Universidad EAFIT

Diseño de nuevos materiales a partir del Nitruro de Dicromo (Cr_2N) usando métodos de primeros principios

Ing. Laura I. Tenelanda-Osorio

Supervisor: M.Sc. Mario E. Vélez

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

Escuela de Ciencias

5 de noviembre de 2019

Resumen

Los nitruros de cromo son ampliamente reconocidos en la industria debido a sus propiedades mecánicas tales como buena resistencia a la corrosión y al desgaste, un bajo coeficiente de fricción y alta dureza. Particularmente, el nitruro de dicromo ha sido utilizado en aleaciones de acero y tiene alto potencial de ser utilizado en recubrimientos para aumentar la dureza de diferentes sustratos. Además, se ha encontrado que en bicapas con metales confiere propiedades bactericidas. Recubrimientos de este material tienen el potencial de ser utilizados en aplicaciones en la industria aerospacial, automotriz, médica, entre otras. Dada la eficiencia de los métodos computacionales para predecir propiedades de los materiales y la capacidad de cómputo de la Universidad Eafit a través del centro de cómputo Apolo, se realizaron estudios de primeos principios del Nitruro de Dicromo (Cr_2N) para predecir nuevas fases cristalinas del material, establecer sus parámetros estructurales y determinar si son estables termodinámicamente, mecanicámente y dinámicamente, de manera que en un futuro puedan realizarse estudios experimentales y síntesis del material para diferentes aplicaciones.

Agradecimientos

Este proyecto es el resultado del trabajo de múltiples personas que de alguna u otra manera contribuyeron para que este se llevara a cabo. Agradezco a mi asesor, el profesor Mario E. Vélez, por confiarme la responsabilidad de desarrollar esta propuesta de investigación, por valiosas discusiones y por permitirme el acercamiento al área tan abrumadora como maravillosa de la mecánica cuántica. Al equipo del centro de computación científica de la Universidad Eafit, Apolo, especialmente a Mateo Bustamante, Juan David Pineda y Johan Sebastián Yepes, por su ayuda en el acceso y uso del centro de cómputo Apolo. Por su puesto agradezco a la universidad, por el apoyo ecónomico y académico. A mis profesores, por compartir sus conocimientos. A la Maestría en Física Aplicada y al apoyo de proyectos de investigación interna 2019: "Estabilidad de fases hipotéticas de Nitruro de Di-Cromo – segunda fase" con código 881-000045. A mi familia, por el apoyo moral incondicional y a Margarita por su amistad.

Índice general

Agradecimientos **II**

1. Introducción **1**
1.1. Objetivos 2
1.1.1. General 2
1.1.2. Específicos 2
1.2. Planteamiento del problema 2

2. Estado del arte **3**

3. Marco teórico **5**
3.1. Teoría del funcional densidad y funcionales de intercambio y correlación 5
3.2. Estabilidad termodinámica de los cristales 7
3.3. Estabilidad mecánica de los cristales 8
3.3.1. Propiedades mecánicas 9
3.3.2. Propiedades termodinámicas 11
3.4. Estabilidad dinámica de los cristales 12
3.5. Métodos computacionales 13
3.5.1. Algoritmos evolutivos 13
3.5.2. Método de autoconsistencia 14

4. Metodología **16**
4.1. Generalidades 16
4.2. Obtención de fases hipotéticas 16
4.3. Optimización de propiedades estructuras 17
4.4. Estabilidad Termodinámica 17
4.5. Estabilidad mecánica 18
4.5.1. Propiedades mecánicas 18
4.5.2. Propiedades termodinámicas 19
4.6. Cálculo de densidad de estados fonónicos 19

5. Resultados **20**
5.1. Generalidades 20

5.2. Fases hipotéticas 20
5.3. Construcción de código de selección de estructuras 22
5.3.1. Descripción del código 22
5.3.2. Uso del código 22
5.4. Selección de la red de *k-points* para el muestreo en la zona de Brillouin 23
5.5. Optimización de estructuras y estabilidad termodinámica 24
5.5.1. Funcional B3LYP 26
5.5.2. Funcional PBE0 26
5.6. Estabilidad mecánica 29
5.6.1. Herramientas de convergencia 29
5.7. Evaluación de diferentes configuraciones 32
5.7.1. Propiedades estructurales 32
5.7.2. Estabilidad mecánica 34
5.7.3. Propiedades mecánicas 39
5.7.4. Propiedades termodinámicas 41
5.7.5. Estabilidad dinámica 43

6. Conclusiones **44**
6.1. Conclusiones 44
6.2. Productos 46
6.2.1. Artículo 46
6.2.2. Póster 47
6.2.3. Presentación 47
6.2.4. Código de selección de estructuras 48
6.3. Trabajo futuro 48

Appendices **56**

A. Configuración de la base **57**
A.1. Base B3LYP 57
A.2. Configuraciones PBE0 59
A.2.1. Configuración 0 59
A.2.2. Configuración 1 61
A.3. Configuraciones luego de pruebas de convergecia 63
A.3.1. Configuración 2 63
A.3.2. Configuración 3 64
A.3.3. Configuración 4 66
A.3.4. Configuración 5 68
A.3.5. Configuración 6 70
A.3.6. Configuración 7 71

B. Código de seleción de estructuras **74**

Capítulo 1

Introducción

Los nitruros han sido ampliamente utilizados en recubrimientos, y como materiales antibacteriales. Se han reportado nitruros de silicio [1] y nitruros de cromo [2] para diferentes aplicaciones en recubrimientos y aumento de la dureza de materiales y herramientas. Particularmente, los nitruros de cromo son compuestos que en los últimos años se han ganado el reconocimiento en la industria debido a sus buenas propiedades mecánicas, como su alta resistencia al desgate y a la corrosión, su bajo coeficiente de fricción y su alta dureza [3]. Además, el nitruro de cromo es un material biocompatible de acuerdo a las normas ISO [4, 5] y altamente bactericida de acuerdo a Chang et al. [2], quienes lo evaluaron en recubrimientos de bicapas con cobre. Estos recubrimientos son una o varias capas colocadas sobre la superficie del material que se quiere proteger [6].

Con el uso de recubrimientos, se mejoran propiedades de los materiales o se les confieren propiedades nuevas. Estos se utilizan con diferentes propósitos, como protección contra la corrosión, la radiación y el desgaste. También pueden utilizarse como bactericidas y estos actúan como agentes tóxicos por contacto o por liberación de estos agentes en la superficie [6]. Esta proteción es importante pues la corrosión, por ejemplo, causa debilidad en los materiales y de acuerdo al uso de los mismos, podría causar fugas, dificultar el movimiento de partes móviles y afectar diferentes procesos industriales [7]. Aunque muchos materiales son resistentes a este fenómeno, como el acero, para otros este desgaste puede ser incluso peligroso y el uso de recubrimientos ayuda a su protección.

Diferentes técnicas se utilizan para la deposición y estudio de recubrimientos de forma experimental, tanto físicas y químicas, por ejemplo, deposición física de vapor y la deposición química [8]. Sin embargo, un acercamiento por métodos computacionales es una herramienta ampliamente utilizada para el diseño de nuevos materiales que, entre otros, puedan ser usados como recubrimientos. Estos cálculos son de interés ya que además sirven de soporte para las investigaciones experimentales y ayudan a minimizar tiempo y costo de diseño. Cálculos de primeros principios permiten estimar el

comportamiento de los materiales a escalas atómicas, determinar sus propiedades físicas e inferir sus aplicaciones en la industria, lo que a su vez permite mejorar tecnologías futuras [9, 10].

1.1. Objetivos

1.1.1. General

Diseñar computacionalmente nuevas fases cristalinas del Nitruro de Dicromo (Cr_2N) a partir de simulaciones basadas en técnicas *ab-initio* y determinar su estabilidad termodinámica, mecánica y dinámica.

1.1.2. Específicos

- Generar nuevas fases cristalinas hipotéticas de Cr_2N mediante el código USPEX.
- Determinar los parámetros estructurales de las nuevas fases cristalinas.
- Determinar si las estructuras generadas son estables termodinánicamente a partir del cálculo de energías de cohesión y formación.
- Determinar las constantes elásticas de los cristales encontrados y establecer si son estables mecánicamente.
- Determinar si las estructuras son estables dinámicamente a través del estudio de sus frecuencias fonónicas.

1.2. Planteamiento del problema

El desgaste por corrosión o contacto entre piezas produce pérdidas de dinero y de herramientas en la industria [11, 12], llegando incluso a afectar directamente los procesos industriales [7]. Una forma de proteger estos materiales contra el desgaste causado por el ambiente o por fricción, es el uso de recubrimientos, para proteger diferentes materiales y heramientas, y para proporcionarles características que de lo contrario estos sustratos no tendrían. La búsqueda de nuevos materiales que podrían ser utilizados como recubrimientos para evitar los daños mencionados arriba puede hacerse de forma experimental o computacional. Los estudios computacionales han probado ser eficientes en la búsqueda de nuevos materiales. Al restringir materiales que pueden occurir (y otros que no) sirven de base para estudios experimentales, reduciendo el número de muestras que deben evaluarse y así reduciendo el tiempo y costo de diseño experimental. Debido a que el Cr_2N ha probado ser un material duro y resistente al desgaste [3] y por lo tanto un buen candidato para ser usado como recubrimiento, se planteó el diseño computacional de nuevos materiales a partir del Cr_2N.

Capítulo 2

Estado del arte

El Cr_2N ha sido de interés para diferentes autores que lo han estudiado experimentalmente y con métodos computacionales utilizando estudios de primeros principios para buscar nuevas fases cristalinas. Kim et al. en [13] reportaron por primera vez la estructura de forma experimental, con una estructura cristalina trigonal y grupo espacial $P\bar{3}1m$ (162). Posteriormente, Ma et al. [14] estudiaron computacionalmente como era el comportamiento del compuesto bajo condiciones de alta presión utilizando el software CASTEP e ignorando polarización de espín. Encontraron que al aumentar la presión, los parámetros de red son más pequeños (se comprime la celda), aunque de manera alométrica, con un incremento en la relación c/a, concluyendo que esta relación está relacionada con el aumento en la dureza a mayores presiones. Calcularon además las constantes elásticas, y encontraron que había un aumento en la resistencia a la compresión, en la ductilidad y en la dureza, con el aumento de la presión. En adición a esto, con el aumento en la presión decrece el coeficiente de expansión térmica y aumenta el módulo de compresibilidad [14]. Por otro lado, Yu et al. [15] reportaron que el compuesto es estable termodinámicamente, calculando la entalpía de formación y la energía de cohesión. Además reportaron que la ductilidad del compuesto es mayor al valor crítico de 1.75, es decir, es un material dúctil y duro.

Yan and Chen [3] reportaron la importancia de la posición en que se encuentre el nitrógeno en la celda, mostrando que entre mayor es la distancia entre ellos, el compuesto es más estable, pues la repulsión entre los nitrógenos es mayor entre menor sea la distancia entre ellos. Reportaron también que los cálculos se hicieron ignorando la polarización de espin debido a la no diferenciación entre energías. Finalmente, Kvashnin et al. [16] utilizando el software USPEX para encontrar fases hipotéticas del nitruro y el software VASP para hacer optimizaciones y cálculo de propiedades, describieron la fase ortorómbica estable (*Pnnm*) con sus propiedades, luego de haber sido reportada experimentalmente, pero de que se desconocieran sus parámetros estructurales. También reportaron una nueva fase a altas presiones, como hexagonal (*P63/mmc*), con cambio de fase a 0 K y 2.2 Gpa. Calcularon igualmente propiedades elásticas de cada una de las fases, así como dureza, energía de cohesión y entalpías de formación,

reportando la estabilidad termodinámica y mecánica del cristal.

Además de estudios computacionales, el compuesto ha sido estudiado experimentalmente para determinar su estructura y para evaluar su capacidad antibacterial. La estructura cristalina de los nitruros con metales de trancisión se reconoce como una estructura cúbica centrada en la cara o hexagonal compacta (HCP) [17, 18]. Kim et al. [19], Ménil et al. [20] y Gridnev et al. [21] estudiaron el Cr_2N a través de rayos X y reportaron que la estructura es trigonal con grupo espacial $P\overline{3}1m$ en condiciones normales de presión y temperatura. Sin embargo, otras fases se han reportado utilizando diferentes técnicas [18, 22, 23]. Con microscopía de transmisión electrónica (TEM por sus siglas en inglés), Li et al. [22] encontraron que al depositar un recubrimiento de Cr_2N en un sustrato de silicona, se formaban dos fases: Cr_2N–hexagonal y CrN–cúbica. Ellos además reportaron que el compuesto es no ferromagnético en un rango de temperatura entre 85-500 K [22]. Lee et al. [18] lo estudiaron bajo radiación de electrones por periodos de 10, 20 y 60 min, con una energía de 200 kV. También analizaron la estructura con TEM y encontraron que antes de la irradiación la estructura es trigonal, pero luego, ocurre un cambio de fase a hexagonal compacta [18]. Finalmente, Mayrhofer et al. [23] utilizaron patrones de difracción para estudiar la transición desde hexagonal a trigonal.

