

Diseño de nuevos materiales duros por métodos *ab initio*

Edward Villegas
evillega@eafit.edu.co

Maestría en Física Aplicada
Departamento de Ciencias Básicas
Universidad EAFIT
Medellín, Colombia
2013

Diseño de nuevos materiales duros por métodos *ab initio*

Trabajo de Grado para optar al título de Maestría en Física Aplicada

Asesor: M.Sc. Mario Elkin Vélez Ruiz
Departamento de Ciencias Básicas
Escuela de Ciencias y Humanidades
Universidad EAFIT

Departamento de Ciencias Básicas
Escuela de Ciencias y Humanidades
Universidad EAFIT
Medellín, Colombia
2013

*“It has often been said that ‘nature is simple’ - illusion!
It is our mind which looks for simplicity to avoid effort.”*

Léon Brillouin

Agradecimientos

Agradezco sobremanera el apoyo brindado por mi familia en este proceso de crecimiento personal y de profundización que llega al final de una de sus etapas, por estar siempre conmigo y haber creído en mi. Particularmente un especial agradecimiento a mi madre *Rocio Pulgarín* y a mi padre *Jesús Villegas* en su memoria. Así como el continuo apoyo de mi novia, *Paula Nevado*, quien con su apoyo y ánimo me ayudo a superar los momentos de dificultad y dura enfermedad que atravesé durante el desarrollo de la maestría.

Agradezco a mis colegas –y también amigos–, por las distintas experiencias compartidas que nutrieron conversaciones y discusiones sobre generalidades de la física de estado sólido computacional y la mecánica de sólidos. Nicolás Guarín y Santiago Echeverri.

Sobremanera, agradezco a mi asesor de trabajo de grado, *Mario Vélez*, que además de haber sido el guía en estos pasos finales fue también un amigo y al docente (y jefe inmediato en dos ocasiones) Jorge David por las discusiones en el tema durante mi trabajo como asesor de investigación en 2012.

Igualmente, agradecimientos al Centro de Computación Científica Apolo de la Universidad EAFIT, al profesor Juan Guillermo Lalinde y al administrador del centro, ingeniero Juan David Pineda, por el apoyo constante en los procesos asociados a las solicitudes de cómputo.

Tabla de Contenido

Resumen	xiii
1 Introducción	1
1.1 Objetivos	1
1.2 Justificación	2
1.3 Definición del problema	3
1.4 Metodología	3
I Estado del arte	5
2 Diseño de materiales asistido por computador	6
2.1 Predicción de cristales	7
2.1.1 Método de sustitución iónica	8
2.1.2 Algoritmos evolutivos	9
2.2 Cálculo de propiedades	11
2.2.1 Paquetes comerciales	14
2.2.2 Paquetes libres	14
2.3 Conclusiones parciales	15
3 Cálculo de dureza	17
3.1 Dureza intrínseca	18
3.2 Dureza extrínseca	20
3.3 Cristales de prueba	23

3.4	Conclusión parcial	25
4	Fases de TiN_x	26
4.1	TiN	26
4.2	Ti_2N	27
4.3	Otras reportadas	28
4.4	Super-estequiométrica Ti_3N_4	29
4.5	Conclusión parcial	30
II	Simulación	31
5	Desarrollo de nuevas fases de TiN_x	32
5.1	Aplicación del método de sustitución iónica	32
5.2	Evolución de fases cristalinas de Ti_3N_4	36
6	Cálculo de propiedades	40
6.1	Propiedades estructurales y energía	41
6.2	Propiedades electrónicas	43
6.2.1	Estructura de bandas y Densidad de estados	43
6.2.2	Análisis de población de Lowdin y densidad de carga	47
6.3	Cálculo de dureza	49
III	Resultados	52
7	Resultados	53
8	Trabajo futuro	54

Bibliografía	57
---------------------	-----------

Anexos	xiv
---------------	------------

A Archivos y visualización	xiv
A.1 Structure Predictor	xiv
A.2 USPEX	xiv
A.3 Quantum Espresso	xvi
A.4 Visualización	xvii

Lista de Figuras

3.1	Esquema de la relación de escalas de longitud y tiempo, y modelo de cómputo [1].	22
3.2	Modelos de simulación de nanoindentación.	22
3.3	Diagrama de flujo para un esquema de implementación de modelo híbrido QM/MD/FE [2].	24
4.1	Diagrama de fases del sistema binario Ti-N [3].	27
4.2	Estructura de la osbornita.	28
4.3	Estructura de Ti_2N	29
5.1	Configuraciones de Ti_3N_4 por sustitución iónica.	34
5.2	Evolución de variables en el algoritmo evolutivo.	38
5.3	Relación de variables en las estructuras candidatas.	39
6.1	Estructura candidata a mayor dureza optimizada.	43
6.2	Camino en el espacio k para el análisis NSCF [4].	44
6.3	Estructura de bandas de Ti_3N_4 candidato a alta dureza.	45
6.4	Estructura de bandas de Ti_3N_4 candidato a alta dureza alrededor de la energía de Fermi.	45
6.5	Densidad de estados total de Ti_3N_4 candidato a alta dureza.	46
6.6	Densidad de estados parcial proyectada en el átomo de Nitrógeno de la unidad asimétrica.	47
6.7	Densidad de estados parcial proyectada en el primer átomo de Titanio de la unidad asimétrica.	48

6.8	Densidad de estados parcial proyectada en el segundo átomo de Titanio de la unidad asimétrica.	48
A.1	Interface de <i>Structure predictor</i>	xv

Lista de Tablas

5.1	Resumen de ejecuciones de <i>Structure Predictor</i> para búsqueda de fases de TiN_x	33
5.2	Sustitución de Fe_3O_4 a Ti_3N_4	35
5.3	Fases cristalinas generadas con el algoritmo evolutivo USPEX.	37
6.1	Resumen de parámetros de la simulación de la fase candidata a mayor dureza.	42
6.2	Parámetros optimizados de la fase Ti_3N_4 candidata a mayor dureza. Posiciones en coordenadas fraccionarias.	42
6.3	Caracterización bandas de valencia.	46
6.4	Carga parcial y valencia nominal sobre los átomos de la unidad asimétrica.	49
6.5	Valor de parámetros y variables intermedias en el cálculo de dureza del Ti_3N_4 tetragonal.	51

Resumen

El presente trabajo de grado para aspirar al título de maestría en física aplicada desarrolla una metodología para el diseño de nuevos materiales duros usando herramientas *ab initio*. El desarrollo de la metodología pasa por la aplicación de tres etapas, con las cuales se recorre desde la aproximación de la propuesta de constitución del material hasta la determinación de propiedades.

Las tres etapas se reconocen en la aplicación del *método de sustitución iónica* con el cual se crean las propuestas iniciales para el nuevo material, recurriendo de forma general a un trabajo de minería de datos, posteriormente una exploración de posibles fases que optimizan la dureza del material a partir de *algoritmos evolutivos*, particularmente el uso del código *USPEX*, y finalizando con la aplicación de métodos *ab initio* para el cálculo de propiedades del material y post-procesamiento, en este caso con el paquete *quantum espresso*.

Este trabajo como resultado de la aplicación de la metodología presenta una nueva fase química de nitruro de titanio, con una exploración de fases cristalinas y profundización en la fase cristalina candidata a mayor dureza, y evidencia el potencial de la aplicación de la metodología recursiva de los métodos de sustitución iónica y algoritmos evolutivos para la búsqueda de nuevos materiales con propiedades optimizadas.

Palabras Claves: *Dureza, Métodos ab initio, Diseño de materiales, Sustitución iónica, Algoritmos evolutivos.*

Capítulo 1

Introducción

A continuación se presenta el resumen de la propuesta de trabajo de grado entregada en el documento de anteproyecto.

1.1 Objetivos

Objetivo general

Desarrollo de una metodología para diseño de nuevos materiales de alta dureza por métodos *ab initio*.

Objetivos específicos

- Revisar e identificar definiciones y modelos teóricos para definir la propiedad de dureza de los materiales.
- Explorar el uso de paquetes de simulación *ab initio* en la propuesta, diseño y análisis de nuevos materiales.
- Diseñar nuevas estructuras candidatas a materiales de alta dureza de un compuesto seleccionado.
- Calcular propiedades estructurales, electrónicas y criterio de dureza de la(s) estructura(s) candidata(s).

- Elaborar documento escrito con la metodología desarrollada y resultados obtenidos.

1.2 Justificación

Las propiedades mecánicas de los nanomateriales¹ y recubrimientos funcionales son características inherentes a la composición química, fases presentes y estructura cristalina de estas en el material. Así, el conocimiento de estas condiciones permite determinar propiedades, como la dureza o la tenacidad a la fractura, que determinan su resistencia al desgaste, y propiedades como el módulo de Young o el coeficiente de Poisson que determinan las características elásticas del medio, deformaciones ante esfuerzos aplicados y propagación de ondas y grietas en el medio [6].

La introducción de métodos computacionales a la ciencia de materiales nos permite determinar condiciones químicas y energéticas para el diseño de nuevos materiales así como la determinación de sus propiedades. Así, esto permite el diseño de materiales con propiedades específicas mediante la optimización de las propiedades del material dependientes de la estructura y composición [7, 8].

La predicción de propiedades usando simulaciones a escala atómica ofrece una oportunidad para el diseño, la síntesis y la caracterización de nuevos materiales, al mismo tiempo permite disminuir los costos experimentales y operacionales en los que se incurre sólo con la técnica del proceso y de la síntesis. Actualmente los métodos de simulación atomística y de dinámica molecular permiten predecir propiedades: mecánicas, térmicas, eléctricas, magnéticas. Como ejemplos específicos pueden citarse: el módulo elástico, el coeficiente de expansión térmica, conductividad térmica, coeficiente de difusión, propiedades dieléctricas y ópticas de muchos compuestos. Algunas de esas propiedades, dada su complejidad, requieren una muy alta capacidad computacional [9].

¹Según la *European Commission*, nanomaterial es un material que contiene partículas en estado de agregación o aglomerado donde, para el 50% o más de las partículas en la distribución de tamaño, una o más dimensiones externas están en el rango de tamaño de 1 nm a 100 nm [5].

1.3 Definición del problema

Se busca desarrollar una metodología para el diseño de nuevos materiales particularmente de alta dureza, con el apoyo de paquetes computacionales libres, en la cual se generen igualmente una exploración de posibles fases cristalinas del material, la determinación de algunas de sus propiedades estructurales y electrónicas, y un estimado y comparativo de su posible dureza. Para el caso de estudio, se seleccionará un tipo de compuesto específico.

1.4 Metodología

La metodología de trabajo a seguir en el desarrollo de este proyecto se basa en un enfoque analítico y computacional para la caracterización energética y mecánica de nanomateriales. Se plantea el uso de conceptos de la mecánica cuántica y de física de estado sólido para plantear una extensión al análisis de propiedades mecánicas a rangos de escala inferiores a los micrómetros, en los cuales se hace necesario redefinir las pruebas física y métodos de cálculo de dichas propiedades.

Las revisiones se realizan a partir del material de apoyo disponible en bases de datos académicas. El uso de software y paquetes computacionales cumple la restricción de ser software de código abierto y gratuito. El uso de estos cumple con la exploración de las nuevas estructuras y del cálculo de sus propiedades. Y de forma manual se desarrolla el cálculo de la dureza intrínseca basada en la modelización indicada en el estado del arte y en los resultados *ab initio*.

Finalmente la presentación de conclusiones y resultados, y demás detalles necesarios en el informe de investigación.

- **Revisión bibliográfica:** Se llevará a cabo un proceso de revisión bibliográfico involucrando los temas de simulación y determinación analítica de dureza de materiales, aplicación de métodos de dinámica molecular y atomísticos, y el desarrollo de modelos multiescala en el análisis de esta propiedad.
- **Modelización:** Evaluación del modelo físico-matemático para cálculo de propiedades de dureza del nanomaterial con base a principios de simulación atomística, minería de datos y algoritmos evolutivos.

- **Informes y publicación:** Con los resultados obtenidos, elaborar informes de avance, informe final y elaborar un texto de revisión de estado del arte para someter a publicación.

Parte I

Estado del arte

Capítulo 2

Diseño de materiales asistido por computador

La actual apuesta en la industria de los materiales y de la energía (que tiene fuerte asociación a los materiales) es una estrategia de innovación basada en el desarrollo de métodos computacionales y herramientas de cómputo de alto rendimiento, con las cuales se puede explorar la naturaleza a una escala de longitud atómica y conocer con detalle la dinámica de los materiales [10, 11].

La ingeniería y ciencia basada en simulación comienza a ser un precepto del desarrollo de los países desarrollados para avanzar al ritmo que lo requiere la demanda de nuevas y mejores tecnologías en materiales y energía, cuyo principio se halla en los materiales nanoestructurados, y lograrlo por caminos que representen menos costo y tiempo [10].

El periodo de desarrollo e incorporación de los materiales al mercado es largo, y se hace necesario idear métodos que aceleren las distintas etapas del ciclo de vida de un material. Una de estas etapas cruciales es la del descubrimiento, en esta es vital para los investigadores tener acceso a las más grandes bases de datos posibles en las cuales basar sus modelos, con el fin de proveer un panorama más completo de las características del material. Una limitación adicional al acceso de datos, es el conocimiento subyacente de los mecanismos físicos y químicos del sistema material, para lo cual se hace necesario el trabajo continuo e intenso en algoritmos predictivos y métodos computacionales [11].

Las propiedades a las distintas escalas (micro, meso, macro) emergen como resultado de diversas interacciones a nanoescala, en el orden de los átomos y moléculas, según la

granularidad de la materia, electronegatividad, organización espacial y otras, bajo un sinnúmero de grados de libertad que experimentan defectos, fluctuaciones, variaciones estadísticas, y heterogeneidad en la estructura y dinámica. El estudio y predicción de esa transición de propiedades de una escala a otra lleva una gran complejidad que debe ser abordada a través de métodos computacionales no solo por el tiempo implicado sino también para la aproximación de modelos que analíticamente no poseen soluciones cerradas [12].

Para muchos materiales la estructura de organización básica que se reconoce es la presencia de una red de átomos donde los electrones externos son compartidos por muchos átomos vecinos para formar un arreglo periódico. La red crea una estructura mecánica con sus propias respuestas mecánicas tales como la deformación y vibración, que son intrínsecas a la red y dependen de su estructura cristalográfica y composición. Las respuestas de la red son fenómenos colectivos a mesoescala que no poseen análogo en el comportamiento individual de los átomos [12].

Estos arreglos periódicos, que designamos cristales, dado a ser la principal organización de los materiales, presenta un fuerte interés para su modelización, predicción y optimización, en donde encontramos en sus inicios los trabajos de Léon Brillouin (*Wave Propagation in Periodic Structures: Electric Filters and Crystal Lattices*, McGraw-Hill, 1946) [13].

2.1 Predicción de cristales

El descubrimiento de nuevos compuestos inorgánicos es crítico en el desarrollo de muchos campos relevantes tecnológicamente. Sin embargo, este proceso de búsqueda de nuevos materiales de estado sólido suele ser bastante lento, y suele ser una mezcla de intuición química y suerte [14].

El problema de predicción de composición y estructura cristalina puede aproximarse como un problema de optimización. Un algoritmo de optimización es usado para encontrar los parámetros estructurales del cristal minimizando la energía obtenida por métodos *ab initio*. Esta aproximación requiere un alto recurso computacional [14–16]. Sin embargo, es posible a través de una labor de minería de datos, establecer candidatos potenciales con un menor costo computacional. Usando un modelo estadístico se ex-

traen las reglas químicas presentes en una base de datos de estructuras cristalinas y estas son usadas con especies atómicas específicas [14].

2.1.1 Método de sustitución iónica

Este método se basa en un proceso de minería de datos, en el cual a partir de una base de datos de estructuras cristalinas, bajo ciertos criterios asociados a reglas químicas se sustituyen los elementos/iones presentes en ella. Los elementos/iones sustituidos son aquellos más cercanos en radio, carga o que compartan estados de oxidación. La postulación de nuevos compuestos basados en sustitución de elementos o iones se formalizó con las reglas de sustitución de Goldschmidt (1926), sin embargo constituía un marco poco predictivo y cuantitativo [14].

Hautier *et al.* (2011) incluye un modelo probabilista que introduce el marco cuantitativo y predictivo del que carecía anteriormente el método de sustitución. El modelo se basa en la probabilidad de que una sustitución dada pueda ocurrir, conforme a la evidencia de estructuras cristalinas ya existentes. Así, cuando la probabilidad de sustitución basada en este conocimiento previo extraído de la base de datos, supera un umbral, se toma como candidata la estructura resultante de la sustitución [14].

