atómicos [10].

Ferromagnetismo

Un sólido ferromagnético es aquel que posee todos sus momentos atómicos alineados (al menos dentro de las paredes de dominio), y estos mediante interacciones de intercambio se mantienen así produciendo una magnetización permanente sin necesidad de un campo magnético externo. En general un sistema ferromagnético puede ser descrito mediante el hamiltoniano del modelo de Heisenberg

$$\hat{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (2.5)$$

donde la suma se toma sobre los vecinos más cercanos. Además J_{ij} es positivo con el fin de favorecer estados tripletes y un estado base ferromagnético. Un análisis de estabilidad

confirma que por debajo de cierta temperatura T_C el sistema tiende a mantener una magnetización en ausencia de campo magnético externo, bajo ciertas simplificaciones esta temperatura esta dada por

$$T_C = \frac{g_J \mu_B (J + 1) \lambda M_s}{3k_B}. \quad (2.6)$$

Esta temperatura es llamada **temperatura de Curie** y es derivada de un modelo en el cual una muestra se trata como paramagnética donde cada átomo siente un campo magnético efectivo, conocido como campo molecular el cual cumple que $\mathbf{B}_{mf} = \lambda \mathbf{M}$. En la ecuación 2.6 J es el número cuántico de momento angular total de un átomo, M_s es la magnetización de saturación de la muestra, k_B es la constante de Boltzmann y g_J es el factor g asociado al momento angular total del átomo [10].

Antiferromagnetismo

Idealmente un sólido antiferromagnético tiene una magnetización $\mathbf{M} = \mathbf{0}$ debido a que está conformado por dos subredes entrecruzadas que poseen magnetizaciones permanentes y de la misma magnitud, pero con sentido opuesto. En este tipo de redes existe una interacción de superintercambio entre átomos magnéticos que hace que los espines vecinos se alineen de forma antiparalela, entonces $J < 0$ en la ecuación 2.5 y se favorece un estado singlete entre vecinos más cercanos [10].

Un tratamiento de campos moleculares iguales pero opuestos en signo, los cuales interaccionan solo con la subred que no los produce, conduce a la deducción de una temperatura por encima de la cual no existe un ordenamiento magnético fijo, esta temperatura es llamada la **temperatura de Néel** dada por

$$T_N = \frac{g_J \mu_B (J + 1) |\lambda| M_s}{3k_B}. \quad (2.7)$$

Donde se toma el valor absoluto de λ dado que esta constante es negativa para sólidos antiferromagnéticos, y M_s es la magnetización de saturación de la subred.

Una complicación extra que posee la configuración antiferromagnética es la diversidad de formas que puede tomar en un mismo sólido. Es decir, para una misma simetría cristalina de un sólido existen diferentes simetrías cristalinas de las subredes que encajan perfectamente en el sólido. Como ejemplo de lo anterior se muestran en la figura 2.1 las diferentes configuraciones antiferromagnéticas en una red cúbica simple.

Según lo anterior un sólido puede presentar diferentes formas de antiferromagnetismo o ser ferromagnético, sin embargo se verá que entre todas estas configuraciones solo algunas son meta-estables, es decir no tienen una transición de fase espontánea, y de

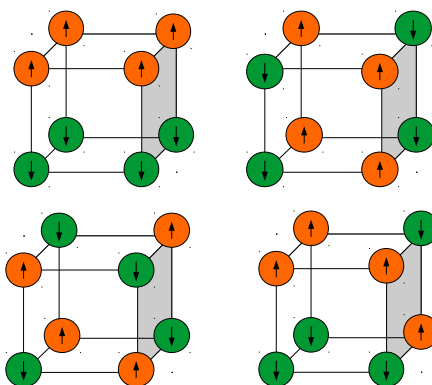


Figura 2.1: Diferentes configuraciones antiferromagnéticas en una red cúbica simple, las flechas arriba y abajo representan los dos posibles estados de espín.

entre estas fases solo una (en general) será la más estable termodinámicamente. En conclusión solo habrá una configuración estable, que puede ser ferromagnética, antiferromagnética, paramagnética, no magnética, o con algún otro ordenamiento magnético que no se expondrá aquí (helicoidal, etc).

2.2. Estabilidad

Para determinar cuáles estructuras cristalinas son estables existen diversos criterios y cada uno determina un tipo diferente de estabilidad [12]. Aquí se expondrán dos tipos importantes de estabilidad sin embargo existen varios criterios que aunque relacionados entre si evalúan clases diferentes de inestabilidades.

2.2.1. Estabilidad dinámica

Toda red cristalina vibra cuando un modo fonónico es excitado, estas ondas son oscilaciones de las posiciones atómicas y por lo tanto son producidas por deformaciones en la red. Como se verá, ciertas condiciones harán que estas deformaciones provoquen un cambio de simetría del sólido, es decir un cambio de fase que cambia las propiedades del sólido y sus posiciones atómicas. Una fase que presente este tipo de inestabilidades no puede formarse a temperaturas por encima del cero absoluto, puesto que un fonón acústico es fácilmente excitado y causa la transición de fase, así este tipo de transiciones son espontáneas.

Un ejemplo muy sencillo de fonones en una red unidimensional explica como surgen inestabilidades en la red a partir de estas vibraciones. Para una red unidimensional la relación de dispersión de las vibraciones está dada por [11]

$$\omega^2 = \frac{2C}{M}(1 - \cos ka), \quad (2.8)$$

donde C es una constante de fuerza asociada al enlace entre átomos, M es la masa de un átomo, k es el vector de ondas de la vibración y a el parámetro de red. En general la relación de dispersión tiene una forma similar a la ecuación 2.8, es decir una constante multiplicada por una función que no es suave en $k = 0$, la constante está dada como el cociente entre una constante de fuerza y la masa del sistema oscilante. Sin embargo en ocasiones resulta que ω^2 es negativa y se tiene que ω es imaginaria, esto se debe a que la constante de fuerza C es negativa. Lo anterior implica que no existe una fuerza de restauración de los enlaces al ser deformados, más bien los enlaces tienden a desligar los átomos ejerciendo una fuerza a favor del esfuerzo aplicado. La figura 2.2 muestra dos relaciones de dispersión de fonones para dos estructuras diferentes, una de ellas presenta frecuencias imaginarias.

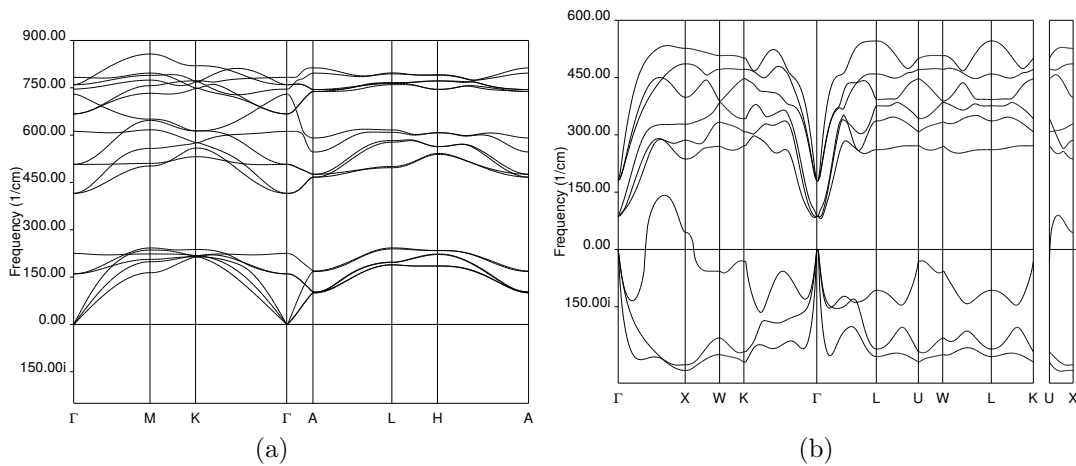


Figura 2.2: Ejemplos de relaciones de dispersión de fonones (a) No existen frecuencias imaginarias, por lo tanto la estructura es dinámicamente estable, (b) Al haber frecuencias imaginarias estos modos ocasionan una transición espontánea de fase.

En la figura 2.2a se ve una relación de dispersión sin frecuencias imaginarias, se dice entonces que la fase que tiene esta relación de dispersión tiene **estabilidad dinámica**. Por el contrario está la relación de dispersión de la figura 2.2b la cual muestra cómo los modos acústicos son casi por completo imaginarios, indicando que excitar estos puede conllevar una transición espontánea de fase y por esto se dice que esta fase es inestable.

Desde un punto de vista cuántico la explicación se deriva de una relación de dispersión general $\omega(\mathbf{k}, s)$ (s es el modo excitado). El promedio del cuadrado del desplazamiento térmico de átomos en una red monoatómica cúbica con una masa atómica M y N átomos es

$$\langle u^2 \rangle = \frac{k_B T}{NM} \sum_{\mathbf{k}, s} \frac{1}{\omega^2(\mathbf{k}, s)}, \quad (2.9)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y la sumatoria se hace en el intervalo $|\mathbf{k} - \mathbf{k}_0| < k_r$ con k_r siendo un corte aceptable, además $s = 1, 2, 3$ es la polarización del modo en este caso. Si la relación de dispersión se puede expandir alrededor de \mathbf{k}_0 , siendo este el número de onda que se hace cero primero cuando hay una inestabilidad, de manera que

$$\omega(\mathbf{k}, s) = \omega(\mathbf{k}_0, s) + \alpha(k_x - k_{x,0})^2 + \beta(k_y - k_{y,0})^2 + \gamma(k_z - k_{z,0})^2, \quad (2.10)$$

si $\alpha = \beta = \gamma$ entonces $\omega(\mathbf{k}, s) = \omega(\mathbf{k}_0, s) + \alpha(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2$, al reemplazar esto en 2.9 y hacer la sumatoria resulta que $\langle u^2 \rangle \propto 1/[\omega(\mathbf{k}_0)]^{1/2}$. Lo cual quiere decir que los desplazamientos atómicos divergen cuando $\omega(\mathbf{k}_0) \rightarrow 0$ [13]. Por otra parte se puede demostrar que la entropía del sistema no diverge en este caso, y aunque esto es inconsistente con el hecho de que $\langle u^2 \rangle$ (el desplazamiento de un átomo respecto de su posición de equilibrio) diverge, $\langle u^2(\mathbf{R}) \rangle$ (el desplazamiento térmico respecto de la posición de un átomo vecino) no diverge e implica que el sistema no se disocia y solo surge un cambio de fase [12].

Según lo anterior un modo con $\omega \leq 0$ tiende a cambiar las posiciones atómicas y por lo tanto una transición de fase tendera a reorganizar los átomos y a reducir la simetría del sistema para estabilizar la estructura. Sin embargo es posible que si se modifican las interacciones en el sólido este se estabilice, por ejemplo si se adicionan las ya vistas interacciones de intercambio, esto último puede hacerse si las condiciones de espín correctas están dadas. En un entorno computacional esto se puede hacer con el fin de encontrar un fase estable.

Sin embargo esto no establece que la fase cuya relación de dispersión es la de la figura 2.2b no se pueda formar, esto solo indica que una vez formada cualquier fluctuación térmica en forma de fonón provocará una transición de fase. Para saber si existe la posibilidad de formación de una fase hay que observar lo que se conoce como energía de cohesión y entalpía de formación.

2.2.2. Estabilidad termodinámica

Cuando se quiere evaluar si un compuesto es energéticamente favorable para su formación entonces se está preguntando acerca de su estabilidad termodinámica. El criterio para evaluar esto es sencillo y depende del signo de la energía de cohesión (E_{coh}) y la energía de formación (ΔH). Si se tiene un sólido compuesto $A_x B_y$, con x átomos A y y

átomos B, entonces su energía de cohesión puede calcularse como

$$E_{coh} = \frac{E_{Tot}^{A_x B_y} - xE_{Tot}^A - yE_{Tot}^B}{x + y}. \quad (2.11)$$

Donde $E_{Tot}^{A_x B_y}$ representa la energía total del sólido, y E_{Tot}^A es la energía total del átomo A al igual que E_{Tot}^B lo es para B, las cuales se obtienen formando una estructura cúbica centrada en la cara con un parámetro de red grande ($> 20 \text{ \AA}$). En la forma cómo se calcula esta cantidad se puede interpretar como la energía potencial total del sólido, la cual para formar estados ligados debe ser negativa, así pues para que un sólido tenga estabilidad debe cumplir que $E_{coh} < 0$. Esto puede interpretarse también como que es necesario ejercer trabajo sobre la muestra para disociarla.

Si la fase más estable del átomo A puro es A_z , y del átomo B es B_w y la reacción química que da lugar al compuesto puede ser balanceada como $MA_z + NB_w \longrightarrow A_x B_y$, entonces la energía de formación del compuesto se expresa como [14]

$$\Delta H = E_{coh}^{A_x B_y} - ME_{coh}^{A_z} - NE_{coh}^{B_w}, \quad (2.12)$$

donde E_{coh} se refiere a la energía de cohesión de las fases que intervienen en la reacción. Esta energía de formación puede ser interpretada como el costo energético de formar el compuesto, en general se espera que esta energía sea negativa con el fin de que este se forme de manera espontánea y así garantizar una estabilidad termodinámica completa. Es importante entonces que un sólido cumpla con $E_{coh} < 0$ y $\Delta H < 0$ con el fin de garantizar su estabilidad.

2.3. Teoría del Funcional Densidad

La teoría del funcional densidad (DFT, siglas en inglés) es una formulación alternativa de ciertos problemas de la mecánica cuántica en los cuales se ven involucradas un gran número de partículas que están sometidas a un potencial multiplicativo (o local). La idea básica es sencilla y se basa en el teorema de Hohenberg-Kohn [15], este teorema afirma que la energía del estado base de un sistema es un funcional único de la densidad del sistema el cual podría expresarse en términos de otros funcionales como

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{int}[\rho] + E_{ext}[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.13)$$

Esta expresión está compuesta de varios términos: E_{int} es la energía de interacción entre las partículas del sistema, T es la energía cinética de las partículas, E_{ext} es la energía debida a la interacción con el potencial externo, finalmente E_{xc} es una expresión que

reúne todos los términos desconocidos que intervienen en este sistema. Este término es conocido como energía de intercambio-correlación y puede ser separado en una parte de correlación y otra de intercambio [16], sin embargo la interpretación actual que se le da a estos términos es un poco diferente.

El teorema de Hohenberg-Kohn es importante a nivel formal, sin embargo no es muy útil al momento de resolver problemas. El trabajo de Kohn y Sham [17] consistió en proponer un sistema alternativo de partículas que no interactúan entre ellas, es decir llevar al sistema a uno cuyo hamiltoniano sea

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_n(\mathbf{r}_i). \quad (2.14)$$

Para un sistema de este tipo se tiene una solución exacta, la cual es un determinante de Slater formado por varias funciones $\varphi_j(\mathbf{r}_i)$, una solución de este tipo lleva a

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_n \right) \varphi_j(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_j \varphi_j(\mathbf{r}_i). \quad (2.15)$$

Para saber cuál potencial podría representar bien el sistema se debe exigir que $\rho_0(\mathbf{r}) = \sum_{i,s} |\varphi_i(\mathbf{r}, s)|^2$ (siendo ρ_0 la densidad del estado base del sistema real), donde s es la coordenada de espín. Esto lleva a que el funcional de energía cinética se pueda escribir como $T_n = -1/2 \sum_i \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle$ y a que la minimización del funcional de energía $E[\rho]$ implique que

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + V_{xc}(\mathbf{r}_1) + V_{ext}(\mathbf{r}_1) \right] \right) \varphi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}_1). \quad (2.16)$$

Donde el primero de los términos entre corchetes es la expresión para la interacción electrostática entre partículas ya que suponemos que se está trabajando con un sistema electrónico. V_{xc} esta dado por la expresión $V_{xc} = \delta E[\rho]/\delta \rho$. Es importante notar que hasta el momento no se ha hecho ninguna aproximación fundamental a la teoría, es decir hasta este punto la DFT es exacta, sin embargo es necesario implementar algunas aproximaciones. Además es importante recordar que el determinante de Slater de φ_i no es la función de onda del sistema real sino del sistema sin interacciones.

El funcional $E_{xc}[\rho]$ es universal aunque su forma exacta no es conocida y existen muchas propuestas, de las cuales cada una presenta ventajas y desventajas dependiendo del sistema a estudiar [18]. Además las funciones φ_i se aproximan con una combinación lineal de un conjunto limitado de funciones base, con lo cual la ecuación 2.16 puede ser implementada mediante software y ser resuelta mediante un proceso de campo auto-consistente [19].

En general las varias aproximaciones de $E_{xc}[\rho]$ difieren en las variables de las cuales depende el funcional. Existen principalmente cuatro enfoques: la **aproximación de densidad local de espín** (LSDA, siglas en inglés), la **aproximación de gradiente generalizado** (GGA, siglas en inglés), la de **funcional híbrido**, y **meta-GGA**. A continuación se enfatiza en el funcional híbrido, sin embargo es importante introducir la aproximación de gradiente generalizado.

2.3.1. Aproximación de gradiente generalizado

La GGA considera dependencias de la energía con el gradiente de las densidades de espín, nuevamente existen muchas versiones de esta aproximación. La palabra “generalizado” hace referencia a que esta aproximación se reduce, en muchas ocasiones, a la expansión correcta en ∇ de la energía cuando la variación de ρ es lenta. En general una aproximación GGA cumple que

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}), \nabla \rho_{\uparrow}, \nabla \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.17)$$

Funcionales de este tipo son de gran ayuda para calcular energías de cohesión y en general para determinar estabildades relativas. Además mejora los cálculos de las propiedades elásticas y vibracionales de LSDA, además de mejorar los cálculos en sistemas no conductores [19].

2.3.2. Funcional híbrido

Una adición que se le hace a menudo a la GGA es incluir un porcentaje λ del funcional de intercambio de Hartree-Fock, esto permite mejorar en gran medida los cálculos porque exige que la energía de intercambio esté entre la no-local y GGA. En general se tiene que [16]

$$E_x^{hyb}[\rho] = E_x^{GGA}[\rho] + \lambda (E_x^{HF}[\rho] - E_x^{GGA}[\rho]), \quad (2.18)$$

donde E_x^{HF} se expresa respecto a las funciones de Kohn-Sham φ_i

$$E_x^{HF}[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \int \frac{\varphi_i^*(\mathbf{r}') \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}. \quad (2.19)$$

Funcionales de este tipo son muy útiles cuando se quieren estudiar sistemas magnéticos. A diferencia de otras aproximaciones, esta predice los parámetros de red de un sólido con mayor precisión por lo tanto permite mejorar los cálculos de muchas propiedades que dependen de estos. Sin embargo cuando se trata de semiconductores, se ve que el ancho

de banda prohibida depende en gran medida del porcentaje de intercambio exacto, y esto se vuelve una característica “sintonizable” que no es fácilmente interpretada en términos físicos.

2.3.3. Funciones base

Como ya se dijo, la ecuación 2.16 se puede resolver de forma matricial mediante el método de Roothaan en el cual se expresan las φ_i como combinación lineal de unas funciones base $\chi_k(\mathbf{r})$ de manera que

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N a_{ij} \chi_j(\mathbf{r}), \quad (2.20)$$

donde las a_{ij} son constantes que se determinan mediante la solución de las ecuaciones en un procedimiento llamado **campo auto-consistente**.

Estas χ pueden tener diversas formas, pero en general están compuestas de una función radial y un armónico esférico, el problema está en saber cuál es la función radial. Antes de abordar este problema es importante recordar que en el estado sólido las funciones de onda deben cumplir el teorema de Bloch, de tal forma que

$$\tilde{\chi}_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{T}} \chi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a - \mathbf{T}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}}, \quad (2.21)$$

donde \mathbf{r}_a es la posición del átomo en el cual la función está centrada y \mathbf{T} es un vector de red.

Las funciones base tienen tres formas ampliamente utilizadas en cálculos *ab-initio*, la primeras se llaman funciones tipo Slater (STF, siglas en inglés). Luego están las funciones de ondas planas (PW, siglas en inglés) ampliamente usadas en estado sólido. Y por último están las funciones tipo gaussianas (GTF, siglas en inglés) las cuales son usadas en cálculos de sistemas moleculares, sin embargo en sistemas sólidos también pueden ser usadas si se tiene en cuenta la ecuación 2.21. Las GTF generalmente se usan para construir las funciones base, de modo que

$$\chi(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^N d_k g_k(\mathbf{r}), \quad (2.22)$$

en donde d_k son constantes y

$$g_k(\mathbf{r}) = N r^l \exp(-\alpha_k r^2) Y_l^m(\theta, \phi). \quad (2.23)$$

El uso de estas funciones base permite estudiar cantidades directamente relacionadas con los orbitales atómicos como la ocupación electrónica de estos [20]. La determinación

de la carga que ocupa cada función base se hace mediante un análisis llamado **Análisis de poblaciones de Mulliken**.

2.4. Análisis Poblacional de Mulliken

Ya se vio que la densidad de carga del sistema DFT se determina como

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.24)$$

donde N es la cantidad de electrones del sistema. Se puede ver que esta cantidad realmente describe bien la densidad electrónica si se nota que

$$\int \rho(\mathbf{r}) d^3r = \sum_i^N \int |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 d^3r = \sum_i^N 1 = N, \quad (2.25)$$

ahora bien si se reemplaza la ecuación 2.20 en la expresión para la densidad

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \sum_i^N \sum_j a_{ij}^* \chi_j^*(\mathbf{r}) \sum_j a_{ik} \chi_k(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{jk} \sum_i a_{ij}^* a_{ik} \chi_j^*(\mathbf{r}) \chi_k(\mathbf{r}) = \sum_{jk} P_{jk} \chi_j^*(\mathbf{r}) \chi_k(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.26)$$

Aquí se reemplaza una sumatoria con P_{jk} la matriz de densidad del sistema. Si se integra la expresión anterior en todo el espacio se obtiene el número de electrones del sistema

$$\begin{aligned} \int \rho(\mathbf{r}) d^3r &= N = \sum_{jk} P_{jk} \int \chi_j^*(\mathbf{r}) \chi_k(\mathbf{r}) d^3r = \sum_{jk} P_{jk} S_{jk} \\ &= \sum_k (\mathbf{PS}^\dagger)_{kk} = \text{tr}(\mathbf{PS}), \end{aligned} \quad (2.27)$$

recordando que la matriz de solapamiento \mathbf{S} es hermítica por definición [16], este resultado sugiere que los elementos diagonales de la matriz resultante $(\mathbf{PS})_{kk}$ pueden interpretarse como la carga asignada a cada función χ_k , de esta manera se puede hallar la carga asignada a un átomo o la carga de los orbitales más externos [21].