Por otro lado, metales como cobre y plata se utilizan ampliamente en recubrimientos con bicapas, en conjunto con otros compuestos, para conferir capacidades bactericidas, que permitan que los materiales ataquen las células con procesos químicos o físicos que terminen en la muerte celular. El Cr_2N fue estudiado por Chang et al. [2] en bicapas con cobre y mostró ser un material altamente bactericida, eliminando hasta el 100 % de *Pseudomonas aerouginosa, Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli*. Además, en aleaciones con acero inoxidable, la presencia del compuesto ha aumentado la capacidad bactericida del acero [24]. Esta capacidad de actúar como bactericida y el hecho de ser un compuesto biocompatible certificado con normas ISO [4, 5] le confiere al material una propiedad deseada ampliamente para diferentes aplicaciones en industrias como la médica o la aeroespacial.

Capítulo 3

Marco teórico

En esta sección se describen los conceptos necesarios para la ejecución del proyecto. Inicialmente se describe la teoría del funcional densidad, la cual es clave para entender el cálculo de la solución a la ecuación de Schrödinger y los cálculos con respecto a la estructura electrónica de los sistemas en cuestión. Luego, se describen las estabilidades que se requiere evaluar en el estudio de sólidos cristalinos: termodinámica, mecánica y dinámica. En la descripción de la estabilidad mecánica se describen además las propiedades que se pueden calcular para los sólidos que son estables mecánicamente. Finalmente, se describen los métodos computacionales y las plataformas que se utilizaron para el desarrollo del trabajo.

3.1. Teoría del funcional densidad y funcionales de intercambio y correlación

En el campo de la ingeniería de los cristales, entender su estructura, sus propiedades y su estabilidad, es fundamental para establecer sus aplicaciones. Por mucho tiempo la mecánica clásica se usó para la predicción de la estructura de los cristales a través de campos de fuerza [25]. actúalmente, las aproximaciones cuánticas y los métodos de primeros principios son ampliamente utilizados para hacer predicciones de propiedades y estructura de los cristales, debido a su presición y al poder computacional al que se tiene acceso [25, 26].

Diferentes técnicas existen para modelar computacionalmente la estructura de los compuestos, a partir del cálculo de la estructura electrónica: Hartree–Fock (HF), Teoría de Perturbación de Moller–Plesset (MP), interacción de configuración (CI) y Teoría de Funcional Densidad (DFT, por sus siglas en inglés). De estas, DFT, aunque utiliza una función de onda para algunos cálculos de energía, no la requiere, pues utiliza la densidad electrónica para el cálculo de la energía electrónica; además, requiere menos costo computacional [27].

La energía electrónica total de un sistema está descrita por la Ec. 3.1, donde E_T es la energía cinética, E_V es la energía potencial por atracción de Coulomb, E_J es la energía potencial por repulsión de Coulomb, E_X es la energía cuántica de intercambio y E_C es la energía cuántica de correlación [27]. En la aproximación clásica, los términos E_X y E_C no tienen homólogo, estos términos se introdujeron después para corregir los efectos cuánticos del sistema. El término E_X se introdujo para corregir la energía debido al movimiento de electrones del mismo espín y a la repulsión propia de los electrones. Ésta representa la contribución del principio de exclusión de Pauli sobre la energía total del sistema [28]. Por su parte, el término E_C se usa para representar la energía debida a la correlación parcial del movimiento de los electrones con diferente espín, a causa de interacciones Coulombicas [28, 29, 30]. Para el cálculo de estas dos energías, la DFT utiliza diferentes aproximaciones como funcionales de intercambio, funcionales de correlación o funcionales híbrido (que incluyen ambas energías E_X y E_C), mientras que otros métodos incluso no utilizan el término E_C.

$$E_{tot} = E_T + E_V + E_J + E_X + E_C. \tag{3.1}$$

De acuerdo a la ecuación propuesta por Schrödinger, la energía y las propiedades de un átomo o molécula están determinadas exclusivamente por la ecuación de onda que describe dicho sistema. Sin embargo, Llewellyn Thomas y Enrico Fermi propusieron, por primera vez, usar la densidad electrónica en lugar de la función de onda para cálculos sobre los sistemas, que a diferencia de la función de onda, esta densidad es un observable [27]. Hohenberg y Kohn en [31] demostraron que la energía total del sistema en efecto depende de un funcional universal de la densidad electrónica y definieron la energía total como un funcional de la densidad electrónica $E_{tot}[n(r)]$, donde $n(r)$ es la densidad electrónica que a su vez es una función de las coordenadas de posición (r) (Ec. 3.2).

$$E_{tot}[n] = E_T[n] + E_V[n] + E_J[n] + E_X[n] + E_C[n]. \tag{3.2}$$

Kohn y Sham desarrollaron una ecuación (Ec. 3.3) que evalúa la ecuación de Schödinger en sistemas ideales en los que no hay interacción entre los electrones, lo que permitió que el cálculo de la energía fuese más preciso [32]. La diferencia de energía entre sistemas interactúantes y no interactúantes se corrige con el cálculo de las energías de intercambio y correlación. Además, aunque directamente las funciones de onda (ψ_i) no tienen un significado físico, estas permiten el cálculo de la densidad electrónica definida como Ec. 3.4, donde V_{ef} es el potencial efectivo [33].

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}[n](r) \right\} \psi_i = \epsilon_i \psi_i, \tag{3.3}$$

$$n = 2\sum_{i=0}^{N/2} |\psi_i|^2. \tag{3.4}$$

Para hacer cálculos con base en DFT y resolver la ecuación Ec. 3.4 se utilizan combinaciones lineales de conjuntos de bases de funciones Gaussianas (Ec. 3.5) el cual es uno de los métodos más comunes para representar los orbitales, donde α_{orb} es el coeficiente exponencial del orbital. En esta se optimizan los coeficientes de expansión hasta obtener la energía mínima [33, 27, 30].

$$\psi_i = 2\left(\frac{2\alpha_{orb}}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} exp(-\alpha_{orb} r^2). \tag{3.5}$$

Para el cálculo de las energías de intercambio y correlación se utilizan funcionales híbridos que combinan diferentes energías para hacer una aproximación. PBE0 (Ec. 3.6) es un funcional reconocido y ampliamanete aceptado que utiliza la energía de intercambio de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) y la de Hartree–Fock con una relación de 3 a 1, y la energía de correlación de PBE [34].

$$E_{XC}^{PBE0} = \frac{1}{4}E_X^{HF} + \frac{3}{4}E_X^{PBE} + E_C^{PBE}. \tag{3.6}$$

3.2. Estabilidad termodinámica de los cristales

Para afirmar que un cristal es termodinamicamente estable se requiere que sus energías, de cohesión (E_{coh}) y de formación (E_{for}), sean menores que cero [35]. La energía de cohesión de un cristal (Ec. 3.7) es la energía necesaria para romper los enlaces y dejar los átomos que lo componen separados una distancia infinita [36].

$$E_{coh}(M_xN_y) = \frac{E_{tot}(Celda) - xE_{iso}(M) - yE_{iso}(N)}{x+y}, \tag{3.7}$$

donde $E_{tot}(Celda)$ es la energía total calculada del cristal, $E_{iso}(M)$ y $E_{iso}(N)$ son las energías totales de cada átomo aislado, y x, y son la cantidad de átomos de cada elemento (M, N respectivamente).

La energía de formación es la energía necesaria para que a partir de ciertos elementos (que pueden ser átomos o moléculas) se forme un compuesto estable [37, 38]. Ésta energía se define como [15]:

$$\Delta H(M_xN_y) = \frac{E_{coh}(M_xN_y) - xE_{coh}(M) - yE_{coh}(N)}{x+y}, \tag{3.8}$$

donde $E_{coh}(M_xN_y)$ es la energía de cohesión del cristal, $E_{coh}(M)$ y $E_{coh}(N)$ son la energía de cohesión de cada átomo en su fase cristalina más estable, y x, y son la cantidad de átomos de cada elemento (M, N respectivamente).

3.3. Estabilidad mecánica de los cristales

En los recubrimientos, las propiedades de protección y durabilidad del material son fundamentales para su buena estabilidad mecánica, debido a que estos están sometidos a estrés, tanto mecánico como de impacto y desgaste [39]. Las propiedades mecánicas dan cuenta del comportamiento de los materiales ante deformaciones [25, 26] y a la exposición a diferentes fuerzas externas actúando sobre él, y sobre sus enlaces atómicos [40, 41]. Además, de estas propiedades depende la aplicabilidad y el uso que pueda tener un material [42]. Por lo tanto son propiedades importantes para el descubrimiento y diseño de nuevos materiales [40].

Las constantes elásticas de un material son necesarias para calcular las propiedades mecánicas de este y dan cuenta de su estabilidad mecánica [43, 44, 45]. Cálculos de primeros principios se utilizaron para determinar las constantes elásticas de los materiales, debido a su presición en el cálculo de la estructura electrónica a través de la teoría del funcional densidad [26, 46, 47].

Cada sistema cristalino debe satisfacer determinadas condiciones para establecer que este sea un sistema estable. La tabla 3.1 muestra las condiciones de estabilidad para diferentes sistemas cristalinos [35, 48]. Sin embargo, para los sistemas monoclínico y triclínico estas relaciones son complejas puesto que tienen un alto número de constantes elásticas independientes (13 y 21 respectivamente). Por lo tanto, para estos sistemas se evalúan los autovalores del tensor elásticos, siendo un cristal estable mecánicamente aquel cuyos autovalores sean todos positivos.

Tabla 3.1: *Relación de constantes elásticas como criterio de estabilidad mecánica para diferentes sistemas cristalinos.*

Sistema	**Condiciones**			
Cúbico	C_{11}-$C_{12} > 0$	C_{11}+$2C_{12} > 0$	$C_{44} > 0$	
Hexagonal	$C_{11} > \|C_{12}\|$	$C_{33}(C_{11} + C_{12}) > 2C_{13}^2$	$C_{44} > 0$	$C_{66} > 0$
Tetragonal	$C_{11} > \|C_{12}\|$	$C_{33}(C_{11} + C_{12}) > 2C_{13}^2$	$C_{44} > 0$	$C_{66}(C_{11} - C_{12}) > 2C_{16}^2$
Ortorómbico	$C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{55} > 0$, $C_{66} > 0$	$C_{11}C_{22} - C_{12}^2 > 0$	$C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 > 0$	
Trigonal	C_{11}-$\|C_{12}\| > 0$	$(C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2$	$(C_{11} - C_{12})C_{44} > 2C_{14}^2$	

3.3.1. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de las estructuras pueden determinarse con base en su relación con las constantes elásticas. Luego de calcular las constantes elásticas (C_{ij}), con estas se pueden estimar los módulos elásticos (módulo de compresibililidad, módulo de cizalladura, módulo de elasticidad y coeficiente de Poisson) y determinar la estabilidad mecánica del cristal [49]. El módulo de compresibilidad (B) indica la resistencia de un material para cambiar su volumen, es decir, la habilidad de un material para resistir la compresión [50]. Normalmente, está relacionado con la dureza de los materiales, siendo ésta proporcional al valor de B [51]. Para sólidos con enlaces covalentes además, un alto B indica que el compuesto es altamente duro [49]. Matemáticamente éste se define como la razón entre el incremento en la presión y su efecto sobre el volumen del material [50], y a partir de las constantes elásticas se puede calcular con la aproximación de Voigt (V), Reuss (R) y Hill (H) (Ec. 3.9, Ec. 3.10, Ec. 3.11) [52].