A continuación se presenta el modelo matemático del método de sustitución iónica expuesto en el artículo de Hautier *et al.* (2011) [14].

El método procede matemáticamente a definir un compuesto formado por n diferentes especies iónicas por un vector de n componentes $\mathbf{X} = (X_1, X_2, \dots, X_n)$. Cada variable X_j es definida sobre el dominio Ω de especies iónicas existentes. Así, es de interés determinar la probabilidad de que dos compuestos de n componentes puedan existir en la naturaleza con la misma estructura. Si X_j y X'_j indican los iones presentes en una estructura cristalina común a los dos compuestos, se necesita determinar la probabilidad $p_n(\mathbf{X}, \mathbf{X}') = p_n(X_1, X_2, \dots, X_n | X'_1, X'_2, \dots, X'_n)$.

La probabilidad $p_n(\mathbf{X}, \mathbf{X}')$ no es dependiente de la estructura y es una función multivariada definida en un espacio de alta dimensionalidad. Debido a la alta dimensionalidad del espacio para su definición, esta función no puede ser estimada directamente y se usan diversas aproximaciones. Una de ellas, usada en *Materials Project* es aproximarse por indicadores binarios f , llamados funciones características. Estas funciones se definen sobre el mismo dominio de la función de probabilidad y retornan 1 o 0 según la

sustitución sea posible.

$$f_k^{a,b}(\mathbf{X}, \mathbf{X}') = \begin{cases} 1 & X_k = a \quad \text{and} \quad X'_k = b \\ 0 & \text{en otro caso.} \end{cases}.$$

Luego, la función de probabilidad se obtiene como la sumatoria ponderada de las funciones de característica, como

$$p(\mathbf{X}, \mathbf{X}') \approx \frac{\exp\left(\sum_i \lambda_i f_i(\mathbf{X}, \mathbf{X}')\right)}{Z},$$

donde Z es una función de partición para asegurar la normalización de la función de distribución. La función de probabilidad no depende del número de componentes, considerando las funciones características asociadas a las distintas posibilidades de n . Fijado un cierto umbral de probabilidad de aceptación σ , se considera estructura candidata a sustitución si $p(\mathbf{X}, \mathbf{X}') > \sigma$.

Esta formalización del método de sustitución permite reducir el número de posibles candidatos que continuarían en el proceso de análisis para búsqueda de nuevos materiales.

2.1.2 Algoritmos evolutivos

Al abordar el problema de predecir la estructura cristalina como un problema de optimización, se observa que la estructura estable es aquella a la que corresponda la mínima energía libre. Sin embargo el problema ofrece grandes dificultades debido a la alta dimensionalidad ($3N+3$, siendo N el número de átomos), a la alta rugosidad de la superficie de respuesta de la energía libre dada la sensibilidad de la energía a pequeños cambios en las distancias interatómicas, la redundancia del espacio de búsqueda debido a la configuración en celdas unitarias y el alto costo computacional de los métodos *ab initio* para el cálculo de energía libre [14, 15].

Las características del problema, sugieren que la mejor forma de abordar el problema es mediante algoritmos evolutivos dadas sus características en el muestreo del espacio de búsqueda [15, 17].

El modelo es expuesto en el artículo de Oganov y Glass (2006) [17], implementado en el código *USPEX* [15].

El primer paso en el algoritmo evolutivo es la selección aleatoria de la primera generación de estructuras, en las cuales solo son permitidas estructuras que cumplan con las restricciones fuertes. La producción aleatoria de estructuras se obtiene a través de un explorador de operaciones de simetrías que con las restricciones dadas busca los candidatos iniciales. Estas estructuras continúan con una optimización local de la estructura usando un paquete *ab initio* y la estructura optimizada localmente es reemplazada en la generación.

De las estructuras obtenidas en cada generación, cierta cantidad son rechazadas y otras son usadas para la creación de la siguiente generación mediante la aplicación de los operadores de variación. Las probabilidades para la aplicación de los operadores de variación dependen de la clasificación del valor de condición (ejemplo, la energía libre o la dureza).

En el proceso, se utilizan 3 operadores de variación, que son la herencia (a partir de dos individuos se crea uno nuevo tomando fracciones de cada individuo), mutación (a partir de un individuo se crea uno nuevo transformando los vectores primitivos con una matriz de esfuerzo) y permutación (a partir de un individuo se crea uno nuevo intercambiando especies atómicas diferentes) y la mejor o mejores estructuras sobreviven intactas a la siguiente generación. Se utiliza como restricciones el vector mínimo primitivo de la red, mínimas distancias interatómicas y mínimo-máximo para los ángulos que definen la red [15, 17].

El operador de herencia actúa sobre la matriz de vectores de red, con representación de matriz triangular superior, aplicando un promedio ponderado con peso aleatorio. Para la permutación atómica, el número de permutaciones aplicado a una estructura dada se extrae de una distribución uniforme. Finalmente, para la mutación de la red, se define cada vector de red $\mathbf{a}'$ como el producto de un vector antiguo $\mathbf{a}^{(0)}$ por la matriz $(\mathbf{I} + \boldsymbol{\epsilon})$, donde $\boldsymbol{\epsilon}$ es la matriz simétrica de tensión.

$$\begin{aligned}\mathbf{a}' &= \mathbf{a}^{(0)}(\mathbf{I} + \boldsymbol{\epsilon}), \\ \mathbf{I} + \boldsymbol{\epsilon} &= \begin{pmatrix} 1 + \epsilon_1 & \epsilon_6/2 & \epsilon_5/2 \\ \epsilon_6/2 & 1 + \epsilon_2 & \epsilon_4/2 \\ \epsilon_5/2 & \epsilon_4/2 & 1 + \epsilon_3 \end{pmatrix}.\end{aligned}$$

Las componentes de la matriz de tensión y de los desplazamientos de las posiciones atómicas son seleccionados aleatoriamente. Finalmente, la simulación se detiene al

alcanzar un criterio de parada, sea el número límite de generaciones o la reproducibilidad en múltiples generaciones de las mejores estructuras.

2.2 Cálculo de propiedades

La estabilidad de fases sólidas puede ser predicha con eficiencia y precisión a través de métodos *ab initio* lo que ofrece la oportunidad de acelerar el proceso de descubrimiento de materiales para orientar a experimentalistas hacia materiales predichos computacionalmente [14].

La teoría de funcionales de densidad, que llamaremos de ahora en adelante DFT, es ampliamente tratada por Parr y Weitao (1989) en su libro [18]. Igualmente, en la exposición de la teoría y la aproximación de su solución nos apoyamos de la conferencia de Giannozzi (2012) [19] y las notas de David *et al.* (no publicado) [20].

Los métodos de DFT proceden de la mecánica cuántica, concretamente del modelo Thomas-Fermi-Dirac (1920) y del trabajo fundamental de Slater (1950). La aproximación DFT se basa en la estrategia de introducir la correlación electrónica usando funcionales (funciones de funciones) de la densidad electrónica. Estos métodos usan el teorema de Hohenberg-Kohn, (1964), en el que se demuestra la existencia de un solo funcional que determina la energía del estado fundamental y la densidad electrónica exactamente. Sin embargo, el teorema no da la forma del funcional.

La ecuación dependiente del tiempo para los electrones y el núcleo es dada por

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(r, R; t) = \left(- \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\vec{R}_I}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V(r, R) \right) \Phi(r, R; t).$$

Sistema que al usar la aproximación de Bohr-Oppenheimer para $M \gg m$, la componente independiente del tiempo se convierte en

$$\left(- \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V(r, R) \right) \Psi(r|R) = E(R) \Psi(r|R),$$

donde el potencial sentido por el electrón posee una componente de energía potencial de campo externo asociado a la carga positiva de los núcleos y cualquier interacción adicional, motivo por el cual es dependiente del sistema y es llamado operador no universal, y una componente de energía de interacción electrón-electrón, que esta última

componente junto con el operador de energía cinética son conocidos como operadores universales por no depender del sistema. Así, el potencial es expresado como

$$V(r, R) = - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}.$$

Donde $r \equiv (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ son las coordenadas de los electrones, y $R \equiv (\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$ son las coordenadas de los núcleos.

Existen muchos sofisticados métodos para la solución de la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos basadas en la expansión de la función de onda en determinantes de Slater (método Hartree-Fock y métodos post-Hartree-Fock). Sin embargo, estos métodos poseen un alto costo computacional. Aquí, DFT ofrece una alternativa de menos costo computacional al permitir un mapeo sistemático de un problema de muchos cuerpos con $\hat{U}$ (operador de energía de interacción electrón-electrón) en un problema de cuerpos no interactuantes (cada uno, un problema de un solo cuerpo) sin $\hat{U}$.

El problema se transforma entonces en un problema ficticio equivalente de electrones no interactuantes, el hamiltoniano de Kohn-Sham:

$$H\phi_v \equiv \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + V_R(\vec{r}) \right) \phi_v(\vec{r}) = \epsilon_v \phi_v(\vec{r}),$$

donde el potencial efectivo V_R es un funcional de la densidad electrónica, descrito a continuación:

$$\begin{aligned} V_R(\vec{r}) &= V(\vec{r}) + J[n(\vec{r})] + E_{XC}[n(\vec{r})], \\ V(\vec{r}) &= - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} + V_{ext}, \\ J[n(\vec{r})] &= \int \frac{e^2 n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \\ n(\vec{r}) &= \sum_v |\phi_v(\vec{r})|^2. \end{aligned}$$

Donde J es llamado el término de Hartree que describe la repulsión coulombiana electrón-electrón, y el E_{XC} es la energía de intercambio y correlación, cuya forma es desconocida pero existen múltiples aproximaciones.

Dada la dependencia recurrente, en la que E_{XC} depende de $n(\vec{r})$, la cual a su vez depende de ϕ_v , que depende de V_R que contiene al primer término de energía mencionado, la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham debe ser autoconsistente (es decir, iterativa).

La energía total es también un funcional de la densidad de carga:

$$E[\phi, R] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_v \int \phi_v^*(r) \nabla^2 \phi_v(r) d\vec{r} + \int V_R(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \\ + E_{XC}[n(\vec{r})] + \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{2} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$$

Siendo las ecuaciones de Kohn-Sham para la minimización de la funcional de la energía $E(R) = \min E[\phi, R]$, cumpliendo que $\int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij}$.

La expansión de los orbitales de Kohn-Sham en un conjunto base adecuado convierte el problema de DFT en un problema de minimización multivariado, y las ecuaciones de Kohn-Sham en un problema de autovalores no lineal. Este conjunto base adecuado, esta conformado por ondas planas, las cuales son ortogonales y es fácil verificar su completéz.

Este problema puede ser simplificado si separamos los electrones en dos grupos: electrones de valencia y electrones del núcleo interno. Los electrones en el núcleo interno estan fuertemente enlazados y no juegan un papel importante en los enlaces químicos y parcialmente apantallan el núcleo, formando así con el núcleo un núcleo casi inerte. Las propiedades de enlace son casi completamente debidas a los electrones de valencia, en especial en metales y semiconductores. Esto permite reducir el modelo del átomo a un núcleo iónico que interactúa con los electrones de valencia. Para este fin es usado una potencial de interacción efectivo, un pseudopotencial, que aproxima el potencial sentido por los electrones de valencia.

Computacionalmente los requerimientos computacionales incrementan en el orden de N^3 con el número de átomos en el sistema y linealmente con el número de ondas planas en la base (estas determinadas por la energía de cinética de corte). Igualmente se posee una exigencia adicional asociada a la transformada rápida de Fourier según sea la discretización de la zona de Brillouin muestreada (número de k-points). Además una exigencia adicional según los criterios de convergencia y la aplicación de métodos numéricos de interpolación, diferenciación e integración.

El cálculo de propiedades electrónicas y estructurales de los sistemas cristalinos es más ampliamente conocido e implementado en diversos paquetes computacionales. Para este aspecto, consideraremos la evaluación de los paquetes. Estas propiedades son de interés para la caracterización del material y como datos precursores para el cálculo de

dureza que se explora en el siguiente capítulo.

Se consideran para esto los paquetes de cálculo disponibles en la línea de mecánica cuántica computacional del grupo de electromagnetismo aplicado.

2.2.1 Paquetes comerciales

CRYSTAL [21] es un programa de propósito general para el estudio de sólidos cristalinos. Calcula la estructura electrónica de sistemas periódicos con Hartree Fock, funcionales de densidad o varias aproximaciones híbridas. Las funciones de Bloch de los sistemas periódicos son expandidas como combinaciones lineales de las funciones gaussianas centradas en los átomos.

Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [22] es un paquete para desarrollo de simulaciones *ab initio* de mecánica cuántica y dinámica molecular usando pseudopotenciales o el método de proyector de ondas aumentado (PAW) y un conjunto base de ondas planas.

Si bien, ambos paquetes computacionales son conocidos por su buen rendimiento y amplias características de cálculo, son software comercial de código cerrado, lo que dificultaría aprovechar muchas de sus características para soportar una implementación sobre ellos. Estas dificultades pueden ser por restricción de reimplementación y adaptación de código, hasta restricciones de portabilidad y dependencia por acuerdo legal de las licencias.

2.2.2 Paquetes libres

Quantum-espresso [23] es un paquete de códigos de software abierto para el cálculo de estructura electrónica y modelación de materiales a nanoescala. Es basado en la teoría de funcionales de densidad, ondas planas y pseudopotenciales.

Al ser software abierto, quantum-espresso facilita la eventual adaptación y modificación de las rutinas que lo componen, permitiendo así ajustar el paquete a necesidades específicas. Igualmente, este paquete da soporte a los cálculos requeridos de parámetros iniciales para la determinación de la dureza, como lo son la estimación de la población de Mulliken, optimización de parámetros estructurales, densidades electrónicas y simulación de dinámica molecular.

Adicionalmente, a través del *Python Package Index* se encuentra disponible un *wrapper* para quantum-espresso en python, *qecalc*, lo cual posibilita el *scripting* en el paquete de cómputo.

Gromacs [24] es un paquete de software libre para el desarrollo de cálculos de dinámica molecular para sistemas de cientos a millones de partículas soportado por su alto rendimiento en comparación a otros paquetes. Inicialmente fue diseñado para moléculas bioquímicas pero dado su alta rapidez para el cálculo de interacciones no enlazantes de muchos grupos es también usado en investigación de sistemas no biológicos.

Gromacs ofrece un alto rendimiento de cómputo, lo cual beneficiaría en una reducción en las exigencias de cómputo intensivo. Igualmente, las funciones de Gromacs pueden ser accedidas mediante `ctype` usando C++ y se puede hacer uso de *scripting* usando el módulo GromPy, una interface python para Gromacs [25].

Asociados a los métodos de predicción de cristales, los respectivos códigos de las referencias citadas en la exposición de los métodos corresponden a esta filosofía de códigos abiertos y gratuitos, que son respectivamente la aplicación *Structure Predictor* del proyecto *Materials Project* [26, 27] y su API pymagnet [14], y el código evolutivo US-PEX [15].

2.3 Conclusiones parciales

El uso de métodos computacionales permite acelerar significativamente la industria de nuevos materiales, desde la etapa de descubrimiento hasta etapas de caracterización de los mismos. Sin embargo, el proceso de descubrimiento de nuevos materiales no es trivial y requiere de una alta capacidad de cómputo y métodos que simplifiquen el muestreo dada la alta dimensión del espacio de búsqueda.

El uso de algoritmos evolutivos tiene como ventaja que el resultado del proceso exploratorio son estructuras con posibilidad de existir, dado que han pasado ya por el cálculo *ab initio*. Sin embargo bajo el conjunto de restricciones impuestas es posible no encontrar una estructura estable o una estructura semilla para iniciar el algoritmo. Por lo cual, la aplicación de la sustitución iónica sobre compuestos de propiedades similares a las deseadas para obtener un primer acercamiento a la composición y posibles simetrías, con las cuales hacer un análisis de fases más profundo con los algoritmos evo-

lutivos. Se debe tener en cuenta, que el método de sustitución sólo genera candidatos mas su existencia/estabilidad solo es verificable en un paso posterior con cálculos *ab initio* que determinen su energía.

Se hace propicio el uso de los paquetes Quantum-espresso y Gromacs para la determinación de propiedades *ab initio* de los sistemas, y de los paquetes USPEX y *Structure Predictor* de *Materials Project* para la exploración de fases, dado las ventajas que presentan los paquete no comerciales, en cuanto a libertad de adaptación, uso y reutilización.