2.5. Cálculo de Frecuencias Fonónicas

Para calcular la relación de dispersión de una red cristalina con el programa CRYSTAL 14 [22], se debe construir una supercelda que pueda cubrir el alcance de las interacciones

dentro del sólido. Supóngase que la supercelda construida es de $L_1 \times L_2 \times L_3$, con L_i celdas unitarias en la i -ésima dirección, esta supercelda tiene vectores de red dados por $\mathbf{g} = \sum_{j=1}^3 l_j^g \mathbf{a}_j$ siendo \mathbf{a}_j vectores de red unitaria. Dada esta definición existen $L_1 \times L_2 \times L_3$ matrices $\mathbf{H}^{\mathbf{g}}$ de la forma

$$H_{ai,bj}^{\mathbf{g}} = \frac{\partial^2 E}{\partial u_{ai}^{\mathbf{0}} \partial u_{bj}^{\mathbf{g}}}, \quad (2.28)$$

donde E es la energía del sistema, el átomo a en la celda central se mueve a lo largo de la coordenada u_i y el átomo b de la celda \mathbf{g} se mueve en la coordenada u_j junto con sus imágenes periódicas, de forma que cada matriz tiene dimensiones de $3N \times 3N$ donde N es el número de átomos por celda unitaria.

Al aplicar la transformada de Fourier a estas matrices se obtiene un conjunto de matrices dinámicas $\mathbf{W}^{\mathbf{k}}$, donde $\mathbf{k} = \sum_{n=1}^3 (\kappa_n/L_n) \mathbf{b}_n$, siendo \mathbf{b}_n vectores de red recíproca, y $\kappa_n = 0 \dots L_n - 1$. La transformación toma la forma

$$\mathbf{W}^{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{g}} \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{H}^{\mathbf{g}} \mathbf{M}^{-1/2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{g}}, \quad (2.29)$$

donde \mathbf{M} es la matriz diagonal de masas nucleares. Si se diagonaliza la matriz dinámica entonces

$$\mathbf{U}^{\mathbf{k}\dagger} \mathbf{W}^{\mathbf{k}} \mathbf{U}^{\mathbf{k}} = \mathbf{\Omega}^{\mathbf{k}}, \quad (2.30)$$

y los elementos de $\mathbf{\Omega}^{\mathbf{k}}$ son las frecuencias al cuadrado correspondientes al número de onda \mathbf{k} , $\omega_i^2(\mathbf{k})$. Las direcciones de polarización pueden hallarse en las columnas la matriz $\mathbf{U}^{\mathbf{k}}$ [20]. Dada las dimensiones de las matrices $\mathbf{H}^{\mathbf{g}}$ deben haber $3N$ autovalores de las matrices $\mathbf{W}^{\mathbf{k}}$ y por ende $3N$ modos de vibración por cada número de onda, tal y como predice la teoría [11].

Capítulo 3

ESTADO DEL ARTE

3.1. Generalidades Acerca del CrN

El CrN existe en dos fases cristalinas conectadas por una transición a temperaturas en el rango 200–287 K a presión ambiente, como fue determinado inicialmente por Corliss *et al.* [8], y posteriormente por otros autores [23, 24, 25]. Por debajo de esta temperatura de transición el CrN asume una estructura ortorrómbica antiferromagnética que, según Corliss *et al.* posee grupo espacial $Pnma$ [8], y según Eddine *et al.* es $Pnmm$ [26] y por encima de la temperatura de transición exhibe una estructura con grupo espacial $Fm\bar{3}m$ tipo NaCl [27, 28], ambos estudios coinciden en que los átomos de cromo en la estructura ortorrómbica tienen un momento magnético de $2,41\mu_B$.

Sin embargo la transición de fase no es solo estructural sino que además es magnética dado que la fase ortorrómbica de baja temperatura es antiferromagnética con 2 planos ferromagnéticos contiguos que alternan espín a lo largo de la dirección [110] (AFM2) [29], y la fase tipo NaCl es paramagnética [23]. Filippetti *et al.* han determinado que existe una liberación de esfuerzos producidos por las interacciones magnéticas entre átomos de cromo, dicha liberación se produce precisamente a la temperatura de Néel (transición) cuando ocurre la distorsión ortorrómbica [30, 31].

3.2. Estudios Experimentales

Los experimentos más comunes con CrN miden las propiedades mecánicas de este material dado que los nitruros (y carburos) de metales de transición son conocidos por ser sólidos duros [3]. Un ejemplo de ello es que en el trabajo de Rivadulla *et al.* la reduc-

ción del módulo volumétrico a altas presiones es estudiada, obteniendo un resultado de $\approx 340 - 430$ GPa [23]. En la tabla 3.1 se listan otros resultados experimentales para el CrN.

Autor	Modulo de Young	Coefficiente de Poisson
Sue <i>et al.</i> [32]	231 – 244	0,200
Attar y Johannesson [33]	461	0,264
Holleck [34]	400	–
Hones <i>et al.</i> [35]	185	–
Chen <i>et al.</i> [36]	190	–

Tabla 3.1: Medidas experimentales de módulos elásticos en diferentes estudios. Módulo de Young en GPa.

Además de propiedades elásticas muchos otros experimentos han medido la dureza de recubrimientos delgados de nitruro de cromo. En los estudios de Holleck [34] se reporta una dureza Vickers de 11 GPa a diferencia de Tatsuhiko *et al.* que reportaron un valor de 17,5 GPa [37]. Reiter *et al.* [38] midieron la microdureza de estas películas, encontrando un valor de 22 GPa.

Es por su dureza (mayor a 10 GPa) y por su alta incompresibilidad, además de su resistencia a la corrosión y oxidación [1, 2], que el CrN es usado ampliamente como material de recubrimiento [4, 5] en dispositivos de almacenamiento magnético y superconductores [25, 39, 40].

Browne *et al.* midieron la resistividad del nitruro de cromo, encontrando que esta propiedad presenta histéresis en el rango de temperatura 270 – 295 K, y varía entre 0,75 – 3,0 m Ω – cm [27]. Resultados que fueron confirmados y extendidos por Constantin *et al.* quienes registraron un cambio de fase de un conductor a un semiconductor mediante un barrido más amplio de temperaturas [28]. Posteriormente Quintela *et al.* soportaron estos resultados mostrando que existe histéresis a la temperatura de transición de fase [41], otros estudios posteriores confirman estos hallazgos [42]. Por otro lado Gall *et al.* encontraron un decaimiento en la resistividad de multicapas epitaxiales de CrN(001) entre 20 y 400 K mostrando que la transición de fase se anula en tales sistemas [43].

La mencionada transición se evidencia en las discontinuidades que muestran gráficas de resistividad en función de la temperatura. Esta transición implica una transformación magneto-estructural en el CrN, sin embargo la naturaleza de las dos estructuras involucradas sigue en discusión. Tsuchiya *et al.* [44] y Browne *et al.* [27] reportaron una transición en la cual las dos fases involucradas son metálicas. Posteriormente Inumaru *et al.* reportaron una transición similar pero suprimieron la transformación estructural

por medio de la formación de sistemas multicapas [45]. Por otro lado Constantin *et al.* observaron una transición de un metal a un semiconductor con un ancho de banda prohibida de 0,07 eV [28]. De la misma manera Bhoobe *et al.* encontraron estos mismos efectos y lograron determinar una energía de sitio de Coulomb (U) de $\sim 4,5$ eV producto de la fuerte correlación electrónica en el CrN [42].

Existen además varios estudios que reportan transiciones de un semiconductor a semiconductor, por ejemplo en muestras no estequiométricas [44] o en polvos obtenidos por Herle *et al.* [46]. En el rango completo de temperatura el CrN estequiométrico muestra un comportamiento semiconductor [47], a pesar de mostrar la transición magneto-estructural según Quintela *et al.*. En particular estos autores observan que por encima de la transición la conducción está activada por la temperatura ya que el ancho de banda prohibida es de 150 meV, por el contrario debajo de la transición el comportamiento semiconductor no está activado por la temperatura. Como ya se dijo los sistemas multicapas suprimen la transición estructural debido a que los esfuerzos epitaxiales son equilibrados por los sustratos en los cuales se deposita el CrN, aunque el comportamiento semiconductor se mantiene en un amplio rango de temperatura como reportan Zhang *et al.* [25]. Se midió el ancho de banda prohibida óptico de este tipo de sistemas que resultó ser de 0,7 eV [43, 48]. Sin embargo se confirmó que el ancho de banda prohibida es indirecto a través de medidas ópticas con un valor de 0,19 eV [49] lo cual sugiere que el CrN es un aislante de tipo Mott-Hubbard. Estudios de CrN cúbico han concluido que por debajo de los 120 K el mecanismo de conducción de este material es *variable-range-hopping*, como aquellos hechos por Zhang *et al.* [25, 50].

3.3. Estudios Teóricos

Al igual que en los estudios experimentales, los estudios teóricos acerca del CrN se basan en el cálculo de propiedades elásticas mediante métodos *ab-initio*. Muchos de estos cálculos incluyen constantes elásticas de segundo orden (C_{ij}) [51, 52], módulo de Young (E), módulo de cizalla (G), módulo volumétrico (B) y coeficiente de Poisson (ν). En la tabla 3.2 se muestran los valores de algunas de estas propiedades y los respectivos autores de estos cálculos.

Los valores mostrados en la tabla 3.2 confirman las observaciones hechas experimentalmente, y como consecuencia otras propiedades como la alta incompesibilidad surgen. A pesar de que el comportamiento elástico de este material es de amplio interés, actualmente los esfuerzos teóricos se basan primordialmente en la naturaleza de la conducción de ambas fases. Otros estudios se ocupan en hallar cuál ordenamiento magnético es el de más estabilidad, algunas pocas investigaciones teóricas estudian la naturaleza y las causas de la transición magneto-estructural del CrN.

Autor	Estructura	E	G	B	ν
Brik y Ma [52]	NaCl	374,81	60,14	310,41	–
He y Zhi [39]	NaCl	–	–	318,90	–
	Orto.	–	–	312,60	–
Liang <i>et al.</i> [53]	NaCl	163,00	58,00	327,00	0,411
	Orto.	385,00	154,00	248,00	0,250
Rivadulla <i>et al.</i> [23]	NaCl	–	–	340,00	–
	Orto.	–	–	255,00	–
Scanavino y Prencipe [54]	NaCl	–	–	289,17	–
	Orto.	–	–	465,00	–
Grossman <i>et al.</i> [55]	NaCl	–	–	361,00	–
Shimizu <i>et al.</i> [56]	NaCl	–	–	390,00	–
Zaoui <i>et al.</i> [57]	NaCl	–	–	337,00	–

Tabla 3.2: Módulos elásticos calculados mediante métodos *ab-initio* para las diferentes fases estables de CrN: tipo NaCl y ortorrómbica (Orto.). Módulo de Young (E), de cizalla (G) y volumétrico (B) dados en GPa, coeficiente de Poisson sin unidades.

Filippetti *et al.* hallaron mediante DFT con funcional LSDA que la fase ortorrómbica más estable tiene de hecho un orden AFM2 y que para la tipo NaCl el ordenamiento AFM1 es el más estable, este ordenamiento consiste en planos ferromagnéticos que alternan el espín en cada plano a lo largo de la dirección [110] [30]. Posteriormente otro estudio teórico concluyó que la fase tipo NaCl con ordenamiento AFM2 no es la más estable debido a que este acoplamiento magnético genera esfuerzos mayores que en el ordenamiento AFM1, estos esfuerzos solo son liberados con una distorsión ortorrómbica que es lo que promueve la transición magneto-estructural característica del nitruro de cromo [31]. Liang *et al.* mostraron además cómo esta transición y liberación de esfuerzos aumenta la incompresibilidad y disminuye la rigidez de cizalla del sistema, además de confirmar las observaciones de Filippetti [53].

Los primeros estudios teóricos sobre la estructura electrónica del CrN fueron hechos por Papaconstantopoulos *et al.* realizados con base en la DFT con funcionales LSDA mostrando que la fase tipo NaCl es metálica mediante el cálculo de bandas electrónicas y densidad de estados (DOS, siglas en inglés) [6], además determinaron que esta estructura tiene una temperatura de superconducción igual a 12,4 K, según este estudio el CrN presenta una inestabilidad magnética debido a la alta DOS al nivel de Fermi. Häglund *et al.* confirmaron que el CrN es un conductor mediante el cálculo de la DOS con los mismos métodos [58], sin embargo no hacen mención alguna a la inestabilidad que se extrapola de [6].

Los cálculos con DFT y funcionales LSDA siguieron usándose para los cálculos sobre el CrN, por ejemplo Mavromaras *et al.* consideraron diferentes configuraciones magnéti-

cas. Para la fase cúbica consideraron cálculos no magnéticos y con ordenamiento ferromagnético, ambas estructuras resultaron metálicas aunque la ferromagnética resultó ser más estable y tener un momento en los átomos de cromo de $2,28\mu_B$. Con la fase ortorrómbica de baja temperatura se consideraron además dos configuraciones antiferromagnéticas una AFM1 y otra AFM2, resultando ser más estable la configuración AFM1, contradiciendo los experimentos, con un momento en los Cr de $2,44\mu_B$ [29]. Además fue hallado que todas las estructuras son conductoras y se confirma que la estructura cúbica presenta una inestabilidad electrónica como en [6] concluyendo que estas inestabilidades tienen como consecuencia de la transición magneto-estructural propia del CrN.

Resultados similares fueron obtenidos por Shimizu *et al.* para la estructura tipo NaCl aunque reportan un momento en los Cr de $1,27\mu_B$. Además estos autores también consideraron cálculos sobre una estructura tipo blenda de zinc (ZnS) la cual resultó ser conductora pero con una mayor energía que la tipo NaCl, es decir menos estable aún en un ordenamiento ferromagnético [56]. El uso de ondas planas para el estudio del CrN fue introducido por Filippetti *et al.* con lo cual pudieron obtener resultados similares a los previamente hallados afirmando que la configuración AFM2 ortorrómbica es incluso más estable que la tipo NaCl paramagnética, ambas de naturaleza metálica [30]. Zaoui *et al.* con los mismos métodos mostraron que bandas por debajo de y al nivel de Fermi de la fase tipo NaCl están altamente hibridizadas por estados p de N y d de Cr, permitiendo que haya una importante transferencia de carga del cromo al nitrógeno creando enlaces altamente direccionales [57].

Miao y Lambrecht extendieron los cálculos hechos por Shimizu *et al.* estudiando el CrN en estructuras tipo wurtzita (WZ) y tipo arseniuro de níquel (NiAs) ambas hexagonales y más estables con ordenamiento ferromagnético. Además reportan que el ordenamiento AFM1 en la estructura tipo NaCl es el más estable entre otros ordenamientos y estructuras estudiadas. Además refuerzan la idea del carácter metálico del CrN en las fases NaCl y ZnS [59]. Isaev *et al.* no realizaron cálculos particularmente importantes sobre la estructura del CrN sin embargo usaron funcionales GGA para estos cálculos, y además hicieron énfasis en la necesidad de conocer la relación de dispersión de fonones para determinar la estabilidad absoluta del material, adicionalmente calcularon de una manera más precisa la temperatura de superconducción [60]. La GGA también ha sido usada satisfactoriamente para predecir energías de superficie en películas antiferromagnéticas [61] y mostrar la anisotropía elástica, estructura electrónica [62] y la densidad electrónica de sistemas con polarización de espín como el CrN [52, 63].

El uso de funcionales GGA fue ampliado por Alling *et al.* quienes utilizaron además la técnica de funciones de Green en el marco Korringa-Kohn-Rostocker. Estos autores estudiaron la contribución del magnetismo al sistema $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ donde por supuesto trataron el caso $x = 0$ en la estructura tipo NaCl con cuatro configuraciones magnéticas, ferromagnética, AFM, no magnética y paramagnética. Esta última configuración fue

tratada con la aproximación de momentos locales desordenados (DLM, siglas en inglés) algo que no se había considerado antes. Este enfoque resultó ser decisivo dado que no se puede considerar que los momentos magnéticos del Cr se anulan en la fase cúbica paramagnética del CrN, ya que simplemente están orientados aleatoriamente. Como resultado obtuvieron que la estructura antiferromagnética y paramagnética son las más estables, en tanto que la no magnética es la menos estable. En trabajos anteriores se reportaron gráficas de DOS en las cuales el nivel de Fermi está cerca de un máximo local, sin embargo con el enfoque DLM se encuentra que este está en un mínimo local debido a polarización de espín de los estados electrónicos, abriendo paso a un posible comportamiento semiconductor con ayuda de dopantes [64].

El CrN es conocido por ser un sistema con electrones correlacionados lo cual no se tiene en cuenta fácilmente en cálculos teóricos y sin embargo es de vital importancia para estos. Herwadkar y Lambrecht aplicaron un funcional LSDA corregido por términos de Hubbard Coulomb para los electrones d (LSDA+ U) con el fin de tomar en cuenta estos efectos de correlación. Como resultado obtienen que el diagrama de bandas para la estructura cúbica ferromagnética se separa alrededor del nivel de Fermi reduciendo la densidad de estados allí si $U = 5$ eV, sin embargo solo son posibles transiciones indirectas entre bandas, ya que todas las transiciones directas atraviesan una banda prohibida, el ancho de estas bandas es menor a 1 eV y estas transiciones están casi siempre activadas. Es decir que el CrN cúbico ferromagnético es una aislante de transferencia de carga [7].

En cuanto a la estructura ortorrómbica AFM2 los estudios de Herwadkar y Lambrecht muestran que cuando el valor de U es mayor a 2,5 eV empieza a aparecer una banda prohibida alrededor del nivel de Fermi con ancho de máximo 0,7 eV, teniendo así un semiconductor. La transición es indirecta como en el caso anterior y se concluye que esta fase también es un aislante de transferencia de carga. Según los autores las síntesis anteriores de CrN ortorrómbico con comportamiento metálico se debe sobre todo a vacancias no estequiométricas de nitrógeno, ya que según sus cálculos el término de corrección U debe estar en el rango 3 – 5 eV, y esto provoca la apertura de una banda prohibida. Por último afirman que el CrN es de hecho un material débilmente correlacionado [7] en contradicción con [42].

Con estos aportes inicia un nuevo paradigma en los cálculos *ab-initio* del CrN en el cual por un lado se debe tener en cuenta que es un sistema correlacionado, y por otro que la estructura del CrN cúbico al ser paramagnética debe tener una distribución aleatoria de momentos netos. Es por esto que los estudios teóricos de Rivadulla *et al.* en los cuales mostraban una reducción de la incompresibilidad del CrN cúbico a alta presión [23], fueron puestos en tela de juicio por Alling *et al.* debido a que los cálculos no tuvieron en cuenta los momentos magnéticos aleatorios propios del paramagnetismo [65].

Varios métodos han sido aplicados con el fin de simular el paramagnetismo, como el

método de estructura especial pseudoaleatoria (SQS, siglas en inglés) y el método de muestreo magnético (MSM, siglas en inglés). Alling *et al.* usaron estos métodos para simular el CrN cúbico y ortorrómbico paramagnéticos en conjunto con funcional LSDA+ U con $U = 3$ eV, además estudiaron configuraciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas. Obtuvieron una DOS con una banda prohibida al nivel de Fermi para la fase cúbica paramagnética, varios parámetros estructurales (como parámetros de red y posiciones atómicas) están en buen acuerdo con experimentos previamente hechos. La comparación de las energías de cada estructura ubica a la estructura cúbica ferromagnética como la menos estable de las estructuras tipo NaCl y la antiferromagnética como la más; por otro lado la estructura AFM2 ortorrómbica es la más estable y la paramagnética la menos de las fases ortorrómbicas. Con base en estos métodos los autores obtienen una temperatura de transición de 498 K [66], este error se debe a no tener en cuenta los aportes vibracionales a la energía total como se verá.

Varios funcionales del tipo LSDA, GGA y LSDA+ U han sido usados para estudiar el CrN como ya se explicó. Un estudio hecho por Botana *et al.* analiza varios cálculos hechos con diversos tipos de funcionales incluyendo funcionales híbridos. Tomando como referencia los resultados logrados anteriormente con funcionales no locales (como LSDA+ U) compararon la precisión y el acuerdo de los cálculos hechos con cada funcional probado, las conclusiones fueron las esperadas. Los funcionales no locales LSDA+ U con $U = 3 - 5$ eV e híbrido mostraron tener un mejor desempeño en materiales correlacionados como el CrN. El funcional híbrido probado está basado en el funcional GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE0), con 25% y 10% de intercambio exacto, y concluyeron que este último tiene un desempeño adecuado para los cálculos. Por último afirman que es preferible usar LSDA+ U que funcional híbrido, debido a que ambos tienen parámetros ajustables (U y el porcentaje de intercambio exacto) pero el de aquel tiene un mayor sentido físico [67].

En este punto se sabe que el magnetismo en el CrN hace que este sea un semiconductor, entonces ¿Por qué algunos estudios experimentales reportan haber encontrado metales? Botana *et al.* encontraron mediante DFT y LSDA+ U que el CrN cúbico y ortorrómbico presenta una desaparición de la banda prohibida cuando se encuentran en varias capas epitaxiales (estudiaron sistemas de seis a diez planos atómicos). Dado que los esfuerzos provocan que al relajarse la estructura se presenten dipolos eléctricos netos que activan la conducción, entonces es comprensible que en las síntesis de películas delgadas aparezcan sistemas metálicos [68].

Según lo expuesto en [60] es importante determinar la relación de dispersión de fonones para determinar sus estabilidad. Esto fue hecho por Shulumba *et al.* con el fin de tener en cuenta las contribuciones vibracionales a la energía del CrN, los estudios se hicieron con base en la estructura cúbica paramagnética y ortorrómbica AFM2 con ayuda de algoritmos de dinámica molecular. Como era de esperarse ambas estructuras resultaron ser dinámicamente estables, además hallaron que las contribuciones vibracionales favo-

recen la estabilidad energética de la fase cúbica sobre la ortorrómbica. Gracias a que realizaron cálculos a varias temperaturas fue posible realizar un diagrama de fase en el cual se predice una temperatura de transición de ~ 380 K a 0 Pa [69], lo cual es una mejora respecto a [66].

Se ha hecho hincapié en la importancia del uso de funcionales no locales y recientemente se ha hecho uso de potenciales tipo GGA+ U . Zhou *et al.* hicieron uso de funcionales LSDA+ U , GGA y GGA+ U y además utilizaron un método de promedio del espacio de espín (SSA, siglas en inglés) para calcular la estructura fonónica en materiales paramagnéticos. Este estudio confirmó que la fase no magnética cúbica del CrN no es estable como consecuencia de la alta DOS al nivel de Fermi, las estructuras cúbicas ferromagnética y antiferromagnética son estables dinámicamente cuando se calcula con funcional no local, además se mostró que la estabilidad dinámica de las estructuras cúbica paramagnética y ortorrómbica AFM2 se puede obtener con estos métodos. El uso del funcional GGA+ U es decisivo (además de los términos añadidos en Shulumba *et al.*) para construir el diagrama de fase del CrN en el que se encontró una temperatura de transición de 293 K lo cual está de acuerdo con lo hallado experimentalmente [70]. Un aporte importante de este trabajo es la confirmación de la estabilidad dinámica de estructuras con un ordenamiento magnético hipotético, lo cual es importante para futuros desarrollos tecnológicos.