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + C_{13} + C_{23}), \tag{3.9}$$

$$B_R = \frac{1}{(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})}, \tag{3.10}$$

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2}. \tag{3.11}$$

Los módulos de cizalladura (G) y de elasticidad (E) representan la resistencia a deformaciones elásticas (o rigidez) bajo esfuerzos cortantes o esfuerzos normales, respectivamente [51, 53]. El módulo de cizalladura (G) describe la habilidad del material de oponerse al cambio de forma cuando actúa una fuerza cortante sobre él. Se define como la razón entre el esfuerzo cortante y la deformación [50]. De igual manera que el módulo B, el módulo G también está relacionado con la dureza de los materiales. Más aún, un alto G indica enlaces químicos anisotrópicos, es decir sugiere enlaces covalentes en el sistema cristalino [49]. La aproximación VRH del módulo está definido por las ecuaciones Ec. 3.12, Ec. 3.13 y Ec. 3.14.

$$G_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} - (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})}{15}, \tag{3.12}$$

$$G_R = \frac{15}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})}, \tag{3.13}$$

$$G_H = \frac{B_V + B_R}{2}. \tag{3.14}$$

Por su parte, el módulo de elasticidad (o módulo de Young, E) se define como el coeficiente entre el esfuerzo y la deformación, es decir, indica la resistencia a la contracción [50, 54]. Su expresión matemática a partir de la aproximación VRH se muestra en la Ec. 3.15. Dicho coeficiente se define dentro de la zona elástica (límite elástico), donde el esfuerzo es proporcianl a la deformación (proporcional en un factor E) [50, 55]. Luego de este punto límite, si se hace un esfuerzo, la deformación es permanenete o se ocaciona una ruptura en el material [55]. Por el contrario, cuando el material es elástico no hay una deformaciòn permanente. Este módulo, indica además la fuerza interatómica y la direccionalidad de los enlaces de los materiales; un coeficiente alto sugiere enlaces covalentes, mientras que bajo sugiere que puede ser metálico o iónico [49, 56]. Se utiliza para medir la rigidez de los materiales, lo cual es una propiedad fundamental [49, 55, 57, 58], así, entre mayor es el valor de E más rígido es un material [49, 55, 59]. Actúalmente, el E conocido más alto es el del diamante, que es el material más duro encontrado en la naturaleza (1210 GPa).

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{3G} + \frac{1}{9B}. \tag{3.15}$$

Finalmente, el coeficiente de Poisson evalúa las deformaciones transversales y longitudinales ocasionadas por un esfuerzo uniaxial [60]. Su aproximación VRH está expresada por la Ecuación 5.18. Este se utiliza como criterio para describir los materiales de acuerdo a su caracter frágil o ductil. Los materiales frágiles tienen un coeficiente de Poisson pequeño, mientras que los materiales dúctles tienen un coeficiente normalmente de 0.33 o mayor [49, 59]. Así mismo, se utiliza como criterio para identificar los enlaces químicos de los materiales. Un coeficiente de Poisson relativamente bajo $\sim 0{,}2$ sugiere enlaces covalentes direccionales, $0{,}3 - 0{,}4$ enlaces iónicos y 0,5 es el límite de iónico puro [49].

$$\nu = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{3G}{3B + G}\right). \tag{3.16}$$

Otros criterios se utilizan para describir mecánicamente los materiales. Pugh desarrolló un criterio para juzgar si un material es duro o frágil [59]. Éste, es el coeficiente entre el módulo de compresibilidad y el módulo de cizalladura ($k = B/G$) [51]. Así, establece que si el coeficiente es mayor a 1,75 el material es ductil, pero si es menor, entonces se trata de un material frágil [49, 51]. Asimismo, la dureza es un índice importante para la descripción mecánica. Éste indica la resistencia a deformaciones plásticas

localizadas y está correlacionado con la resistencia a la corrosión [51]. Ésta se calculó a partir de la fórmula empírica de Vicker (Ec. 3.17).

$$H_V = 2(k^2G)^{0,585} - 3. \tag{3.17}$$

3.3.2. Propiedades termodinámicas

La temperatura de Debye (Θ_D) es un parámetro termodinámico que se relaciona con diferentes propiedades termodinámicas y físicas de los sólidos, entre ellas, el calor específico, la frecuencia natural de las vibraciones elásticas, las constantes elásticas, la expansión térmica, la conductividad térmica, el punto de fusión y la entalpía de la celda [61, 62, 63]. Éste parámetro hace una aproximación de la contribucion de los fonones al calor especício de los materiales y puede interpretarse como la temperatura del mayor modo normal de vibración [62]. Asimismo, la temperatura de Debye indica la estabilidad de la estructura y la fuerza de los enlaces [52].

Un método para calcularla es a partir de la velocidad del sonido en el sólido, utilizando la Ecuación 3.18 [52, 61, 64], donde h es la constante de Planck, k_B es la constante de Boltzmann, N es el número de Avogadro, ρ es la densidad, M es el peso molecular de la celda unitaria, n es el número de átomos en la celda unitaria y v_m es la velocidad promedio de las ondas elásticas, que a su vez depende de la velocidad longitudinal del sonido (v_l) y de la velocidad transversal (v_t) [62].

$$\Theta = \frac{h}{k_B}\left(\frac{3nN\rho}{4\pi M}\right)^{1/3} v_m, \tag{3.18}$$

$$v_m = \left(\frac{1}{3}\left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3}\right)\right)^{-1/3}. \tag{3.19}$$

Finalmente, otro parámeto que puede estimarse a partir de las constantes elásticas es el punto de fusión (Ec. 3.20) [52]. Éste es la temperatura a la cual un sólido pasa al estado líquido. También se conoce como punto de congelamiento pues representa igualmente el paso de líquido a sólido [65].

$$\begin{aligned} T_m &= 553 + 5{,}91C_{11}, && \textit{cubico} \\ T_m &= 354 + 4{,}5\frac{2C_{11} + C_{33}}{3}. && \textit{hexagonal y tetragonal} \end{aligned} \tag{3.20}$$

3.4. Estabilidad dinámica de los cristales

Las frecuencias (ópticas y vibracionales) en un cristal se describen como $w(k, s)$, donde k es el vector de onda, y s el índice de estado, y cuya amplitud tiene una dependencia del tiempo con un factor de $exp(-iwt)$. Cuando hay una frecuencia imaginaria ($w(k, s) = i\Gamma$) dicho factor crece de forma exponencial: $exp(\Gamma t)$, y por lo tanto, el criterio de estabilidad dinámica requiere que las frecuencias sean positivas, es decir, $w^2(k, s) > 0$ [66], de lo contrario, una perturbación pequeña podría causar un cambio de fase.

En la Figura 3.1 se muestra un ejemplo de las frecuencias fonónicas de un cristal dinámicamente estable , en el cual todas sus frecuencias son positivas, mientras que en la Figura 3.2 se observa que hay frecuencias negativas y por lo tanto dicho cristal no es estable dinámicamente.

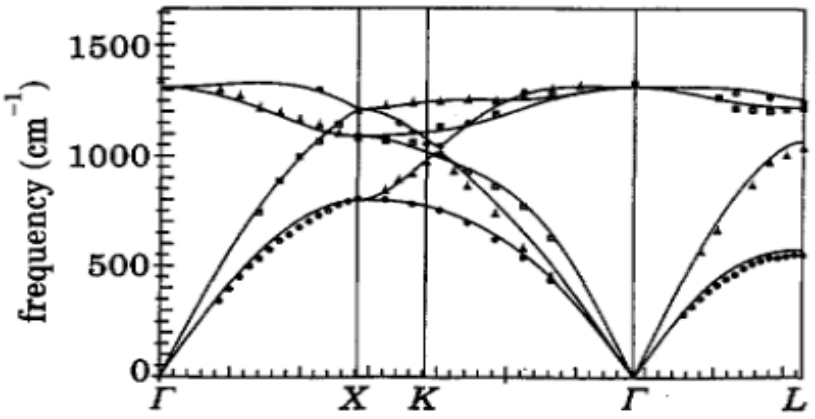


Figura 3.1: *Ejemplo de frecuencias de un cristal estable dinámicamente (todas sus frecuencias son positivas) [67].*

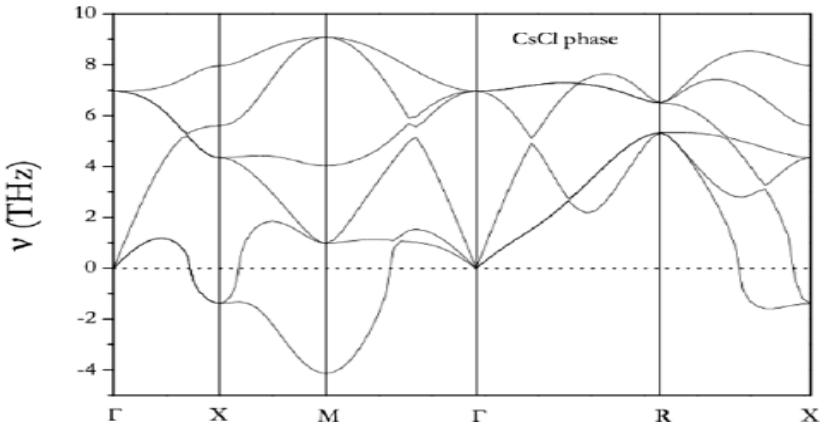


Figura 3.2: *Ejemplo de frecuencias de un cristal inestable dinámicamente (tiene frecuencias negativas) [68].*

3.5. Métodos computacionales

Para el cumplimientos de los objetivos de este trabajo se utilizaron métodos computacionales, para la búsqueda de nuevas fases cristalinas y para resolver las ecuaciones que se presentan en la sección anterior, a partir de cálculos *ab initio*. El uso de estos métodos como primer acercamiento al estudio de los materiales y como solución a diversos problemas en ingeniería y en la física del estado sólido, es una herramienta útil que cada vez toma más fuerza [9]. Estas herramientas se utilizan cada vez con mayor frecuencia debido al detalle de los resultados, a la posibilidad de calcular y modelar nuevos materiales, a la eficiencia y a que permiten ahorrar tiempo, dinero y materiales antes de hacer estudios experimentales [10].

Para realizar estos cálculos se utilizó el centro de cómputo científico de la Universidad Eafit: Apolo [69]. Aquí se hizo la búsqueda de nuevas fases cristalinas usando el código USPEX v9.4.4 [70, 71], y la optimización y cálculo de propiedades utilizando el software CRYSTAL14 [72, 73]. El primero es un software gratuito que utiliza la simetría de los cristales y criterios de energía para encontrar fases cristalinas hipotéticas de los compuestos de interés. El segundo es un software adquirido por la universidad para el centro Apolo, que permite la solución de ecuaciones de primeros principios para optimizar las propiedades estructurales y calcular las propiedades mecánicas, electrónicas y dinámicas de los cristales de interés.

3.5.1. Algoritmos evolutivos

Son algoritmos heurísticos desarrollados con base en conceptos biológicos de evolución de especies, principalmente en la teoría de evolución de Charles Darwin, utilizando conceptos biológicos como población, mutación, selección, fitness y otros [74, 75]. Su

uso comenzó hace 50 años y actualmente crece de manera exponencial debido al poder computacional cada vez mayor y a las librerías y software libre en desarrollo [76, 77].

En biología, una población es un conjunto de individuos de la misma especie. En el algoritmo, una población es un conjunto de posibles soluciones (individuos) al problema en cuestión. La población inicial puede construirse a partir de una base teórica, pueden ser soluciones conocidas o puede ser una construcción de soluciones aleatorias. Estas pobaciones sufren cambios en cada ciclo de evolución (es decir al pasar una generación) [74]. Las generaciones son pasos en los que los individuos de las poblaciones sufren cambios por recombinación y/o mutación [78]. Los individuos que logran sobrevivir y pasar a la siguiente generaión, son los mejores individuos, aquellos con un mayor fitness, es decir, que se acerquen más a las condiciones deseadas [77, 78]. Así, en el algortimo, a partir de una población inicial, esta se ve afectada por presiones de selección natural y sufre cambios por recombinación o mutación en cada generación. Los individuos con mayor fitness pueden continuar a la siguiente generación y así continuar con la iteración con tanta generaciones como se establezca [70, 78].

3.5.2. Método de autoconsistencia

Los electrones de un átomo determinan el comportamiento de casi todos los objetos en la naturaleza. Por lo tanto, describir su comportamiento es importante por sus implicaciones en diferentes áreas del conocimiento. Sin embargo, aun persiste un problema en la modelación de los mismos al intentar resolver las ecuaciones que describen las partículas interactúantes indistinguibles [79]. Utilizando la ecuación de Schrödinger para una partícula puede describirse el movimiento de cada electrón en un campo, el cual depende de las demás partículas que se encuentren en dicho campo. Al estar interactuando, esta inteacción debe estar expresada en el Hamiltoniano. Sin embargo, no podemos escribir el Hamiltoniano sin conocer la posición de las partículas, pero tampoco podemos conocer la posición de las partículas sin tener el Hamiltoniano [30, 79].

El método de autoconsistencia de la distribución de carga electrónica utiliza ecuaciones diferenciales para N funciones de onda de una particula, es decir, los orbitales. Estas ecuaciones fueron propuestas por Hartree y son usadas para la optimización de la aproximación a las funciones de onda, como el producto de los diferentes orbitales atómicos [30]. Más adelante, Slater y Fock propusieron representar la función de onda atómica como un determinante a partir de los orbitales de spin atómico (en concordancia con el principio de exclusión de Pauli) [30]. Estos, utilizaron funciones de onda no simétricas en lugar de utilizar solo las funciones de onda de un electrón [79, 80].