Capítulo 3

Modelos teóricos de cálculo de dureza

En el estudio de materiales superduros¹, estos pueden ser separados en dos categorías. Materiales de dureza intrínseca, en los cuales la dureza es determinada principalmente por los enlaces de la estructura, y los materiales de dureza extrínseca en los cuales la dureza es determinada principalmente por la microestructura [28,30,31] siendo afectada por elementos externos como un indentador (siendo dependiente de la carga y de la forma del indentador) [28,32].

La dureza es una medida de la resistencia de un material sólido a varios tipos de cambios de forma permanentes cuando una fuerza es aplicada y se relaciona a la cantidad de energía que puede absorber un material ante un esfuerzo sin romperse [32]. La dureza es expresada por medio de cantidades inherentemente acopladas a la estructura de la materia y por ello, la dureza puede ser determinada por cálculos de primeros principios [33].

Estos modelos, encuentran aspectos en común. La dureza es alta cuando [34]:

- La fuerza de enlace promedio es alta.
- El número de enlaces por unidad de volumen es alta.
- El número promedio de electrones por átomo es alto.

¹Un material superduro, es un material cuya dureza excede los 40 Gpa [28,29].

- Enlaces fuertemente direccionales (de gran componente covalente), metalicidad e ionicidad disminuyen la dureza.

3.1 Dureza intrínseca

En los materiales de dureza intrínseca, generalmente cristales perfectos, se observa que influyen principalmente dos aspectos a la determinación de la dureza, particularmente de cristales covalentes; el número de enlaces por unidad de área y la fuerza del enlace [15, 30, 31]. La caracterización de este último es el problema clave para el cálculo de dureza. Dado que los enlaces atómicos se rompen en el proceso de indentación, no es posible caracterizar la fuerza de estos a partir de parámetros elásticos únicamente [31]. Además, la dureza de los cristales debería estar relacionada a la orientación cristalina, sin embargo durante la indentación el material es sometido a una combinación de esfuerzos (cortante, compresión y tensión) en varias direcciones, reduciendo los efectos de la anisotropía. Hay que agregar, que los esfuerzos de corte y tensión son altamente dependientes de la presencia de defectos en la muestra. Esto conduce a que los valores experimentales de dureza puedan variar por más del 10 % de la misma muestra [33] y respecto a la dureza teórica.

Una buena aproximación, dado que los enlaces los cristales covalentes están localizados en pares de electrones conduce a que la dureza de los cristales covalentes pueda asociarse a una dureza intrínseca [35].

Gao (2006) [31] propone que la dureza de un cristal covalente puede ser descrita por:

$$H_v = AN_a(P/v_b), \quad (3.1)$$

donde H_v es la dureza, N_a es el número de enlaces covalentes por unidad de área, A es un coeficiente de proporcionalidad, P es la población de Mulliken y v_b es el volumen de enlace.

Para cristales iónicos, Gao *et al.*, (2003) [30] proponen un término de apantallamiento asociado a múltiples enlaces iónicos.

$$H(GPa) = AN_a \exp(-\alpha f_i) E_g, \quad (3.2)$$

$$E_g^2 = E_h^2 + C^2, \quad (3.3)$$

$$f_i = 1 - \frac{E_h}{E_g} \quad (3.4)$$

$$N_a = \left(\sum_i \frac{n_i Z_i}{2V} \right)^{2/3}, \quad (3.5)$$

donde E_g es el promedio de energía de gap que corresponde a la mitad de la energía de activación del deslizamiento plástico en el que dos electrones de la banda de valencia son excitados a la banda de conducción, E_h es el gap de energía homopolar (covalente) de Phillips que se ha encontrado proporcional a la energía de activación de las dislocaciones de deslizamiento en cristales covalentes polares, C es el gap heteropolar (iónico) de Phillips que representa la contribución de la transferencia de carga, f_i es la función de ionicidad que introduce el factor de corrección $\exp(-\alpha f_i)$ como un apantallamiento debido a los enlaces iónicos sobre los enlaces covalentes, α es una constante de proporcionalidad, n_i es el número de átomos i en la celda, Z_i es el número de electrones de valencia del átomo i y V es el volumen de la celda expresado en angstroms. La contribución covalente E_h puede ser estimada como $39.74/d^{2.5}$ con d en angstroms y E_h en electronvoltios.

Gao *et al.*, señalan como expresión para el cálculo de la dureza (desarrollada la regresión exponencial) la ecuación 3.6.

$$H_\nu(GPa) = 556 \frac{N_a \exp(-1.191 f_i)}{d^{2.5}}. \quad (3.6)$$

Para un cristal compuesto, la dureza debería ser calculada por el promedio geométrico de todos los enlaces como se indica en la ecuación 3.7, donde n^μ es el número de enlaces de tipo μ en el cristal [28, 30, 36]

$$H_\nu = \left[\prod^\mu (H_\nu^\mu)^{n^\mu} \right]^{1/\sum n^\mu}. \quad (3.7)$$

Šimunek y Vackář (2006) [33] proponen un modelo multicomponente para cristales covalentes e iónicos. En su modelo, se define el cálculo de nuevos conceptos, la fuerza

de enlace (S_{ij}) y la energía de referencia (e_i), específicos para cada tipo de enlace, dados respectivamente por las ecuaciones 3.8 y 3.9.

$$S_{ij} = \frac{\sqrt{e_i e_j}}{d_{ij} n_{ij}}, \quad (3.8)$$

$$e_i = \frac{Z_i}{R_i}, \quad (3.9)$$

donde Z_i es número de electrones de valencia del átomo i , n_{ij} es el número de enlaces entre los átomos i y sus átomos vecinos j en vecindario más cercano a una distancia d_{ij} .

La dureza, así puede definirse como la ecuación 3.10.

$$H = \frac{C}{V} n \left[\prod_{i,j=1}^n N_{ij} S_{ij} \right]^{1/n} \exp(-\sigma f_e), \quad (3.10)$$

$$f_e = 1 - \left[k \left(\prod_{i=1}^k e_i \right)^{1/k} / \sum_{i=1}^k e_i \right]^2, \quad (3.11)$$

donde n es el número de sistemas binarios en el cristal, N_{ij} es el número de sistemas binarios ij y k es el número de átomos diferentes en el sistema. C y σ son constantes determinadas experimentalmente, cuyos valores respectivos son 1550, para $n_{ii} = 4$ (cristales covalentes típicos como diamante y silicio), y 4, basados en valores experimentales para NaCl y KCl.

Bajo esta propuesta, se muestra que un bajo número de coordinación de los átomos conduce a una alta dureza, contrario a la creencia general [33], igualmente observada en el apantallamiento descrito por Gao con el aumento de enlaces de carácter polar covalente e iónico [28, 30].

Diversos comparativos entre valores experimentales y teóricos son tabulados por Gao [28, 30, 31, 36] y Šimunek [33] con los respectivos modelos.

3.2 Dureza extrínseca

Para consideraciones generales del análisis de las propiedades mecánicas a escalas de dinámica molecular, los materiales se consideran anisotrópicos y heterogéneos debido a las diferencias estructurales existentes entre los distintos planos principales

en una forma cristalina arbitraria y a las diferentes discontinuidades que se pueden encontrar en la microestructura, asociadas a diversos tipos de defectos del material [32] característico en cristales de metales simples e iónicos dado la deslocalización de sus enlaces [35]. Estas condiciones descritas implican que la caracterización del material esta limitada a la técnica de indentación usada. Para determinar las propiedades mecánicas en las pruebas de indentación se hace necesario que el radio o longitud característica de contacto sea a lo sumo un orden de magnitud mayor a la escala de longitud característica del material (tamaño de poro o grano) con el fin de reducir los efectos del indentador [32].

Dos de los defectos con mayor influencia en la dureza del material, son los defectos de punto, que corresponden a irregularidades localizadas en los sitios de red, y corresponden a defectos de vacancia, intersticios y sustitución, y los defectos de línea, que se ubican sobre un plano como lo son las dislocaciones. Este tipo de discontinuidades o microestructura pueden ser despreciados y asumir propiedades efectivas bajo la hipótesis del continuo si la escala de interacción es mayor que la discontinuidad, pero en otro caso esta debe considerarse y se hace necesario incorporar modelos de dinámica molecular y simulación atomística [8, 37, 38]. Según sea la escala de longitud y tiempo de interacción, se introducen los modelos mecánico cuánticos para la simulación de electrones, dinámica molecular para átomos y moléculas, medio continuo para modelación de materiales y simulación de procesos para bloques de material [1, 39], ver figura 3.1.

Las simulaciones de dinámica molecular tienen la habilidad de hacer seguimiento de la dinámica del proceso de deformación a nanoescala, permitiendo así obtener información suficiente para la reconstrucción de la curva de carga durante la nanoindentación [40, 41]. En la figura 3.2a puede apreciarse un esquema de nanoindentación por MD [42].

Las configuraciones iniciales son muestras perfectas del material y las velocidades iniciales son dadas por una función de distribución (usada ampliamente la función de Maxwell-Boltzmann), y sus magnitudes son ajustadas para mantener la temperatura en el sistema constante [42].

Lizuka *et al.*, usan MD para estudiar la relación entre la porosidad y la dureza de películas delgadas de Al sobre sustrato de Si [44]. Shi y Falk (2005) usan simulación de MD para estudiar la transformación estructural y localización durante la nanoindentación de

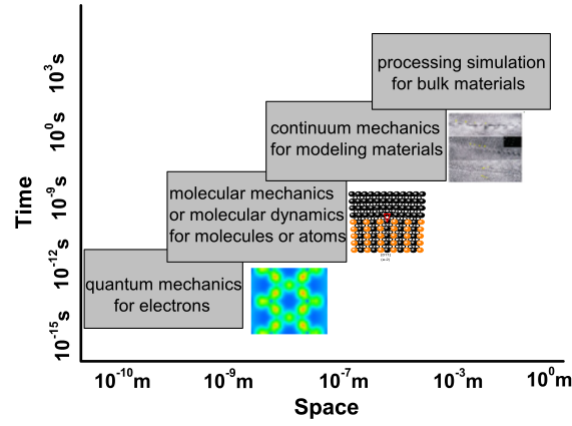


Figura 3.1. Esquema de la relación de escalas de longitud y tiempo, y modelo de cómputo [1].

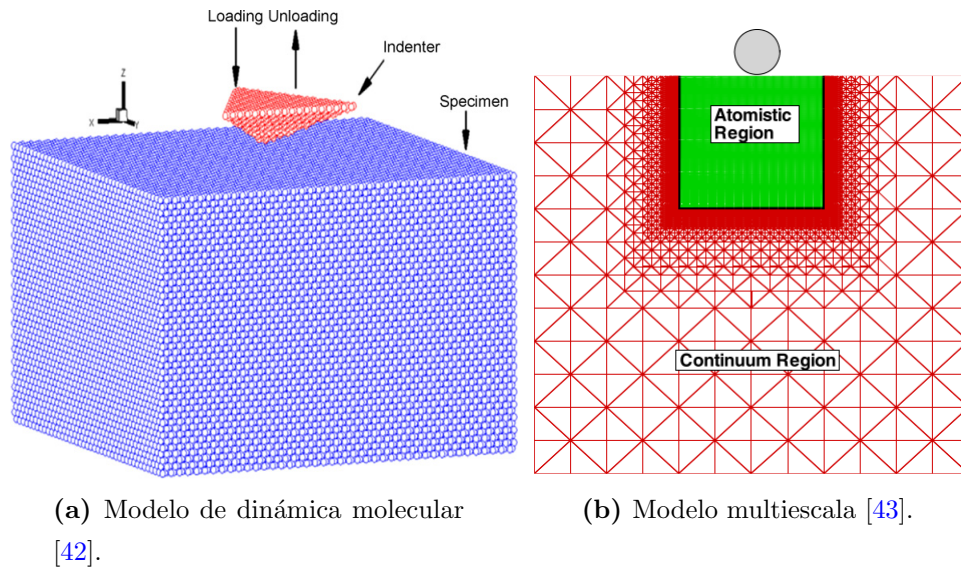


Figura 3.2. Modelos de simulación de nanoindentación.

películas metálicas no cristalinas [45]. Liu *et al.*, (2007) simularon la nanoindentación de películas de diamante y de oro. El efecto de la carga, tasa de descarga y temperatura en la indentación fueron investigados [42]. Nair *et al.*, (2008) usan MD para estudiar el efecto del tamaño en la respuesta a la indentación de películas delgadas de Ni [46]. Cao *et al.*, (2010) [40] reportan usando simulación de MD la variación de la dureza de indentación de multicapas de Ni/Al, que se define como $H = P/A$, en función de la profundidad de indentación hasta alcanzar un valor de equilibrio a 25GPa. Dicho valor de equilibrio es usado como valor a contrastar con la medida experimental.

El uso de modelos híbridos logra tomar provecho de los puntos positivos de ambas escalas de simulación. Los modelos de dinámica molecular toman mayor información en las regiones en las cuales se presentan discontinuidades y en la región de interacción del material con el nanoindentador, sin embargo son métodos de alto costo computacional. Así, se plantea el uso de dinámica molecular a una cierta distancia de las zonas de contacto y discontinuidad en las cuales se presenta mayor sensibilidad, pero en las regiones distantes se hace uso de modelos de medio continuo, que actúan como condiciones de frontera para la región modelada mediante dinámica molecular [47–49]. Se puede apreciar el esquema de un modelo multiescala en la figura 3.2b [43].

La técnica de elementos finitos (FE) es bien conocida por su concordancia con experimentos a escala macro. La simulación MD estudia fenómenos a escala atómica pero no es posible simular modelos a gran escala debido al alto costo computacional. Abraham *et al.* y Broughton *et al.* desarrollaron una aproximación de simulación híbrida que combina cálculos de amarre fuerte de la mecánica cuántica con simulación de MD de gran escala embebida en una malla continua de FE [47].

Un esquema de implementación paralelo bajo el modelo híbrido se indica en la figura 3.3 [2].

3.3 Cristales de prueba

Con fines de calibración de modelos, se hará uso de los valores reportados de dureza de diversos cristales en los artículos de Gao [28, 30, 31, 36] y de Šimunek [33]. Igualmente permitirá contrastar con respecto a los valores obtenidos con los respectivos modelos

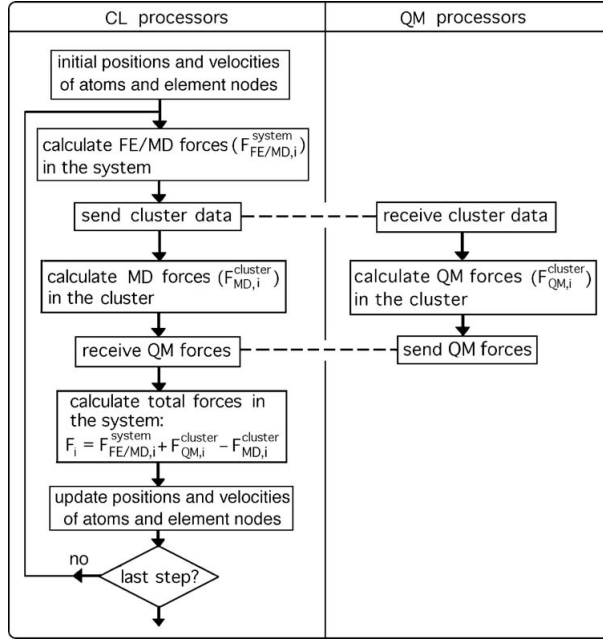


Figura 3.3. Diagrama de flujo para un esquema de implementación de modelo híbrido QM/MD/FE [2].

frente al modelo desarrollado, sea una variante para dureza intrínseca o un modelo de dinámica molecular para dureza extrínseca.

Dado el fuerte interés teórico y aplicado en materiales superduros, se usarán como casos de aplicación los nitruros de titanio (TiN_x) con especial interés en la fase espinela $c-Ti_3N_4$ y carburos de boro (BC_x) con particular interés en la fase $B_{13}C_2$, materiales que la literatura reporta como posibles candidatos a alta dureza.

Acerca del $c-Ti_3N_4$ se especula como posible fase intermedia en el proceso de amonólisis de fase de solución de $Ti(NMe_2)_4$ [50, 51], con posible precursor Ti_2N_4 [51], mucho más estable que la anterior propuesta de estructura de sal de gema [52]. $c-Ti_3N_4$ teóricamente se predice en 2000 como forma estable en fase de espinela [53].