De la misma manera que se han supuesto ordenamientos magnéticos hipotéticos en ciertas estructuras de CrN. Ejemplo de ello es el trabajo de Miao y Lambrecht, del cual ya se habló [59]. Por su parte Antonov e Iordanova optaron por calcular las propiedades elásticas de fases nuevas de nitruro de cromo con simetrías $P4/mmm$, $I4/mmm$ y $Pmnm$ usando GGA. Sin embargo el primer estudio en proponer una estructura hipotética fue el hecho por Eck *et al.* ya que estos propusieron la fase tipo blenda de zinc, y encontraron que era metálica [40]. Es importante mencionar que ninguno de estos estudios evaluó la estabilidad dinámica de las fases, aunque Rajeswarapalanichamy *et al.* evaluaron la estabilidad elástica de fases hipotéticas con GGA [71], y además no se tuvo en cuenta la correlación presente en el CrN. Respecto a esto último Lindmaa *et al.* dieron una propuesta metodológica para estudiar fases paramagnéticas hipotéticas en las cuales incluyen el uso de funcionales no locales en DFT y métodos para simular momentos magnéticos aleatorios [72].

3.4. Estado Actual y Antecedentes

Los estudios anteriores han servido como apoyo para desarrollar recientemente cálculos en fases hipotéticas de CrN dentro del marco del presente trabajo, con ayuda de los cuales se reportó principalmente estructura electrónica y estabilidad termodinámica relativa [9]. El presente trabajo tiene como base este estudio previo y algunos de sus

resultados. Este estudio fue realizado con un funcional híbrido B3LYP y polarización de espín, con ayuda del software CRYSTAL14. Además ningún ordenamiento magnético fue impuesto a las estructuras estudiadas y los resultados solo se presentaron para los electrones con mayoría de espín, información más detallada acerca de los métodos de cálculo usados se encuentran en el artículo citado. En primer lugar se muestra en la tabla 3.3 el grupo de simetría espacial, parámetros de red y energía de cohesión E_{coh} de cada estructura estudiada. En la figura 3.1 se muestran las celdas convencionales de las estructuras estudiadas.

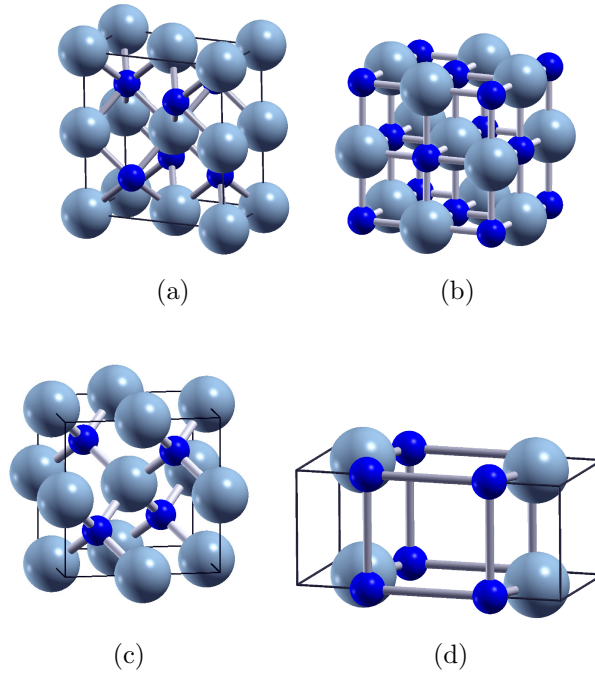


Figura 3.1: Celdas convencionales de las fases estudiadas en [9]. a) Cristal 1, b) Cristal 2, c) Cristal 3 y d) Cristal 4. Imágenes obtenidas con XCrySDen [73]. Las esferas grandes representan átomos de cromo y las pequeñas átomos de nitrógeno.

Una de estas estructuras, el Cristal 2, es la ya mencionada fase tipo NaCl que ha sido exhaustivamente estudiada de manera experimental, además el Cristal 3 es la fase tipo blenda de zinc investigada en [40, 59]. Dada la naturaleza de la fase tipo NaCl, y que las otras tres no han sido sintetizadas, es de esperarse que E_{coh} del Cristal 2 fuese menor que los otros valores. Sin embargo se ve en la tabla 3.3 que el Cristal 1 tiene la E_{coh} menor, sugiriendo que tiene una mayor estabilidad relativa. Sin embargo este resultado es debatible ya que la condición $E_{coh} < 0$ no es suficiente para asegurar estabilidad, adicionalmente se debe asegurar que no existan frecuencias vibracionales imaginarias. Es necesario afinar el método de cálculo para tener en cuenta los momentos magnéticos netos en los átomos de cromo, aunque el uso de funcionales híbridos es una ventaja, es

Cristal	GE	E_{coh}	Parámetros de red		
			a	b	c
1	$Cmcm$	-7,19	2,7304	4,7263	5,1354
2	$Fm\bar{3}m$	-6,84	4,0770	—	—
3	$F\bar{4}3m$	-6,79	4,3371	—	—
4	$Pmmm$	-5,76	3,1782	6,5639	2,7618

Tabla 3.3: Fases cristalinas de CrN estudiadas. Se muestran la energía de cohesión (en eV/átomo), parámetros de red (en Å) y GE: Grupo espacial.

necesario ajustar el porcentaje de intercambio exacto a valores adecuados.

Como resultado de este estudio se obtuvieron los diagramas de bandas de cada estructura demostrando que cada una es conductora y con una alta densidad de estados al nivel de Fermi (E_F), lo cual permite especular acerca de inestabilidades dinámicas. Los diagramas de bandas se muestran en las figuras 3.2, 3.3, 3.4 y 3.5. Además de eso se ha obtenido una naturaleza de enlaces iónicos inusual en materiales conductores dado que se espera una alta deslocalización de los enlaces lo cual no ocurre. Se presume entonces que la imposición de ordenamiento magnético a todas las estructuras reducirá los estados en E_F y no modificará mucho la densidad electrónica dejando los enlaces iónicos, de esta forma se evita la aparente paradoja que se presenta en [9].

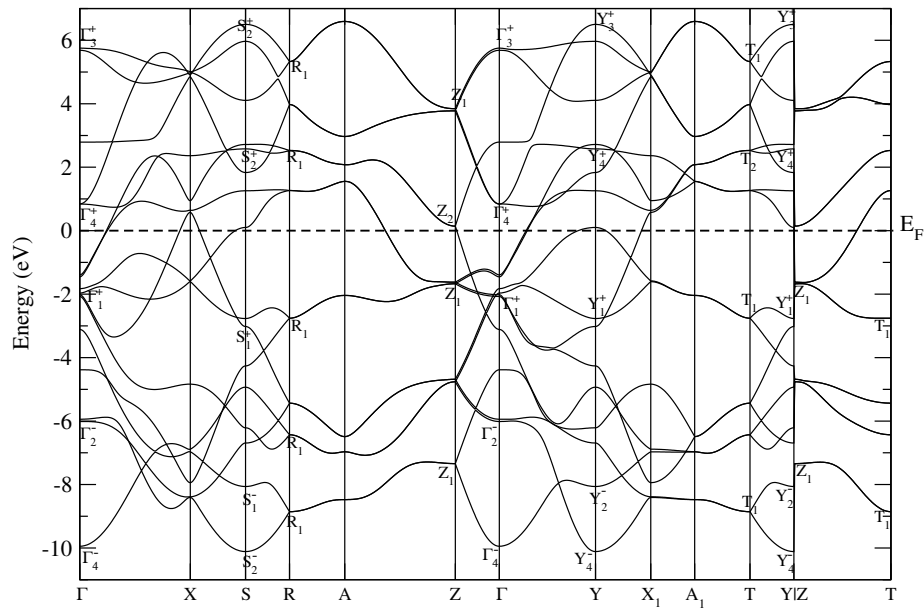


Figura 3.2: Diagramas de bandas del Cristal 1. En el eje x están los vectores de red recíproca, los puntos de alta simetría se encuentran rotulados. Además varios puntos especiales de los diagramas se encuentran rotulados según la representación irreducible de la banda.

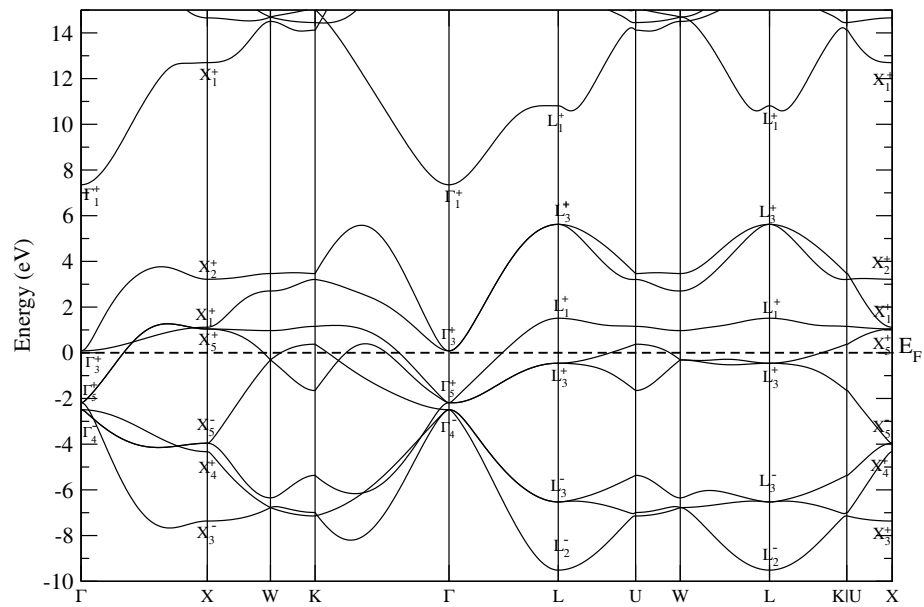


Figura 3.3: Diagramas de bandas del Cristal 2. En el eje x están los vectores de red recíproca, los puntos de alta simetría se encuentran rotulados. Además varios puntos especiales de los diagramas se encuentran rotulados según la representación irreducible de la banda.

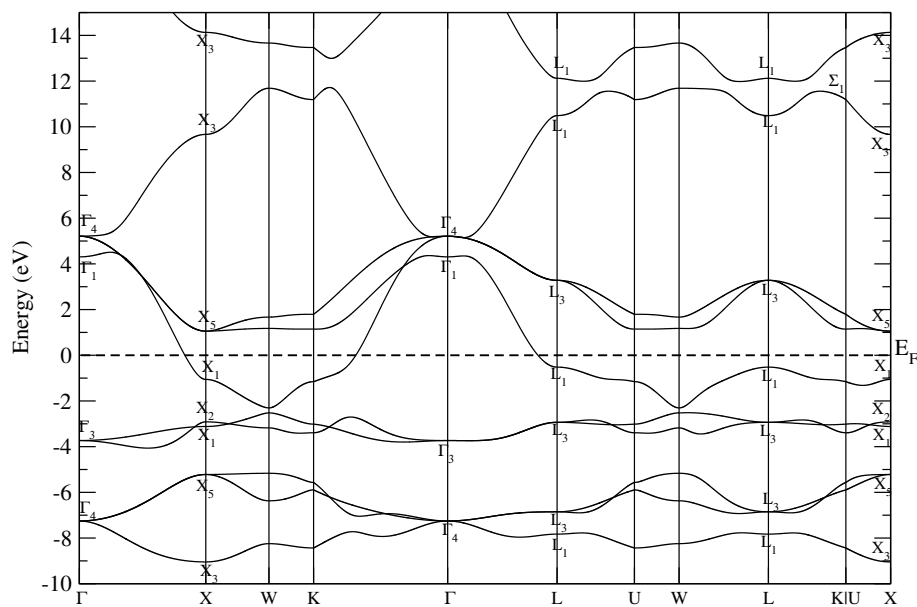


Figura 3.4: Diagramas de bandas del Cristal 3. En el eje x están los vectores de red recíproca, los puntos de alta simetría se encuentran rotulados. Además varios puntos especiales de los diagramas se encuentran rotulados según la representación irreducible de la banda.

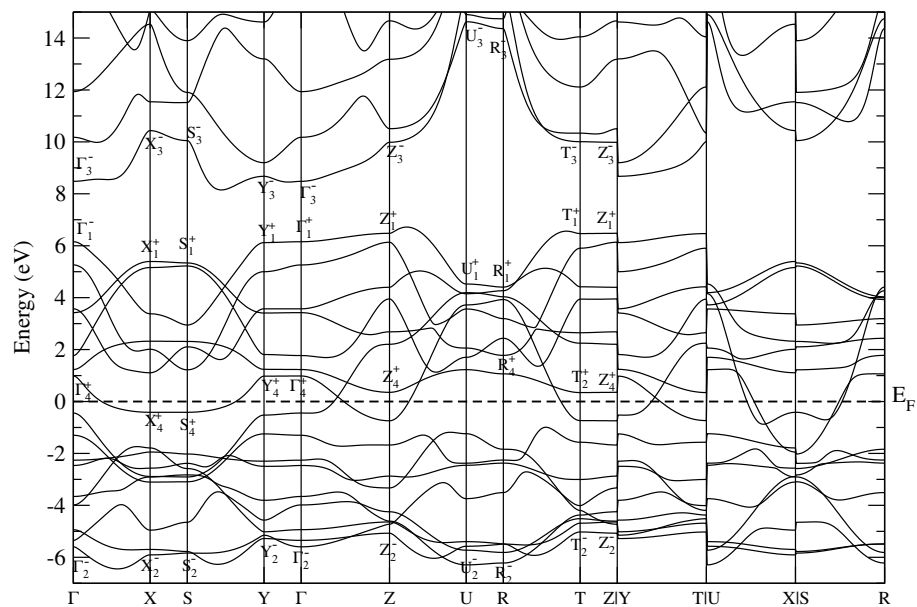


Figura 3.5: Diagramas de bandas del Cristal 4. En el eje x están los vectores de red recíproca, los puntos de alta simetría se encuentran rotulados. Además varios puntos especiales de los diagramas se encuentran rotulados según la representación irreducible de la banda.

Capítulo 4

MÉTODOS

4.1. Antecedentes

El presente trabajo está basado en cálculos anteriores hechos en [9], en la tabla 3.3 se pueden ver algunas características principales de las celdas convencionales de cada estructura estudiada, y en la figura 3.1 se pueden ver imágenes de estas celdas convencionales. En la tabla 4.1 se muestra información complementaria sobre cada estructura, como coordenadas atómicas fraccionarias, posiciones de Wyckoff y simetrías de sitio de cada átomo. Una descripción más profunda de las simetrías de sitio atómicas se da en [9].

Como ya se dijo en la sección 3.4 estas fases son conductoras e iónicas bajo los métodos de cálculo ya referidos. Estas estructuras son usadas como punto de partida para el presente trabajo, y se les aplicaron los métodos que serán expuestos en este capítulo. Sin embargo por la naturaleza de la investigación la lista y propiedades de las estructuras finales a estudiar variará.

Cristal	Cr			N		
	PW	Simetría	Posición atómica	PW	Simetría	Posición atómica
1	4a	$2/m(C_{2h})$	$(0, 0, 0)$	4c	$m2m(C_{2v})$	$(-\frac{1}{2}, -\frac{4}{25}, \frac{1}{4})$
2	4b	$m\bar{3}m(O_h)$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	4a	$m\bar{3}m(O_h)$	$(0, 0, 0)$
3	4b	$\bar{4}3m(T_d)$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	4c	$\bar{4}3m(T_d)$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$
4	2o	$m2m(C_{2v})$	$(-\frac{1}{2}, -\frac{17}{100}, 0)$	2m	$m2m(C_{2v})$	$(0, \frac{27}{100}, 0)$

Tabla 4.1: Posiciones de Wyckoff (PW), simetrías en la notación de Hermann-Mauguin y Schönflies entre paréntesis, y posiciones atómicas de los átomos de Cr y N.

4.2. Detalles Computacionales Generales

En el presente trabajo se usó para todos los cálculos el programa CRYSTAL14 [22, 20] en el cual se implementa la DFT con cálculos *all-electron* [15, 17, 74]. Además según las recomendaciones en trabajos previos [67] se usó un funcional de tipo híbrido, más específicamente la combinación del funcional GGA de Perdew-Burke-Ernzherhof (PBE) [75, 76] y un 10 % de intercambio exacto de Hartree-Fock [77] (funcional PBE0), la forma en que se combinan estos funcionales ha sido explicada en 2.3.2. El funcional fue cambiado respecto al trabajo anterior debido a las sugerencias en el estado del arte. Las funciones base que se han usado provienen de la biblioteca de conjuntos de funciones gaussianas de Mike Towler [78], estos conjuntos son el 86-411d41G para átomos de cromo y 7-311G para átomos de nitrógeno. Con el fin de evitar interacciones espurias entre funciones difusas y las funciones más internas de átomos vecinos, un coeficiente exponencial difuso *sp* ha sido eliminado del conjunto para el nitrógeno (con un valor de $\alpha = 0,113$).

Todos los cálculos fueron llevados a cabo bajo el esquema de capa abierta no-restringida (UHF, siglas en inglés) con el cual no se impone la doble ocupación por orbital al no exigir solo soluciones monodeterminantales, bajo estas condiciones es necesario refinar el cálculo de las integrales bielectrónicas (comando TOLINTEG). Todos los cálculos pudieron ser realizados con los siguientes truncamientos en los valores de estas integrales: 10^{-7} para las integrales de solapamiento de Coulomb e intercambio, para la integral de penetración de Coulomb y para la integral de pseudo-solapamiento; y finalmente de 10^{-14} para la integral de pseudo-solapamiento en las series de intercambio.

Las pruebas iniciales de convergencia en la energía permitieron establecer que un malla en la primera zona de Brillouin de Pack-Monkhorst [79] de $12 \times 12 \times 12$ es adecuado para todas las estructuras a pesar de las diferencias en simetría. Por último fue necesario aplicar el esquema modificado de Broyden [80] implementado en el método de Johnson [81] (comando BROYDEN) para acelerar la convergencia. Por motivos de convergencia se usó un $W0 = 0,0001$ y un 50 % de mezcla de matrices de Kohn-Sham(KS)/Hartree-Fock(HF).

4.3. Obtención de los Ordenamientos Ferromagnéticos

Para obtener un ordenamiento ferromagnético es necesario establecer el número de espines desapareados que se encuentran en una celda unitaria de cada estructura. Para visualizar las celdas unitarias de cada estructura se usó XCrySDen [73] y se determina cuántas fórmulas químicas (es decir número de unidades de CrN) hay por celda. To-

mando como referencia los trabajos anteriores donde se reportan valores del momento magnético por átomo de Cr como menor a $3\mu_B$ se decidió inicialmente establecer que todas las estructuras tienen un total de 3 espines desapareados. Sin embargo este valor se varió donde fue necesario con el fin de obtener un mínimo de energía en cada fase.

En CRYSTAL14 se usa el comando SPINLOCK para fijar el número de electrones desapareados por celda unitaria, además se puede establecer el número de ciclos o la convergencia en la energía (NCYC) hasta la cual se aplica la restricción impuesta, en todos los cálculos del presente estudio la restricción se aplicó hasta obtener convergencia completa. El número de espines desapareados debe ser par en caso de que la celda unitaria tenga un número par de electrones y viceversa. Aunque se fija el número de espines desapareados por celda unitaria el método de campo autoconsistente se encarga de reubicar esos excesos de carga en los orbitales atómicos de forma que permitan la convergencia. Es así que los momentos magnéticos de los átomos de cromo pueden ser menores que los electrones desapareados por celda unitaria. Para las estructuras iniciales (ver tabla 3.3) se fijaron valores para SPINLOCK de 2, 3, 3 y 2, respectivamente.

4.4. Obtención de los Ordenamientos Antiferromagnéticos

Para cada estructura de las postuladas en la tabla 3.3 la forma de obtener el ordenamiento antiferromagnético es diferente ya que este ordenamiento implica la modificación de la simetría espacial, ya que al imponer momentos magnéticos contrarios a átomos dentro de cada celda convencional estos se convierten en diferentes entidades y se modifican las operaciones de simetría. Para hacer esto se deben modificar los vectores de red directa con el fin de modificar la simetría de translación de cada estructura. Los nuevos vectores de red \mathbf{b}_i se escriben como combinaciones lineales de los vectores originales \mathbf{a}_i , los coeficientes de estas combinaciones se almacenan en una matriz \hat{E} de manera que $\hat{E}\mathbf{A} = \mathbf{B}$, donde las entradas vectores A y B son los \mathbf{a}_i y \mathbf{b}_i , respectivamente. Los elementos de la matriz pueden ser insertados en el programa mediante el comando SUPERCEL.

De manera similar a como se hace con el ordenamiento ferromagnético se debe fijar el número de espines desapareados por celda unitaria, sin embargo ahora se debe fijar a cero dado que por cada momento magnético hacia “arriba” debe haber uno hacia “abajo” para cumplir con la condición de magnetización cero del antiferromagnetismo, nuevamente se fija la duración de la restricción hasta la convergencia. Adicionalmente es necesario fijar cuáles átomos tienen espines α o β es decir momentos netos hacia “arriba” o hacia “abajo”, lo cual se logra usando el comando ATOMSPIN.

4.5. Proceso de Optimización

El proceso de optimización sigue un esquema cuasi-Newton en el cual se busca una estructura de mínima energía sin alterar su simetría espacial inicial. En este proceso las coordenadas atómicas se modifican de tal manera que se conserve la simetría rotacional del sistema, en tanto que los parámetros de red se modifican de tal manera que se conserve la simetría de translación. Este procedimiento se activa mediante el comando `FULLOPTG` dentro del ambiente `OPTGEOM`. Para optimizar las estructuras en un tiempo razonable se establecieron las tolerancias por defecto con cada estructura considerada, estas son: $1,54 \times 10^{-2}$ eV/m para el valor RMS del gradiente de la energía, para el valor rms del desplazamiento se usó un valor de $6,34 \times 10^{-4}$ Å y para el cambio de la energía fue de $2,71 \times 10^{-4}$ eV. Los archivos de entrada usados en esta etapa se muestran en el apéndice [A.1](#) Después de realizado este proceso se calculó la energía de cohesión con ayuda de la ecuación [2.11](#) para determinar las estabildades termodinámicas relativas.