La implementación de este determinante a las ecuaciones de Hartree dio paso a lo que se conoce como ecuaciones de Hartree-Fock. Estas son un conjunto de ecuaciones acopladas que contienen la interacción de intercambio, el cual es un resultado de una interación cuántica [30, 79]. Al utilizar un conjunto de funciones base para expandir

las funciones de los orbitales, los coeficientes de las ecuaciones diferenciales pueden expandirse y así expresarlos como ecuaciones algebráicas (conocidas como ecuaciones de Roothaan), lo cual mejora la capacidad computacional para realizar los cáculos de las energías, pues se puede implementar en algoritmos fácilmente y utilizar métodos de autoconsistencia para encontrar la solución [30, 80].

Este método requiere la selección apropiada de un Hamiltoniano y resolver la ecuación de Schrödinger una y otra vez utilizando los orbitales de la iteración $n-1$ para calcular los de la iteración n, hasta que la diferencia de la densidad de carga entre la iteración n y $n-1$ no sea significativa [79, 80]. Sin embargo, el cálculo utilizando este método conlleva a un error en el cálculo de la diferencia de energía. Dicho error se conoce como error de correlación y aparece al utilizar potenciales de Coulomb y de intercambio como aproximación a las interaciones electrónicas repulsivas [30].

Esta aproximación del átomo, puede utilizarse también para describir otros sistemas, como moléculas, polímeros y sólidos (con condiciones de frontera y simetría). En los casos en los que el potencial no es central, como ocurre en los sólidos cristalinos, es necesario que las condiciones de frontera sean debidamente establecidas. Además, la selección de un conjunto de bases apropiado resulta uno de los mayores problemas para resolver estos sistemas. Es así que actúalmente la investigación en esta área es alta, pues la buena descripción de los sistemas depende del uso de un conjunto de funciones base apropiado. Para la selección de las bases se pueden utilizar ondas planas, orbitales atómicos u orbitales gaussianos, entre otros [79].

Capítulo 4

Metodología

4.1. Generalidades

Las fases cristalinas y sus propiedades se describieron con base en cálculos de primeros principios ejecutados con el código USPEX [70, 71] y el programa CRYSTAL14 [72], a través del centro de cómputo Apolo de la Universidad Eafit [69]. Inicialmente se usó el código USPEX para hacer una búsqueda de fases cristalinas hipotéticas, y posteriormente se usó CRYSTAL14 para optimizar las fases encontradas y calcular sus propiedades termodinámicas, mecánicas y electrónicas utilizando el funcional híbrido de intercambio y correlación PBE0 [34] como aproximación para el cálculo de las energías de intercambio y correlación.

4.2. Obtención de fases hipotéticas

Para generar las fases cristalinas hipotéticas se utilizo el software USPEX (v9.4.4) [70, 71]. Este fue desarrollado por Oganov et al. [70] y utiliza un algoritmo evolutivo para la generación de estructuras hipotéticas. Se evaluó el sistema $Cr_{2n}N_n$ (con $n = 1, 2, 3, 4$ y 5) para generar las estructuras hipotéticas utilizando la entalpía como medida de fitness, pues este parámetro indica la estabilidad termodinámica de las estructuras (comando: *1: optType*). Además, permitiendo una variación automática de los parámetros de control (comando: *1: AutoFrac*) para optimizar el tiempo de cálculo. Se usaron poblaciones de 10 individuos (estrucutras), por un máximo de 50 generaciones (comando: *50: numGenerations*), reoptimizando las estructuras en cada paso (comando: *1: reoptOld*).

Los operadores utilizados para la variación de las estructuras fueron: obtener el 50 % por herencia (comando: *0.50 : fracGene*), el 20 % aleatoriamente (comando: *0.20: fracRand*), el 20 % por mutación (comando: *0.20: fracAtomsMut*) y el 10 % por mutación de los parámetros de red (comando: *0.10: fracLatMut*). La distancia entre

átomos se definió como al menos: 0.90 Å Cr–Cr, 0.77 Å N–N y 0.83 Å Cr–N. Finalmente, se utilizó el código Quantum Espresso [81] para realizar las optimizaciones. De las estructuras resultantes com oóptimas, se tomó una estructura de cada grupo espacial y en los casos en los que hubo más de una estructura del mismo grupo, esta se escogió de manera aleatoria. Se hizo de manera aleatoria, pues todas las estructuras obtenidas son las mejores.

4.3. Optimización de propiedades estructuras

Se hicieron cálculos de primeros principios para optimizar los parámetros estructurales de las estructuras generadas por USPEX, utilizando el software CRYSTAL14. Los parámetros estructurales se optimizaron utilizando gradientes analíticos de energía con respecto a las coordenadas atómicas y los parámetros de la celda unitaria. Estos cálculos se hicieron con base en la Teoría del Funcional Densidad (DFT), usando el funcional híbrido de intercambio y correlación PBE0 como aproximación para el cálculo de las energías de intercambio y correlación. Los cálculos se hicieron además simulando condiciones estándar de presión y temperatura, y utilizando los conjuntos de bases gaussianas de Mike Towler [82]: 86-411d41G para el Cromo y 7-311G para el Nitrógeno, modificadas para átomos sin carga asociada.

4.4. Estabilidad Termodinámica

La estabilidad termodinámica de los cristales está estrechamente relacionada con la energía de cohesión y de formación. Para el cálculo de la energía de cohesión se usó la ecuación 3.7 [35]:

$$E_{coh}^{\mathrm{Cr_{2n}N_n}} = \frac{E_{tot}^{\mathrm{Cr_{2n}N_n}} - 2nE_{Tot}^{Cr} - nE_{Tot}^{N}}{2n+n}, \tag{4.1}$$

donde $E_{tot}^{\mathrm{Cr_{2n}N_n}}$ es la energía total del cristal, E_{tot}^{Cr} es la energía del átomo de Cr y E_{tot}^{N} es la energía de un átomo de N. Para hallar las energías de los átomos, se usó CRYSTAL14, utilizando la base (reportada anteriormente para cada átomo) y un parámetro de red de 20 Å, lo suficientemente grande como para aproximar dicha energía a la de un átomo aislado. Además, la energía de formación se calculó utilizando la ecuación 4.2, donde $E_{coh}^{Cr_{2n}N_n}$ es la energía de cohesión del cristal de $Cr_{2n}N_n$ y, E_{coh}^{Cr} y E_{coh}^{N} son la energía de cohesión de cada átomo en su fase cristalina más estable, siendo cúbica centrada en el cuerpo para el Cromo y cúbica simple para el Nitrógeno [36].

$$\Delta H(Cr_{2n}N_n) = \frac{E_{coh}^{Cr_{2n}N_n} - 2nE_{coh}^{Cr} - nE_{coh}^{N}}{2n+n}. \tag{4.2}$$

4.5. Estabilidad mecánica

Las constantes elásticas de un cristal dan cuenta de su estabilidad mecánica y a partir de estas se pueden calcular diferentes propiedades, tales como módulos elásticos, coeficiente de Pugh, dureza y otras. Para sistemas de tres dimensiones, el tensor elástico se define como Ec. 4.3, donde η es el tensor simétrico de un esfuerzo y v,u son los subíndices que denotan la matriz ($1 = xx$, $2 = yy$, $3 = zz$, $4 = yz$, $5 = xz$, $6 = xy$) [73]. Así, dado un número de deformaciones aplicadas al cristal, se resuelve la ecuación 4.3.

$$C_{uv} = \frac{1}{V} \frac{\delta^2 E}{\eta_v \delta \eta_u} \bigg|_0 . \tag{4.3}$$

El cálculo de las constantes elásticas se hizo únicamente a las estructuras estables termodinámicamente, con CRYSTAL14, utilizando el comando ELASTCON con un tamaño de paso entre deformaciones (STEPSIZE) de 0.001 y tolerancias de convergencia del gradiente (TOLDEG): 0.02 y del desplazamiento (TOLDEX): 0.01. Luego, se determinó la estabilidad mecánica a partir de dos criterios. Se evaluaron los autovalores de la matriz del tensor elástico [48] y además, se evaluó el cumplimiento de las desigualdades de la Tabla 3.1 como criterio de estabilidad de acuerdo al sistema cristalino evaluado, siendo inestables aquellas estructuras con al menos uno de los autovalores menor a cero, o si no se cumplen todas las desigualdades. El criterio de los autovalores se tuvo en cuenta, pues para los sistemas monoclínico y triclínico, no hay relaciones entre las constantes elásticas debido al alto número de constantes independientes [72].

4.5.1. Propiedades mecánicas

Para calcular los módulos elásticos a partir de las constantes elásticas se utilizó la aproximación de Voigt-Reuss-Hill (VRH), la cual es utilizada principalmente para materiales policristalinos, cuyas orientaciones son aleatorias [59]. Dicha aproximación se basa en la simetría de los cristales. La aproximación de Voigt es el límite inferior del valor del módulo, mientras que el valor de Reuss es el límite superior, y la aproximación de Hill es el promedio. Estos, dan cuenta de las propiedades mecánicas de un material [49, 51]. Para el cálculo del coeficiente de Pugh se utilizó la razón $k = B/G$, y para calcular la dureza se utilizó la aproximación empírica de Vicker (Ec. 3.17).

4.5.2. Propiedades termodinámicas

La temperatura de Debye es una aproximación de la contribucion de los fonones al calor específico de los materiales. Puede interpretarse como la temperatura del mayor modo normal de vibración [62]. Ésta se calculó a partir de las Ec. 3.18 y 3.19. Las velocidades v_t y v_l se obtuvieron en conjunto con el cálculo de las constantes elásticas en CRYSTAL14, el cuál resuelve la ecuación de Christoffel (Ec. 4.4), donde $\hat{\mathbf{q}}$ es el vector de onda que representa la velocidad de onda en el cristal en cualquier dirección, ρ es la densidad del cristal, $i, j, k, l = x, y, z$ son las coordenadas cartesianas, $\mathbf{V}$ es la matriz diagonal (3x3) cuyos elementos son las velocidades acústicas y $\mathbf{U}$ son los autovalores de dicha matriz.

$$\mathbf{A^{\hat{q}}U} = \mathbf{V^2U}, \qquad con \quad A^{\hat{q}}_{kl} = \frac{1}{\rho}\hat{q}_i C_{iklj}\hat{q}_j. \tag{4.4}$$

4.6. Cálculo de densidad de estados fonónicos

La cuantización de las frecuencias vibracionales en los sólidos se representa a través de bandas fonónicas. Debido a que las interaciones atómicas pueden darse por fuera de la celda primitiva, la dispersión fonónica ocurre por fuera también y por lo tanto es necesaria la construcción de una supercelda, es decir, un cristal a partir de múltiples celdas primitivas [72]. En este caso, para el cálculo de las frecuencias fonónicas se construyó una supercelda $(2 \times 2 \times 2)$ con el comando SCELPHONO y se utilizaron los comandos FREQCALC para el cálculo de las frecuencias, DISPERSI para el cálculo de la dispersión y BANDS para el cálculo de las bandas. Además, se usaron las coordenadas y el camino de los puntos de simetría reportados por Setyawan and Curtarolo [83] para el cálculo de las frecuencias.

Capítulo 5

Resultados

5.1. Generalidades

En esta sección se presentan los resultados del trabajo. Inicialmente se reportan las fases cristalinas hipotéticas encontradas con USPEX. Luego se describe el código de selección de estructuras que se desarrolló como paso intermedio entre la búsqueda de fases hipotéticas y el cálculo de sus propiedades. Antes de calcular las propiedades de las estructuras hipotéticas, se hicieron cálculos en el programa CRYSTAL14 [72] para determinar el número de *k-points* para el muestreo en la zona de Brillouin al hacer la optimización y el cálculo de propiedades. Con los *k-points* determinados, primero se realizó la optimización, determinación de propiedades estructurales y estabilidad termodinámica de las estructuras utilizando el funcional híbrido B3LYP. Luego, se realizaron los cálculos utilizando el funcional PBE0. Con este funcional se hizo además el cálculo de las constantes elásticas de las estructuras encontradas estables termodinámicamente para determinar la estabilidad mecánica de dichas estructuras. Debido a que no se encontraron estructuras estables mecánicamente se hicieron cambios en la configuación y se probaron seis configuraciones diferentes. Con estas configuraciones se obtuvieron estructuras estables mecánicamente y por lo tanto de estas se reportan: los resultados de la optimización, los parámetros estructurales, estabilidad termodinánica, estabilidad mecánica y determinación de la estabilidad dinámica.