Posible semiconductor con bandgap de 0.25eV [52, 53] y material de alta dureza [53]. Su formación no sería posible bajo las condiciones de estabilización del Zr_3N_4 y Hf_3N_4 ; se requiere mayor temperatura que presión [54].

Como primera exploración en la fase Ti_3N_4 se aplica el método de sustitución iónica implementado en *Materials Project* [14] para la búsqueda de candidatos de estructuras para esta estequiometría. Igualmente se generaron candidatos, basados en los can-

didatos anteriores usando el algoritmo evolutivo para predicción de estructuras cristalinas *USPEX* [15], obteniendo respectivamente 9 y 150 estructuras candidatas estables.

3.4 Conclusión parcial

Los modelos presentados para el cálculo de dureza intrínseca presentan mayor concordancia para cristales covalentes puros, sin embargo pueden expandirse a covalentes polares e iónicos usando un factor multiplicativo correspondiente a la función de ionicidad. Estos modelos son semi-empíricos y poseen constantes que deben ajustarse según valores experimentales.

El nivel de detalle ofrecido por las técnicas de MD permiten una mayor aproximación a la determinación de dureza del material, ya que pueden hacer consideración de defectos de una manera natural. Para sistemas de gran tamaño, esta puede ser acoplada a FE, haciendo uso de un modelo híbrido para reducir el costo computacional a pesar del aumento del tamaño del sistema.

Dado las referencias existentes en materiales superduros, la exploración de nuevas fases de compuestos de nitruro de titanio como Ti_3N_4 y carburo de boro como $B_{13}C_2$ promete buenos resultados en la obtención de fases no exploradas anteriormente y de alta dureza. Para este proyecto, el caso de estudio será Ti_3N_4 .

Capítulo 4

Fases de TiN_x

Con base a lo dicho en el capítulo anterior se selecciona la exploración de nuevos compuestos de la forma TiN_x . Principalmente por el interés como material superduro y con posibilidades de comportamiento semiconductor.

En la figura 4.1 se presenta el diagrama de fases para el sistema binario N-Ti de los complejos reportados. Se presenta la solución sólida de empaquetamiento compacto hexagonal (CPH) a base de Ti por debajo de 882°C , con un amplio rango de composiciones; la solución sólida cubica centrada en el cuerpo (BCC), (βTi) , a base de Ti por encima de 882°C , también con un amplio rango de composiciones; la fase tetragonal Ti_2N , también llamada fase $Ti_2N(\beta)$, ϵ , o γ , con un pequeño rango de composición cerca del 33.3% de N; la fase TiN cubica centrada en la cara (FCC, también llamada δ , TiN_{1-x} o TiN_x), con un amplio rango de composiciones; y la fase δ' tetragonal centrada en el cuerpo (BTC), también llamada $Ti_2N(\alpha)$, con un pequeño rango de composiciones cerca de 37.5% de N [3].

4.1 TiN

La fase TiN , conocida como osbornita o tinita se ha estudiado extensamente desde el reporte de Paul Ehrlich *Über die binären Systeme des Titans mit den Elementen Stickstoff, Kohlenstoff, Bor und Beryllum*, publicado en *Zeitschrift für anorganische Chemie* **259**, (1949) pp. 141. La osbornita presenta celda cubica del grupo $Fm - 3m$

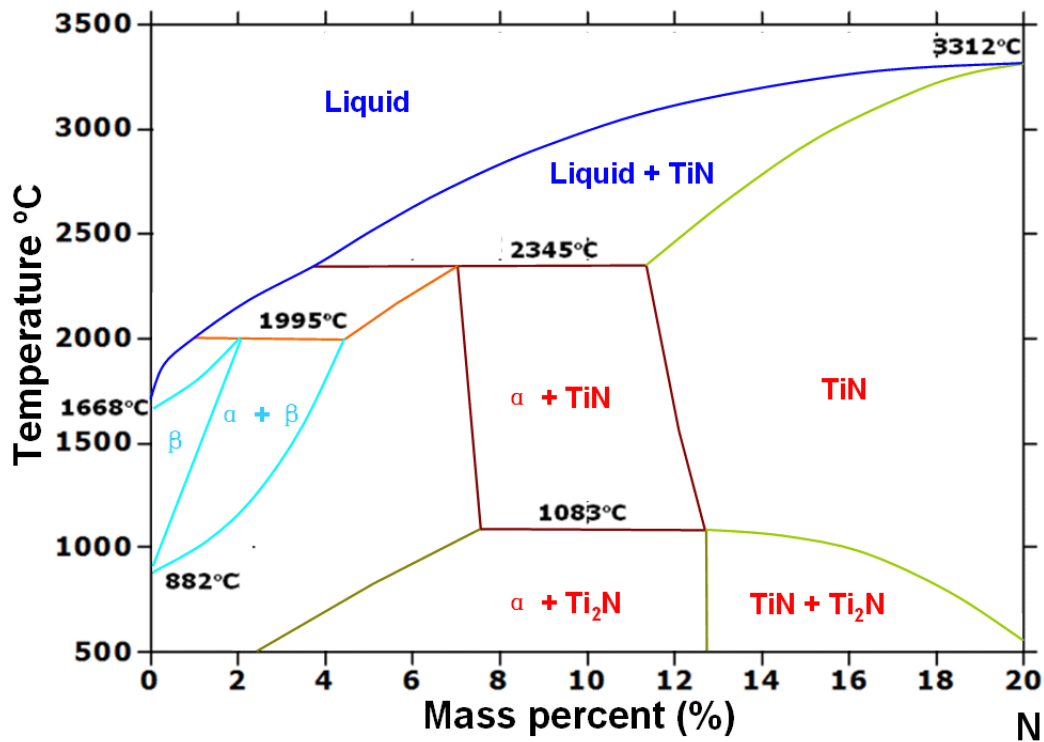


Figura 4.1. Diagrama de fases del sistema binario Ti-N [3].

(225), igual a la celda de $NaCl$, y en proporción 1:1 (figura 4.2¹). Su dureza Vickers esta entre 18 y 21 GPa. Sus características de dureza lo hacen ampliamente usado como recubrimiento para resistencia a la corrosión y conservación de bordes.

4.2 Ti_2N

La composición $TiN_{0.5}$ presenta varias fases estables. Estas son

- δ : Ti_8N_4 una celda tetragonal centrada en el cuerpo, grupo $P42/mnm$ (136) (figura 4.3a izquierda). Primer reporte por Palty A.E., Margolin H. y Nielsen J.P. en *Trans. Am. Soc. Met.* **46** (1954) 312-328.
- ϵ : Ti_8N_4 una celda tetragonal primitiva, grupo $I41/amd$ (figura 4.3a derecha). Primer reporte por Lobier G. y Marcon J.P. en *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C* **268** (1969) 1132-1135.

¹Imagen de dominio público elaborada por el usuario de [Wikipedia Solid State](#).

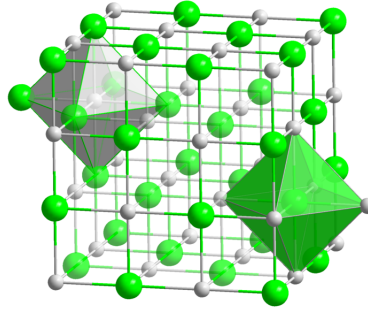


Figura 4.2. Estructura de la osbornita.

- α : Ti_4N_2 una celda tetragonal primitiva, grupo $I41/amd$ (figura 4.3b). Primer reporte por Lobier G. y Marcon J.P. en *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C* **268** (1969) 1132-1135.

La fase δ es una fase metaestable que se transforma lentamente en la fase estable ϵ . La fase ϵ también puede ser formada directamente a partir del desorden de la fase δ a altas temperaturas (900K). La formación de la fase ϵ estable termodinámicamente requiere de una alta energía de activación [55].

4.3 Otras reportadas

- $TiN_{0.28}$: Bars J.P., David D., Etchessahar E., Debuigne J. en *Metall. Trans. A* **14** (1983) 1537-1543.
- $\zeta - Ti_4N_{3-x}$: Celda trigonal grupo $R - 3mh$ (166). Primer reporte por Lengauer W., Ettmayer P. en *J. Less-Common Met.* **120** (1986) 153-159.
- $\eta - Ti_3N_{2-x}$: Celda trigonal grupo $R - 3mh$ (166). Primer reporte por Lengauer W., Ettmayer P. en *J. Less-Common Met.* **120** (1986) 127-134.
- $TiN_{0.26}$: Khidirov I., Rakhimov A.S., Loryan V.E., Kurbanov I.I. en *Inorg. Mater.* **26** (1990) 1811-1813.
- $\vartheta - Ti_3N$: Celda trigonal grupo $P3$ por Jiang y Miletis (2002) [56].

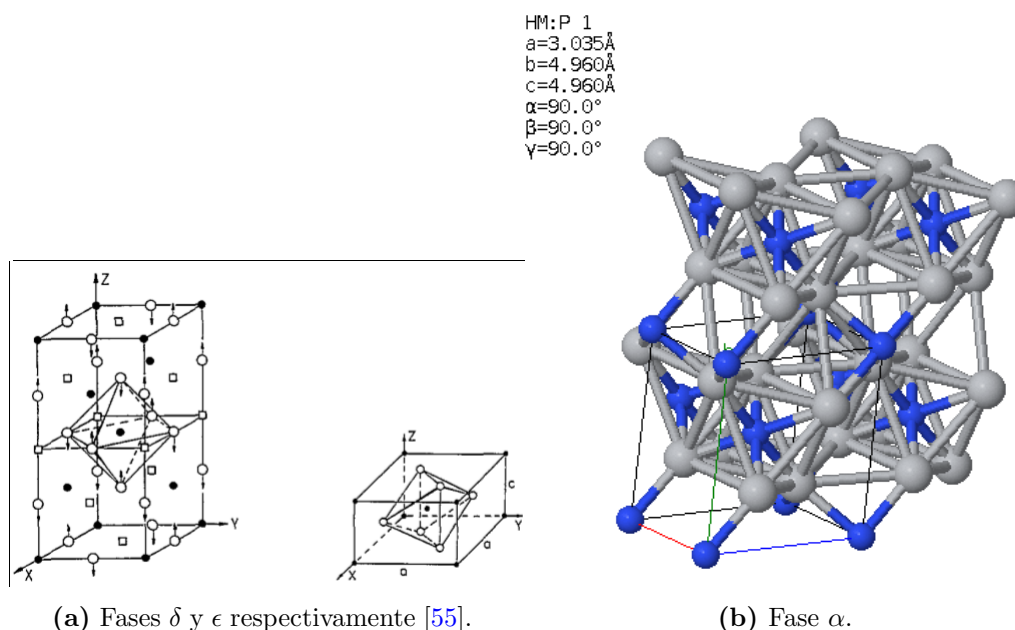


Figura 4.3. Estructura de Ti_2N .

4.4 Super-estequiométrica Ti_3N_4

Se especula como posible fase intermedia en el proceso de amonolisis² de fase de solución de $Ti(NMe_2)_4$ [50, 51]. $c - Ti_3N_4$ teóricamente se predice en el año 2000 por Ching *et al.* (2000) [53] como forma estable en fase de espinela³. Posible semiconductor con bandgap de $0.25eV$ y es un material de posible alta dureza [52, 53], sin embargo no presenta gran aceptación entre los experimentalistas.

Su formación no sería posible bajo las condiciones de estabilización del Zr_3N_4 y Hf_3N_4 . Se requiere mayor temperatura más que presión [51]. El trabajo de Li *et al.* (2004) [54] muestra que su formación no podría darse a presiones inferiores de 48GPa a través de una reacción de TiN con nitrógeno.

La literatura al respecto de esta composición solo la presenta como fase espinela $c - Ti_3N_4$ ($Ti^{+2}Ti_2^{+3}N_4$) [50–54], sin ocupar la mención de otras posibles fases.

²La amonolisis consiste en la aminación de compuestos por el uso de amoníaco (NH_3). La aminación es el proceso de introducir el grupo amino ($-NH_2$) dentro de un compuesto orgánico [57].

³La fase espinela corresponde a los minerales con formulación general $A^{+2}B_2^{+3}O_4^{-2}$, siendo A y B metales, y para este caso general sustituyendo el oxígeno por un no metal con la misma valencia -2 . Pertenecce al grupo 227 - $Fd\bar{3}m$ -.

4.5 Conclusión parcial

Aunque la literatura reporta continuas discusiones respecto a la existencia del Ti_3N_4 , y solo en fase espinel, se vuelve un material de interés para su análisis más profundo ante la ausencia de publicaciones que remitan a detalles computacionales concisos y no basados en la especulación a partir de compuestos similares. La discusión se desarrolla fuertemente en el ámbito experimental sobre las condiciones y reacciones que podrían o no conducir a su síntesis. Una exploración de fases puede constituir una forma de atacar el problema y explorar otras posibles fases cristalinas que puedan presentar mayor estabilidad que la discutida fase espinel.

Parte II

Simulación

Capítulo 5

Desarrollo de nuevas fases de TiN_x

Como se menciona en el capítulo anterior, los compuestos basados en TiN_x tienen una importancia en el mundo industrial por características asociadas a su dureza y resistencia. Adicionalmente, la literatura menciona un hipotético nitruro de titanio Ti_3N_4 en fase espinel que podría ser candidato a material superduro y adicionalmente con propiedades semiconductoras. Sin embargo, aún es fuertemente discutida su existencia, en la única fase cristalina mencionada en la literatura, $c - Ti_3N_4$, espinela (grupo 227 - $Fd\bar{3}m$ -) [50–54].

Por este interés sobre la existencia de dicha composición por sus posibles propiedades y la ausencia de exploración de posibles fases del mismo adicional a la espinela, este trabajo busca dar una primera exploración de este aspecto y buscar fases que sean candidatas a una mayor dureza que la fase espinela.

Todos los cálculos *ab initio* son realizados con *Quantum Espresso* [23] y se detallan los parámetros de simulación en el anexo A.3.

5.1 Aplicación del método de sustitución iónica

La metodología implementada una vez se selecciona la búsqueda de materiales duros de TiN_x lleva a la aplicación del método de sustitución iónica probabilista descrito por Hautier *et al.* (2011) [14] para los elementos de titanio y nitrógeno.

A través de la aplicación *Structure Predictor* de la plataforma de *Materials Project* [26, 27] se realiza la búsqueda de posibles candidatos a fases formadas por distintas

Estados de oxidación	# de cristales	Tiempo de computo (hh:mm)
N:[-3], Ti:[2]	0	0:51
N:[-3], Ti:[3]	6	0:43
N:[-3], Ti:[4]	9	1:00
N:[-3], Ti:[2, 3]	0	5:48
N:[-3], Ti:[3, 4]	0	3:06
N:[-3, 1], Ti:[2]	0	3:05
N:[-3, 1], Ti:[3]	0	14:18
N:[-3, 1], Ti:[2, 3, 4]	0	1:14
N:[-3, 3, 5], Ti:[3, 4]	0	1:00

Tabla 5.1. Resumen de ejecuciones de *Structure Predictor* para búsqueda de fases de TiN_x .

combinaciones de estados de oxidación del nitrógeno con el algoritmo mencionado. El resumen de estas ejecuciones se presenta en la tabla 5.1.

Las 9 estructuras halladas con valencias nominales de -3 y 4 respectivamente para el nitrógeno y titanio corresponden a la formula estructural Ti_3N_4 con simetrías asociadas a los grupos $Fd\bar{3}m$ (Fig. 5.1a), $I\bar{4}3d$ (Fig. 5.1b), $P1$ (Fig. 5.1c), $P\bar{3}1c$ (Fig. 5.1d) y $P6\bar{3}m$ (Fig. 5.1e). De ellas, la de menor número de átomos por celda unitaria es la primera mencionada, 14, lo que puede reducir el costo computacional de la simulación. Tres de las estructuras candidatas poseen 28 átomos, una posee 42 y las demás presentan 14.

El grupo de 6 estructuras con valencias nominales -3 y 3 respectivamente para nitrógeno y titanio corresponde a la formula estructural reducida TiN , con estructuras de 2 (2 candidatas), 4 (1 candidata) y 16 (3 candidatas) átomos.

La configuración $Fd\bar{3}m$ de la composición Ti_3N_4 es conocida como fase espinela, resulta de la sustitución de un espinel como la magnetita, de hierro por titanio y nitrógeno por oxígeno. Esta sustitución y su respectiva optimización se ilustra en la tabla 5.2.