4.6. Cálculos de Frecuencias Vibracionales en Γ

El siguiente paso en la investigación consistió en determinar la estabilidad dinámica de las estructuras usadas. Para esto fue necesario calcular la relación de dispersión de los fonones en las redes cristalinas, sin embargo un paso previo consiste en calcular las frecuencias de vibración para fonones con $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ es decir en el punto Γ de la primera zona de Brillouin. Este paso previo se realiza porque es el único cálculo que permite realizar un seguimiento de modos inestables en caso de hallarlos, otra razón para ejecutar este tipo de cálculos es que permite ahorrar tiempo de computación en caso de encontrar frecuencias imaginarias.

Después de la optimización se genera un archivo externo con la estructura final optimizada, desde este punto y en todos los cálculos siguientes se llama a esta estructura mediante el comando `EXTERNAL`. Para todas las estructuras se realizó una preoptimización antes del cálculo de las frecuencias por razones que serán más claras después. Para calcular las frecuencias en Γ es necesario invocar el comando `FREQCALC` [[82](#), [83](#)] cuyo método de cálculo es similar al presentado en la sección [2.5](#). El criterio de convergencia para la energía en un ciclo autoconsistente cuando se activa esta opción es de 10^{-10} Hartree, en tanto que en otro tipo de cálculos sería de 10^{-7} Hartree, es por esto que es necesario hacer una preoptimización usando la opción `PREOPTGEOM`, los archivos de entrada para llevar a cabo este tipo de cálculos se encuentran en el apéndice [A.2](#). Al finalizar este cálculo hay dos posibilidades, en primer lugar pueden existir frecuencias imaginarias en cuyo caso el paso a seguir está en la sección siguiente, en el segundo caso puede que no aparezca ninguna frecuencia imaginaria de manera que el paso a seguir se encuentra en la sección [4.8](#).

4.7. Seguimiento de Modos Inestables

Como ya se dijo, cuando una fase presente una frecuencia de vibración imaginaria el modo de esta frecuencia resulta en una inestabilidad (o estado de transición). Entonces cuando se excite este modo el sistema se deformara de modo que adopte otra forma cristalina cuya energía será menor. Esta fase tendrá la simetría del modo excitado que en la gran mayoría de los casos tiende a ser menor que la del cristal, es decir el grupo de simetría espacial de la nueva estructura es un subgrupo del grupo de simetría original. En CRYSTAL14 las deformaciones necesarias para alcanzar una fase estable a través de una inestabilidad dinámica se pueden realizar mediante el comando `SCANMODE`. Esta opción sigue el modo en pasos dados (Δx) en el intervalo $[INI * \Delta x; IFI * \Delta x]$, estos pasos son fracciones del desplazamiento clásico máximo, que se da cuando la energía armónica iguala a la energía del estado base de la vibración, es decir

$$V = E_0^{vib} \Rightarrow \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}\hbar\omega \Rightarrow x = \sqrt{\frac{\hbar}{\omega\mu}}. \quad (4.1)$$

Donde $k = \omega^2\mu$ y μ es la masa reducida del modo normal, estos pasos están en un intervalo cuyos límites son un número entero de veces Δx . El escaneo solo fue posible para aquellas estructuras que presentaron modos imaginarios en el punto Γ puesto que CRYSTAL14 solo cuenta con esta opción. Las estructuras menos simétricas como el Cristal 1 fueron menos deformadas (se permitieron menos pasos), y para aquellas de mayor simetría como el Cristal 2 o 3 ferromagnético se permitió un mayor intervalo de desplazamientos. En la tabla 4.2 se muestra esta información en donde se adelanta que el Cristal 3 no presentó frecuencias imaginarias en ninguna fase.

Cristal	Ordenamiento	<i>INI</i>	<i>IFI</i>	Δx
1	AFM	-10	10	0,5
2	FM	-15	15	0,5
4	FM	-10	10	0,5

Tabla 4.2: Parámetros para el uso del barrido de modos. AFM denota un ordenamiento antiferromagnético, FM un ordenamiento ferromagnético.

Por último, de todas las deformaciones hechas se escoge aquella para la cual se haya calculado una energía menor (con diferencia energética más negativa respecto a la estructura inestable), se selecciona el archivo externo generado correspondiente que se incluye en los cálculos posteriores de optimización, frecuencias en Γ y relación de dispersión de fonones. Para encontrar cuál es la simetría espacial de la estructura hallada en este cálculo se usó el programa en línea FINDYSM [84]. Los archivos de entrada para estos cálculos se muestran en el apéndice A.3.

4.8. Cálculo del Espectro Fonónico

En la sección 2.5 se ha hecho explícito el método que sigue CRYSTAL14 para calcular las frecuencias vibracionales en varios puntos de la primera zona de Brillouin (\mathbf{k}). Para esto se usa el comando DISPERSI, en el presente trabajo solo se requirió calcular el diagrama de bandas para este espectro para lo cual se debe utilizar el comando BANDS. Junto con este comando se debe especificar un camino en el espacio recíproco en términos de los puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin de cada fase, estos caminos se han elegido dependiendo de la red de Bravais de cada fase según lo expuesto por Setyawan y Curtarolo [85]. Es en este conjunto de valores de \mathbf{k} que se calculan las frecuencias.

Como ya se dijo en la sección 2.5 para este cálculo es necesario construir una supercelda con la orden SCELPHONO la cual es específica del cálculo de dispersión fonónica y funciona diferente al comando SUPERCEL. Al construir esta supercelda la primera zona de Brillouin se hace más pequeña y por lo tanto la red de Pack-Monkhorst no necesita ser tan fina, por eso el mallado se reduce a uno de $8 \times 8 \times 8$ con lo cual se da una buena convergencia en la energía para todas las estructuras. Por otro lado la construcción de esta supercelda modifica la celda unitaria de la fase y como consecuencia el valor de SPINLOCK debe ser multiplicado por el número de celdas unitarias añadidas. Para todas las fases se usaron superceldas de $2 \times 2 \times 2$ excepto para el Cristal 3 ferromagnético al que se aumentó a $3 \times 3 \times 3$, con lo cual se obtuvo una mejor dispersión. Una vez hechos estos cálculos se procede a graficar las relaciones obtenidas con ayuda de la herramienta CRGRA06 propia de CRYSTAL14, y una vez hecho esto se observa si existen o no frecuencias imaginarias, permitiendo concluir si una fase es dinámicamente estable. Los archivos de entrada para estos cálculos se muestran en el apéndice A.4.

4.9. Cálculos Finales

A cada estructura dinámicamente estable se le realizaron los siguientes cálculos con el fin de caracterizar su estructura electrónica. Los cálculos que se muestran a continuación se realizan con el programa complementario de CRYSTAL14 “Properties” [20].

4.9.1. Cálculo de bandas de energía y DOS electrónica

Para cada estructura estable se calculó el diagrama de bandas electrónicas a lo largo de los caminos en la primera zona de Brillouin propuestos en [85]. Es importante mencionar que dado que el ordenamiento antiferromagnético modifica la simetría espacial de cada fase también modifica su primera zona de Brillouin, entonces es de esperar que los

caminos recíprocos sean diferentes en una fase antiferromagnética y su contraparte ferromagnética. Por otro lado se calcula la DOS electrónica total de cada fase y las proyecciones en cada átomo de Cr y N integradas en todos los orbitales, el análisis de simetría que procede después de estos cálculos se deja para un trabajo futuro. A partir de estas gráficas se puede concluir si la fase es un metal, un semiconductor o un aislante. En el apéndice A.5 se pueden ver los archivos de entrada para realizar estos cálculos.

4.9.2. Topología de la densidad electrónica

Estos cálculos se ejecutan en dos etapas. En primer lugar con ayuda del software Properties se calcula la densidad electrónica con el comando ECHG donde se puede seleccionar un plano para graficar mapas de contorno de tal manera que toda la información de la densidad electrónica se pueda visualizar, adicional a la densidad electrónica la densidad de espín electrónico también se puede graficar, esto con ayuda de la herramienta web CRYSPLOT. Por otro lado las propiedades topológicas de la densidad electrónica son obtenidas con el software TOPOND [86] con el cual se pueden encontrar los puntos críticos de enlace (BCP, siglas en inglés).

Para estos cálculos se utilizó el comando TRHO, con el cual se hace una búsqueda de puntos críticos de densidad en la unidad asimétrica del cristal (IAUTO= 3), dado que cuando esta unidad asimétrica es suficientemente pequeña se encuentran todos los puntos críticos únicos. Junto con esta opción la búsqueda de puntos críticos se realiza con un algoritmo de Newton-Raphson (IMETH= 0), el cual es ejecutado con un máximo de diez pasos y ocho vecinos para cada punto crítico cuya vecindad tiene un radio de 10 Å. Los cálculos se realizan en una caja definida por los intervalos $[0; 1] \times [0; 1] \times [0; 1]$ en unidades de la celda convencional, esta caja se discretiza en pasos de 0,05 en las tres direcciones. El algoritmo de Newton-Raphson se concentra en buscar los puntos críticos del tipo $(3, -1)$ (ITYPE= 1). Además con ayuda de este código y el programa de visualización TOPLOT fue posible realizar mapas de contorno del laplaciano de la densidad. El análisis de la densidad de carga y su topología se hace con base en la teoría de átomos en moléculas de Bader (QTAIM siglas en inglés) la cual da una definición estricta de enlaces y tipos de enlace entre átomos [87, 88, 89, 90].

4.9.3. Análisis poblacional de Mulliken

Usando la opción PPAN y ejecutando el software Properties es posible hacer los cálculos expuestos en la sección 2.4. Como resultado se obtuvieron las poblaciones electrónicas por átomo, así como el espín neto por átomo de manera que es posible calcular el momento magnético de los átomos de cromo en la estructura.

Capítulo 5

RESULTADOS

5.1. Estructuras Magnéticas

De las estructuras de la tabla 3.3 todas fueron probadas con ordenamiento ferromagnético (FM) y antiferromagnético (AFM) en la dirección [001]. Para hacer esto último se debió definir una transformación de vectores de red para reducir la simetría del sistema, las matrices \hat{E} son

$$\hat{E}_{\text{cristal 1}} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}, \hat{E}_{\text{cristal 2}} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \hat{E}_{\text{cristal 3}} = \begin{bmatrix} -1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (5.1)$$

La matriz para el Cristal 4 no se incluye aquí puesto que ninguna orientación antiferromagnética de esta estructura arrojó autoconsistencia. Aún así el ordenamiento ferromagnético sí arrojó autoconsistencia y es tratado con todo el detalle en este trabajo. Las transformaciones inducidas por estas matrices implican que cada estructura se compone de planos ferromagnéticos que varían la orientación del espín a lo largo de la dirección [001].

Recuérdese de la sección 4.3 que para establecer el ordenamiento ferromagnético es necesario determinar el número de electrones desapareados por celda unitaria. Para determinar esto fue necesario analizar el número de átomos de cromo en la celda unitaria, y además fue necesario el apoyo de los resultados de la topología de la densidad electrónica de [9]. En primer lugar es necesario recordar que un átomo de cromo tiene una configuración electrónica de valencia $3d^54s^1$ (seis electrones desapareados), y la del átomo de nitrógeno es $2s^22p^3$, es decir con 3 electrones faltantes para completar el octeto. En las estructuras del cristal 2 y 3 solo hay un átomo de cromo enlazado de forma iónica con un átomo de nitrógeno [9], este átomo recibe 3 electrones para completar el

octeto por lo tanto los otros tres electrones “permanecen” desapareados en el átomo de cromo, por lo tanto hay tres electrones desapareados por celda unitaria en estas dos estructuras.

En la celda unitaria del Cristal 1 existen 2 átomos de cromo y 2 de nitrógeno, en donde se presentan dos enlaces cromo-nitrógeno y otros dos cromo-cromo, el cual no se reporta en [9]. El enlace Cr–N quita tres electrones del cromo (es decir 6 en total), mientras que el enlace iónico Cr–Cr aparea el electrón de la subcapa *s* de un átomo de cromo y lo quita del otro (4 electrones apareados más), por lo cual se deduce que cada átomo de cromo queda con un solo electrón desapareado, es decir dos por celda unitaria. Para el Cristal 4 la situación es exactamente la misma y el número de electrones desapareados por celda unitaria es dos. Con lo anterior en mente se procede a optimizar los parámetros de red y las posiciones atómicas de cada estructura. En la tabla 5.1 se muestran los parámetros de red optimizados en Å y las energías de cohesión E_{coh} de estas estructuras en eV/átomo. Las posiciones atómicas no variaron y son las mismas de la tabla 4.1.

Cristal	Ord.	E_{coh}	Parámetros de red		
			a	b	c
1	FM	–13,48	2,5884	4,4843	5,0444
	AFM	–13,50	2,5884	4,4843	5,0451
2	FM	–14,54	4,1664	–	–
	AFM	–14,65	4,1791	–	–
3	FM	–15,06	4,3480	–	–
	AFM	–14,29	4,3993	–	–
4	FM	–12,70	3,1834	6,4563	2,7071

Tabla 5.1: Fases cristalinas de CrN con ordenamiento magnético. Se muestran la energía de cohesión (en eV/átomo), parámetros de red (en angstrom) y el ordenamiento magnético (Ord.) correspondiente.

Los resultados de la tabla 5.1 muestran una gran variación respecto a los de la tabla 3.3, en primer lugar muestran que la imposición de condiciones de magnetismo estabiliza mucho más todas las estructuras como era de esperarse. Recuérdese del capítulo 3 que ninguna de estas fases ha sido sintetizada, lo cual no obliga a que las estructuras derivadas del Cristal 2 sean las de menor energía, sin embargo se observa que solo el Cristal 3 FM es más estable que las dos fases del Cristal 2, esta conclusión está en buen acuerdo con resultados previos [71]. Las estructuras ortorrómbicas son mucho menos estables y esto quizás se debe a la gran cantidad de esfuerzos dentro de la red de estas estructuras debido al alto grado de enlace y las interacciones de intercambio magnéticas. Por último obsérvese que el Cristal 2 AFM es más estable que el Cristal 2 FM lo cual está en buen acuerdo con resultados anteriores [70]. Es importante tener en cuenta que la estabilidad termodinámica debe ser confirmada por los cálculos posteriores que se

harán en este trabajo, de manera que más tarde se retornará sobre la discusión de la estabilidad.

Por otro lado se observa que los parámetros de red también han cambiado, esto se debe a que las interacciones entre momentos magnéticos crean esfuerzos de tensión entre vecinos antiferromagnéticos, y de compresión entre vecinos ferromagnéticos [31] lo cual debe aumentar los parámetros de red [64, 70]. Además los parámetros de red para las estructuras AFM tienden a ser mayores que los de las FM en la dirección [001] como se ve en la tabla 5.1 y está en buen acuerdo con [64]. El valor del parámetro de red de las estructuras FM y AFM del Cristal 2 están en buen acuerdo con estudios teóricos [64, 65] (los cuales también confirman que hay mayor estabilidad en la estructura AFM) y experimentales [43].

5.2. Estudio de la Estabilidad Dinámica

En esta sección se presenta una descripción completa del proceso de la determinación de la estabilidad dinámica de cada fase, en primer lugar se presentan las frecuencias en el punto Γ de cada fase. En los casos de las estructuras ortorrómbicas se mostrará un máximo de siete frecuencias dado que estas estructuras tienen un alto número de frecuencias diferentes dado su bajo grado de simetría, además el dato importante es si existen frecuencias negativas. Después se mostrarán los diagramas de bandas fonónicas o las simetrías en las cuales se transforma cada estructura. En el caso de que surja una nueva fase, el proceso se repite una vez más con los mismos parámetros computacionales que su estructura “madre”. Por último se concluye si la estructura es estable o no lo es. Por motivos de síntesis las frecuencias de las estructuras iniciales se muestran en la tabla 5.2.

5.2.1. Cristal 1 FM

En la tabla 5.2 se evidencia que esta fase no tiene frecuencias imaginarias y podría ser estable de forma dinámica. Sin embargo en la figura 5.1 se evidencia que existen frecuencias negativas en otros puntos de la primera zona de Brillouin. Aparece además una banda cuyo autovalor en el punto Γ es negativo, además los modos acústicos también parecen ser negativos, y aunque esto entra en contradicción con el cálculo de frecuencias en Γ ningún cambio en las dimensiones de la supercelda referida en la sección 4.8 cambió la forma del diagrama, es decir que se debe concluir que esta fase es inestable. Sin embargo esto también sugiere que se debe refinar el método de cálculo para esta estructura. A pesar de lo mostrado en la figura 5.1 no se puede hacer un seguimiento de modos inestables dado que el análisis de frecuencias no encontró ninguno.

Cristal	1		2		3		4
	FM	AFM	FM	AFM	FM	AFM	FM
1	0,00	-90,57	-273,07	0,00	0,00	0,00	-1264,02
2	0,00	0,00	-273,07	0,00	0,00	0,00	-1147,83
3	0,00	0,00	-273,07	0,00	0,00	0,00	-837,81
4	252,23	0,00	0,00	158,28	645,54	196,03	-833,00
5	261,95	220,07	0,00	158,28	645,54	196,03	-453,53
6	331,38	221,02	0,00	274,81	654,40	363,81	-438,58
7	392,28	225,11	-	292,44	-	387,42	-121,45

Tabla 5.2: Frecuencias en el punto Γ de las estructuras iniciales. Todas las frecuencias están dadas en cm^{-1} , donde. $1 \text{ THz} = 2,997925 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. Para las fases AFM, y para las ortorrómbicas el número de frecuencias mostradas se ha restringido a siete.

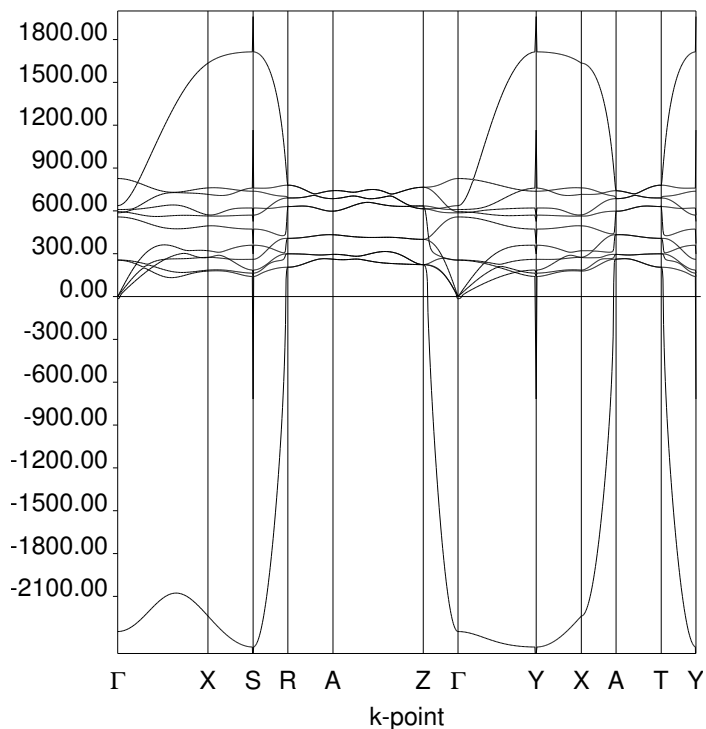


Figura 5.1: Bandas fonónicas del Cristal 1 ferromagnético, las frecuencias imaginarias se han escrito como negativas para efectos de la gráfica.

Es importante mencionar que así como esta estructura mostró una baja estabilidad termodinámica relativa, de la misma manera no muestra estabilidad dinámica. Esta estructura es altamente enlazada como ya se mencionó y al activar un ordenamiento magnético y desaparecer un electrón (como se hizo) se está debilitando la estabilidad del

sólido, puesto que este electrón ya no ocupa los estados enlazantes que ocupaba antes de crear un momento magnético neto.

5.2.2. Cristal 1 AFM

En la tabla 5.2 se puede ver que existe una frecuencia imaginaria para esta estructura, por lo tanto fue necesario hacer un barrido sobre este modo inestable, cuya forma no se describirá dado el grado de asimetría de este y por ende su complejidad. Cuando este modo se inspeccionó se encontró una estructura monoclinica centrada en el plano C con grupo de simetría espacial Cm , con átomos de nitrógeno en los puntos $(0,3323, 0,3323, 0,1225)$ y $(0,3481, 0,3481, -0,3837)$, y con átomos de cromo en los puntos $(-0,0028, -0,0028, 0,0098)$ y $(-0,0019, -0,0019, 0,2561)$. Con parámetros de red $a = b = 2,5888 \text{ \AA}$, $c = 10,0889 \text{ \AA}$ y $\gamma = 59,9888^\circ$, en la figura 5.2 se puede ver la celda unitaria de esta nueva fase. En la tabla 5.3 se encuentran las frecuencias en el punto Γ de este cristal, se puede ver que aunque el modo 1 se ha reducido en valor absoluto sigue estando por debajo de 0 cm^{-1} , por lo tanto esta estructura es dinámicamente inestable aún, lo cual se puede deber a que en esta estructura los átomos de cromo aún conservan un alto grado de enlace y el desaparecer un electrón a cada átomo causará que los enlaces se debiliten. En conclusión, al aplicar una estructura AFM al Cristal 1 no se produce una estabilización de la estructura.

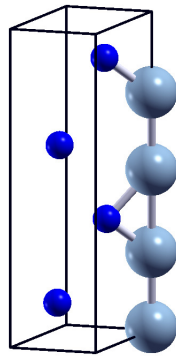


Figura 5.2: Celda unitaria de la fase que surge de las inestabilidades del Cristal 1 AFM.

5.2.3. Cristal 2 FM

De la tabla 5.2 se evidencia que esta fase es inestable, lo cual está en clara contradicción con los resultados de [70]. Quizá el hecho de que se forzó tener 3 electrones (y no 2 como en la referencia) desapareados durante los cálculos contribuyó a debilitar los enlaces y

Modo	Frecuencia
1	-43,06
2	0,00
3	0,00
4	0,00
6	186,26
7	201,96

Tabla 5.3: Frecuencias (en cm^{-1}) en Γ de la estructura de la fase surgida de las inestabilidades del Cristal 1.

crear inestabilidades dinámicas. El modo seguido consiste en un desplazamiento máximo del Cr de $-0,045$ veces el desplazamiento clásico máximo (que es de $0,079 \text{ \AA}$) en x, y o z , y de $0,1575$ veces para el N. Al inspeccionar este modo se encontró una estructura tetragonal cuyo grupo de simetría espacial es $I4mm$, es decir se redujo la simetría del sistema, y sus parámetros de red son $a = 2,0882 \text{ \AA}$, y $c = 4,1764 \text{ \AA}$. En esta estructura el átomo de cromo se encuentra en el punto $(0, 0, 0,4873)$ rodeado por cinco átomos de nitrógeno que forman una pirámide de base cuadrada con un grupo de simetría de sitio $4mm(C_{4v})$. El átomo de nitrógeno se encuentra en este mismo ambiente (con átomos de cromo como primeros vecinos) en el punto $(0, 0, 0,94364)$. Las simetrías de sitio fueron obtenidas con ayuda del Bilbao Crystallographic Server [91], en la figura 5.3 se muestra esta estructura, además en la tabla 5.4 se muestran las frecuencias calculadas en el punto Γ .