5.2. Fases hipotéticas

La búsqueda de fases hipotéticas se hizo a partir del sistema $Cr_{2n}N_n$ con $n = 1, 2, 3, 4, 5$. A partir de este sistema se econtraron un total de 2745 estructuras, de las cuales 617 eran del compuesto Cr_2N, 609 eran del compuesto Cr_4N_2, 608 eran del compuesto Cr_6N_3, 567 eran del compuesto Cr_8N_4 y 344 eran del compuesto $Cr_{10}N_5$. Como era de esperarse muchas de las estructuras obtenidas tenían el mismo grupo espacial y por lo tanto, se escogió solo una de ellas por cada uno de estos grupos. En total, se escogieron 20 estructuras y estas se muestran en la Tabla 5.1. De estás estruc-

Tabla 5.1: *Estructuras hipotéticas encontradas con USPEX. Se reportan las 20 estructuras seleccionadas (una por cada grupo espacial) para el cálculo de propiedades de acuerdo al compuesto estudiado.*

Compuesto	Sistema cristalino	Grupo espacial	Número
Cr_2N	Hexagonal	$P\overline{6}m2$	187
	Monoclínico	Cm	8
	Monoclinico	Pm	6
	Ortorrómbico	$Amm2$	38
	Ortorrómbico	$Pmmm$	47
	Ortorrómbico	$Immm$	71
	Tetragonal	$P4/mmm$	123
	Tetragonal	$I\overline{4}m2$	119
	Triclínico	$P1$	1
	Cúbico	$F\overline{4}3m$	216
	Trigonal	$P3m1$	156
Cr_4N_2	Monoclínico	Cm	8
	Monoclínico	Pm	6
	Triclínico	$P1$	1
Cr_6N_3	Monoclínico	Cm	8
	Monoclínico	Pm	6
	Triclínico	$P1$	1
Cr_8N_2	Monoclínico	Pm	6
	Triclínico	$P1$	1
$Cr_{10}N_2$	Triclínico	$P1$	1

turas hipotéticas, se encontró que los sistemas hexagonal, ortorrómbico y trigonal se encuentran entre las fases hipotéticas y estos ya han sido reportados en el pasado, de forma experimental y computacional. Además, el compuesto Cr_2N es el que presenta más diversidad de fases, mientras que compuestos con más átomos solo se presentan en los sistemas triclínico o monoclínico. Estos últimos incluso comparten el mismos grupo espacial ($Cm, Pm, P1$). También, se observa como a medida que aumenta el número de átomos, la candidad de fases hipotéticas disminuye.

5.3. Construcción de código de selección de estructuras

Debido a la cantidad de estructuras hipotéticas y además a que el archivo de salida de USPEX es un archivo (con formato .cif) con todas las estructuras hipotéticas juntas, se construyó un código en Python que permite tomar un archivo de salida de USPEX y este código entrega un archivo nuevo de salida por cada estructura con la información de cada una organizada, de manera que puedan ser utilizados como archivos de entrada para las optimizaciones con el programa CRYSTAL14.

Este código puede emplearse para analizar archivos de estructuras hipotéticas construidos con compuestos de hasta tres elementos y con hasta 15 átomos. En este caso, por ejemplo, se utilizó con compuestos de dos elementos (Cr y N), y se estudió con 3, 6, 9, 12 y 15 átomos ($Cr_2N, Cr_4N_2, Cr_6N_3, Cr_8N_4$ y $Cr_{10}N_5$, respectivamente).

5.3.1. Descripción del código

Para hacer el análisis de propiedades en CRYSTAL14 el archivo de entrada debe ser individual, uno por cada estructura de interés a analizar, y el orden y la forma en la que se ingresan los parámetros es específica y diferente al que entrega USPEX. Además, muchas de las estructuras que entrega USPEX tienen el mismo grupo espacial, por lo que no se requiere el de todas las estructuras generadas.

Para hacer la selección de las estructuras hipotéticas se hizo necesario crear un programa en Python que hiciera el proceso de cambio de archivos más eficiente. A este programa se le entrega el archivo de salida de USPEX y el programa crea un archivo de entrada (en formato .d12) para CRYSTAL14, con las especificaciones de formato de que requiere el software. Además, éste selecciona solo una estructura por cada grupo espacial.

5.3.2. Uso del código

El código puede ser ejecutado desde cualquier ubicación en la terminal (sistema operativo linux) usando python2.7. El archivo que se utilice debe conservar el nombre de salida de USPEX, es decir, "symmetrized_structures.cif". Este archivo puede estar en cualquier ubicación en el sistema, pero la dirección de ejecución debe ser especificada en el código, en la línea 18. Este cambio puede hacerse abriendo el código utilizando cualquier editor de texto. Al ejecutar el código, inicialmente él solicitará información. En ”Número de átomos de interés” se debe ingresar el total de átomos en el compuesto; en ”Cuántos elementos tiene el sistema” se debe ingresar el número de elementos del

compuesto y luego se debe ingresar el símbolo de cada compuesto en orden (sin distinguir entre mayúsculas y minúsculas). Así, por ejemplo, en el caso del Cr_2N, el "Número de átomos de interés" es 3, el "Número de elementos" es 2 y los elementos son Cr y N. Los archivos de salida se guardarán en la misma carpeta que el archivo de entrada y el nombre será el tipo de sistema cristalino (por ejemplo Hexagonal) más el número de estructura en la lista. Por ejemplo, un archivo de salida con el nombre $Hexagonal298$, es la estructura 298 del total de estructuras encontradas y pertenece al sistema Hexagonal.

5.4. Selección de la red de *k-points* para el muestreo en la zona de Brillouin

Por definición, los sistemas cristalinos son sistemas infinitos debido a su simetría. Por lo tanto, las integrales que se realicen en el sistema deben resolverse en la primera zona de Brillouin, es decir una celda primitiva en el espacio recíproco. Los puntos en donde las integrales son evaluadas se conocen como una red de puntos k (*k-points* en inglés) proporcionalmente separados, de acuerdo al sistema cristalino. La selección de una red eficientemente densa es fundamental para una buena convergencia en cálculos de primeros principios, pues la eficiencia depende de la densidad de puntos y de las componentes de Fourier.

De acuerdo a lo anterior, se hicieron pruebas de convergencia con diferentes mallados para identificar con cuál se obtiene la menor energía del cristal, utilizando el programa CRYSTAL14 [72] . Los *k-points* se distribuyeron de manera homogénea en la zona de Brillouin y proporcionalmente a los vectores de red en la red recíproca. Se utilizaron redes de $6 \times 6 \times 6$; $7 \times 7 \times 7$; $8 \times 8 \times 8$; $9 \times 9 \times 9$; $10 \times 10 \times 10$; $11 \times 11 \times 11$; $12 \times 12 \times 12$ y $13 \times 13 \times 13$.

En la figura 5.1 se muestra como es el valor de la energía en función del número de *k-points* para los sistemas cristalinos estables termodinámicamente, encontrados utilizando el programa CRYSTAL14 [72]. Se observa que la más estable (o de menor energía) es el sistema ortorrómbico. Para cada sistema además, la Figura 5.2 muestra las gráficas para determinar cuál es el número de *k-points* apropiado para una mejor convergencia. Se observa que, en general, entre mayor es el número de *k-points* menor es la energía. También se analizó la estructura reportada y esta no es la excepción, obteniendo la menor energía al utilizar una red de $13 \times 13 \times 13$ *k-points*. Es así que para la optimización de estructuras y los cálculos de propiedades se utilizaron redes de $13 \times 13 \times 13$ *k-points*.

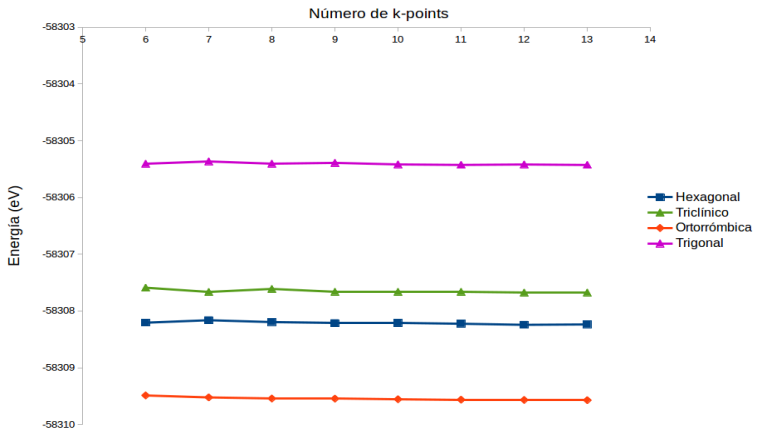
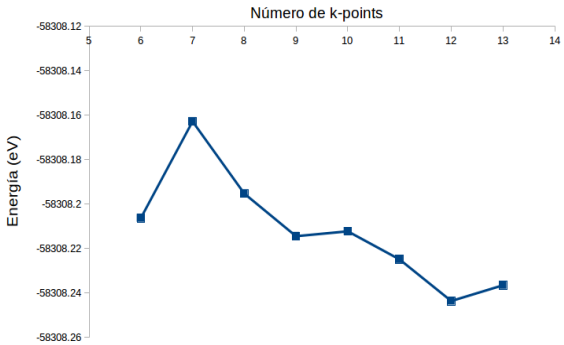


Figura 5.1: *Energía en función del número de k-points en la primera zona de Brillouin de la red recíproca para cuatros sistemas cristalinos.*

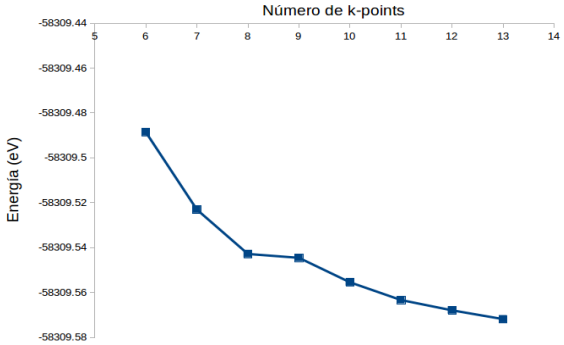
5.5. Optimización de estructuras y estabilidad termodinámica

CRYSTAL14 es un software que funciona a partir de palabras clave (*keywords*). Para realizar la optimización de las estructuras encontradas, se utilizaron los 20 archivos creados con el código descrito anteriormente, a partir de las estructuras hipotéticas de USPEX y se utilizó el keyword OPTGEOM para hacer la optimización completa, tanto de posiciones atómicas como de parámetros de red. Además, se utilizaron diferentes parámetros de convergencia para hacer el cálculo robusto. Se utilizaron tres valores de toleracia: 0.01 como tolerancia del gradiente (TOLDEG), 0.01 como tolerancia de desplazamiento (TOLDEX) y 10^5 como tolerancia de energía (TOLDEE). Se usó el keyword FMIXING con un valor de 90, es decir, la matrix del Hamiltoniano en el ciclo i es 90 % el del ciclo anterior, lo cual permite que el valor de la energía sea más estable, aunque el número de ciclos es mayor, y por lo tanto se utilizó un número de ciclos máximo (MAXCYCLE) de 900. Todos los cálculos se hicieron utilizando condiciones estándar.

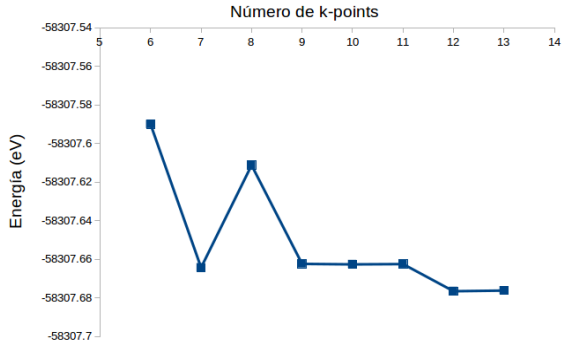
Para realizar la optimizacipón se utilizaron conjuntos de bases gausianas tomadas de la base de datos de Mike Towler [82], 86-411d41G para el Cromo y 7-311G para el Nitrógeno. Finalmente, se estudiaron los sistemas utilizando dos funcionales híbrido para la estimación de la energía de intercambio y correlación. Se hicieron los cálculos con el funcional B3LYP y PBE0.