A partir de la tabla 5.2 se observa como las coordenadas fraccionarias del compuesto optimizado sufren mínimas variaciones para llegar a la estructura óptima, sin embargo, el parámetro de red se ve fuertemente alterado según las especies atómicas involucradas. El cambio de parámetro de red de la celda de Fe_3O_4 a Ti_3N_4 solo sustituido está

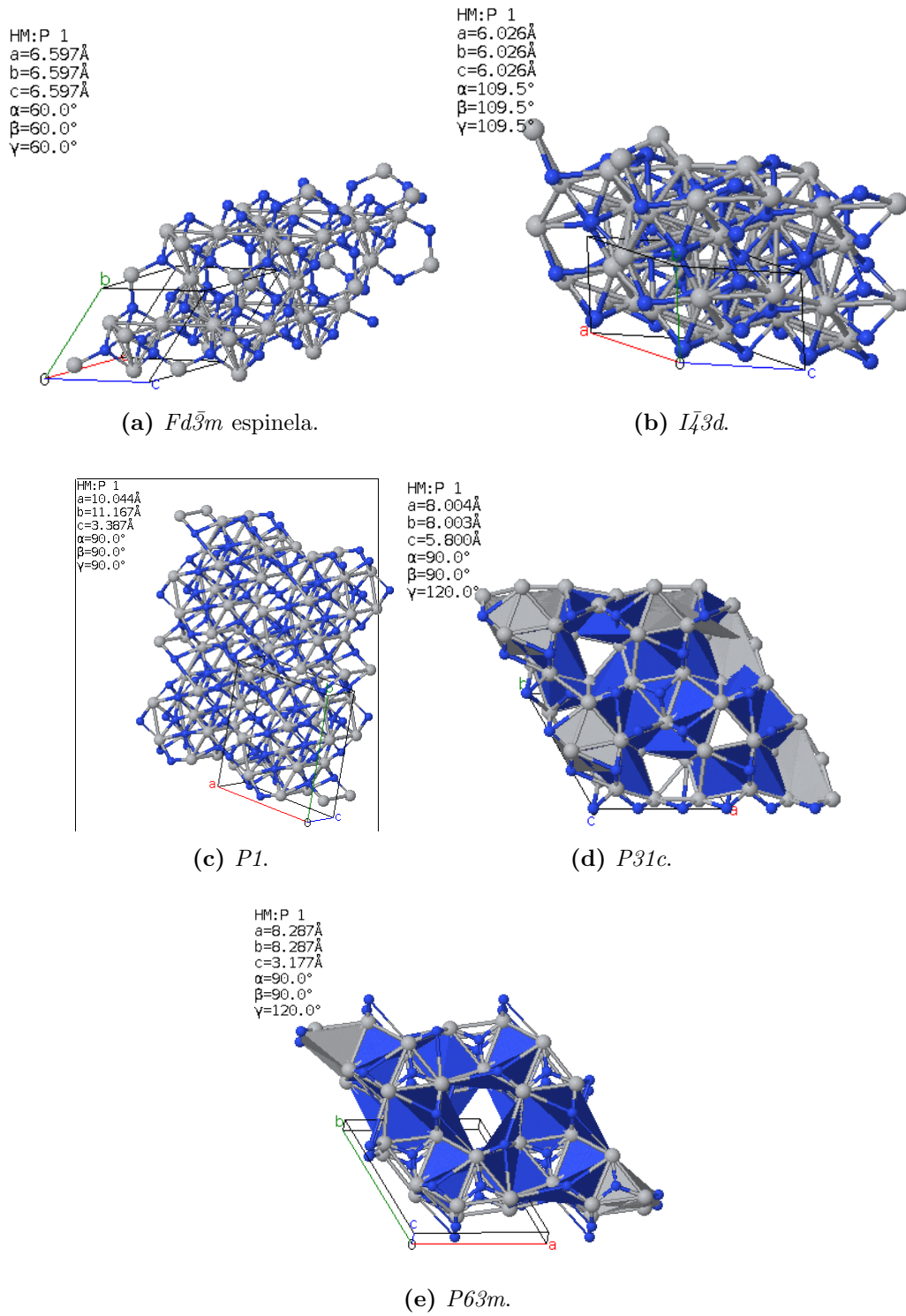


Figura 5.1. Configuraciones de Ti_3N_4 por sustitución iónica.

Propiedad	Fe_3O_4	Ti_3N_4				
		Sustituido	Optimizado			
a (Å)	6.059	6.597	6.055			
Ángulos (°)	60	60	60			
Coordenadas atómicas						
Metal	0.744466	0.744467	0.744466	0.742738	0.742739	0.742738
	0.255534	0.255535	0.733397	0.257261	0.257262	0.728215
	0.255533	0.733399	0.255534	0.257260	0.728217	0.257261
	0.733397	0.255535	0.255534	0.728215	0.257262	0.257261
	0.744467	0.266603	0.744465	0.742739	0.271784	0.742737
	0.266602	0.744467	0.744465	0.271783	0.742739	0.742737
	0.255534	0.255535	0.255534	0.257261	0.257262	0.257261
	0.744466	0.744467	0.266601	0.742738	0.742739	0.271782
No metal	0.500000	0.000000	0.500000	0.500000	0.000000	0.500000
	1.000000	0.500000	0.500000	1.000000	0.500000	0.500000
	0.500000	0.500000	1.000000	0.500000	0.500000	1.000000
	0.500000	0.500000	0.500000	0.500000	0.500000	0.500000
	0.875000	0.875000	0.875000	0.875000	0.875000	0.875000
	0.125000	0.125000	0.125000	0.125000	0.125000	0.125000

Tabla 5.2. Sustitución de Fe_3O_4 a Ti_3N_4 .

asociado a reglas de cambio que siguen ciertas proporciones según el tamaño de los átomos sustituidos.

Dicha composición para TiN_x no figura en diversas bases de datos y no solo en la base propia de la plataforma de *Materials Project* [26, 27]. La revisión incluye los bases de datos de *MatWeb* [58], *American Mineralogist Crystal Structure Database* [59], *Springer Materials* [60], *Crystallography Open Database* [61, 62], *Matbase* [63], *Matdata* [64]. A raíz de esto comienza el proceso exploratorio de dicha composición, en el que solo se encuentra una publicación sobre predicciones computacionales para la fase espinel [53], respecto a la cual nuestra aproximación posee un volumen de celda algo menor.

5.2 Evolución de fases cristalinas de Ti_3N_4

A partir de la fase Ti_6N_8 se procede a una exploración de fases con el algoritmo evolutivo USPEX [15, 17] aplicando como criterio la optimización cualitativa de la dureza con el que cuenta este código basado en los elementos generales que incrementan la dureza identificados por Oganov y Lyakhov (2010) [34], mencionados anteriormente.

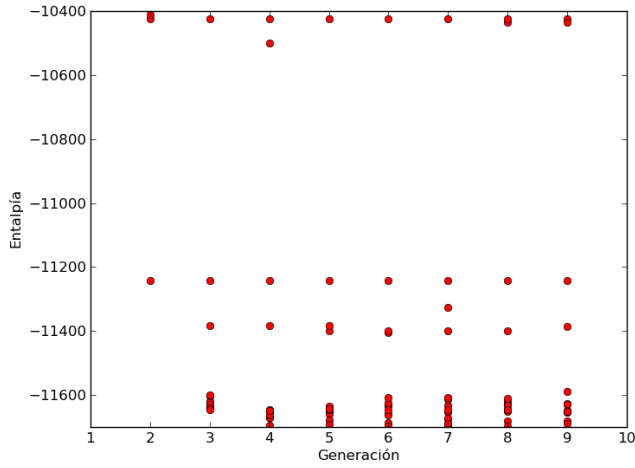
La exploración con el algoritmo evolutivo nos conduce a la generación de 94 fases cristalinas, cuya distribución en sistemas cristalinos y grupos se resume en la tabla 5.3. Estas estructuras se logran combinando la optimización ofrecida por el algoritmo evolutivo buscando mayor estabilidad y mejor dureza, y la optimización estructural de celda variable ofrecido por el método *ab initio* usado con *Quantum Espresso*.

Estas estructuras generadas por USPEX, se obtienen una vez se optimizan por el método *ab initio* las opciones creadas por el algoritmo evolutivo. En todos estos casos, para continuar el proceso, la energía obtenida es negativa, inferior a los -800 Rydberg, lo que indican que son estructuras estables sobre mínimos locales (esto último, dado por definición del método, que busca mínimos locales en la energía). En los gráficos 5.2a, 5.2b, 5.2c se presenta la evolución de las propiedades preliminares de las estructuras con el avance del algoritmo.

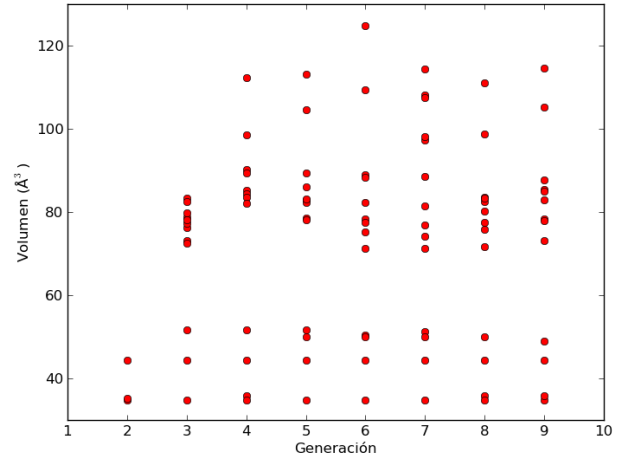
Se observa en las figuras 5.2a y 5.2b como en la evolución sus propiedades tienden a mejores configuraciones, logrando entalpías más bajas y estructuras no tan compactas que ayudan a mejorar la estabilidad del sistema. La evolución de la dureza indicada en la figura 5.2c muestra un comportamiento en el que desde la primera generación se

Sistema cristalino	Grupo	Cantidad
Triclínico	$P1$	52
	$P\bar{1}$	4
Monoclínico	$P2$	1
	$P2_1$	2
	$C2/c$	1
Ortorrómbico	$Pmn2_1$	2
	$Cmc2_1$	1
Tetragonal	$P4_22_12$	8
	$P4nc$	8
	$I\bar{4}c2$	3
	$P4/nmm$	1
	$P4_2/mcm$	2
	$P4_2/nmc$	4
Cubica	$Im\bar{3}$	1
	$Pm\bar{3}m$	3
	$Im\bar{3}m$	1

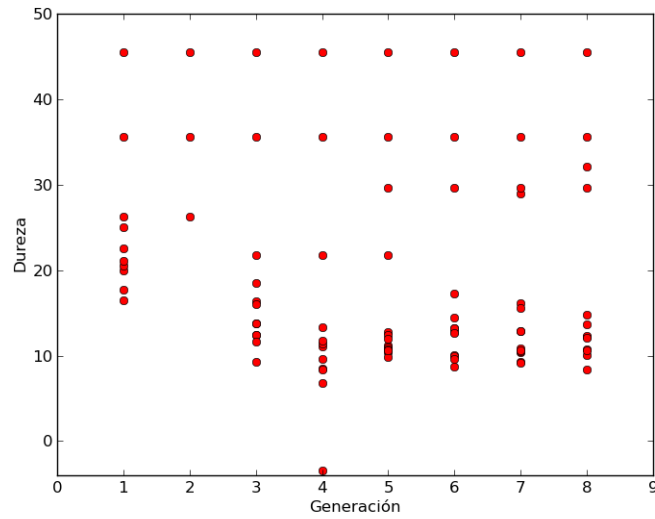
Tabla 5.3. Fases cristalinas generadas con el algoritmo evolutivo USPEX.



(a) Entalpía.

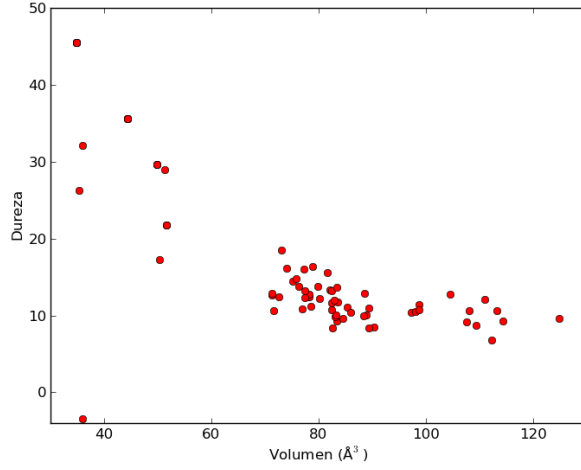


(b) Volumen.

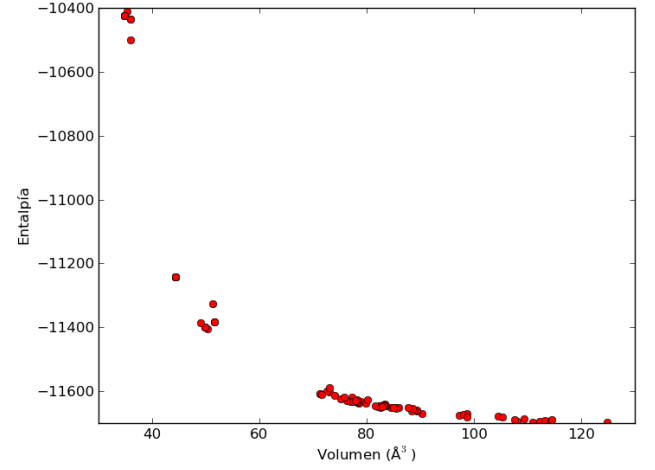


(c) Dureza.

Figura 5.2. Evolución de variables en el algoritmo evolutivo.



(a) Dureza vs. Volumen.



(b) Entalpía vs. Volumen.

Figura 5.3. Relación de variables en las estructuras candidatas.

logra encontrar un candidato de alta dureza de red tetragonal, con simetría $P4_22_12$.

Al observar la figura 5.3a que relaciona la dureza y el volumen de las estructuras candidatas del algoritmo evolutivo, se observa una consecuencia inmediata de las relaciones de Gao *et al.* [30,31] y Šimunek *et al.* [33] de las expresiones 3.1, 3.6, 3.10, en las que se refleja que las estructuras más compactas poseen una mayor dureza.

Capítulo 6

Cálculo de propiedades

El cálculo de propiedades con métodos *ab initio* se realizó con *Quantum Espresso* [23]. Para la reducción de estructuras a un conjunto analizable en el periodo en el cual se enmarca este proyecto, se selecciona una estructura representante por característica de inters, siendo así:

- Fase cubica espinela $Fd\bar{3}m$ por sustitución de Fe_3O_4 .
- Fase triclinica $P\bar{2}$ candidata a menor entalpía.
- Fase tetragonal $P4_22_12$ candidata a mayor dureza.

Para la primera estructura, fase espinela, el resultado de la optimización de celda variable se presenta en la primera sección del capítulo anterior en la tabla 5.1. Sin embargo el cálculo autoconsistente no logró converger, presentando un comportamiento oscilatorio en la energía.

Para la estructura triclinica, correspondiente a la menor entalpía, se encuentra entre las estructuras de mayor volumen de las generadas por el algoritmo evolutivo. Sin embargo, la fase de reoptimización no convergió.

La fase tetragonal, candidata a mayor dureza, y de principal interés en este trabajo, se desarrolla normalmente y se presentan los resultados de la simulación en las siguientes secciones.

6.1 Propiedades estructurales y energía

El cálculo *ab initio* es realizado utilizando pseudopotenciales ultrasuaves generados con el método de Vanderbilt. Estos pseudopotenciales ultrasuaves flexibilizan la restricción de norma conservada para reducir el tamaño del conjunto base, reduciendo así el costo computacional [65].

Para el nitrógeno es usado el pseudopotencial *N.pz-van_ak.UPF*, cuyo funcional es de tipo Perdew-Zunger (LDA) con aproximación de energía de intercambio-correlación es relativista escalar. Este pseudopotencial es generado con la configuración neutral s^2p^3 y el potencial esta optimizado para una energía *cut-off* de onda plana¹ de 25 Ry². Es propicio para sistemas covalentes pequeños, principalmente orgánicos, con distancias de enlace cortas, y para nitruros incrementando la energía de *cut-off* de onda plana.