Modo	Frecuencia
1 - 2	0,00
3	0,00
4 - 5	41,52
6	824,50

Tabla 5.4: Frecuencias (en cm^{-1}) en Γ del Modelo Estructural 1 que surge de las inestabilidades del Cristal 2.

El diagrama de bandas fonónicas para esta estructura, la cual de aquí en adelante se llamará Modelo Estructural 1, se muestra en la figura 5.4, allí se puede ver que todas las frecuencias son positivas y se concluye que esta estructura es estable. Esto se debe a que en la nueva estructura se reduce el grado de enlace de los átomos de cromo como se verá más adelante, entonces desaparecer tres electrones por celda no tiene un gran efecto en los enlaces de la estructura. Se puede ver cómo la simetría del sistema se reduce dado que hay un levantamiento de la degeneración de las bandas en puntos

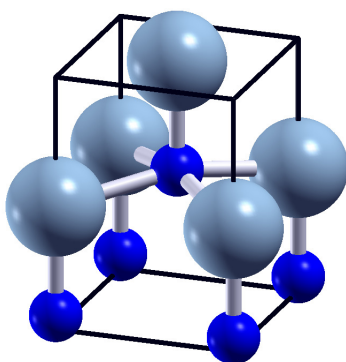


Figura 5.3: Celda convencional de la fase que surge de las inestabilidades del Cristal 2 FM.

diferentes al centro de la zona de Brillouin. Por otro lado hay gran desdoblamiento entre los modos longitudinales ópticos y transversales ópticos como se puede apreciar de la gran diferencia existente entre las frecuencias entre los modos 4 – 5 y 6, por lo cual este material tiene una alta respuesta dieléctrica ante las altas frecuencias [92]. Por último es importante mencionar que el camino elegido en la primera zona de Brillouin para esta fase es el mismo que para una cúbica centrada en el cuerpo, dado que la primera zona de Brillouin tiene la misma simetría porque los parámetros de red cumplen que $c = 2a$.

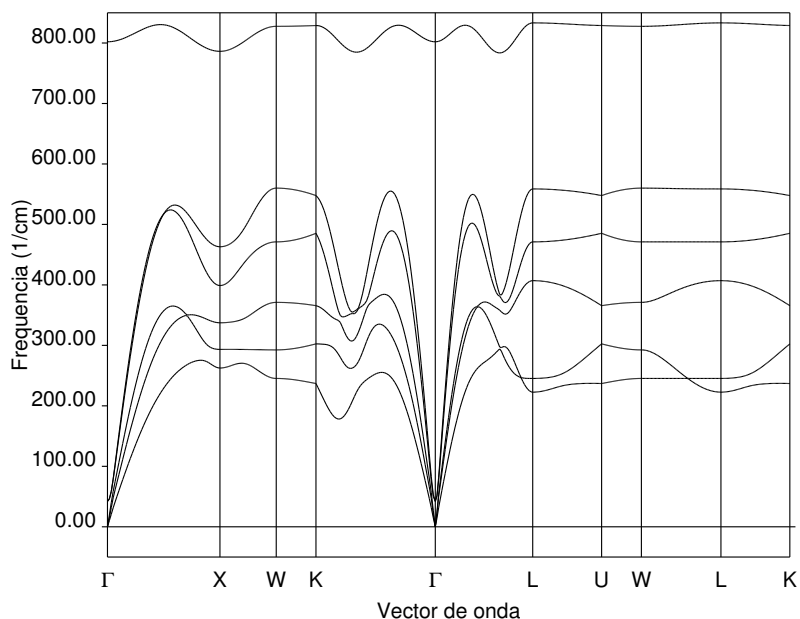


Figura 5.4: Bandas fonónicas del Modelo Estructural 1.

5.2.4. Cristal 2 AFM

Esta estructura no tiene frecuencias imaginarias en el punto Γ y por lo tanto no es necesario hacer un análisis de modos. Respecto a esta estructura es importante mencionar que la simetría espacial se ve reducida debido al arreglo de espines, sin embargo las posiciones atómicas no cambian, esta nueva simetría espacial corresponde al grupo $P4/mnc$, debido a esto el camino en la primera zona de Brillouin cambia a aquel de la red tetragonal. En la figura 5.5 se muestra el diagrama de bandas fonónicas de esta fase en donde se evidencia que no existen frecuencias imaginarias y que por tanto esta fase es dinámicamente estable, lo cual está en buen acuerdo con los resultados para funcionales no locales de [70]. En esta figura además se puede apreciar el alto grado de degeneración que hay en los autovalores debido a la simetría cristalina, así como una gran diferencia entre los modos 4 – 5 y 6, y al igual que la estructura anterior hay una alta respuesta dieléctrica ante las variaciones de frecuencias de una onda electromagnética. Por último es importante mencionar que aunque esta fase, que en adelante será referida como Modelo Estructural 2, tiene un alto grado de enlace en el cromo es estable porque tiene menos electrones desapareados por átomo de cromo, como se verá después, y entonces la estructura de enlaces no se ve debilitada por el efecto de la polarización de espín.

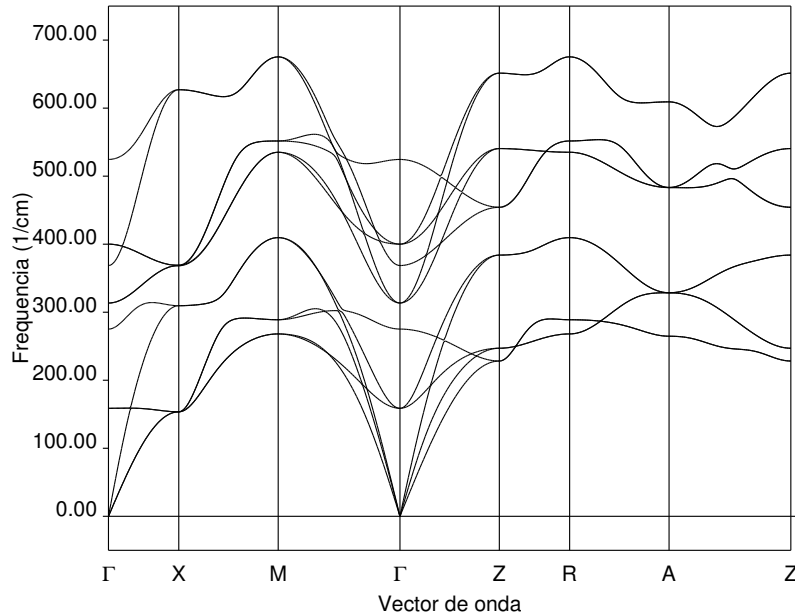


Figura 5.5: Bandas fonónicas del Modelo Estructural 2.

5.2.5. Cristal 3 FM

Esta estructura tampoco tiene frecuencias imaginarias en el punto Γ lo cual da indicios de sus estabilidad dinámica. En la figura 5.6 se muestra el diagrama de dispersión de fonones de esta fase, se evidencia que no existen frecuencias imaginarias en otros puntos del espacio recíproco por lo tanto esta fase es estable dinámicamente, resultados anteriores han tenido acercamiento a estos resultados para los cristales 2 AFM y 3 FM mediante los criterios de estabilidad elástica de Born-Huang [71]. Como se verá, esta estructura, que en adelante será llamada Modelo Estructural 3, no tiene un alto grado de enlace como el Cristal 2 y se pueden desaparecer electrones de manera que los enlaces entre átomos no se vean afectados, entonces es por esto que esta estructura es estable. Adicionalmente la interacción de intercambio entre átomos es una interacción de cohesión que permite que estructuras como esta y como el Modelo Estructural 1 sean más estables que estructuras iguales pero sin polarización de espín. Obsérvese que en esta estructura las tres bandas más altas (los modos ópticos) casi convergen al mismo punto en Γ , sin embargo un vistazo a la tabla 5.2 permite concluir que no convergen al mismo punto sino que la diferencia entre las frecuencias de la rama más alta y las dos que están más abajo es muy pequeña, lo que significa que la respuesta dieléctrica ante cambios en la frecuencia de las ondas electromagnéticas es muy débil [92].

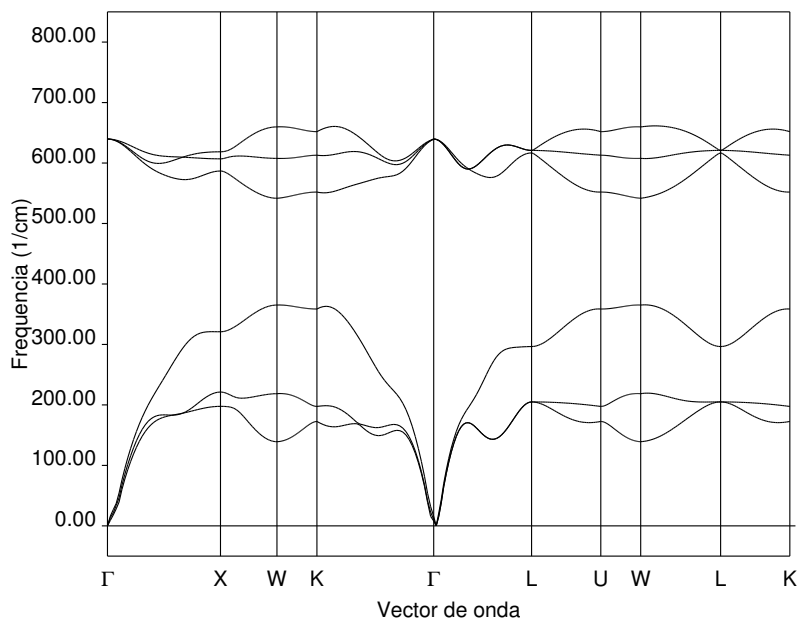


Figura 5.6: Bandas fonónicas del Modelo Estructural 3.

5.2.6. Cristal 3 AFM

Con esta estructura sucede algo similar que con el Cristal 1 FM ya que no se encontraron frecuencias imaginarias en el punto Γ , sin embargo el diagrama de dispersión de la figura 5.7 muestra frecuencias imaginarias incluso en Γ . Aunque se variaron las dimensiones de las superceldas para este cálculo, no fue posible obtener un diagrama en concordancia con lo obtenido en el cálculo de frecuencias. A pesar de esto se debe concluir que el Cristal 3 AFM es inestable dinámicamente por presentar modos con frecuencias imaginarias.

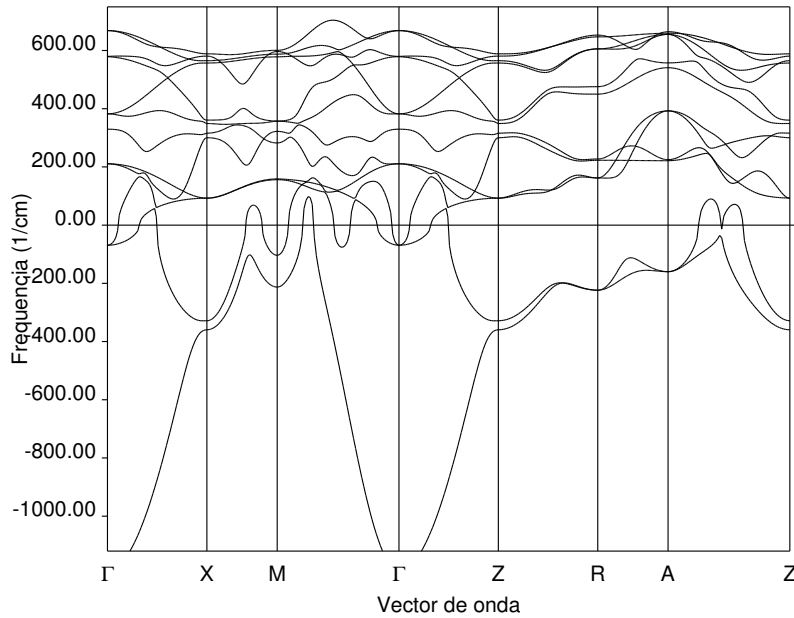


Figura 5.7: Bandas fonónicas del Cristal 3 AFM.

Podría atribuirse estas inestabilidades a un gran número de electrones desapareados que debilitan los enlaces que presenta esta estructura, sin embargo es probable que esta no sea la razón y sí algún fallo en el método de cálculo del diagrama de bandas. Como último comentario acerca de esta fase es que el ordenamiento AFM en la dirección [001] reduce la simetría del sistema y la deja en el grupo espacial $I4/mcm$ es decir un cristal tetragonal, por esto el camino en el espacio recíproco elegido.

5.2.7. Cristal 4 FM

Con esta estructura es difícil decidir cuál modo se debe seguir para encontrar una estructura estable, por lo tanto se decidió seguirlos todos y de los resultados obtenidos

se eligió el modo 7 ($-121,4 \text{ cm}^{-1}$) por ser el que daba la distorsión con menor energía. Este modo tiene como característica que el desplazamiento máximo de uno de los átomos de nitrógeno es $-0,0944$ veces el desplazamiento clásico (que es de $0,047 \text{ \AA}$ para este modo) en la dirección z . La estructura que se halló mediante este cálculo es ortorrómbica y tiene la simetría espacial del grupo $P2/m$ en donde $a = 3,1833 \text{ \AA}$, $b = 6,4562 \text{ \AA}$ y $c = 2,70712509 \text{ \AA}$ son los parámetros de red correspondientes, la celda unitaria de la estructura se muestra en la figura 5.8.

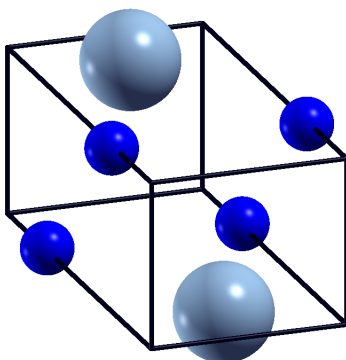


Figura 5.8: Celda unitaria de la fase que surge de las inestabilidades del Cristal 4 FM.

En la tabla 5.5 se muestran un máximo de siete frecuencias calculadas del nuevo modelo estructural que surge de la inestabilidad dinámica del Cristal 4 FM. Como se puede observar varias frecuencias se han vuelto positivas pero cuatro modos de vibración permanecen con frecuencias imaginarias, lo cual revela que la estructura sigue siendo inestable a pesar del escaneo de modos. Para establecer el por qué de estas inestabilidades sería necesario estudiar cómo son los enlaces químicos en el cristal, sin embargo esto está más allá del alcance del presente trabajo. Se especula que dos situaciones se pueden presentar: La estructura de enlaces de esta fase se mantiene como lo reportado en [9] y los electrones desapareados debilitan estos enlaces, o el cristal requiere de un mayor número de electrones desapareados con el fin de que la interacción de intercambio sea mayor y dé más cohesión a la estructura.

Por último es importante mencionar que de las tres estructuras más estables termodinámicamente de la tabla 5.1 surgieron o son las tres estructuras magnéticas dinámicamente estables halladas en esta sección. A estos tres modelos estructurales se les realizaron cálculos de estructura electrónica tal y como se especifica en la sección 4.9. Nuevamente se hace énfasis en que estas estructuras han pasado por la prueba definitiva de estabilidad [12] y por lo tanto se puede decir que son estables y no sufren cambios de fase o disociaciones espontáneas.

Modo	Frecuencia
1	-1368,62
2	-1009,53
3	-234,41
4	-175,54
5	0,00
6	0,00
7	0,00

Tabla 5.5: Frecuencias (en cm^{-1}) en Γ del modelo estructural que surge de las inestabilidades del Cristal 4 FM.

5.3. Estructura Electrónica

En la tabla 5.6 se muestra información acerca de las estructuras estables incluida la energía de cohesión y el momento magnético de los átomos de cromo presentes en cada estructura, el cual ha sido obtenido mediante un análisis de poblaciones de Mulliken. Para el Modelo Estructural 2 se muestra la simetría espacial inducida por el ordenamiento magnético pero los parámetros de red están dados en referencia a la celda cúbica centrada en la cara.

ME	GE	Ord	E_{coh}	Parámetros de red			μ
				a	b	c	
1	$I4mm$	FM	-15,53	2,0882	-	4,1764	3,041
2	$P4/mnc$	AFM	-14,65	4,1743	-	-	$\pm 2,846$
3	$F\bar{4}3m$	FM	-15,06	4,3480	-	-	3,097

Tabla 5.6: Fases cristalinas magnéticas de CrN estables. Se muestran el grupo espacial de simetría (GE), el ordenamiento magnético (Ord), la energía de cohesión (en eV/átomo), parámetros de red (en Å) y momentos magnéticos de los átomos de cromo (en μ_B).

De las energías de cohesión de la tabla 5.6 se puede ver que ahora el Modelo Estructural 1 es el más estable de las tres fases, quizá esto pueda deberse a que existe un equilibrio entre el número de electrones desapareados (que es aproximadamente 3) y el grado de enlace de los átomos de cromo. Del momento magnético del Modelo Estructural 2 se puede ver que hay menos de tres electrones desapareados por átomo de cromo, y como se mencionó anteriormente esto contribuye a la estabilidad dinámica del material. Es notable que los momentos magnéticos de cada fase son altos y por lo tanto debería existir una buena respuesta magnética en estas estructuras, estudios posteriores acerca

de la susceptibilidad magnética de este material son necesarios para concluir acerca de la respuesta a campos magnéticos externos de estos sólidos.

5.3.1. Diagramas de bandas y DOS

En la presente sección se muestran los diagramas de bandas electrónicas y las DOS de las estructuras estables halladas, para efectos de visualización se ha movido el nivel de Fermi en todas las gráficas al cero de energía, adicionalmente este es señalado con una línea punteada. Además se muestran las DOS parciales (PDOS) de los átomos de Cr y N sin embargo se omite el análisis del aporte de los estados electrónicos individuales producto del desdoblamiento del campo cristalino a la estructura electrónica, debido a que el conocimiento de los grupos espaciales de simetría magnéticos es fundamental para este análisis, y este tópico está más allá del alcance de este trabajo.

En la figura 5.9 se muestra el diagrama de bandas electrónicas del Modelo Estructural 1, aún sabiendo que esta es una estructura FM se muestran solo las bandas para los estados electrónicos mayoritarios (alfa) por motivos de visualización, además la gráfica de DOS de la figura 5.10 aporta mucha más información sobre los estados electrónicos minoritarios (beta). En el diagrama se ve una región muy amplia (ancho mayor a 13,1 eV) que cruza el nivel de Fermi de manera que esta fase es conductora. El máximo de esta región se encuentra en el punto L, que está 1,68 eV por debajo de una región de bandas más allá de 5,5 eV. En el punto Γ y X se puede ver como ciertos autovalores se encuentran doblemente degenerados producto de la simetría tetragonal de la red. Además es posible ver cómo el nivel de Fermi cruza pocas bandas de energía, situación que se ve reflejada en la DOS mostrada en la figura 5.10.

Los valores positivos de la DOS es la densidad de estados de electrones alfa y los negativos de electrones beta. En la figura 5.10 se pueden distinguir las regiones de bandas descritas anteriormente para los electrones alfa. Para los electrones beta existen tres regiones, donde las primeras dos están separadas por una amplia región prohibida mayor a 1,5 eV, en la cual si existen estados alfa, es este desbalance en los estados lo que produce el exceso de electrones alfa, en otras palabras produce el ordenamiento FM. Se puede ver que es el átomo de cromo el que más aporta a estos estados en esta región entre $-2,6$ eV y $-0,97$ eV como era de esperarse.

La densidad de estados es pequeña al nivel de Fermi para los dos espines, lo cual según estudios [6, 59] se debe a la estabilidad de la estructura. Esto lleva a especular que la adición de un dopante aceptor hará de esta estructura un semiconductor. Obsérvese cómo el aporte del átomo de cromo a los estados totales es mayor a lo largo de la gran región de conducción en los electrones alfa, y de la misma forma en los beta. Sin embargo la primera región que se ve de los electrones beta es mayoritariamente de estados de nitrógeno, lo que se debe a que esta es una región de valencia. Por último

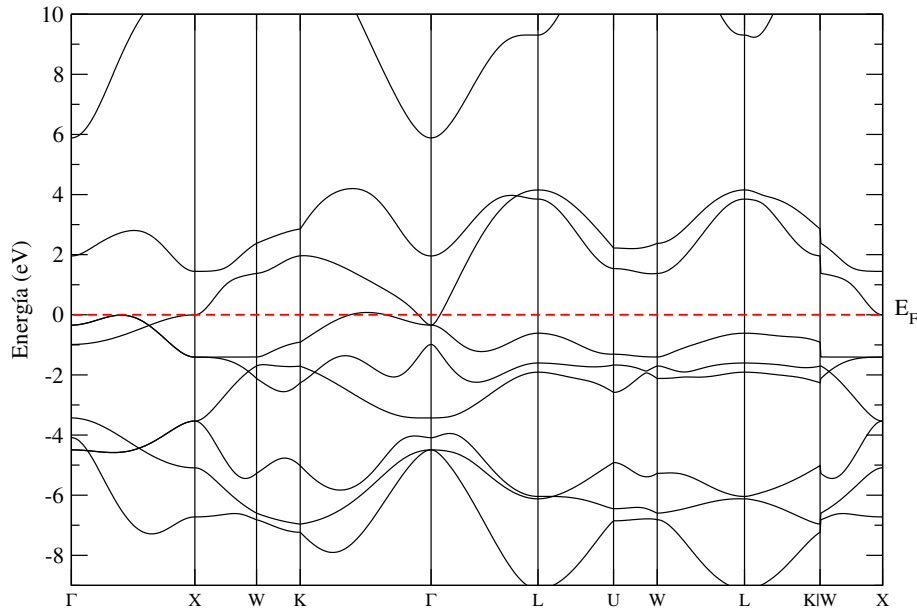


Figura 5.9: Diagrama de dispersión electrónica del Modelo Estructural 1. Se muestran las bandas para los electrones con espín mayoritario (alfa). El nivel de Fermi está marcado a la izquierda como E_F .

obsérvese la diferencia de la figura 5.9 y la figura 3.3 en donde se observa que el nivel de Fermi atraviesa más bandas que en el Modelo Estructural 1, permitiendo concluir que la imposición de ordenamiento magnético a esta estructura no solo implica un cambio de fase sino también una reducción de los estados al nivel de Fermi.