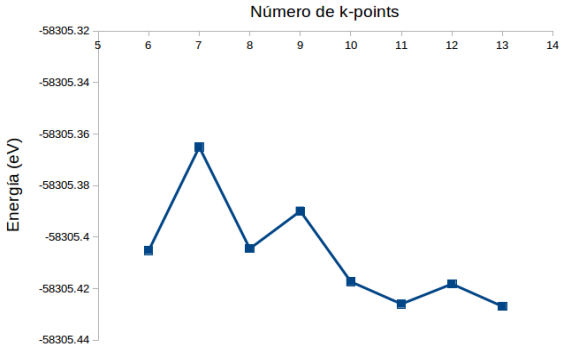
(a) *Sistema hexagonal*



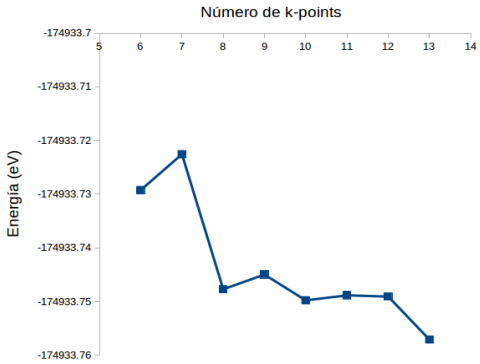
(b) *Sistema ortorrómbico*



(c) *Sistema triclínico*



(d) *Sistema tetragonal*



(e) *Sistema trigonal (reportado)*

Figura 5.2: *Energía del cristal para diferentes sistemas cristalinos en función del número de k-points utilizados en la red de Monkhorst-Pack de la zona de Brillouin.*

Tabla 5.2: *Parámetros de red de las estructuras optimizadas utilizando el funcional híbrido B3LYP. E_{coh} es la energía de cohesión y ΔH es la entalpía de formación.*

Sistema	**Grupo espacial**	**Parámetros de red**			$\mathbf{E_{coh}}$	$\mathbf{\Delta H}$
		a	b	c	(eV/át)	(eV)
Hexagonal	$P\bar{6}m2$	3.140	3.140	3.506	−16,196	−5,536
Tetragonal	$I\bar{4}m2$	4.196	4.196	3.402	−15,356	−4,696
Cúbico	$F\bar{4}3m$	4.930	4.930	4.930	−15,207	−4,547

5.5.1. Funcional B3LYP

Se hicieron pruebas de convergencia con este funcional utilizando las bases de Mike Towler mencionadas anteriormente, con configuraciones electrónicas para elementos sin carga (Apéndice A.1). De las 20 estructuras evaluadas del sistema Cr_xN_y, tres estructuras lograron superar la autoconsistencia y fueron optimizadas (Tabla 5.2). Estas estructuras son todas del compuesto Cr_2N. Los de mayor número de átomos no convergieron con los parámetros utilizados. En la Tabla 5.2 se reportan los parámetros de red y las energías de las estructuras que fueron optimizadas. Dichas estructuras corresponden a los sistemas Hexagonal, Tetragonal y Cúbico y las tres son estables termodinámicamente de acuerdo a las energías de cohesión y su entalpía. De estos, el sistema tetragonal no ha sido reportado para el Nitruro de Dicromo.

De estas, la más estable termodinámicamente es la estructura hexagonal con energías de cohesión y entalpía: −16,196 (eV/at) y −5,536 (eV) respectivamente. Además, aunque no el mismo grupo espacial, el sistema Hexagonal también ha sido reportado computasionalmente por kvashnin et al. [16] a alta presiones. La estructura tetragonal por su parte, no ha sido reportada para este compuesto. Acá, se reporta con grupo espacial $I\bar{4}m2$ y con energía de cohesión y entalpía, −15,356 (eV/at) y −4,696 (eV) respectivamente. Finalmente, la estructura cúbica es la menos estable termodinámicamente, con energía de cohesión y entalpía −15,207 (eV/at) y −4,546 (eV) respectivamente. Esta se reporta en la literatura como la estructura para nitruros, junto con la hexagonal compacta [17, 18].

5.5.2. Funcional PBE0

Se utilizó también el funcional PBE0 para realizar la optimización de las estructuras con las mismas bases, inicialmente con la misma configuración electrónica y posteriormente, debido a los resultados, se analizaron seis más con configuraciones electrónicas y parámetros diferentes. En total se utilizaron cuatro configuraciones diferentes, las cuales se muestran en los Apéndices A.2 y A.3.

Tabla 5.3: *Parámetros de red de las estructuras optimizadas utilizando el funcional híbrido PBE0 (con la misma configuración que se usó en B3LYP, es decir, la configuración 0, Apéndice A.2.1). Cristal es un número asignado a la estructura, GE es el grupo espacial, E_{coh} es la energía de cohesión y ΔH es la entalpía de formación.*

Cristal	**Sistema**	**GE**	**Parámetros de red**			$\mathbf{E_{coh}}$	**ΔH**
			a	b	c	(eV/át)	(eV)
1	Hexagonal	$P\overline{6}m2$	3.100	3.100	3.765	−13,402	−2,742
2	Tetragonal	$I\overline{4}m2$	3.839	3.839	4.089	−12,487	−1,827
3	Cúbica	$F\overline{4}3m$	4.930	4.930	4.930	−12,317	−1,657

Inicialmente, utilizando la misma configuración que se utilizó con el funcional B3LYP (configuración 0, Apéndice A.2.1) se obtuvieron las mismas fases estables (Tabla 5.3). Sin embargo, para las fases Hexagonal y Tetragonal, los parámetros de red fueron más pequeños utilizando PBE0. Además, las energías fueron mayores que con B3LYP con una diferencia de: −2,794 eV, −2,869 eV y −2,890 eV para las fases Hexagonal, Tetragonal y Cúbica respectivamente.

Además, se reportan en la Tabla 5.4 las posiciones atómicas y las posiciones de Wyckoff de las estructuras. En el cristal 1, hay seis átomos de Cromo y tres de Nítrógeno. Todos están coordinados de forma que generan una simetría trigonal planar (D_{3h}), de manera que se coordinan el Cr1 y el Cr2 con 2 Nitrógenos cada uno, y los N con 3 Cromos. En el cristal 2, hay cuatro átomos de Cromo y dos de Nitrógeno generando una simetría con rotación de 90º (D_{2d}), coordinándose el Cr1 con 2 átomos de Nitrógeno, el Cr2 con cuatro átomos de Cr1 y el Nitrógeno con dos átomos de Cr1. Finalmente, el cristal 3 tiene doce átomos, ocho de Cromo y 4 de Nitrógeno, coordinados en una simetría tetraedral (T_d), de manera que los átomos de Cr1 se coordinan con 4 de Cr2, los de Cr2 con 4 de de Cr1 y los de Nitrógeno con 4 de Cr2.

Debido al número de estructuras obtenidas y con el objetivo de encontrar más estructuras estables, se hizo un cambio en la configuración electrónica de la base utilizada para buscar más estructuras estables termodinámicamente. Con esta nueva configuración (configuración 1, Apéndice A.2.2) se encontraron cuatro estructuras, todas igualmente del compuesto Cr_2N y de las cuales tres son estables termodinámicamente de acuerdo al valor negativo de las energías de cohesión y entalpía. En la Tabla 5.5 se presentan los resultados de cálculos utilizando la configuración (configuración 1, Apéndice A.2.2). Se reportan parámetros de red de cada estructura, incluyendo la estructura 4, cuyos parámetros lograron optimizarse, pero resultó inestable termodinámicamente.

La primera estructura corresponde a un sistema hexagonal con grupo espacial

Tabla 5.4: *Posiciones de Wyckoff, simetría y posiciones atómicas de cada estructura estudiada con el funcional híbrido PBE0 (configuración 0, Apéndice A.2.1). Cristal es el número asignado a la estructura en la Tabla 5.3.*

Cristal	Átomo	Posición Wyckoff	Simetría	Posición atómica
1	Cr1	1f	$\overline{6}m2$ (D_{3h})	$(-\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$
	Cr2	1a	$\overline{6}m2$ (D_{3h})	(0,0,0)
	N	1e	$\overline{6}m2$ (D_{3h})	$(-\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$
2	Cr1	4e	$\overline{4}m2$ (D_{2d})	$(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$,0
	Cr2	4d	$\overline{4}m2$ (D_{2d})	$(\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, -\frac{1}{2})$
	N	4e	$\overline{4}m2$ (D_{2d})	(0,0,0)
3	Cr1	4d	$\overline{4}3m$ (T_d)	$(-\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, -\frac{1}{4})$
	Cr2	4b	$\overline{4}3m$ (T_d)	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
	N	4c	$\overline{4}3m$ (T_d)	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$

$P\overline{6}m2$. Este resultado es importante porque como se mencionó anteriormente la estructura hexagonal ha sido reportada por otros autores como aquella que presenta la mayor dureza, incluso mayor que la dureza del CrN y por lo tanto tiene un alto potencial para aplicaciones en películas y recubrimientos duros [3]. La segunda estructura corresponde a un sistema ortorrómbico, el cual también ha sido reportado para el Cr_2N, pero a altas presiones [16]. La tercera estructura corresponde a un sistema cúbico con una energía de cohesión de $-10{,}981$ eV/át, el cual ha sido reportado para nitruros, y ha sido reportado para este compuesto por otros autores como resultado de una transición inducida por radiación [18]. Finalmente se encontraron los parámetros de red óptimos para una estructura tetragonal con grupo espacial $P\overline{3}m1$. Sin embargo, esta es termodinámicamente inestable debido al valor positivo de la entalpía (+0,66 eV). Esta fase no podría ocurrir en la naturaleza, mas podría sintetizarse si se agrega la suficiente energía al sistema. La última estructura, la estructura 5, corresponde a los resultados de la estructura reportada, la cual es igualmente estable utilizando esta configuración. Este último cálculo se realizó con el fin de corroborar que la base y parámetros utilizados para predecir otras estructuras están correctamente configurados. Así, se obtuvo la misma energía de formación y una energía de cohesión 2.4 eV menor que la estructura reportada.

Adicionalmente, se reportan las posiciones de Wyckoff y la simetría de las estructuras optimizadas en la Tabla 5.6. El cristal 1 tiene nueve átomos en la celda convencional, seis de Cromo y tres de Nitrógeno. Los átomos de Cr1 está coordinados con dos Nitrógenos, los átomos de Cr2 con 3 nitrógenos y los Nitrógenos con 3 Cr2. Los átomos de Cromo están coordinados con los de Nitrógeno con una geometría trigonal planar, generando una simetría D_{3h}. Los átomos de Nitrógeno están coordinados con los de Cromo con la misma simetría, pero con una geometría prismática trigonal. El cristal 2

Tabla 5.5: *Parámetros de red de las estructuras optimizadas utilizando la configuración 1 (Apéndice A.2.2) y de la estructura reportada sintetizada (C5). C es un número asignado a la estructura, GE es el grupo espacial, FE es el factor de empaquetamiento, ρ la densidad de la celda, E_{coh} es la energía de cohesión y ΔH es la energía de formación.*

C	Sistema	GE	Parámetros de red			FE	ρ	E_{coh}	ΔH
			a	b	c		(g/cm^3)	(eV/át)	(eV)
1	Hexagonal	$P\bar{6}m2$	3.006	3.006	3.615	0.494	6.941	−13.402	−2.74
2	Ortorrómbico	$Amm2$	3.628	3.626	3.721	0.558	7.846	−12.470	−1.81
3	Cúbico	$F\bar{4}3m$	4.727	4.727	4.727	0.132	7.413	−10.981	−0.32
4	Tetragonal	$P\bar{3}m1$	2.998	2.998	3.616	0.495	6.954	− 9.998	+0.66
5	Trigonal	$P\bar{3}1m$	4.5465	4.5465	4.5465	0.188	7.916	−11.984	−1.32
								−9.57 [a]	−1.32 [a]

[a] Reportada en [15].

tiene dos átomos de Cromo y uno de Nitrógeno, los cuales tienen una simetría C_s, coordinándose el Cr1 y el Cr2 con 2 átomos de Nitrógeno, y el Nitrógeno con dos de Cr2. El cristal 3 contiene doce átomos en la celda convencional, ocho de Cromo y cuatro de Nitrógeno. Los átomos están ubicados en posiciones con simetría tetraedral (T_d), en la cual los átomos de Cr1 están coordinados con 4 Cr2, los Cr2 con 4 Cr1 y los Nitrógenos con 4 Cr2. Finalmente, el cristal 4 tiene seis átomos en la celda convencional, cuatro de Cromo y dos de Nitrógeno, coordinados entre si con una simetría C_{3v}.

5.6. Estabilidad mecánica

7777777777777777777777777777777777777777777777777777777777777777A las estructuras que fueron estables termodinámicamente se les determinó la estabilidad mecánica a través del cálculo de sus constantes elásticas. Inicialmente se evaluaron las fases estables obtenidas con la configuración 1 (Apéndice A.2.2). Sin embargo, dado que ninguna de las configuraciones estables superó la autoconsistencia para encontrar las constantes elásticas, se hizo necesario la evaluación de las herramientas de convergencia y de otras configuraciones. Con estas se hizo tanto el análisis termodinámico como el mecánico.