Para el titanio es usado el pseudopotencial *Ti.pz-sp-van_ak.UPF*, cuyo funcional es de tipo Perdew-Zunger (LDA) con aproximación de energía de intercambio-correlación es relativista escalar con estados de *semicore* in valencia. Para este pseudopotencial se recomienda una energía *cut-off* de onda plana como mínimo de 30 Ry, sino las fuerzas y energías comienzan a oscilar.

El criterio de umbral para la convergencia en la energía electrónica es de 10^{-6} Ry por celda unitaria, y se desarrolla la integración de la zona de Brillouin sobre una malla Monkhorst-Pack de $15 \times 15 \times 15$ (corrección automática de *quantum espresso* a una malla de $36 \times 36 \times 54$) y ocupación gaussiana a 1580 K (0.136 eV). El análisis se realiza a baja presión (usando valor por defecto de Quantum Espresso, 0 kbar). El análisis de bandas se realiza con 98 puntos sobre el camino de la zona irreducible. Estos parámetros se resumen en la tabla 6.1.

Tras el proceso de optimización de celda variable de la estructura candidata a mayor dureza, de aspecto compacto (figura 6.1), se obtiene los parámetros para el cristal especificados en la tabla 6.2.

Su energía total es de -856.863483 Ry y su energía de Fermi es igual a 6.4204 eV, con una convergencia en la energía total de 2×10^{-8} Ry por celda unitaria. El cálculo del

¹Energía impuesta como límite para la consideración del conjunto base. Permite que el conjunto base sea finito, eliminando los efectos de las expansiones que no cumplan con ser menor que dicha energía.

²1 Ry (Rydberg)= 13.6057 eV.

Parámetro	Valor
Energía de corte	27 Ry
Tipo de malla	Monkhorst-Pack
Dimensión de malla	$36 \times 36 \times 54$
Temperatura electrónica	0.136 eV
Presión	Baja (0 kbar)
Puntos análisis de bandas	98

Tabla 6.1. Resumen de parámetros de la simulación de la fase candidata a mayor dureza.

Celda	
Red	Cúbica
Grupo	$P4_22_12$ (94)
a (Å)	2.79339
b (Å)	2.79339
c (Å)	4.46395
Celda asimétrica	
N	0.000000 0.193090 0.851679
Ti	0.000000 0.000000 0.500000
Ti	1.000000 0.500000 0.120679

Tabla 6.2. Parámetros optimizados de la fase Ti_3N_4 candidata a mayor dureza. Posiciones en coordenadas fraccionarias.

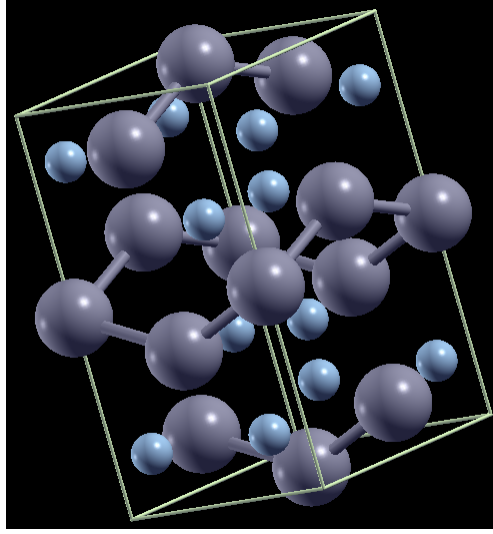


Figura 6.1. Estructura candidata a mayor dureza optimizada.

tensor de esfuerzos en *kbar* es
$$\begin{pmatrix} 415.25 & 0 & 0 \\ 0 & 415.24 & 0 \\ 0 & 0 & 397.51 \end{pmatrix}.$$

6.2 Propiedades electrónicas

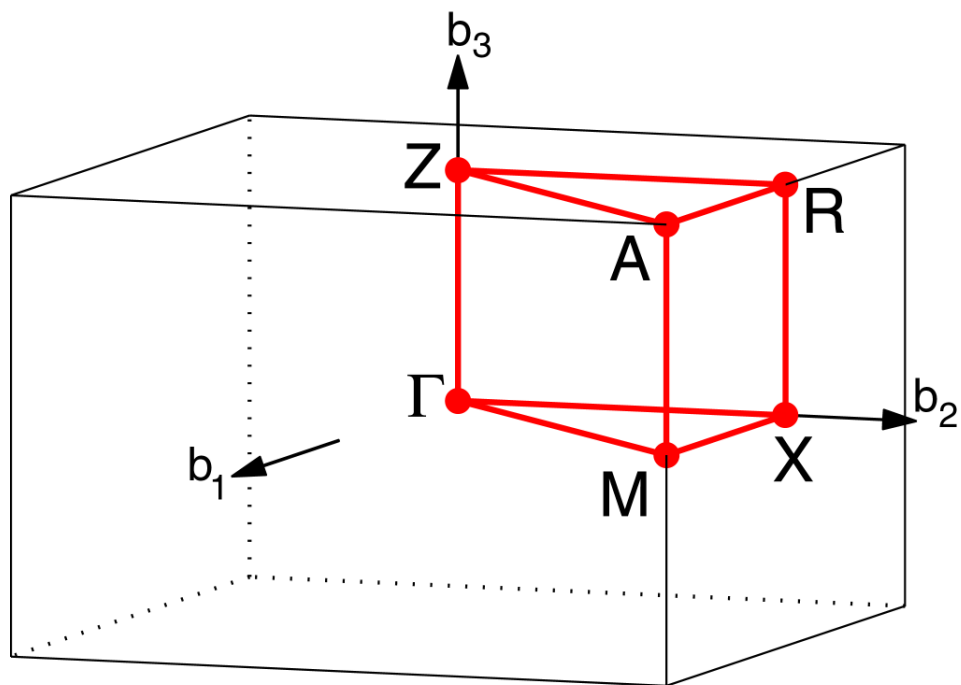
6.2.1 Estructura de bandas y Densidad de estados

El camino en el espacio k seleccionado para el análisis es el camino estándar para la estructura tetragonal, representado en la figura 6.2.

El análisis de bandas de la estructura es presentado en la figura 6.3 y 6.4, donde la energía de Fermi se indica con la línea horizontal punteada. La relación de dispersión se caracteriza por 4 bandas no solapantes (VB1, VB2, VB3 y VB4), bastante planas mostrando la ausencia de dispersión como se aprecia en la figura 6.3.

Al nivel de la energía de Fermi, 6.4204 eV, las bandas de valencia (VB5) y de conducción (CB) están ligeramente solapadas indicando un comportamiento conductivo en la estructura cerámica (ver acercamiento en la figura 6.4), característica compartida con otros cerámicos binarios basados en titanio como el nitrato de titanio convencional y el carburo de titanio [66, 67].

La tabla 6.3 presenta la información de los anchos de las bandas de valencia y su



TET path: Γ - X - M - Γ - Z - R - A - Z | X - R | M - A

Figura 6.2. Camino en el espacio k para el análisis NSCF [4].

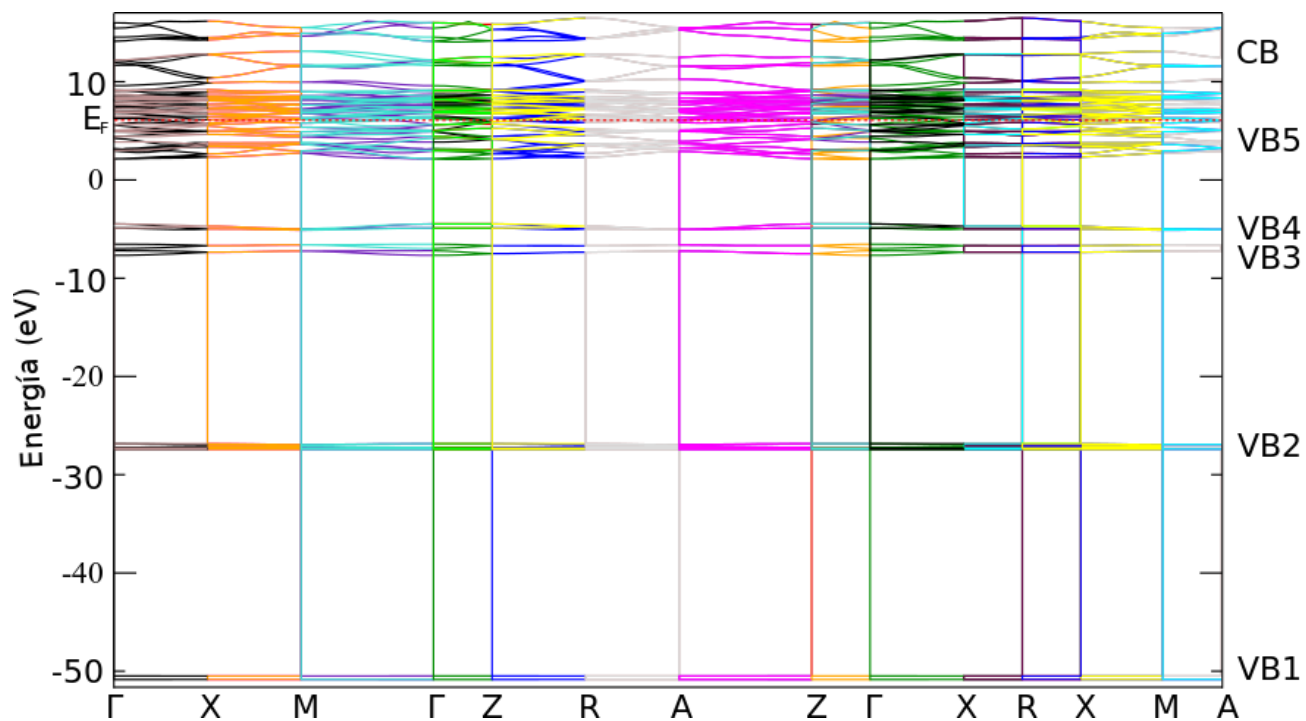


Figura 6.3. Estructura de bandas de Ti_3N_4 candidato a alta dureza.

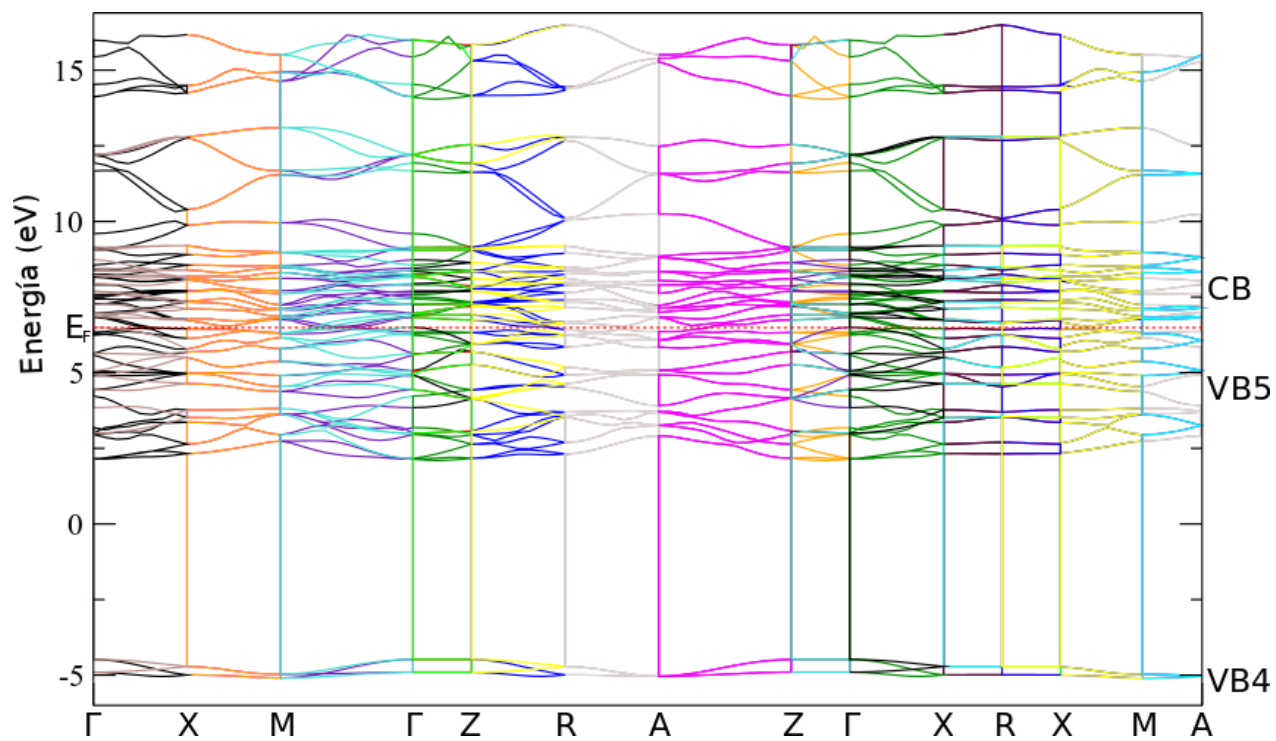


Figura 6.4. Estructura de bandas de Ti_3N_4 candidato a alta dureza alrededor de la energía de Fermi.

Banda	Ancho (eV)	Separación (eV)
VB4	1	6.5
VB3	2	2
VB2	1	19
VB1	1	23

Tabla 6.3. Caracterización bandas de valencia.

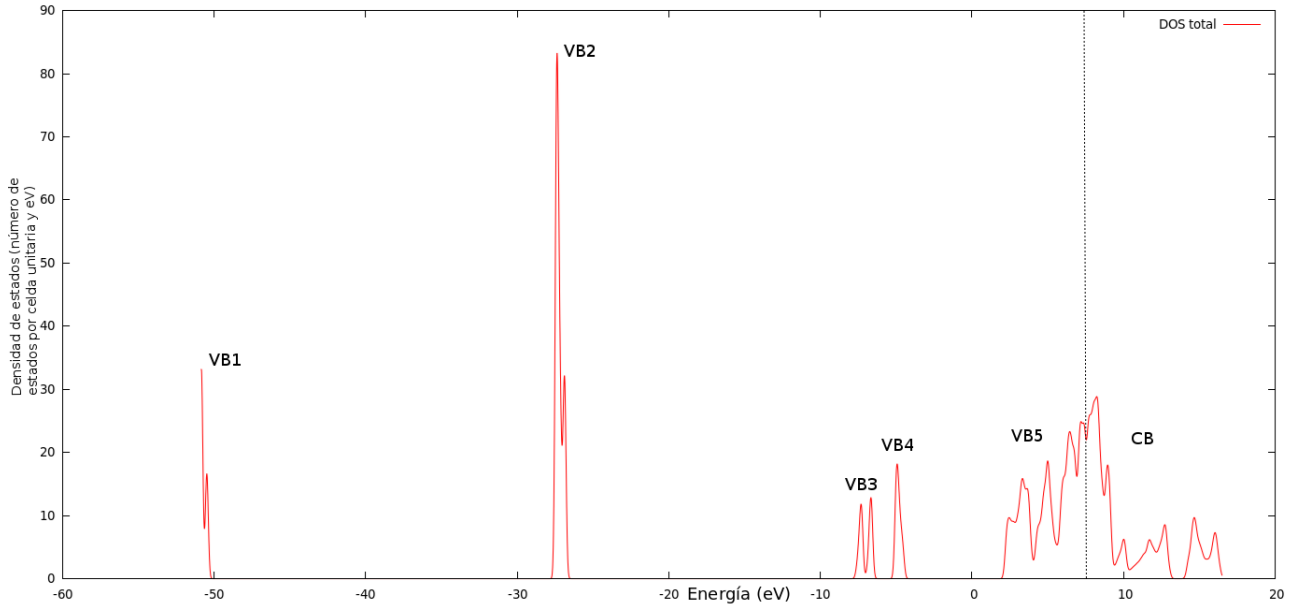


Figura 6.5. Densidad de estados total de Ti_3N_4 candidato a alta dureza.

separación a la banda inmediatamente posterior en eV.

La figura 6.5 presenta la densidad de estados total para la estructura tetragonal de Ti_3N_4 candidata a alta dureza. Los gráficos de densidades de estados presentados indican la energía de Fermi con la línea vertical punteada, que se ubica a 6.4204 eV.

A través de las densidades de estado parciales podemos identificar la contribución de los orbitales en las bandas. Analizamos estas sobre los 3 átomos de la unidad asimétrica. Contrastando las densidades de estados parciales proyectadas en los átomos de nitrógeno (Figura 6.6), titanio - primer (Figura 6.7) y segundo (Figura 6.8) átomo de la unidad asimétrica - con la densidad total (Figura 6.5) y la estructura de bandas (Figura 6.3) se observan los siguientes detalles.