En la figura 5.11 se muestra el diagrama de bandas para el Modelo Estructural 2. A primera vista se pueden distinguir tres regiones, ninguna de las cuales cruza el nivel de Fermi, por lo tanto esta fase no es un conductor. La primera región (la región de valencia) tiene un ancho mayor a 8 eV cuyo punto más alto se encuentra al nivel de Fermi en el punto Z. El punto más bajo de la segunda región (región de conducción) se encuentra en el punto Γ a una distancia de 0,1 eV lo cual convierte esta estructura en un semiconductor con una región prohibida indirecta. Sin embargo en el punto X se pueden dar transiciones directas ya que aquí el ancho de la región prohibida es de 0,36 eV. La región de conducción tiene un ancho de 6,3 eV con el máximo en el punto R, además existe otra región separada por más de 0,5 eV de esta.

Comparando la figura 3.3 con la figura 5.11 se puede ver cómo el ordenamiento AFM reduce la simetría del sólido ya que en este último diagrama no se presentan autovalores triplemente degenerados en el punto Γ , solo doblemente degenerados como es usual en fases tetragonales. Además esta comparación hace evidente que la imposición de un ordenamiento AFM a esta estructura produce la apertura de una pequeña región

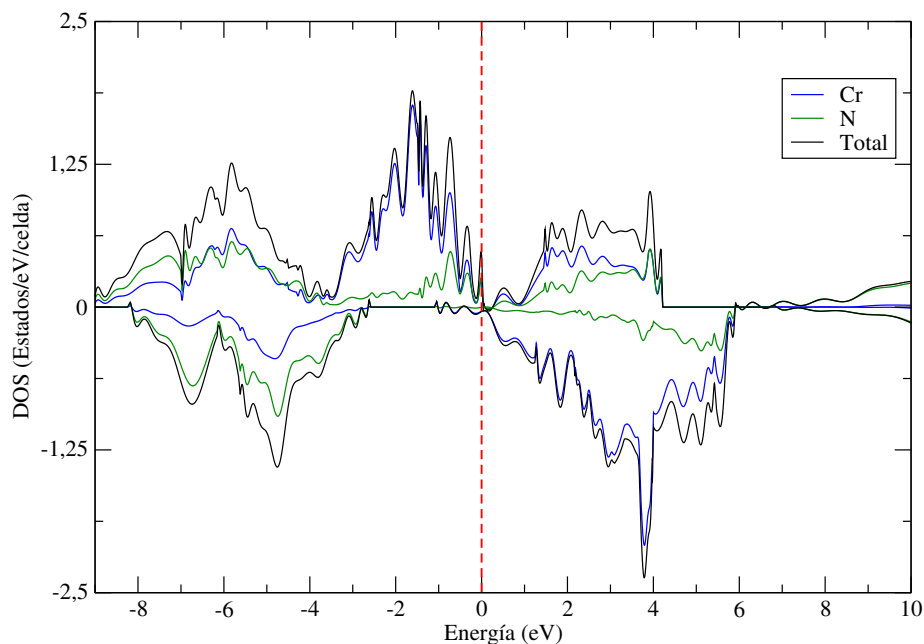


Figura 5.10: DOS del Modelo Estructural 1. Los valores positivos corresponden a los electrones alfa y los negativos a los beta, el nivel de Fermi está señalada con una línea punteada.

prohibida, producto de que los electrones desapareados están más ligados a la estructura debido a las interacciones de intercambio.

La figura 5.12 muestra la densidad de estados del Modelo Estructural 2, es evidente que los dos estados de espín tienen la misma densidad de estados dado que la estructura es AFM. En esta gráfica se ve cómo las dos regiones de valencia y conducción están separadas, y cómo la región de valencia está compuesta principalmente de estados de cromo cerca al nivel de Fermi y de estados de nitrógeno en energías más bajas. En la región de conducción los estados dominantes también son de cromo como es de esperarse. Aunque la DOS total para ambas polarizaciones de espín son iguales las PDOS no lo son, de hecho la PDOS del Cr muestra una gran diferencia entre las dos polarizaciones debido al momento magnético tan alto que existe en este átomo, si se incluyera la PDOS para el átomo de cromo con espín contrario se vería la misma gráfica pero reflejada respecto al eje de las energías. Adicionalmente se ve una ligera diferencia entre las dos polarizaciones de espín del átomo de nitrógeno debido a un pequeño momento magnético que existe en este átomo $\approx 0,003 \mu_B$.

Finalmente se muestra en la figura 5.13 el diagrama de bandas de los electrones alfa del Modelo Estructural 3, de este diagrama se pueden apreciar tres regiones. Las primeras dos son regiones estrechas que están por debajo del nivel de Fermi con anchos de 1,59 eV y 1,25 eV, respectivamente y separadas por una región prohibida de ancho $\sim 0,9$

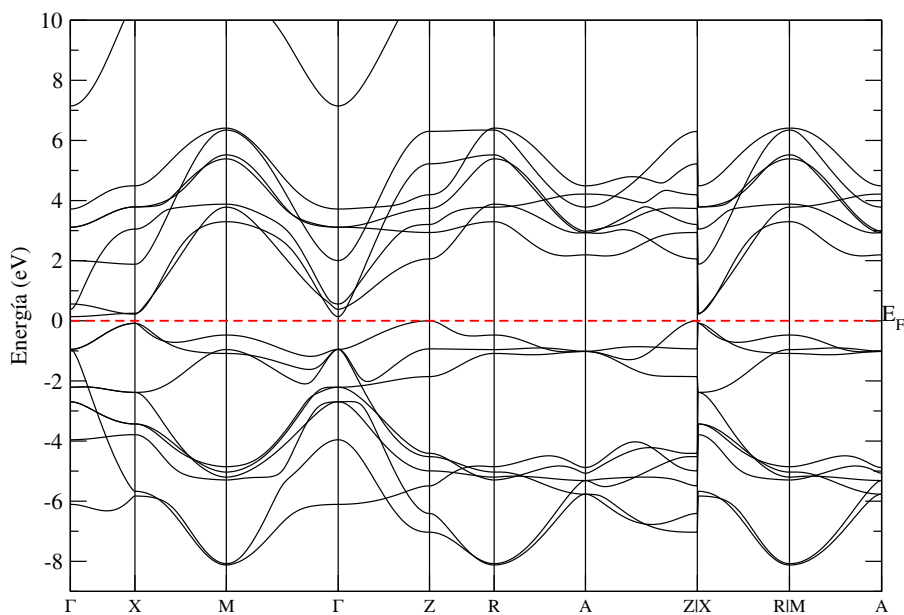


Figura 5.11: Diagrama de dispersión electrónica del Modelo Estructural 2.

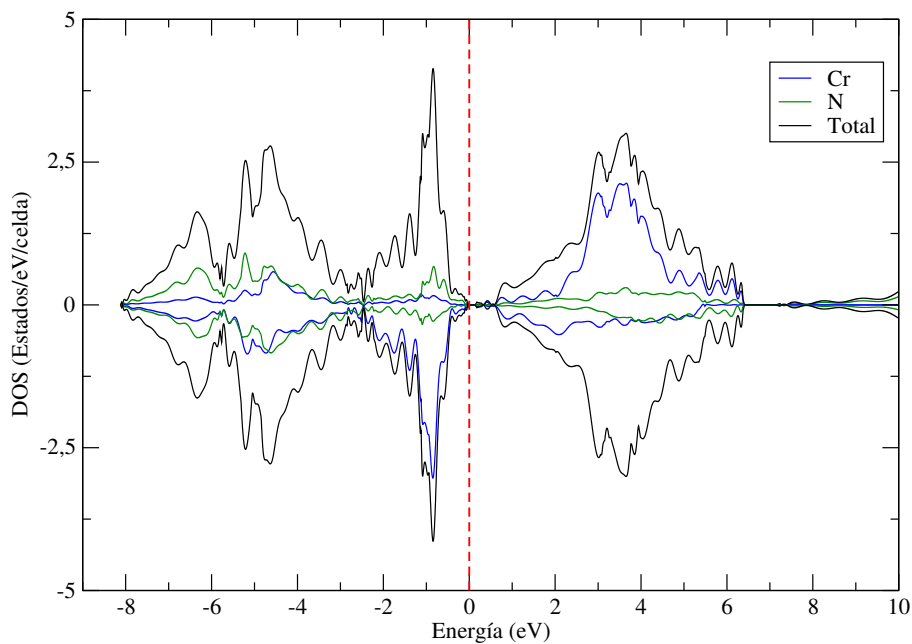


Figura 5.12: Densidad de estados del Modelo Estructural 2.

eV. La tercera región está separada por 0,6 eV de la segunda y cruza el nivel de Fermi implicando que el Modelo Estructural 3 es un conductor, esta tercera región tiene un ancho de ~ 12 eV. Puede verse que existen autovalores triplemente degenerados en

el punto Γ , algo típico de las estructuras cúbicas centradas en la cara, es decir que el ordenamiento FM no cambia la simetría general del sistema. Al comparar la figura 5.13 y la figura 3.4 se puede ver que la estructura electrónica no cambia mucho con la imposición de un ordenamiento FM, excepto que la región que cruza el nivel de Fermi se hace más angosta y la segunda región se ensancha.

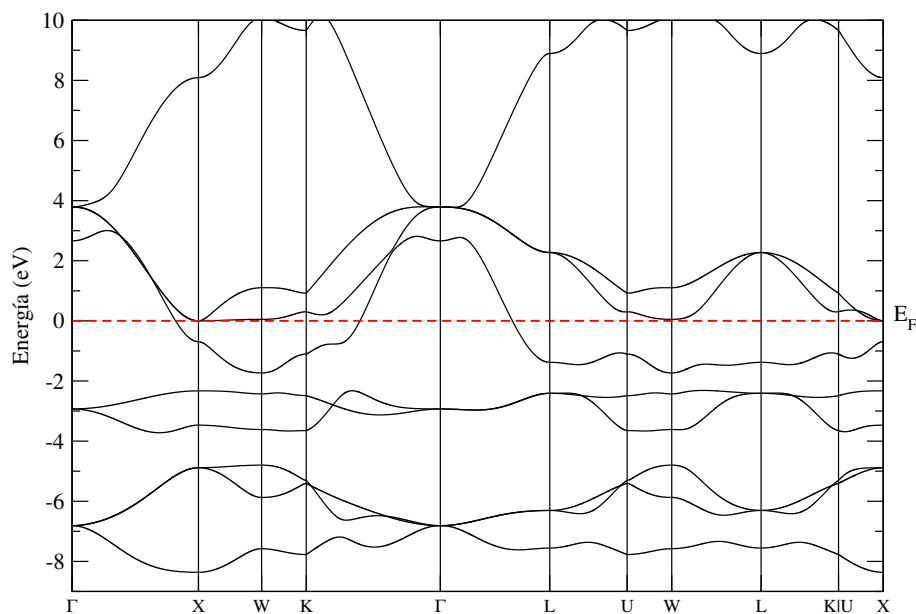


Figura 5.13: Diagrama de dispersión electrónica del Modelo Estructural 3.

La figura 5.14 muestra la DOS en la que se ve claramente el exceso de estados de espín alfa sobre todo entre $-4,37$ eV y $-1,67$ eV donde no existen estados beta, y en donde se encuentra la segunda región de la figura 5.13. Es precisamente esta región responsable de gran parte del momento magnético de la estructura, la que se ensancha debido a la imposición de un ordenamiento FM, es decir que los electrones desapareados crean estados en esta región y suprimen estados en la región tres. Esta región está compuesta casi por completo de estados de cromo como era de esperarse, por otro lado la región de menor energía está compuesta principalmente de estados de nitrógeno ya que esta es una región de valencia. La región de conducción se compone casi enteramente de estados del cromo en la polarización beta. En la polarización alfa de esta región se tiene mayor aporte de estados del cromo al nivel de Fermi y una mezcla por partes iguales de estados de cromo y nitrógeno en energías más allá. Se logra observar que al nivel de Fermi las DOS son bajas y tienden a caer en mínimos locales. Por último se señala que todas las DOS mostradas exhiben una inversión de la población de espines después del nivel de Fermi en las regiones de conducción.

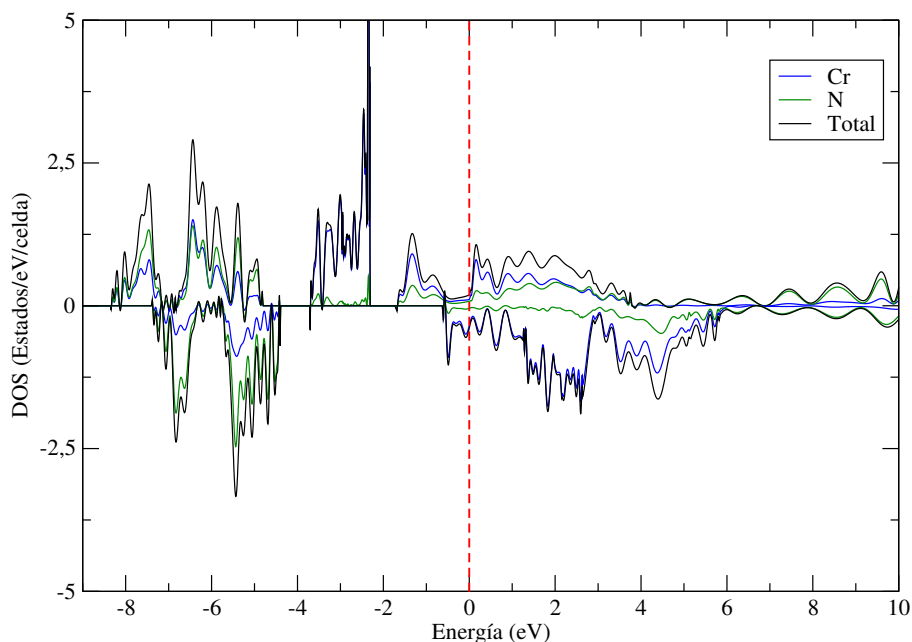


Figura 5.14: Densidad de estados del Modelo Estructural 3.

5.3.2. Topología de la densidad electrónica

Para el estudio de la topología de la densidad electrónica fue necesario determinar las características de los BCPs que se muestran en la tabla 5.7. Esta lista muestra que todos los enlaces presentes en cada estructura son iónicos dado que los laplacianos en todos los puntos críticos son positivos[93]. En la tabla 5.7 también se muestra la elipticidad en el punto crítico que se define como $\varepsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$.

ME	Enlace	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	λ_1	λ_2	λ_3	ε
1	Cr–N ¹	0,1489	0,5852	-0,2107	-0,2107	1,0066	0,0000
	Cr–N ²	0,0795	0,2851	-0,0743	-0,0725	0,4320	0,0248
2	Cr–N	0,0751	0,3076	-0,0735	-0,0735	0,4547	0,0000
3	Cr–N	0,1178	0,4423	-0,1638	-0,1638	0,7699	0,0000

Tabla 5.7: Información de los BCPs. Los valores ρ_b y $\nabla^2 \rho_b$ son la densidad electrónica y el laplaciano de la densidad, respectivamente. λ_1 , λ_2 y λ_3 son los autovalores de la matriz hessiana de la densidad, y ε es la elipticidad del enlace. Todas las magnitudes están en unidades atómicas.

El Modelo Estructural 1 tiene dos enlaces iónicos Cr–N uno de los cuales está altamente deslocalizado dado que $\varepsilon = 0$ y podría considerarse como un enlace metálico [94], el

otro es un enlace iónico simple ($\varepsilon < 0,1$) en la dirección $[001]$ como se muestra en la figura 5.15b. Los Modelos Estructurales 2 y 3 cuentan con un único enlace iónico Cr–N altamente cilíndrico para ambas estructuras dado que $\varepsilon = 0$, que pueden ser interpretados como metálicos. Sin embargo dada la baja densidad electrónica en el punto crítico del del Modelo Estructural 2 este enlace no puede aportar en la conducción en concordancia con el hecho de que esta estructura es un semiconductor.

En las figuras 5.15–5.17 se muestran mapas de contorno 2D para el laplaciano de cada estructura, las líneas continuas representan valores positivos del laplaciano y las líneas punteadas representan valores negativos. Además se muestran las trayectorias gradientes como líneas rojas que convergen a los puntos críticos de todo tipo, por último se muestran puntos negros que representan BCPs y puntos críticos de anillo (RCP, siglas en inglés) que se caracterizan por estar rodeados de un anillo de átomos.

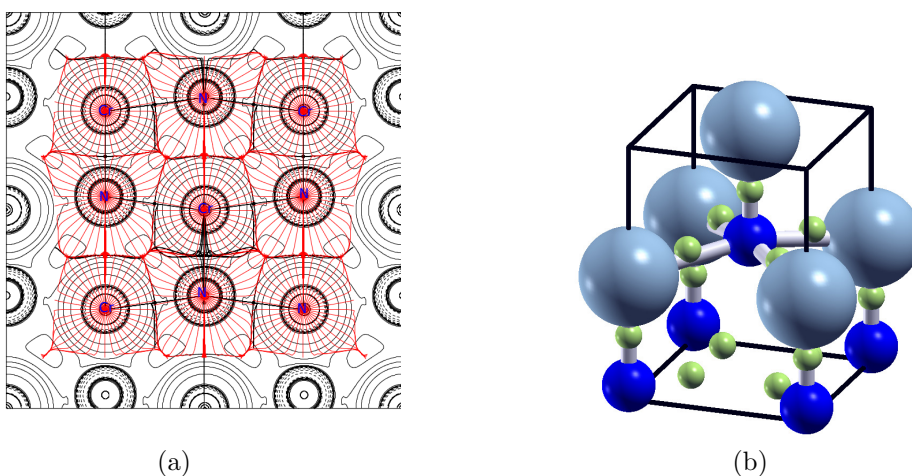


Figura 5.15: Topología del Modelo Estructural 1. (a) Mapas de contorno del laplaciano y direcciones gradientes en la dirección en el plano $[001]$, y (b) BCPs en la celda convencional. Las bolas pequeñas indican BCPs, las medianas representan átomos de nitrógeno, y las grandes átomos de cromo. Para todos los mapas de contorno las líneas negras continuas indican laplaciano positivo, y las líneas punteadas indican laplaciano negativo.

Como característica general se observa que en las figuras 5.15a, 5.16a y 5.17a las líneas punteadas de los mapas de nivel del laplaciano solo se encuentran en la vecindad y rodeando los núcleos atómicos. Lo cual indica que la densidad electrónica solo tiene máximos locales alrededor de los núcleos, lo cual es característico de los enlaces iónicos, confirmando el análisis anterior.

La figura 5.15 muestra la topología de la densidad electrónica para el Modelo Estructural 1. En la figura 5.15b se pueden ver los BCPs en la celda convencional. En el mapa de

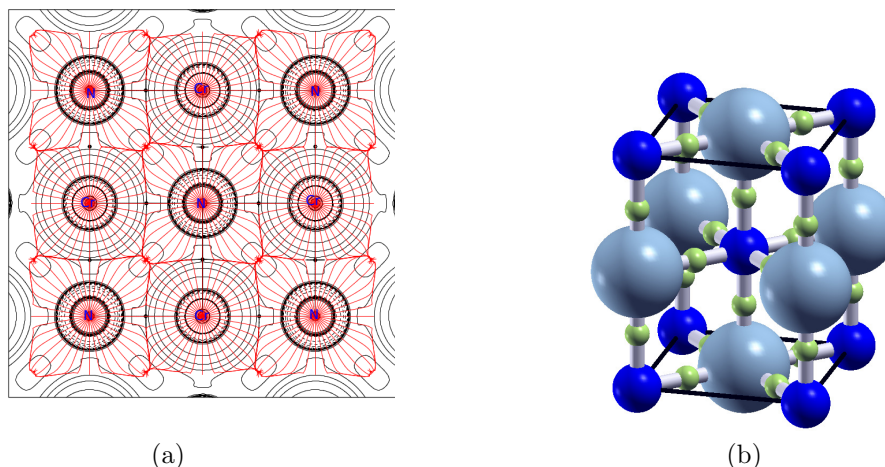


Figura 5.16: Topología del Modelo Estructural 2. (a) Mapas de contorno del laplaciano y direcciones gradientes en la dirección en el plano $[100]$, y (b) BCPs en la celda convencional.

contorno de la figura 5.15a se puede ver que existen dos enlaces diferentes Cr–N, uno de ellos apunta en direcciones inclinadas respecto a los ejes de la figura mientras que el otro conecta a los átomos de cromo y nitrógeno que se encuentran más cercanos en línea recta con un punto crítico entre ellos. El otro punto crítico que yace en la línea más larga que une a los átomos de cromo y nitrógeno en una cadena es un RCP y se puede ver el anillo formado por tres átomos de cromo y tres de nitrógeno, estos RCP confieren estabilidad a la estructura [90].

Para el Modelo Estructural 2 las gráficas topológicas se muestran en la figura 5.16. La figura 5.16b muestra los BCPs en la celda convencional de esta estructura, se ha optado por mostrar la celda con la simetría reducida AFM para ilustrar de mejor manera el sistema. La figura 5.16a muestra que los BCPS se encuentran en trayectorias que unen cadenas de átomos de cromo y nitrógeno, además se puede ver que existe un RCP que está rodeado por un cuadrado formado por dos átomos de cromo y dos de nitrógeno.

Las gráficas topológicas del Modelo Estructural 3 se muestran en la figura 5.17. En la figura 5.17a no se muestran todos los enlaces en los átomos de cromo ya que estos se encuentran en diferentes planos. Además este plano no logra capturar los RCPs presentes entre los rombos que forman los átomos de cromo y nitrógeno, aunque se ven sumideros de trayectorias gradientes que salen del plano hacia estos RCPs. En la figura 5.17b se muestra como los BCPS se localizan más cerca de los átomos de cromo dada la naturaleza iónica del enlace.