5.6.1. Herramientas de convergencia

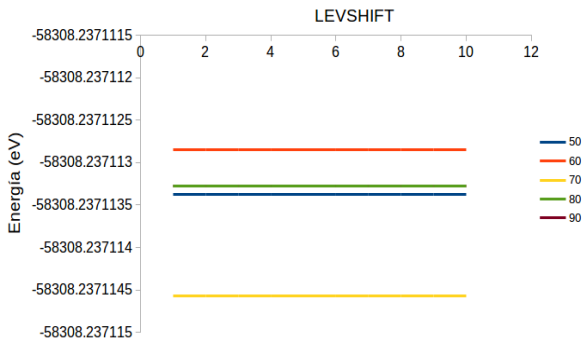
Debido a que ninguna de las estructuras estables termodinámicamente de la configuración 1 convergió para el cálculo de las constantes elásticas, se hizo una búsqueda del valor de los parámetros LEVSHIFT y FMIXING con los que se obtenga una mejor

Tabla 5.6: *Posiciones de Wyckoff, simetría y posiciones atómicas de cada estructura estudiada con el funcional híbrido PBE0 (configuración 1, Apéndice A.2.2). C es el número asignado a la estructura en la Tabla 5.5.*

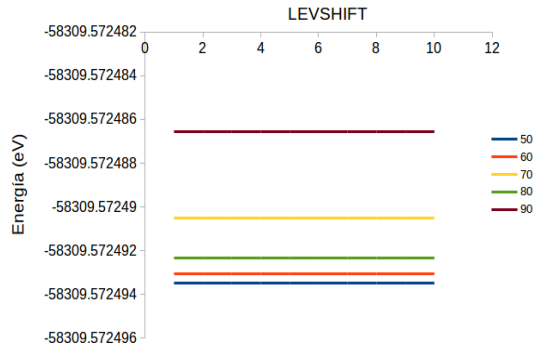
C	Átomo	Posición Wyckoff	Simetría	Posición atómica
1	Cr1	1f	$\bar{6}m2$ (D_{3h})	$(-\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, -\frac{1}{2})$
	Cr2	1a	$\bar{6}m2$ (D_{3h})	(0,0,0)
	N	1e	$\bar{6}m2$ (D_{3h})	$(-\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$
2	Cr1	4e	$m..$ (C_s)	$(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{86}, -\frac{1}{86})$
	Cr2	4d	$m..$ (C_s)	$(0, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$
	N	4e	$m..$ (C_s)	$(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$
3	Cr1	4d	$\bar{4}3m$ (T_d)	$(-\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, -\frac{1}{4})$
	Cr2	4b	$\bar{4}3m$ (T_d)	$(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$
	N	4c	$\bar{4}3m$ (T_d)	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$
4	Cr1	1c	$3m.$ (C_{3v})	$(-\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, -\frac{1}{2})$
	Cr2	1a	$3m.$ (C_{3v})	$(0, 0, \frac{1}{33})$
	N	1c	$3m.$ (C_{3v})	$(-\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{20})$
5	Cr	6k	$..m$ (C_s)	$(0, \frac{1}{3}, \frac{1}{4})$
	N1	2d	3.2 (D_3)	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$
	N2	1a	$\bar{3}.m$ (D_{3d})	(0,0,0)

convergencia. El valor de FMIXING (p) se utiliza en la expresión $F'_i = (1-p)F_i + pF'_{i-1}$ (donde F_i se obtiene a partir de los los autovalores de la matriz del ciclo $i-1$) debido a que la matriz del Hamiltoniano en el ciclo i, depende de la matriz del Hamiltoniano en el ciclo $i-1$, siendo esta un porcentaje p de la matriz del Hamiltoniano del ciclo anterior. Por su parte, el uso de LEVSHIFT es una técnica de convergancia en la que se añade una energía negativa a la diagonal de la matriz del hamiltoniano de los orbitales ocupados [73].

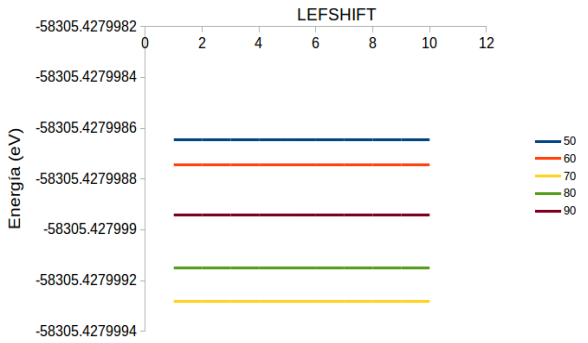
Se hicieron pruebas con 5 valores de FMIXING: 50, 60, 70, 80 y 90; y 10 valores de LEVSHIF (1 a 10). Los valores de este último son múltuplicados (automáticamente por el programa) por 0.1, es decir que se utilizaron valores entre 0.1 y 1 Hartree. También se usó un bloqueo que evita que el cambio en la energía ocurra más allá de la primera diagonalización. Los resultados de las pruebas con diferentes valores de LEVSHIFT y FMIXING se muestran en la Figura 5.3.



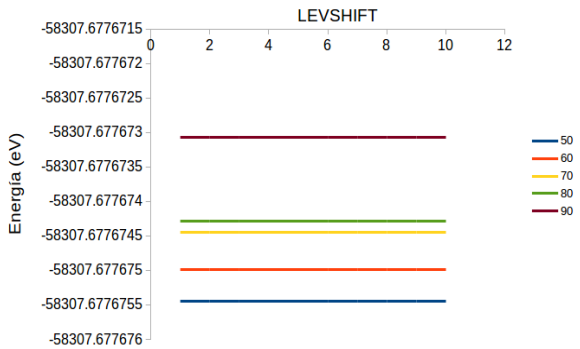
(a) *Sistema Hexagonal.*



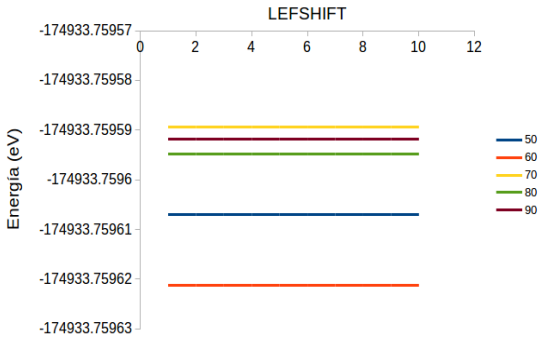
(b) *Sistema Ortorrómbico.*



(c) *Sistema Tetragonal.*



(d) *Sistema Triclínico*



(e) *Fase Trigonal repotada*

Figura 5.3: *Resultados de las pruebas de convergencia con diferentes valores de los parámetros LEVSHIFT y FMIXING. Se muestran los valores de la energía en función de los valores de LEVSHIFT para diferentes valores de FMIXING (los cuales se muestran en la leyenda a la derecha de cada figura).*

Para las cinco fases evaluadas, el valor de LEVSHIFT resultó en una energía invariante para un valor dado de FMIXING. Sin embargo, el valor del FMIXING sí arrojó resultados diferentes para las energías de las fases. El valor óptimo de FMIXING para

las fases hexagonal y tetragonal es de 70 %, con una diferencia de energía de 1.7251E-06 eV y 6.36712E-07 eV respectivamente, con respecto al valor de FMIXING de mayor energía que es 60 % para la hexagonal y 50 % para la tetragonal. Para las fases ortorómbica y triclínica el valor óptimo es 50 %, con una diferencia de energía de 6.94128E-06 eV y 2.37543E-06 eV respectivamente, con respecto a los valores de FMIXING de mayor energía, siendo 90 % para ambas fases. Para la fase reportada, el valor óptimo es de 60 %.

5.7. Evaluación de diferentes configuraciones

Se hicieron los cálculos para seis configuraciones más utilizando los parámetros de convergencia de la sección anterior y con estas se obtubieron otras fases estables. Se obtuvieron tres grupos espaciales de la fase ortorómbica ($Amm2$, $Pmmm$ y $Immm$), y se obtuvo la fase monoclínica con las configuraciones 2 y 6. En la Tabla 5.7 se muestra el total de fases encontradas por cada configuración, las energías de cohesión y formación, y su estabilidad termodinámica.

De acuerdo al valor negativo de las energías de todas las estructuras se afirma que todas las reportadas en la Tabla 5.7 son estables termodinámicamente. Los resultados de las configuraciones 3 y 4 son solo diferenciables a partir de la 5 cifra significativa. Se puede establecer el orden de estabilidad: Hexagonal ($P\overline{6}m2$) > Tetragonal > Ortorrómbico ($Immm$) > Cúbico, para las configuraciones 3, 4, 5 y 7. En las configuraciones 2 y 6, con las que se encontraron 7 estructuras, el orden de estabilidad es Monoclínico (Cm) > Ortorrómbico ($Amm2$) > Hexagonal ($P\overline{6}m2$) > Ortorrómbico ($Immm$) > Ortorrómbico ($Pmmm$) > Cúbico ($F\overline{4}3m$) > Tetragonal ($I\overline{4}m2$) .

5.7.1. Propiedades estructurales

Los parámetros estructurales y energías de las fases estables termodinámicamente y mecánicamente se reportan en la Tabla 5.8. La estabilidad mecánica de estas se reporta en la sección 5.7.2. Además, en la Tabla 5.9 se reportan las posiciones de Wyckoff, la simetría y las posiciones atómicas.La estructura Hexagonal-$P\overline{6}m2$ (Fig. 5.4a) tiene nueve átomos en la celda convencional, seis de Cromo y tres de Nitrógeno. Los átomos de Cr1 están coordinados con dos átomos de Nitrógeno, el Cr2 con tres de Nitrógeno y el Nitrógeno con 3 de Cr2. Todos están coordinados con una geometría trigonal planar y están localizados en puntos con simetría (D_{3h}). La estructura Ortorómbica-$Amm2$ es una estructura ortorómbica centrada en la base (Fig. 5.4b) tiene seis átomos en la celda convencional, cuatro de Cromo y dos de Nitrógeno. El Cr1 está coordinado con un Nitrógeno, el Cr2 con 2 Nitrógenos y los de Nitrógeno con uno de Cr1. Los átomos están coordinados con una simetría angular (C_{2v}). La estructura Ortorómbica-$Immm$ es una

Tabla 5.7: *Estabilidad termodinámica de las fases encontradas utilizando las configuraciones reportadas en el Apéndice A.3. Config, es la configuración utilizada, E_{coh} es la energía de cohesión (eV/at) y es la entalpía de formación (eV).*

Config	Sistema (grupo espacial)	E_{coh}	ΔH	Estabilidad
2	Hexagonal ($P\bar{6}m2$)	-15.90	-5.24	Estable
	Monoclínico (Cm)	-16.37	-5.71	Estable
	Ortorrómbico ($Amm2$)	-16.09	-5.43	Estable
	Ortorrómbico ($Pmmm$)	-15.15	-4.49	Estable
	Ortorrómbico ($Immm$)	-15.22	-4.56	Estable
	Tetragonal ($I\bar{4}m2$)	-14.46	-3.80	Estable
	Cúbico ($F\bar{4}3m$)	-14.60	-3.94	Estable
3	Hexagonal ($P\bar{6}m2$)	-14.31	-3.65	Estable
	Ortorrómbico ($Immm$)	-13.53	-2.87	Estable
	Tetragonal ($I\bar{4}m2$)	-13.59	-2.93	Estable
	Cúbico ($F\bar{4}3m$)	-13.40	-2.77	Estable
4	Hexagonal ($P\bar{6}m2$)	-14.31	-3.65	Estable
	Ortorrómbico ($Immm$)	-13.53	-2.87	Estable
	Tetragonal ($I\bar{4}m2$)	-13.59	-2.93	Estable
	Cúbico ($F\bar{4}3m$)	-13.40	-2.77	Estable
5	Hexagonal ($P\bar{6}m2$)	-13.12	-2.46	Estable
	Ortorrómbico ($Immm$)	-12.45	-1.79	Estable
	Tetragonal ($I\bar{4}m2$)	-12.46	-1.80	Estable
	Cúbico ($F\bar{4}3m$)	-12.33	-1.67	Estable
6	Hexagonal ($P\bar{6}m2$)	-15.19	-4.53	Estable
	Monoclínico (Cm)	-15.62	-4.96	Estable
	Ortorrómbico ($Amm2$)	-15.35	-4.69	Estable
	Ortorrómbico ($Pmmm$)	-14.51	-3.85	Estable
	Ortorrómbico ($Immm$)	-14.57	-3.91	Estable
	Tetragonal ($I\bar{4}m2$)	-13.90	-3.24	Estable
	Cúbico ($F\bar{4}3m$)	-14.00	-3.34	Estable
7	Hexagonal ($P\bar{6}m2$)	-13.12	-2.46	Estable
	Tetragonal ($I\bar{4}m2$)	-12.46	-1.83	Estable
	Cúbico ($F\bar{4}3m$)	-12.33	-1.67	Estable

Tabla 5.8: *Parámetros estructurales de las fases estables termodinámicamente. E es el número de estructura, Cg es la configuración, GE es el grupo espacial, P_F es el factor de empaquetamiento, ρ es la densidad de la celda, E_{coh} es la energía de cohesión y ΔH es la energía de formación.*

E	Cg	Estructura	GE	Parámetros de red			P_F	ρ	E_{coh}	ΔH
				a	b	c		(g/cm^3)	(eV/at)	(eV)
1	3	Hexagonal	$P\overline{6}m2$	3.0875	3.0875	3.7164	0.4540	6.380	−14.311	−3.65
2	2	Ortorómbica	$Amm2$	3.2556	3.5549	4.2197	0.5706	8.017	−16.092	−5.43
3	2	Ortorómbica	$Immm$	3.4849	5.2231	3.4822	0.4396	6.177	−15.221	−4.56
4	–	Trigonal	$P\overline{3}1m$	4.5465	4.5465	4.5465	0.1878	7.916	−11.984	−1.32
									−9.57 [a]	−1.32 [a]

[a] Reportado en [15].