- La contribución electrónica a la banda BV1 se debe principalmente a los orbitales

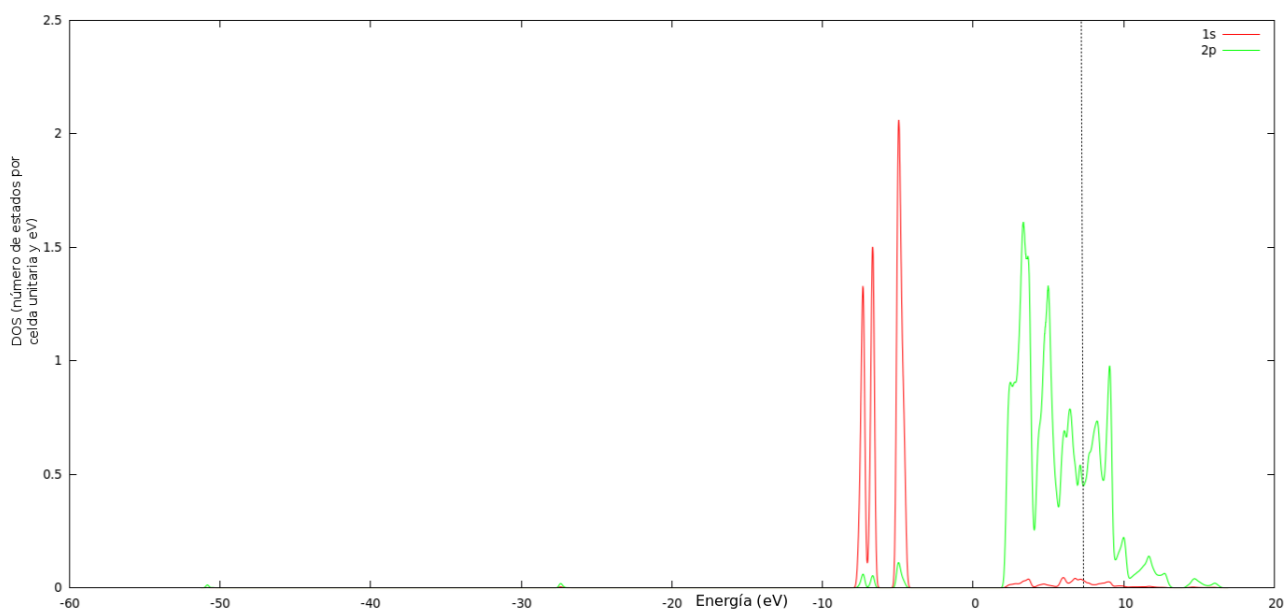


Figura 6.6. Densidad de estados parcial proyectada en el átomo de Nitrógeno de la unidad asimétrica.

1s de los átomos de titanio.

- La contribución electrónica a la banda BV2 se debe principalmente a los orbitales 2p de los átomos de titanio.
- La contribución electrónica a las bandas BV3 y BV4 se debe principalmente a los orbitales 1s de los átomos de nitrógeno y una cantidad mínima a los orbitales 2p del mismo, y una cantidad poco significativa de los orbitales 3s y 4d del titanio.
- La contribución electrónica a la banda BV5 y CB se debe principalmente a los orbitales 4d de los átomos de titanio y 2p de los átomos de nitrógeno, con una cantidad mínima de los orbitales 1s del nitrógeno y 3s del titanio.

6.2.2 Análisis de población de Lowdin y densidad de carga

La información aportada por el análisis de población, es información complementaria a la visualización de los tipos de enlaces presentes y de la fuerza de estos.

El análisis de población, no sólo nos indica la distribución de carga parcial en los átomos, sino que adicionalmente es un parámetro requerido para la determinación de

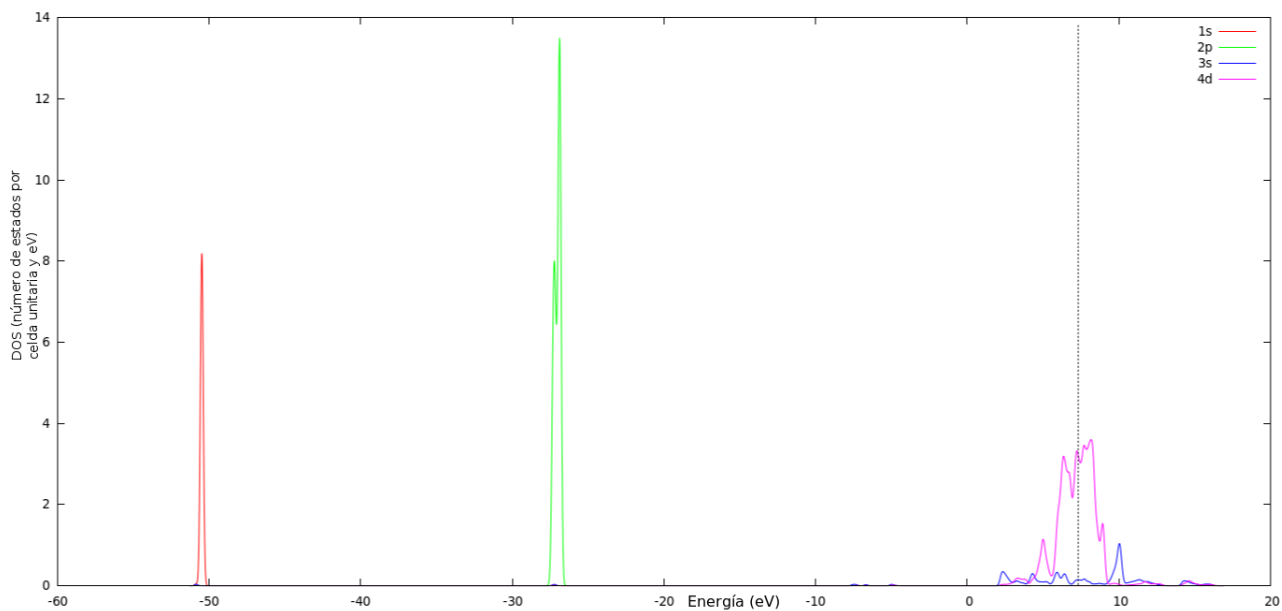


Figura 6.7. Densidad de estados parcial proyectada en el primer átomo de Titanio de la unidad asimétrica.

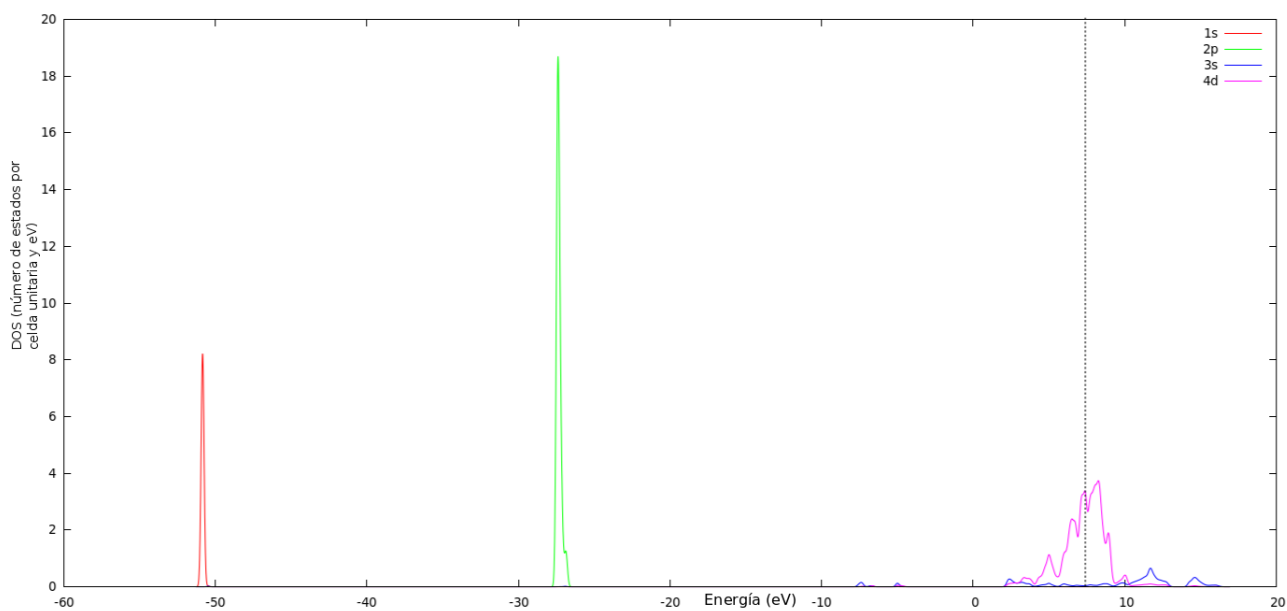


Figura 6.8. Densidad de estados parcial proyectada en el segundo átomo de Titanio de la unidad asimétrica.

Átomo	Carga parcial	Valencia nominal
Nitrógeno	0.70425	-2
Titanio 1	-0.86625	+2
Titanio 2	-0.9906	+3

Tabla 6.4. Carga parcial y valencia nominal sobre los átomos de la unidad asimétrica.

la dureza a partir de principios *ab initio*. La carga parcial atómica es presentada en la tabla 6.4 sobre la unidad asimétrica.

La carga parcial y valencia tiene su repercusión en la determinación de la dureza del material. Su valencia nominal no refleja la realidad del sistema, por lo que se utilizará como aproximación de esta la carga parcial. Este punto puede ser mejorado a futuro, utilizando correcciones a través del algoritmo de Bader [68]. A mayor carga de valencia en los átomos, mayor es el factor de fuerza de enlace.

6.3 Cálculo de dureza

El cálculo de dureza es realizado utilizando la expresión cuantitativa expuesta por Šimuněk (2006), según lo indicado en las ecuaciones 3.8, 3.9 y 3.10 que se recapitulan a continuación [33].

$$\begin{aligned}
S_{ij} &= \frac{\sqrt{e_i e_j}}{d_{ij} n_{ij}}, \\
e_i &= \frac{Z_i}{R_i}, \\
f_e &= 1 - \left[k \left(\prod_{i=1}^k e_i \right)^{1/k} / \sum_{i=1}^k e_i \right]^2, \\
H &= \frac{C}{V} n \left[\prod_{i,j=1}^n N_{ij} S_{ij} \right]^{1/n} \exp(-\sigma f_e),
\end{aligned}$$

Como detalle comparativo, el desarrollo de estas expresiones para el nitruro de titanio toma el valor de 5.7082, mientras que para la fase descrita para la nueva composición Ti_3N_4 es 83.9252, lo que indica una dureza muy superior respecto al nitruro de titanio

convencional. Es necesario señalar que la consideración de sistemas binarios en el compuesto nuevo, se tomo como aquellos binarios distantes a menos de $1.92\text{\AA}$, que es la distancia equivalente al 60% de la distancia máxima de dos átomos de titanio enlazados y suponiendo que cada átomo tuviese 8 vecinos (esto para establecer una cota mínima de la dureza, ante la dificultad en un sistema de muchos átomos de hacer un conteo manual de enlaces). Igualmente la consideración de no agrupación de sistemas binarios por tipos sino el operar de estos como independientes, disminuye el valor calculado fijandose nuevamente el resultado como una cota inferior para la dureza. Esto último se hace debido a la variación numérica que pueden tener las distancias de enlaces para ser considerados del mismo tipo. Los parámetros C y σ son fijados de la literatura para compuestos binarios (tipo covalentes como carbono y silicio, e iónicos como KCl y NaCl), lo cual puede llevar a una causa de error significativo para precisar valor real de la dureza dado el tamaño del sistema analizado y la inclusión de átomos de elementos de transición, pero puede servir de referente para establecer una dureza cuantitativa entre la familia de TiN_x (si desea comparar con otros materiales, se hace estrictamente necesario partir de los valores particulares de estas dos constantes para las familias de materiales).

Los valores obtenidos a través de la formulación se reúnen en la tabla 6.5. Los valores de la variable S_{ij} no se muestran a continuación debido a su cantidad, asociado a los 37 sistemas binarios obtenidos. N_{ij} es 1 al no considerarse la agrupación por tipos de binarios, factor que establece una disminución del valor de dureza estimado aquí con el valor real que se obtendría. Las cargas usadas han sido las cargas parciales de los átomos en aproximación a la valencia real en el sistema.

Variable	Valor
f_e	0.06768
V	34.8323 Å
n_{ij}	8
n	37
C	1550
σ	4
Dureza cualitativa	83.9252

Tabla 6.5. Valor de parámetros y variables intermedias en el cálculo de dureza del Ti_3N_4 tetragonal.

Parte III

Resultados

Capítulo 7

Resultados y conclusiones

El uso de la metodología de diseño de materiales acompañada por métodos computacionales muestra ser una herramienta de gran potencia para disminuir los tiempos y costos asociados en los procesos industriales para la creación de nuevos materiales con características específicas. Particularmente la utilización del método de sustitución iónica probabilístico complementado por algoritmos evolutivos para la optimización de propiedades ofrece una exploración bastante amplia del espacio muestral, generando una gran cantidad de nuevas fases para una composición dada.

Como la literatura lo reporta, también hemos encontrado la existencia de fases estables con métodos *ab initio* usando la metodología de diseño de materiales elaborada, que complementa a la única fase reportada hasta el momento.

Si bien las constantes reportadas en la literatura para los modelos de dureza, como Šimuněk, se encuentran adaptadas para cristales muy particulares como el caso covalente cristales de silicio y diamante, y para iónicos de NaCl y KCl, resulta el uso de estos como una medida cuantitativa de dureza pero en una escala no convencional.

La fase tetragonal $P4_22_12$ resulta ser significativamente mucho más dura que la fase de nitruro de titanio convencional 1:1, resultando un caso de interés para la continuación de la aplicación de esta metodología para nuevos materiales duros y su adaptación para otras propiedades que puedan obtenerse por métodos *ab initio*.

Capítulo 8

Trabajo futuro

Como trabajos futuros en esta línea de trabajo, aún quedan diversos puntos a atacar. La determinación automática de enlaces de cada sistema binario a partir del análisis de las posiciones de Wyckoff, que ayudaría a refinar el método y sería de gran ayuda para sistemas de muchos átomos.

Es necesario, con mayor disposición de tiempo, seguir en el refinamiento de los cálculos para las demás fases candidatas, y generar así una exploración más amplia del rango de propiedades de esta nueva estequiometría y definir entre estas el de mayor dureza.

Igualmente queda por trabajar en la determinación automática de los radios atómicos sobre los cuales se encuentran las esferas neutras, que ayuda a mejorar la precisión del método en la determinación de la dureza, así como el análisis *ELF*¹ para la determinación de tipo de enlace presente en los sistemas binarios para discriminar por pares los efectos de apantallamiento iónico y la posible relación con la dureza de este parámetro.

La dependencia de la dureza de la valencia de los átomos, la cual no es posible aplicar nominalmente, es necesario mejorar su aplicación usando correcciones como el algoritmo de Bader para la corrección de la carga total del átomo y de allí considerar la valencia real con la cual se está operando.

La implementación de una capa de abstracción para distintas propiedades derivables de los métodos *ab initio* para el algoritmo evolutivo, con el fin de optimizar las estructuras para propiedades particulares constituye un punto de bastante interés para el avance de este proyecto, en busca de lograr metodologías más depuradas para el desarrollo de

¹*Electron Localization Function.*

materiales de características específicas.

El análisis e implementación de métodos para el estudio de la dureza extrínseca, mostrando la dependencia de la propiedad a las pruebas, ayudará a complementar los métodos de caracterización tradicionales, y es una meta a futuro de esta línea de trabajo.

La extensión de la metodología al desarrollo de cristales fotónicos así como cristales electrónicos (materiales tal cual se ha mencionado) para la optimización de anchos de banda.