De esta forma se concluye que la adición de ordenamiento magnético a la estructura no modifica el tipo de enlace de los cristales 2 y 3 estudiados previamente. Para finalizar

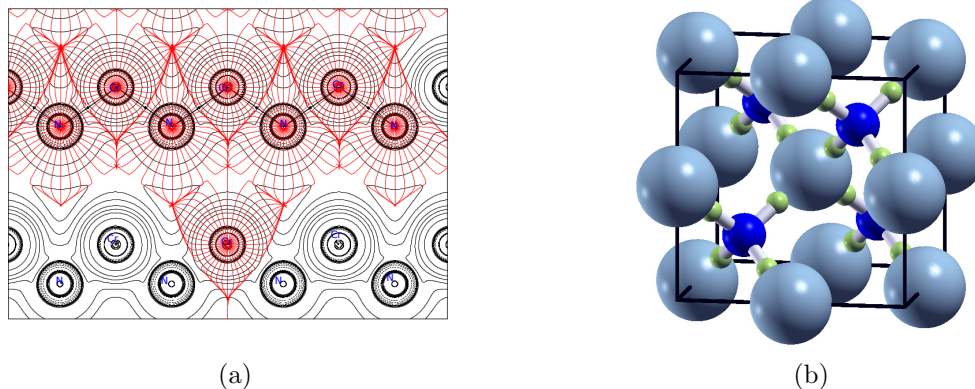
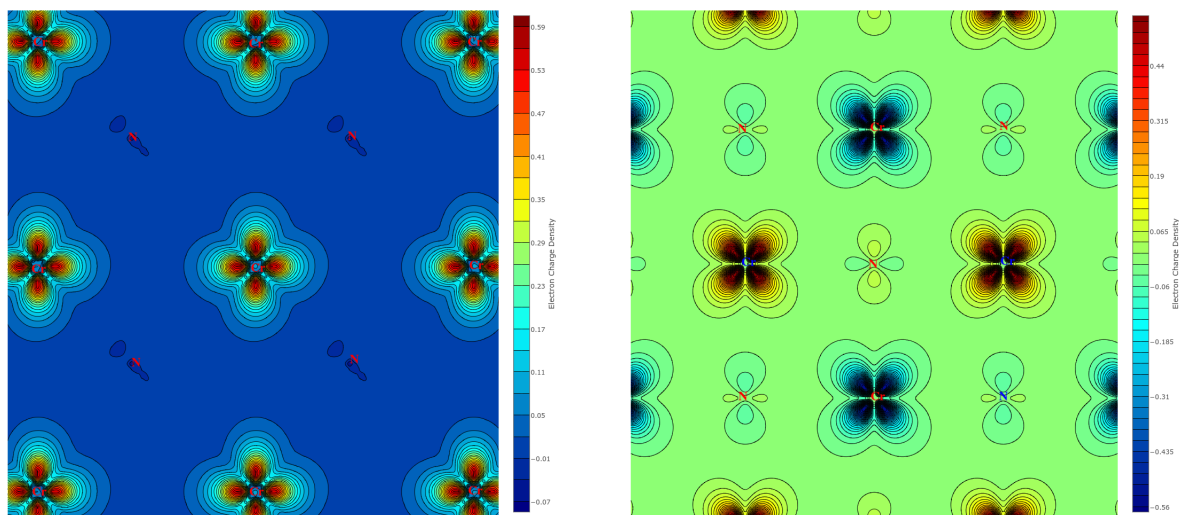


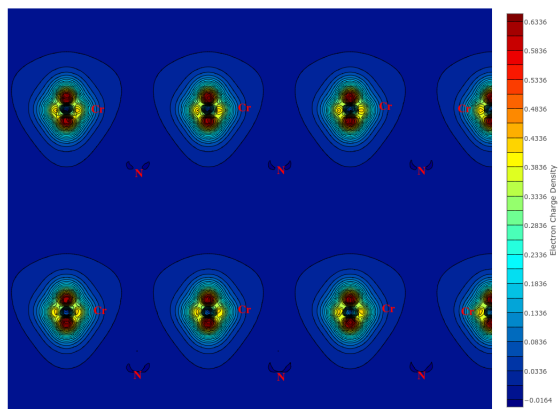
Figura 5.17: Topología del Modelo Estructural 3. (a) Mapas de contorno del laplaciano y direcciones gradientes en la dirección en el plano $[110]$, y (b) BCPs en la celda convencional.

se muestran en la figura 5.18 las densidades de espín de los tres modelos estructurales. Como se puede evidenciar en las figuras 5.18a y 5.18c los núcleos de cromo están rodeados por densidades de espín positivas indicando el ordenamiento FM impuesto desde el principio. Por el contrario la figura 5.18b muestra cómo los núcleos de cromo están rodeados por densidades positivas y negativas que se alternan en la dirección $[001]$. Obsérvese además que todas las estructuras muestran que los núcleos de nitrógeno están rodeados por densidades de espín casi nulas.



(a)

(b)



(c)

Figura 5.18: Mapas de contorno de densidad de espín para (a) Modelo Estructural 1 en el plano [001], (b) Modelo Estructural 2 en el plano [100], y (c) Modelo Estructural 3 en el plano [110]. En esta escala el rojo representa valor más positivos y el azul oscuro valores menores.

Capítulo 6

CONCLUSIONES

- Partiendo de los cálculos hechos en trabajos previos [9] fue posible simular estructuras antiferromagnéticas y ferromagnéticas de CrN para hacer cálculos de DFT. De las cuales solo una de las estructuras no logró convergencia y fue desechada para cálculos posteriores.
- Es necesario reducir la simetría de un sistema cristalino con el fin de imponer un ordenamiento antiferromagnético en cualquier dirección, porque los átomos con momentos contrarios ya no son equivalentes. Esto además se evidencia en las propiedades vibracionales y electrónicas del cristal.
- Al optimizar las estructuras magnéticas se hizo notorio que aquellas con ordenamiento antiferromagnético tienden a aumentar sus parámetros de red debido a esfuerzos de tensión entre vecinos de momentos magnéticos contrarios. Por el contrario los esfuerzos de compresión entre momentos magnéticos iguales generados en estructuras ferromagnéticas tienden a reducir los parámetros de red.
- Se logró determinar que para estructuras con metales de transición (como el cromo) la imposición de momentos magnéticos a estos átomos lleva a estabilizar más la estructura y la convierte en algunos casos en completamente estable. Además permite lograr una simulación mucho más real de estas estructuras.
- Se calculó la energía de cohesión y con base en esto se pudo corroborar la estabilidad termodinámica de todas las estructuras. Además se evidenció que las estructuras con menor grado de enlace son más estables debido a que desaparecer electrones en estas fases no tiene efectos negativos tan notorios en la fuerza de enlace como en aquellas con mayor grado de enlace, y si fortalece la estructura a través de interacciones de intercambio adicionales.
- Con ayuda del cálculo de frecuencias en el punto Γ fue posible verificar que a partir de aquellas frecuencias imaginarias surgen estructuras con menor simetría,

pero que en algunos caso solo presentan frecuencias positivas en el punto Γ y por lo tanto pueden ser dinámicamente estables.

- A partir del análisis de frecuencias en y fuera del punto Γ fue posible establecer que de las siete estructuras estudiadas tres son dinámicamente estables. Además de estas tres una de ellas surge de las inestabilidades vibracionales de una de las fases iniciales y no ha sido estudiada previamente en ningún sentido. Se tienen dos fases ferromagnéticas y una antiferromagnética estable que ya había sido reportada anteriormente.
- La nueva estructura estable surge de imponer una polarización de espín equivocada al Cristal 2 FM dado que es difícil para esta estructura mantener tres electrones desapareados por átomo de cromo, razón por la cual se entra en contradicción con estudios anteriores de esta fase. Este error fue causa entonces del hallazgo de esta nueva fase estable que además tiene una estabilidad relativa mayor que las otras dos estructuras.
- Mediante el cálculo del diagrama de bandas electrónicas y la densidad de estados electrónicos, se hizo evidente que uno de los efectos del ordenamiento magnético sobre la estructura electrónica es reducir la densidad de estados al nivel de Fermi, de esta forma también se logra estabilizar la estructura.
- La imposición de un ordenamiento antiferromagnético hizo que se abriera una banda prohibida en el diagrama del Modelo Estructural 2, convirtiendo esta estructura en un semiconductor con banda prohibida indirecta. Además se hizo manifiesta la reducción de la simetría del sistema mediante el levantamiento de ciertas degenerancias en los autovalores de energía.
- Al calcular los momentos magnéticos netos de los átomos de cromo se puede ver que las dos estructuras con menor grado de enlace tienen mayores momentos, y la de mayor grado de enlace tiene momentos menores. Esto corrobora que entre mayor el grado de enlace menor deben ser los electrones desapareados para lograr estabilidad en fases magnéticas.
- Aparentemente la respuesta magnética es mayor para el Modelo Estructural 3 y menor para el Modelo Estructural 2, sin embargo esta afirmación debe ser corroborada mediante cálculos de funciones como la susceptibilidad magnética de estas fases.
- Se determinaron los puntos críticos de enlace, y a partir de los valores de la densidad electrónica y su laplaciano se pudo concluir que los enlaces en estas estructuras permanecen iónicos como en el trabajo previo, y por lo tanto el ordenamiento magnético no cambia el tipo de enlace. Además se pudo constatar que estos enlaces están altamente deslocalizados debido a sus formas cilíndricas.

-
- Finalmente se logró observar cómo la adición de un orden magnético a una estructura cristalina puede llegar a estabilizar esta fase mediante la adición de interacciones de intercambio. Además se logró concluir que al desaparecer electrones estos sustraen estados de las regiones de conducción y los mueven a regiones de valencia.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. Panjan, B. Navinšek, A. Cvelbar, A. Zalar, I. Milošev, Oxidation of TiN, ZrN, TiZrN, CrN, TiCrN and TiN/CrN multilayer hard coatings reactively sputtered at low temperature, *Thin Solid Films* 281–282 (1996) 298 – 301. [doi:10.1016/0040-6090\(96\)08663-4](https://doi.org/10.1016/0040-6090(96)08663-4).
- [2] P. Hones, C. Zakri, P. E. Schmid, F. Lévy, O. R. Shojaei, Oxidation resistance of protective coatings studied by spectroscopic ellipsometry, *Applied Physics Letters* 76 (22) (2000) 3194–3196. [doi:10.1063/1.126626](https://doi.org/10.1063/1.126626).
- [3] L. E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York, 1971.
- [4] J. Stockemer, R. Winand, P. V. Brande, Comparison of wear and corrosion behaviors of Cr and CrN sputtered coatings, *Surface and Coatings Technology* 115 (1999) 230–233. [doi:10.1016/S0257-8972\(99\)00177-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00177-2).
- [5] C. P. Constable, J. Yarwood, P. Hovsepian, L. A. Donohue, D. B. Lewis, W.-D. Münz, Structural determination of wear debris generated from sliding wear tests on ceramic coatings using Raman microscopy, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 18 (4) (2000) 1681–1689. [doi:10.1116/1.582407](https://doi.org/10.1116/1.582407).
- [6] D. A. Papaconstantopoulos, W. E. Pickett, B. M. Klein, L. L. Boyer, Electronic properties of transition-metal nitrides: The group-V and group-VI nitrides VN, NbN, TaN, CrN, MoN, and WN, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 752–761. [doi:10.1103/PhysRevB.31.752](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.752).
- [7] A. Herwadkar, W. R. L. Lambrecht, Electronic structure of CrN: A borderline Mott insulator, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 035125. [doi:10.1103/PhysRevB.79.035125](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.035125).
- [8] L. M. Corliss, N. Elliott, J. M. Hastings, Antiferromagnetic structure of CrN, *Phys. Rev.* 117 (1960) 929–935. [doi:10.1103/PhysRev.117.929](https://doi.org/10.1103/PhysRev.117.929).
- [9] M. Marín-Suárez, L. L. Alzate-Vargas, J. David, M. Arroyave-Franco, M. E. Vélez, Electronic and topological analysis for new phases of chromium nitride, *Phys. Status Solidi A* 214 (2017) Aceptado. [doi:10.1002/pssa.201700576](https://doi.org/10.1002/pssa.201700576).

-
- [10] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford master series in condensed matter physics, Oxford University Press, 2001.
- [11] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th Edition, John Wiley and Sons, 2008.
- [12] G. Grimvall, B. Magyari-Köpe, V. Ozoliņš, K. A. Persson, Lattice instabilities in metallic elements, *Rev. Mod. Phys.* 84 (2012) 945–986. doi:10.1103/RevModPhys.84.945.
- [13] G. Grimvall, *Thermophysical Properties of Materials*, enl. and rev. ed Edition, Elsevier, 1999.
- [14] M. Marín-Suárez, M. E. Vélez, J. David, M. Arroyave-Franco, Mechanical properties study for new hypothetical crystalline phases of ReB_2 : A computational approach using density functional theory, *Computational Materials Science* 122 (2016) 240 – 248. doi:10.1016/j.commatsci.2016.05.032.
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Physical Review* 136 (3B) (1964) B364–B871.
- [16] T. Tsuneda, *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*, Springer Japan, 2014. doi:10.1007/978-4-431-54825-6.
- [17] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review* 140 (4A) (1965) A1134–A1138.
- [18] S. Kurth, J. P. Perdew, P. Blaha, Molecular and solid-state tests of density functional approximations: Lsd, ggas, and meta-ggas, *International Journal of Quantum Chemistry* 75 (4-5) (1999) 889–909. doi:10.1002/(SICI)1097-461X(1999)75:4/5<889::AID-QUA54>3.0.CO;2-8.
- [19] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist’s Guide to Density Functional Theory*, 2nd Edition, Wiley-VCH, 2001.
- [20] R. Dovesi, V. R. Saunders, R. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D’Arco, M. Llunell, *CRYSTAL09 User’s Manual* University of Torino Torino, URL, 2009.
- [21] I. N. Levine, *Química Cuántica*, Pearson educación, 2001.
- [22] R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, C. Roetti, V. R. Saunders, C. M. Zicovich-Wilson, *CRYSTAL: A program for the ab initio investigation of crystalline solids*, *Zeitschrift für Kristallographie* 220 (5/6/2005) (2005) 571–573. doi:10.1524/zkri.220.5.571.65065.

- [23] F. Rivadulla, M. Banobre-Lopez, C. X. Quintela, A. Pineiro, V. Pardo, D. Baldomir, M. A. Lopez-Quintela, J. Rivas, C. A. Ramos, H. Salva, J. Zhou, J. B. Goodenough, Reduction of the bulk modulus at high pressure in CrN, *Nature Materials* 8 (2009) 947–951. doi:10.1038/nmat2549.
- [24] S. Wang, X. Yu, J. Zhang, M. Chen, J. Zhu, L. Wang, D. He, Z. Lin, R. Zhang, K. Leinenweber, Y. Zhao, Experimental invalidation of phase-transition-induced elastic softening in CrN, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 064111. doi:10.1103/PhysRevB.86.064111.
- [25] X. Y. Zhang, J. S. Chawla, B. M. Howe, D. Gall, Variable-range hopping conduction in epitaxial CrN(001), *Phys. Rev. B* 83 (2011) 165205. doi:10.1103/PhysRevB.83.165205.
- [26] M. N. Eddine, E. F. Bertaut, M. Roubin, J. Paris, Etude cristallographique de $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$ à basse température, *Acta Crystallographica Section B* 33 (10) (1977) 3010–3013. doi:10.1107/S0567740877010164.
- [27] J. D. Browne, P. R. Liddell, R. Street, T. Mills, An investigation of the anti-ferromagnetic transition of CrN, *physica status solidi (a)* 1 (4) (1970) 715–723. doi:10.1002/pssa.19700010411.
- [28] C. Constantin, M. B. Haider, D. Ingram, A. R. Smith, Metal/semiconductor phase transition in chromium nitride(001) grown by rf-plasma-assisted molecular-beam epitaxy, *Applied Physics Letters* 85 (26) (2004) 6371–6373. doi:10.1063/1.1836878.
- [29] A. Mavromaras, S. Matar, B. Siberchicot, G. Demazeau, Investigation of the magnetic structure of CrN, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 134 (1) (1994) 34 – 40. doi:10.1016/0304-8853(94)90069-8.
- [30] A. Filippetti, W. E. Pickett, B. M. Klein, Competition between magnetic and structural transitions in CrN, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 7043–7050. doi:10.1103/PhysRevB.59.7043.
- [31] A. Filippetti, N. A. Hill, Magnetic stress as a driving force of structural distortions: The case of CrN, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 5166–5169. doi:10.1103/PhysRevLett.85.5166.
- [32] J. A. Sue, A. J. Perry, J. Vetter, Young’s modulus and stress of CrN deposited by cathodic vacuum arc evaporation, *Surface and Coatings Technology* 68 (Supplement C) (1994) 126 – 130. doi:10.1016/0257-8972(94)90149-X.
- [33] F. Attar, T. Johannesson, Adhesion and x-ray elastic constant evaluation of CrN coating, *Thin Solid Films* 258 (1) (1995) 205 – 212. doi:10.1016/0040-6090(94)06373-7.

- [34] H. Holleck, Material selection for hard coatings, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 4 (6) (1986) 2661–2669. doi:10.1116/1.573700.
- [35] P. Hones, N. Martin, M. Regula, F. Lévy, Structural and mechanical properties of chromium nitride, molybdenum nitride, and tungsten nitride thin films, *Journal of Physics D: Applied Physics* 36 (8) (2003) 1023.
- [36] H.-Y. Chen, C.-J. Tsai, F.-H. Lu, The young's modulus of chromium nitride films, *Surface and Coatings Technology* 184 (1) (2004) 69 – 73. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.10.064.
- [37] T. Aizawa, H. Kuwahara, M. Tamura, Fabrication of CrN/Cr₂N bulk composites and their mechanical properties, *Journal of the American Ceramic Society* 85 (1) (2002) 81–85. doi:10.1111/j.1151-2916.2002.tb00043.x.
- [38] A. Reiter, V. Derflinger, B. Hanselmann, T. Bachmann, B. Sartory, Investigation of the properties of Al_{1-x}Cr_xN coatings prepared by cathodic arc evaporation, *Surface and Coatings Technology* 200 (7) (2005) 2114 – 2122. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.01.043.
- [39] L. He, Z. Zhi, Structural, electronic, and magnetic properties of CrN under high pressure, *Chinese Physics B* 20 (7) (2011) 077102. doi:10.1088/1674-1056/20/7/077102.
- [40] B. Eck, R. Dronskowski, M. Takahashi, S. Kikkawa, Theoretical calculations on the structures, electronic and magnetic properties of binary 3d transition metal nitrides, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 1527–1537. doi:10.1039/A809935I.
- [41] C. X. Quintela, F. Rivadulla, J. Rivas, Thermoelectric properties of stoichiometric and hole-doped CrN, *Applied Physics Letters* 94 (15) (2009) 152103. doi:10.1063/1.3120280.
- [42] P. A. Bhoje, A. Chainani, M. Taguchi, T. Takeuchi, R. Eguchi, M. Matsunami, K. Ishizaka, Y. Takata, M. Oura, Y. Senba, H. Ohashi, Y. Nishino, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa, K. Takenaka, H. Takagi, S. Shin, Evidence for a correlated insulator to antiferromagnetic metal transition in CrN, *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010) 236404. doi:10.1103/PhysRevLett.104.236404.
- [43] D. Gall, C.-S. Shin, R. T. Haasch, I. Petrov, J. E. Greene, Band gap in epitaxial NaCl-structure CrN(001) layers, *Journal of Applied Physics* 91 (9) (2002) 5882–5886. doi:10.1063/1.1466528.
- [44] Y. Tsuchiya, K. Kosuge, Y. Ikeda, T. Shigematsu, S. Yamaguchi, N. Nakayama, Non-stoichiometry and antiferromagnetic phase transition of NaCl-type CrN thin films prepared by reactive sputtering, *Materials Transactions, JIM* 37 (2) (1996) 121–129. doi:10.2320/matertrans1989.37.121.

- [45] K. Inumaru, K. Koyama, N. Imo-oka, S. Yamanaka, Controlling the structural transition at the néel point of CrN epitaxial thin films using epitaxial growth, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 054416. doi:10.1103/PhysRevB.75.054416.
- [46] P. S. Herle, M. Hegde, N. Vasathacharya, S. Philip, M. R. Rao, T. Sripathi, Synthesis of TiN, VN, and CrN from ammonolysis of TiS_2 , VS_2 , and Cr_2S_3 , *Journal of Solid State Chemistry* 134 (1) (1997) 120 – 127. doi:10.1006/jssc.1997.7554.
- [47] C. X. Quintela, F. Rivadulla, J. Rivas, Electronic and magnetic phase diagram of $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 245201. doi:10.1103/PhysRevB.82.245201.
- [48] P. A. Anderson, R. J. Kinsey, S. M. Durbin, A. Markwitz, V. J. Kennedy, A. Asadov, W. Gao, R. J. Reeves, Magnetic and optical properties of the InCrN system, *Journal of Applied Physics* 98 (4) (2005) 043903. doi:10.1063/1.1993753.
- [49] X. Y. Zhang, D. Gall, CrN electronic structure and vibrational modes: An optical analysis, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 045116. doi:10.1103/PhysRevB.82.045116.
- [50] X. Y. Zhang, J. S. Chawla, R. P. Deng, D. Gall, Epitaxial suppression of the metal-insulator transition in CrN, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 073101. doi:10.1103/PhysRevB.84.073101.
- [51] V. Antonov, I. Iordanova, Density-functional study of the crystallographic structure of chromium nitride films, *Journal of Physics: Conference Series* 223 (1) (2010) 012043. doi:10.1088/1742-6596/223/1/012043.
- [52] M. Brik, C.-G. Ma, First-principles studies of the electronic and elastic properties of metal nitrides XN ($X = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Zr}, \text{Nb}$), *Computational Materials Science* 51 (1) (2012) 380 – 388. doi:10.1016/j.commatsci.2011.08.008.
- [53] Y. Liang, X. Yuan, W. Zhang, The effect of magnetostructural coupling on mechanical behaviors in CrN, *Solid State Communications* 150 (41–42) (2010) 2045 – 2048. doi:10.1016/j.ssc.2010.08.005.
- [54] I. Scanavino, M. Prencipe, Ab initio determination of the bulk modulus of the chromium nitride CrN, *RSC Adv.* 3 (2013) 17813–17821. doi:10.1039/C3RA41198B.
- [55] J. C. Grossman, A. Mizel, M. Côté, M. L. Cohen, S. G. Louie, Transition metals and their carbides and nitrides: Trends in electronic and structural properties, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 6343–6347. doi:10.1103/PhysRevB.60.6343.
- [56] H. Shimizu, M. Shirai, N. Suzuki, Electronic, structural and magnetic properties of transition-metal mononitrides, *Journal of the Physical Society of Japan* 66 (10) (1997) 3147–3152. doi:10.1143/JPSJ.66.3147.
- [57] A. Zaoui, S. Kacimi, B. Bouhafs, A. Roula, First-principles study of bonding mechanisms in the series of Ti, V, Cr, Mo, and their carbides and nitrides, *Physica B: Condensed Matter* 358 (1) (2005) 63 – 71. doi:10.1016/j.physb.2004.12.027.