Bibliografía

- [1] C.Y. Wang and Xu Zhang. Multiscale modeling and related hybrid approaches. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 10:2–14, 2006.
- [2] Shuji Ogata, Elefterios Lidorikis, Fuyuki Shimojo, Aiichiro Nakano, Priya Vashishta, and Rajiv K. Kalia. Hybrid finite-element/molecular-dynamics/electronic-density-functional approach to materials simulations on parallel computers. *Computer Physics Communications*, 138:143–154, 2001.
- [3] H. A. Wriedt and J. L. Murray. The n-ti (nitrogen-titanium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 8(4):378–388, 8 1987.
- [4] Wahyu Setyawan and Stefano Curtarolo. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Materials Science*, 49:299–312, 2010.
- [5] European Commission. Definition of a nanomaterial. Online, 10 2011.
- [6] R. S. Lima, S. Kruger, G. Lamouche, and B. R. Marple. Elastic modulus measurements via laser-ultrasonic and knoop indentation techniques, in thermally sprayed coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 14:52–60, 2005.
- [7] Wolfram Hergert, Arthur Ernst, and Markus Däne. *Computational Materials Science: From Basic Principles to Material Properties*. Lecture Notes in Physics. Springer, 2004.
- [8] T.E. Karakasidis and C.A. Charitidis. Multiscale modeling in nanomaterials science. *Materials Science and Engineering C*, 27:1082–1089, 2007.
- [9] Nancy Iwamoto, Matthew M.F. Yuen, and Haibo Fan. *Molecular Modeling and Multiscaling Issues for Electronic Material Applications*. Springer, 2012.

- [10] Computational materials science and chemistry for innovation. Technical report, U.S. Department of energy - Office of science, 7 2010.
- [11] Materials genome initiative for global competitiveness. Technical report, National Science and Technology Council and Office of Science and Technology Policy, 6 2011.
- [12] From quanta to the continuum: opportunities for mesoscale science. Technical report, U.S. Department of Energy - Basic Energy Sciences Advisory Committee, 9 2012.
- [13] León Brillouin. *Wave Propagation in Periodic Structures: Electric Filters and Crystal Lattices*. McGraw-Hill, January 1946.
- [14] Geoffroy Hautier, Chris Fischer, Virginie Ehrlicher, Anubhav Jain, and Gerbrand Ceder. Data Mined Ionic Substitutions for the Discovery of New Compounds. *Inorganic Chemistry*, 50(2):656–663, 2011.
- [15] Colin W. Glass, Artem R. Oganov, and Nikolaus Hansen. USPEX-evolutionary crystal structure prediction. *Computer Physics Communications*, 175(11-12):713–720, 12 2006.
- [16] Artem R. Oganov, Jiuhua Chen, Carlo Gatti, Yanzhang Ma, Yanming Ma, Colin W. Glass, Zhenxian Liu, Tony Yu, Oleksandr O. Kurakevych, and Vladimir L. Solozhenko. Ionic high-pressure form of elemental boron. *Nature*, 453:863–867, 2009.
- [17] Artem R. Oganov and Colin W. Glass. Crystal structure prediction using evolutionary algorithms: principles and applications. *The Journal of Chemical Physics*, 124:244704, 2006.
- [18] Robert G. Parr and Yang Weitao. *Density functional theory of atoms and molecules*. International Series of Monographs on Chemistry. Oxford University Press, 1989.
- [19] Paolo Giannozzi. Quantum simulations of materials using quantum espresso. In *Workshop on Fusion Plasma Modelling Using Atomic and Molecular Data*, 1 2012.

- [20] Jorge L. David, Doris Guerra, and Patricio Fuentealba. *Teoría de funcionales de densidad*.
- [21] Roberto Dovesi, Roberto Orlando, Bartolomeo Civalleri, Carla Roetti, Victor R. Saunders, and Claudio M. Zicovich-Wilson. Crystal: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 220(5-6):571–573, 2005.
- [22] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 47:558, 1993.
- [23] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L. Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougoussis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri, Layla Martin Samos, Nicola Marzari, Francesco Mauri, Riccardo Mazzarello, Stefano Paolini, Alfredo Pasquarello, Lorenzo Paulatto, Carlo Sbraccia, Sandro Scandolo, Gabriele Sclauszero, Ari P. Seitsonen, Alexander Smogunov, Paolo Umari, and Renata M. Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39):395502, 2009.
- [24] H.J.C. Berendsen, D. van der Spoel, and R. van Drunen. Gromacs: A message-passing parallel molecular dynamics implementation. *Computer Physics Communications*, 91(1-3):43–56, 9 1995.
- [25] René Pool, Jaap Heringa, Martin Hoeffling, Roland Schulz, Jeremy C. Smith, and K. Anton Feenstra. Enabling grand-canonical monte carlo: Extending the flexibility of gromacs through the grompy python interface module. *Journal of Computational Chemistry*, 33:1207–1214, 2012.
- [26] collaboration between MIT and LBNL. Materials Project. Online application. [Accessed 25-March-2012].
- [27] Anubhav Jain, Shyue Ping Ong, Geoffroy Hautier, Wei Chen, William Davidson Richards, Stephen Dacek, Shreyas Cholia, Dan Gunter, David Skinner, Gerbrand

- Ceder, and Kristin a. Persson. The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*, 1(1):011002, 2013.
- [28] Faming Gao and L. H. Gao. Microscopic models of hardness. *Journal of Superhard Materials*, 32(3):148–166, 2010.
 - [29] J. Musil. Hard and superhard nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 125(1-3):322–330, 2000.
 - [30] Faming Gao, Julong He, Erdong Wu, Shimin Liu, Dongli Yu, Dongchun Li, Siyuan Zhang, and Yongjun Tian. Hardness of covalent crystals. *Physical Review Letters*, 91:015502, 7 2003.
 - [31] Faming Gao. Theoretical model of intrinsic hardness. *Physical Review B*, 73:132104, 4 2006.
 - [32] J. Malzbender. Comment on hardness definitions. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(9):1355–1359, 8 2003.
 - [33] Antonín Šimunek and Jiří Vackář. Hardness of covalent and ionic crystals: First-principle calculations. *Physical Review Letters*, 96:085501, 3 2006.
 - [34] Artem R. Oganov and Andriy O. Lyakhov. Towards the theory of hardness of materials. *Journal of Superhard Materials*, 32(3):143–147, 2010.
 - [35] John J. Gilman. Physical chemistry of intrinsic hardness. *Materials Science and Engineering A*, 209:74–81, 1996.
 - [36] Faming Gao. Hardness estimation of complex oxide materials. *Physical Review B*, 69:094113, 2004.
 - [37] Rashid K. Abu Al-Rub and George Z. Voyiadjis. Analytical and experimental determination of the material intrinsic length scale of strain gradient plasticity theory from micro- and nano-indentation experiments. *International Journal of Plasticity*, 20(6):1139–1182, 6 2004.
 - [38] Xiantao Li, Jerry Z. Yang, and Weinan E. A multiscale coupling method for the modeling of dynamics of solids with application to brittle cracks. *Journal of Computational Physics*, 229:3970–3987, 2010.

- [39] Joseph Osborne. Atoms to airplanes, computational methods for design and performance prediction. Slides, 2010. Sustainable Surface Engineering for Aerospace and Defense 2011.
- [40] Yongzhi Cao, Junjie Zhang, Yingchun Liang, Fuli Yu, and Tao Sun. Mechanical and tribological properties of ni/al multilayers – a molecular dynamics study. *Applied Surface Science*, 257:847–851, 2010.
- [41] Ping Peng, Guanglan Liao, Tielin Shi, Zirong Tang, and Yang Gao. Molecular dynamic simulations of nanoindentation in aluminum thin film on silicon substrate. *Applied Surface Science*, 256:6284–6290, 2010.
- [42] Cheng-Liang Liu, Te-Hua Fang, and Jen-Fin Lin. Atomistic simulations of hard and soft film under nanoindentation. *Materials Science and Engineering A*, 452-453:135–141, 2007.
- [43] Guowu Ren, Dier Zhang, and Xingao Gong. Dynamical multiscale simulation of nanoindentation. *Physics Letters A*, 375(6):953–956, 2 2011.
- [44] Takashi Lizuka, Akira Onoda, and Toshihiko Hoshide. Md simulation of hardness property of al thin film sputtered on si substrate and its related to porosity. *JSME International Journal Series A*, 44(3):346–353, 2001.
- [45] Yunfeng Shi and Michael L. Falk. Structural transformation and localization during simulated nanoindentation of a noncrystalline metal film. *Applied Physics Letters*, 86:011914, 2005.
- [46] Arun K. Nair, Edward Parker, Peter Gaudreau, Diana Farkas, and Ronald D. Kriz. Size effects in indentation response of thin films at the nanoscale: A molecular dynamics study. *International Journal of Plasticity*, 24:2016–2031, 2008.
- [47] Dai Ling. Molecular dynamics simulation of nano-indentation. Master’s thesis, Department of Mechanical Engineering, National University of Singapore, 2003.
- [48] Zhi-Qiang Feng, Qi-Chang He, Qingfeng Zeng, and Pierre Joli. *Handbook of nanophysics*, volume 5, chapter Chapter 26 Theory of Nanoindentation, pages 26.1 – 26.13. CRC Press, 2011.

- [49] Pengzhe Zhu, Yuanzhong Hu, Fengzhou Fang, and Hui Wang. Multiscale simulations of nanoindentation and nanoscratch of single crystal copper. *Applied Surface Science*, 258:4624–4631, 2012.
- [50] Lawrence H. Dubois. Model studies of low temperature titanium nitride thin film growth. *Polyhedron*, 13(8):1329–1336, 4 1994.
- [51] Andrew W. Jackson, Olga Shebanova, Andrew L. Hectora, and Paul F. McMillan. Amorphous and nanocrystalline titanium nitride and carbonitride materials obtained by solution phase ammonolysis of $ti(nme_2)_4$. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(5):1383–1393, 5 2006.
- [52] Edwin Kroke and Marcus Schwarz. Novel group 14 nitrides. *Coordination Chemistry Reviews*, 248(5-6):493–532, 3 2004.
- [53] W. Y. Ching, Shang-Di Mo, Lizhi Ouyang, Isao Tanaka, and Masato Yoshiya. Prediction of the new spinel phase of ti_3n_4 and $siti_2n_4$ and the metal-insulator transition. *Physical Review B*, 61(16):10609–10614, 4 2000.
- [54] Xijun Li, Takamichi Kobayashi, and Toshimori Sekine. Stability of tin and fast synthesis of rutile from tin and cuo by shock compression. *Solid State Communications*, 130(1-2):79–82, 4 2004.
- [55] R. Eibler. Electronic structure of $\epsilon - ti_2n$ and $\delta - ti_2n$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 5(30):5261, 1993.
- [56] J.C. Jiang and E.I. Meletis. Tem and simulation studies of ti_3n ordered superstructure formed in intensified plasma assisted nitrated ti6al4v alloy. *Thin Solid Films*, 402:183–189, 2002.
- [57] Micaela Gómez Beauvoir. Amonólisis. Online slides, 2011.
- [58] Matweb. Online database. [Accessed 25-March-2012].
- [59] American mineralogist crystal structure database. Online database.
- [60] Springer materials. Online database.
- [61] Crystallography open database. Online Database.

- [62] S. Gražulis, A. Daškevič, A. Merkys, D. Chateigner, L. Lutterotti, M. Quirós, N. R. Serebryanaya, P. Moeck, R. T. Downs, and A. LeBail. Crystallography open database (cod): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. *Nucleic Acids Research*, 40:D420–D427, 2012.
- [63] Matbase. Online database. [Accessed 25-March-2012].
- [64] GRANTA Material Intelligence. Matdata. Online database. [Accessed 25-March-2012].
- [65] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41:7892, 4 1990.
- [66] V. Ern and A. C. Switendick. Electronic band structure of tic, tin, and tio. *Physical Review*, 137(6A):A1927–A1936, 3 1965.
- [67] Ren-Qin Zhang, Tae-Hun Lee, Byung-Deok Yu, Catherine Stampfl, and Aloysius Soon. The role of titanium nitride supports for single-atom platinum-based catalysts in fuel cell technology. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14:16552–16557, 2012.
- [68] W. Tang, E. Sanville, and G. Henkelman. A grid-based bader analysis algorithm without lattice bias. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(8):084204, 2009.
- [69] Jmol: un visor java de cdigo abierto para estructuras qumicas en tres dimensiones.
- [70] Anton Kokalj. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Computational Materials Science*, 28(2):155–168, 2003.

Anexo A

Archivos y visualización

A.1 Structure Predictor

Para la fecha actual, el *API* web de *Structure Predictor* se encuentra en actualización y por ende no disponible para uso del público. Este proceso de actualización según comunicación con los desarrolladores se espera concluya en un mes. Sin embargo, si la interface no cambia, el procedimiento desarrollado y válido posteriormente en ese caso, es simple, y se basa en la selección a partir de una tabla periódica de los elementos que queremos en el material y de sus respectivos estados de oxidación. Los resultados, se consultan a través de la consulta de predicciones y son entregados en formato CIF.

A.2 USPEX

El ritmo con el que el proyecto USPEX madura es acelerado, y cada poco menos de 8 meses las versiones anteriores quedan obsoletas. Este trabajo fue realizado en USPEX 9.1.0 (actualmente obsoleta).

Los parámetros principales que son necesarios configurar hacen referencia al sistema mismo que se desea explorar y el uso del método *ab initio*. Los parámetros del algoritmo evolutivo se recomiendan dejarlos estáticos salvo la especificación de individuos por generación y número de generaciones, que a mayor tamaño del sistema mayor número de individuos y generaciones se recomienda.

Los cambios realizados en el archivo de parámetros se especifican a continuación

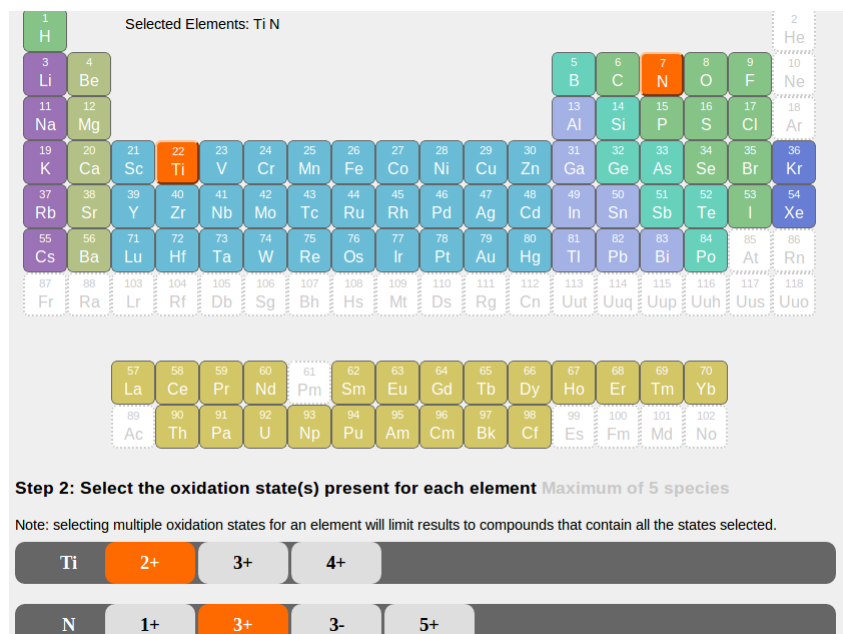


Figura A.1. Interface de *Structure predictor*.

```

1      : calculationType
hardness : optType
% numIons
8 6
% EndNumIons
% atomType
7 22
% EndAtomType
% valencies
3 4
% endValencies
% IonDistances
0.6 1.0
0.0 1.2
% EndDistances
% Latticevalues
20
% Endvalues

```

```

abinitioCode
10
ENDabinit

```

Además, para el cálculo *ab initio* generamos el archivo de la carpeta *Specific* como un archivo de *Quantum Espresso* para optimización de celda variable sin especificar posiciones atómicas ni celda.

A.3 Quantum Espresso

Este trabajo se realizó con el uso de la versión 5.0.1 del paquete *Quantum Espresso*. La configuración de parámetros comunes a todos los archivos de entrada es la siguiente.

```

&CONTROL
  calculation = "scf",
  pseudo_dir  = "/share/apps/espresso-5.0.1/pseudo/",
  title='test'
  tprnfor = .true., tstress=.true.
/
&SYSTEM
  ibrav= 0,
  nat= 14,
  ntyp= 2,
  ecutwfc = 27
  occupations='smearing', smearing='gauss', degauss=0.01,
/
&ELECTRONS
  mixing_mode = 'plain'
  mixing_beta = 0.3
  conv_thr = 1.0d-6
  mixing_fixed_ns = 0
/
ATOMIC_SPECIES
N 14.007 N.pz-van_ak.UPF

```

Ti 47.88 Ti.pz-sp-van_ak.UPF

A.4 Visualización

La labor de visualización es desarrollada con los paquetes de visualización Jmol [\[69\]](#) y XCrySDen [\[70\]](#).