- [58] J. Häglund, G. Grimvall, T. Jarlborg, A. F. Guillermet, Band structure and cohesive properties of 3d-transition-metal carbides and nitrides with the NaCl-type structure, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 14400–14408. doi:[10.1103/PhysRevB.43.14400](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.14400).
- [59] M. S. Miao, W. R. L. Lambrecht, Structure and magnetic properties of MnN, CrN, and VN under volume expansion, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 214405. doi:[10.1103/PhysRevB.71.214405](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.214405).
- [60] E. I. Isaev, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, R. Ahuja, Y. K. Vekilov, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, B. Johansson, Phonon related properties of transition metals, their carbides, and nitrides: A first-principles study, *Journal of Applied Physics* 101 (12) (2007) 123519. doi:[10.1063/1.2747230](https://doi.org/10.1063/1.2747230).
- [61] V. Antonov, I. Iordanova, First principles study of crystallographic structure and elastic properties of chromium nitride, *AIP Conference Proceedings* 1203 (1) (2010) 1149–1154. doi:[10.1063/1.3322328](https://doi.org/10.1063/1.3322328).
- [62] E. F. Cudris, J. H. Díaz, M. J. Espita, Relative phase and physical properties of CrN/AlN multilayer: A DFT study, *Journal of Physics: Conference Series* 743 (1) (2016) 012003. doi:[10.1088/1742-6596/743/1/012003](https://doi.org/10.1088/1742-6596/743/1/012003).
- [63] A. Pathak, A. K. Singh, Transition metal nitrides: A first principles study, *High Temperature Materials and Processes* 35 (4). doi:[10.1515/htmp-2014-0169](https://doi.org/10.1515/htmp-2014-0169).
- [64] B. Alling, T. Marten, I. A. Abrikosov, A. Karimi, Comparison of thermodynamic properties of cubic $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ and $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ from first-principles calculations, *Journal of Applied Physics* 102 (4) (2007) 044314. doi:[10.1063/1.2773625](https://doi.org/10.1063/1.2773625).
- [65] A. Björn, T. Marten, I. A. Abrikosov, Questionable collapse of the bulk modulus in CrN, *Nature Materials* 9 (2010) 283–284. doi:[10.1038/nmat2722](https://doi.org/10.1038/nmat2722).
- [66] B. Alling, T. Marten, I. A. Abrikosov, Effect of magnetic disorder and strong electron correlations on the thermodynamics of CrN, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 184430. doi:[10.1103/PhysRevB.82.184430](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.184430).
- [67] A. S. Botana, F. Tran, V. Pardo, D. Baldomir, P. Blaha, Electronic structure of CrN: A comparison between different exchange correlation potentials, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 235118. doi:[10.1103/PhysRevB.85.235118](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.235118).
- [68] A. S. Botana, V. Pardo, D. Baldomir, P. Blaha, Conducting states caused by a surface electric dipole in CrN(001) very thin films, *Phys. Rev. B* 87 (2013) 075114. doi:[10.1103/PhysRevB.87.075114](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.075114).
- [69] N. Shulumba, B. Alling, O. Hellman, E. Mozafari, P. Steneteg, M. Odén, I. A. Abrikosov, Vibrational free energy and phase stability of paramagnetic and antiferromagnetic CrN from *ab initio* molecular dynamics, *Phys. Rev. B* 89 (2014) 174108. doi:[10.1103/PhysRevB.89.174108](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.174108).

- [70] L. Zhou, F. Körmann, D. Holec, M. Bartosik, B. Grabowski, J. Neugebauer, P. H. Mayrhofer, Structural stability and thermodynamics of CrN magnetic phases from ab initio calculations and experiment, *Phys. Rev. B* 90 (2014) 184102. doi:10.1103/PhysRevB.90.184102.
- [71] R. Rajeswarapalanichamy, A. Amudhavalli, M. Manikandan, M. Kavitha, K. Iyakutti, First principles study of structural and magnetic properties of transition metal nitrides TMN (TM = Cr, Mn), *Phase Transitions* 90 (9) (2017) 894–904. doi:10.1080/01411594.2016.1278447.
- [72] A. Lindmaa, R. Lizárraga, E. Holmström, I. A. Abrikosov, B. Alling, Exchange interactions in paramagnetic amorphous and disordered crystalline CrN-based systems, *Phys. Rev. B* 88 (2013) 054414. doi:10.1103/PhysRevB.88.054414.
- [73] A. Kokalj, Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale, *Computational Material Science* 28 (2) (2003) 155–168. doi:10.1016/S0927-0256(03)00104-6.
- [74] R. O. Jones, O. Gunnarsson, The density functional formalism, its applications and prospects, *Rev. Mod. Phys.* 61 (1989) 689–746. doi:10.1103/RevModPhys.61.689.
- [75] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters* 77 (18) (1996) 3865–3868. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [76] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations, *The Journal of Chemical Physics* 105 (22) (1996) 9982–9985. doi:10.1063/1.472933.
- [77] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model, *The Journal of Chemical Physics* 110 (13) (1999) 6158–6170. doi:10.1063/1.478522.
- [78] M. Towler, [CRYSTAL resources page](http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/crystal.html).
URL <http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/crystal.html>
- [79] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special point of brillouin-zone integration, *Physical Review B* 13 (12) (1976) 5189–5192. doi:10.1103/PhysRevB.13.5188.
- [80] C. G. Broyden, A class of methods for solving nonlinear simultaneous equations, *Mathematics of Computation* 19 (92) (1965) 577–593. doi:10.2307/2003941.
- [81] D. D. Johnson, Modified Broyden’s method for accelerating convergence in self-consistent calculations, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 12807–12813. doi:10.1103/PhysRevB.38.12807.

- [82] F. Pascale, C. M. Zicovich-Wilson, F. López Gejo, B. Civalleri, R. Orlando, R. Dovesi, The calculation of the vibrational frequencies of crystalline compounds and its implementation in the CRYSTAL code, *Journal of Computational Chemistry* 25 (6) (2004) 888–897. doi:10.1002/jcc.20019.
- [83] C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, C. Roetti, V. R. Saunders, R. Orlando, R. Dovesi, Calculation of the vibration frequencies of α -quartz: The effect of hamiltonian and basis set, *Journal of Computational Chemistry* 25 (15) (2004) 1873–1881. doi:10.1002/jcc.20120.
- [84] H. T. Stokes, D. M. Hatch, *FINDSYM*: program for identifying the space-group symmetry of a crystal, *Journal of Applied Crystallography* 38 (1) (2005) 237–238. doi:10.1107/S0021889804031528.
- [85] W. Setyawan, S. Curtarolo, High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools, *Computational Materials Science* 49 (2) (2010) 299 – 312. doi:10.1016/j.commatsci.2010.05.010.
- [86] C. Gatti, TOPOND: An Electron Density Topological Program for Systems Periodic ($N = 0 - 3$) Dimensions. User’s Manual, CNR-ISTM, Milano, 1999.
- [87] K. B. Wiberg, R. F. W. Bader, C. D. H. Lau, Theoretical analysis of hydrocarbon properties. 1. bonds, structures, charge concentrations, and charge relaxations, *Journal of the American Chemical Society* 109 (4) (1987) 985–1001. doi:10.1021/ja00238a004.
- [88] R. F. W. Bader, P. L. A. Popelier, T. A. Keith, Die theoretische definition einer funktionellen gruppe und das paradigma des molekülorbitals, *Angewandte Chemie* 106 (6) (1994) 647–659. doi:10.1002/ange.19941060605.
- [89] P. F. Zou, R. F. W. Bader, A topological definition of a Wigner–Seitz cell and the atomic scattering factor, *Acta Crystallographica Section A* 50 (6) (1994) 714–725. doi:10.1107/S0108767394003740.
- [90] R. F. W. Bader, A bond path: A universal indicator of bonded interactions, *The Journal of Physical Chemistry A* 102 (37) (1998) 7314–7323. doi:10.1021/jp981794v.
- [91] M. I. Aroyo, A. Kirov, C. Capillas, J. M. Perez-Mato, H. Wondratschek, Bilbao crystallographic server II. Representations of crystallographic point groups and space groups, *Acta Crystallographica Section A* 26 (2006) 115–118. doi:10.1107/S0108767305040286.
- [92] C. Kittel, *Quantum Theory of Solids*, 2nd Edition, John Wiley and Sons, 1987.

- [93] V. Luana, M. A. Blanco, A. Costales, P. Mori-Sánchez, A. M. Pendás, *Topology and Properties of the Electron Density in solids: The Quantum Theory of Atoms in Molecules*, WILEY-VCH, 2007.
- [94] C. F. Matta, R. J. Boyd, *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*, Wiley-VCH, 2007.

APÉNDICES

Apéndice A

ARCHIVOS DE ENTRADA PARA CRYSTAL14

A.1. Optimización

```
Cristal 1 FM
CRYSTAL
0 0 0
63
2.70      4.72      5.13
2
          7 -0.50000000    -0.16643071    0.25000000
          24  0.00000000     0.00000000     0.00000000
OPTGEOM
FULLOPTG
ENDopt
END
BASES
UHF
TOLINTEG
7 7 7 7 14
DFT
SHRINK
12 12
SPINLOCK
2 -8
BROYDEN
```

0.0001 50 2

END

Cristal 1 AFM

CRYSTAL

0 0 0

63

2.70 4.72 5.13

2

7	-0.50000000	-0.16643071	0.25000000
24	0.00000000	0.00000000	0.00000000

SUPERCELL

1 0 0 0 1 0 0 0 2

OPTGEOM

FULLOPTG

ENDopt

END

BASES

UHF

TOLINTEG

7 7 7 7 14

DFT

SHRINK

12 12

SPINLOCK

0 -8

ATOMSPIN

4

5 -1 6 -1 7 +1 8 +1

BROYDEN

0.0001 50 2

END

Cristal 2 FM

Cubico

CRYSTAL

0 0 0

225

4.17643040

2

24	-5.000000000000E-01	-5.000000000000E-01	-5.000000000000E-01
7	0.000000000000E+00	0.000000000000E+00	0.000000000000E+00

OPTGEOM

```
FULLOPTG
ENDopt
END
BASES
UHF
TOLINTEG
7 7 7 7 14
DFT
SHRINK
12 12
SPINLOCK
3 -8
BROYDEN
0.0001 50 2
END
```

```
Cristal 2 AFM
Cubico
CRYSTAL
0 0 0
225
4.17643040
2
24 -5.000000000000E-01 -5.000000000000E-01 -5.000000000000E-01
7 0.000000000000E+00 0.000000000000E+00 0.000000000000E+00
SUPERCELL
1 -1 0 1 1 -1 0 0 1
OPTGEOM
FULLOPTG
ENDopt
END
BASES
UHF
TOLINTEG
7 7 7 7 14
DFT
SHRINK
12 12
SPINLOCK
0 -8
ATOMSPIN
2
1 -1 2 +1
```

BROYDEN
0.0001 50 2
END

Cristal 3 FM
CRYSTAL
0 0 0
216
4.3371449
2

24	-0.50000000	-0.50000000	-0.50000000
7	-0.25000000	-0.25000000	-0.25000000

OPTGEOM
FULLOPTG
ENDopt
END
UHF
BASES
TOLINTEG
7 7 7 7 14
DFT
SHRINK
12 12
SPINLOCK
3 -8
BROYDEN
0.0001 50 2
END

Cristal 3 AFM
CRYSTAL
0 0 0
216
4.3371449
2

24	-0.50000000	-0.50000000	-0.50000000
7	-0.25000000	-0.25000000	-0.25000000

SUPERCELL
-1 -1 1 1 -1 0 0 0 1
OPTGEOM
FULLOPTG
ENDopt
END

```
BASES
TOLINTEG
7 7 7 7 14
DFT
SHRINK
12 12
SPINLOCK
0 -8
ATOMSPIN
2
1 -1 2 +1
BROYDEN
0.0001 50 2
END
```

```
Cristal 4 FM
Ortorombico
CRYSTAL
0 0 0
47
3.1781883      6.5638719      2.7617717
2
7 0.0000000    0.26740864    0.0000000
24 -0.5000000  -0.17130969   0.0000000
```

```
OPTGEOM
FULLOPTG
ENDOPT
END
BASES
UHF
TOLINTEG
7 7 7 7 14
DFT
SHRINK
12 12
SPINLOCK
2 -11
BROYDEN
0.0001 50 2
END
```

A.2. Cálculo de Frecuencias en Γ

```
Cristal 1 FM
EXTERNAL
FREQCALC
ENDfre
ENDgeom
BASES
UHF
TOLINTEG
7 7 7 7 14
DFT
SHRINK
12 12
SPINLOCK
2 -11
BROYDEN
0.0001 50 2
END
```

```
Cristal 1 AFM
EXTERNAL
FREQCALC
ENDfreq
ENDgeom
BASES
UHF
TOLINTEG
7 7 7 7 14
DFT
SHRINK
12 12
SPINLOCK
0 -11
ATOMSPIN
4
5 -1 6 -1 7 +1 8 +1
BROYDEN
0.0001 50 2
END
```

```
Cristal 2 FM
```

```
EXTERNAL
FREQCALC
ENDfreq
ENDgeom
BASES
UHF
TOLINTEG
7 7 7 7 14
DFT
SHRINK
12 12
SPINLOCK
3 -11
BROYDEN
0.0001 50 2
END
```

Cristal 2 AFM

```
EXTERNAL
FREQCALC
ENDfreq
ENDgeom
BASES
UHF
TOLINTEG
7 7 7 7 14
DFT
SHRINK
12 12
0 -11
ATOMSPIN
2
1 -1 2 +1
BROYDEN
0.0001 50 2
END
```

Cristal 3 FM

```
EXTERNAL
FREQCALC
ENDfreq
ENDgeom
BASES
```

```
UHF
TOLINTEG
7 7 7 7 14
DFT
SHRINK
12 12
SPINLOCK
3 -11
BROYDEN
0.0001 50 2
END
```

```
Cristal 3 AFM
EXTERNAL
FREQCALC
ENDfreq
ENDgeom
BASES
UHF
TOLINTEG
7 7 7 7 14
DFT
SHRINK
12 12
SPINLOCK
0 -11
ATOMSPIN
2
1 -1 2 +1
BROYDEN
0.0001 50 2
END
```

```
Cristal 4 FM
EXTERNAL
FREQCALC
ENDfre
ENDgeom
BASES
UHF
TOLINTEG
7 7 7 7 14
DFT
```

```
SHRINK
12 12
SPINLOCK
2 -11
BROYDEN
0.0001 50 2
END
```

A.3. Seguimiento de Modos Inestables

```
Cristal 1 AFM
EXTERNAL
FREQCALC
RESTART
SCANMODE
1 -10 10 0.5
1
ENDfreq
ENDgeom
BASES
UHF
TOLINTEG
7 7 7 7 14
DFT
SHRINK
12 12
SPINLOCK
0 -11
ATOMSPIN
4
5 -1 6 -1 7 +1 8 +1
BROYDEN
0.0001 50 2
END
```

```
Cristal 2 FM
EXTERNAL
FREQCALC
RESTART
SCANMODE
1 -15 15 0.5
```

```
1
END
END
BASES
UHF
TOLINTEG
7 7 7 7 14
DFT
SHRINK
12 12
SPINLOCK
3 -11
BROYDEN
0.0001 50 2
END
```

```
Cristal 4 FM
EXTERNAL
FREQCALC
RESTART
SCANMODE
4 -10 10 0.5
4 5 6 7 8
ENDfre
ENDgeom
BASES
UHF
TOLINTEG
7 7 7 7 14
DFT
SHRINK
12 12
SPINLOCK
2 -11
BROYDEN
0.0001 50 2
END
```

A.4. Cálculo de Dispersión Fonónica

```
Cristal 1 FM
```

```
EXTERNAL
SCELPHONO
2 0 0 0 2 0 0 0 2
FREQCALC
DISPERSI
BANDS
6 60
11
0 0 0 2 4 0
2 4 0 0 3 0
0 3 0 0 3 3
0 3 3 2 4 3
2 4 3 0 0 3
0 0 3 0 0 0
0 0 0 -3 0 0
-3 0 0 -2 2 0
-2 2 0 -2 2 3
-2 2 3 -3 0 3
-3 0 3 -3 0 0
END
END
BASIS
UHF
BASES
TOLINTEG
7 7 7 7 14
DFT
SHRINK
8 8
SPINLOCK
16 -11
BROYDEN
0.0001 50 2
END
```

```
Cristal 2 FM
EXTERNAL
EXTERNAL
SCELPHONO
2 0 0 0 2 0 0 0 2
FREQCALC
DISPERSI
BANDS
```

```
2 70
7
0 0 0 0 1 0
0 1 0 1 1 0
1 1 0 0 0 0
0 0 0 0 0 1
0 0 1 0 1 1
0 1 1 1 1 1
1 1 1 0 0 1
ENDfreq
END
BASES
UHF
TOLINTEG
7 7 7 7 14
DFT
SHRINK
8 8
SPINLOCK
24 -11
BROYDEN
0.0001 50 2
END
```

```
Cristal 2 AFM
EXTERNAL
SCELPHONO
2 0 0 0 2 0 0 0 2
FREQCALC
DISPERSI
BANDS
2 60
7
0 0 0 0 1 0
0 1 0 1 1 0
1 1 0 0 0 0
0 0 0 0 0 1
0 0 1 0 1 1
0 1 1 1 1 1
1 1 1 0 0 1
ENDfreq
ENDGEOM
BASES
```

```
UHF
TOLINTEG
7 7 7 7 14
DFT
SHRINK
8 8
SPINLOCK
0 -11
ATOMSPIN
16
1 -1 2 +1 5 -1 6 -1
7 -1 8 -1 9 -1 10 +1
11 +1 12 +1 13 +1 14 +1
15 +1 16 +1 17 -1 25 -1
BROYDEN
0.0001 50 2
END
```

```
Cristal 3 FM
EXTERNAL
SCELPHONO
3 0 0 0 3 0 0 0 3
FREQCALC
DISPERSI
BANDS
8 40
9
0 0 0 4 0 4
4 0 4 4 2 6
4 2 6 3 3 6
3 3 6 0 0 0
0 0 0 4 4 4
4 4 4 5 2 5
5 2 5 4 2 6
4 2 6 4 4 4
4 4 4 3 3 6
END
END
BASES
UHF
TOLINTEG
7 7 7 7 14
DFT
```

```
SHRINK
8 8
SPINLOCK
81 -11
BROYDEN
0.0001 50 2
END
```

```
Cristal 3 AFM
2 0 0 0 2 0 0 0 2
FREQCALC
DISPERSI
BANDS
2 60
7
0 0 0 0 1 0
0 1 0 1 1 0
1 1 0 0 0 0
0 0 0 0 0 1
0 0 1 0 1 1
0 1 1 1 1 1
1 1 1 0 0 1
ENDfreq
ENDgeom
ENDBS
UHF
TOLINTEG
7 7 7 7 14
DFT
SHRINK
8 8
SPINLOCK
0 -11
ATOMSPIN
16
1 +1 2 -1 5 +1 6 +1
7 +1 8 +1 9 +1 10 -1
11 -1 12 -1 13 -1 14 -1
15 -1 16 -1 17 +1 25 +1
BROYDEN
0.0001 50 2
END
```

A.5. Cálculos de Estructura Electrónica

Modelo Estructural 1

NEWK

12 12

1 0

BAND

band

10 8 1000 1 40 1 0

0 0 0 0 4 4

0 4 4 2 6 4

2 6 4 3 6 3

3 6 3 0 0 0

0 0 0 4 4 4

4 4 4 2 5 5

2 5 5 2 6 4

2 6 4 4 4 4

4 4 4 3 6 3

2 6 4 0 4 4

NEWK

12 12

1 0

DOSS

2 10000 11 20 2 20 0

-1 1

-1 2

ECHG

0

100

COORDINA

1 1 0

1 0 0

0 0 1

MARGINS

3.5 3.5 3.5 3.5

FRACTIONAL

END

PPAN

END

Modelo Estrcutural 2

ECHG

```
0
100
COORDINA
1 1 0
1 0 0
0 0 1
MARGINS
4.0 4.0 1.5 1.5
FRACTIONAL
END
PPAN
NEWK
12 12
1 0
BAND
band
9 2 1000 22 40 1 0
0 0 0 0 1 0
0 1 0 1 1 0
1 1 0 0 0 0
0 0 0 0 0 1
0 0 1 0 1 1
0 1 1 1 1 1
1 1 1 0 0 1
0 1 0 0 1 1
1 1 0 1 1 1
NEWK
12 12
1 0
DOSS
2 10000 23 40 2 20 0
-1 1
-1 3
END

Modelo Estructural 3
ECHG
0
200
COORDINA
0 0 4.397970580
0 0 0
4.39797058 4.39797058 0
```

MARGINS

4.39797058 0.00000000 0.00000000 4.39797058

ANGSTROM

END

PPAN

NEWK

12 12

1 0

BAND

band

10 8 10000 11 24 1 0

0 0 0 4 0 4

4 0 4 4 2 6

4 2 6 3 3 6

3 3 6 0 0 0

0 0 0 4 4 4

4 4 4 5 2 5

5 2 5 4 2 6

4 2 6 4 4 4

4 4 4 3 3 6

5 2 5 4 0 4

NEWK

12 12

1 0

DOSS

2 10000 11 24 1 24 0

-1 1

-1 2

END

A.6. Conjuntos de Funciones Base y Funcional de Intercambio

En los anteriores códigos la palabra **BASE** se reemplaza por las siguientes líneas

Nitrógeno				Cromo			
				24 7			
				0 0 8 2.0 1.0			
				268186.0	0.000228		
				38450.0	0.001929		
				8196.8	0.0111		
				2145.22	0.05		
				647.063	0.17013		
				223.658	0.3689		
				87.3526	0.4035		
				36.2695	0.1435		
7 3				0 1 6 8.0 1.0			
0 0 7 2.0 1.0				673.598	-0.0055	0.00850	
7590.0	0.000889			160.774	-0.0685	0.0608	
991.2	0.008994			53.4355	-0.128	0.2122	
190.1	0.05287			21.1062	0.2526	0.3977	
52.69	0.1710			8.9184	0.6295	0.4003	
18.10	0.3612			3.1675	0.276	0.2146	
7.048	0.4027			0 1 4 7.0 1.0			
2.922	0.1549			34.5046	0.023	-0.0234	
0 1 3 5.0 1.0				14.0107	-0.2664	-0.0747	
18.40	-0.02807	0.01869		5.5869	-0.8325	0.1897	
4.242	-0.1146	0.10130		2.5492	0.8768	1.2982	
1.347	0.1890	0.2394		0 1 1 2.0 1.0			
0 1 1 0.0 1.0				1.0884	1.0	1.0	
0.422	1.0	1.0		0 1 1 0.0 1.0			
				0.4521	1.0	1.0	
				0 3 5 5.0 1.0			
				18.0911	0.0809		
				4.9429	0.3265		
				1.6725	0.538		
				0.6396	0.4633		
				0.2132	1.0		
				0 3 1 0.0 1.0			
				0.2532	1.0		

Además en los anteriores códigos la palabra **DFT** se debe reemplazar por.

DFT
EXCHANGE
PBE
CORRELAT
PBE
HYBRID
10
ENDDFT