Tabla 5.9: *Posiciones de Wyckoff (W), simetría y posiciones atómicas de las estructuras estables termodinámica y mecánicamente. E es el número de estructura,*

	Cr1			N			Cr2		
E	W	Simetría	Posición atómica	W	Simetría	Posición atómica	W	Simetría	Posición atómica
1	1f	$\overline{6}m2(D_{3h})$	$(-\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, -\frac{1}{2})$	1e	$\overline{6}m2(D_{3h})$	$(-\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$	1a	$\overline{6}m2(D_{3h})$	$(0, 0, 0)$
2	2b	$mm2(C_{2v})$	$(-\frac{1}{2}, 0, 0)$	2b	$mm2\ (C_{2v})$	$(-\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$	2a	$mm2(C_{2v})$	$(0, 0, -\frac{1}{2})$
3	2b	$mmm(D_{2h})$	$(-\frac{1}{2}, 0, 0)$	2d	$mmm(D_{2h})$	$(-\frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2})$	2a	$mmm(D_{2h})$	$(0, 0, -\frac{1}{2})$
4	6k	$..m(C_s)$	$(0, \frac{1}{3}, \frac{1}{4})$	1a	$\overline{3}.m(D_{3d})$	$(0, 0, 0)$	2d	$3,2(D_3)$	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$

estructura ortorómbica centrada en el cuerpo (Fig. 5.4c), con seis átomos en la celda convencional, cuatro de Cromo y dos de Nitrógeno. El Cr1 y el Cr2 están coordinados con dos Nitrógenos cada uno, y el Nitrógeno con dos Cr1, con una geometría planar con inversión en el centro, correspondiente a una simetría (D_{2h}). Finalmente, la estructura Trigonal-$P\overline{3}1m$ (Fig. 5.4d) es la estructura reportada para el compuesto [15]. El primer cromo se encuentra en una posición con simetría de espejo (C_s), el segundo en una posición con simetría de triple hélice (D_3), y el Nitrógeno está coordinado con una simetría D_{3d}.

5.7.2. Estabilidad mecánica

Con todas las estructuras de las configuraciones 2 a 7 que fueron estables termodinámicmente, se hizo el cálculo de sus constantes elásticas para verificar su estabilidad mecánica y calcular algunos parámetros de interés como el módulo de compresibilidad, el módulo de cizalladura, el módulo de elasticidad, el radio de Poisson, la Temperature de Debye y el punto de fusión.

En la Tabla 5.10 se reportan las constantes elásticas de todas las estructuras y

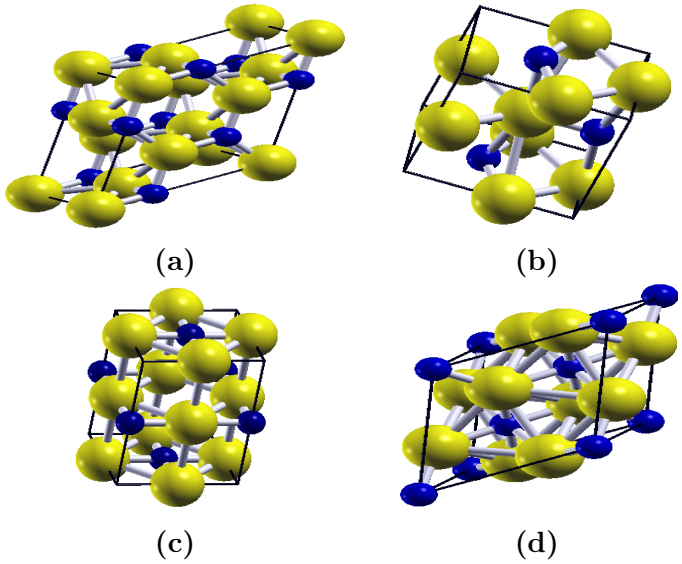


Figura 5.4: *Celda convencional de las estructuras estables termodinámica y mecánicamente. (a) Hexagonal-$P\overline{6}m2$, (b) Ortorómbica-$Amm2$, (c) Ortorómbica-$Immm$, (d) estructura reportada. Las esferas grandes representan los átomos de Cromo y las esferas pequeñas los átomos de Nitrógeno.*

debido a que el cálculo de los algunos módulos requiere el uso del tensor de rigidez, en la Tabla 5.11 se reporta este tensor que se obtiene con la relación $S = C^{-1}$. En la Tabla 5.12 se reportan los resultados del criterio de las desigualdades (sección 3.3) para la determinación de la estabilidad mecánica, y de los autovalores para el sistema monoclínico. Se resaltan las desigualdades que no cumplen el criterio y también aquellas que fueron estables. De los 7 sistemas cristalinos obtenidos estables termodinámicamente (incluyendo todas las configuraciones), tres fueron estables mecánicamente: la fase Hexagonal ($P\overline{6}m2$), la fase ortorómbica ($Amm2$) y la fase ortorómbica ($Immm$). La fase Hexagonal fue estable en tres de las configuraciones (config. 2, 3 y 4), y la fase ortorómbica ($Immm$) en dos (config. 2 y 6), mientras que la fase ortorómbica ($Amm2$) solo fue estable en la configuración 2.

Para las estructuras que no fueron estables se calcularon las constantes elásticas modificando el STEPSIZE utilizado para mejorar el cálculo y con las nuevas constantes obtenidas se determinó su estabilidad mecánica con el criterio de las desigualdades. Sin embargo, ninguna de las estructuras resultó estable a pesar del cambio. Todas continuan sin cumplir con el criterio de las desigualdades. En la Tabla 5.13 se reportan las constantes elásticas utilizando diferentes valores de STEPSIZE y en la Tabla 5.14 se reportan los resultados de cálculos realizados para las estructuras inestables y el STEPSIZE utilizado. Aquellas estructuras de las cuales no se reportan las constantes, no lograron superar la autoconsistencia con los parámetros utilizados para dicho cálculo.

Tabla 5.10: *Constantes elásticas (C_{ij}, GPa) calculadas para las estructuras estables termodinámicamente (utilizando los parámetros de convergencia optimizados). Cg, es la configuración. Est, es la estructura, donde H es el sistema Hexagonal, M es el sistema Monoclínico, O es el sistema ortorrómbico, T es el sistema Tetragonal y C es el sistema cúbico.*

Cg	Est	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
2	H ($P\bar{6}m2$)	-737	-257	1356	737	1356	3173	124	124	240
	M (Cm)	507	527	70	1054	280	945	157	-157	-21
	O ($Amm2$)	1308	407	354	1079	161	957	3.32	176	251
	O ($Pmmm$)	627	259	402	666	302	983	282	330	-43
	O ($Immm$)	1141	35	262	521	38	1143	61	194	61
	T ($I\bar{4}m2$)	134	69	247	134	247	168	-3.58	-3.58	-44
	C ($F\bar{4}3m$)	321	471	471	321	471	321	197	197	197
3	H ($P\bar{6}m2$)	308	211	621	398	621	1902	58	58	93
	O ($Immm$)	960	73	168	341	65	1984	-65	-26	-68
	T ($I\bar{4}m2$)	123	139	103	125	103	-101	-10.8	-10.8	-26.6
	C ($F\bar{4}3m$)	52	418	418	52	418	52	120	120	120
4	H ($P\bar{6}m2$)	512	262	705	512	705	2115	83	83	125
	O ($Immm$)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	T ($I\bar{4}m2$)	475	263	340	475	340	874	4.90	4.90	37.5
	C ($F\bar{4}3m$)	190	359	359	190	359	190	129	129	129
	H ($P\bar{6}m2$)	128	193	4368	128	4368		30.2	30.2	32.6
	O ($Immm$)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	T ($I\bar{4}m2$)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	C ($F\bar{4}3m$)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
6	H ($P\bar{6}m2$)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	M (Cm)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	O ($Amm2$)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	O ($Pmmm$)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	O ($Immm$)	1118	20.9	265	458	20.8	1126	68.518	176	68.4
	T ($I\bar{4}m2$)	139	62.24	230	139	230	178	3.76	3.76	-33.6
	C ($F\bar{4}3m$)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
7	H ($P\bar{6}m2$)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	T ($I\bar{4}m2$)	379	235	300	379	300	716	-10.26	-10.26	-26.9
	C ($F\bar{4}3m$)	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Tabla 5.11: *Tensor de complianza (S_{ij}, TPa^{-1}) de las estructuras estables termodinámicamente (utilizando los parámetros de convergencia optimizados). Cg, es la configuración. Est, es la estructura, donde H es el sistema Hexagonal, M es el sistema Monoclínico, O es el sistema ortorrómbico, T es el sistema Tetragonal y C es el sistema cúbico.*

Cg.	**Est.**	$\mathbf{S_{11}}$	$\mathbf{S_{12}}$	$\mathbf{S_{13}}$	$\mathbf{S_{22}}$	$\mathbf{S_{23}}$	$\mathbf{S_{33}}$	$\mathbf{S_{44}}$	$\mathbf{S_{55}}$	$\mathbf{S_{66}}$
2	H ($P\bar{6}m2$)	-1.993	-4.075	2.594	1.993	2.594	1.902	8.062	8.062	4.166
	M (Cm)	3.891	-2.120	0.569	2.156	-0.532	0.996	5.696	-4.681	-42.10
	O ($Amm2$)	0.941	-0.311	-0.296	1.053	-0.063	1.165	300.9	5.696	3.984
	O ($Pmmm$)	2.323	-0.550	-0.781	1.875	-0.351	1.444	3.5437	3.026	-23.21
	O ($Immm$)	0.926	-0.048	-0.211	1.927	-0.053	0.925	16.52	5.147	16.29
	T ($I\bar{4}m2$)	6.698	-8.605	2.809	6.698	2.809	-2.315	-279.2	-279.2	-22.67
	C ($F\bar{4}3m$)	321.2	-4.195	2.494	2.494	-4.195	2.494	-4.195	5.070	5.070
3	H ($P\bar{6}m2$)	5.1388	-0.2184	-1.607	5.139	-1.607	1.576	17.24	17.24	10.71
	O ($Immm$)	1.073	-0.212	-0.084	2.993	-0.080	0.514	-15.46	-37.89	-14.60
	T ($I\bar{4}m2$)	-8.906	5.906	3.783	-8.906	3.783	-3.112	-22.55	-22.55	-30.20
	C ($F\bar{4}3m$)	-1.654	1.389	1.389	-1.654	1.389	-1.654	8.747	8.747	8.747
4	H ($P\bar{6}m2$)	3.643	-0.348	-1.098	3.643	-1.098	1.205	12.00	12.00	7.983
	O ($Immm$)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	T ($I\bar{4}m2$)	3.419	-1.308	-0.821	3.419	-0.821	1.782	-204.0	-204.0	-26.70
	C ($F\bar{4}3m$)	-3.562	2.332	2.332	-3.562	2.332	-3.562	7.742	7.742	7.742
5	H ($P\bar{6}m2$)	7.818	-7.511	0.126	7.818	0.126	0.009	33.14	33.14	30.66
	O ($Immm$)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	T ($I\bar{4}m2$)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	C ($F\bar{4}3m$)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
6	H ($P\bar{6}m2$)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	M (Cm)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	O ($Amm2$)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	O ($Pmmm$)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	O ($Immm$)	0.948	-0.033	-0.223	2.185	-0.033	0.941	14.60	5.685	14.62
	T ($I\bar{4}m2$)	6.133	-8.2192	3.014	6.133	3.014	−2.549	366.4	366.4	-30.02
	C ($F\bar{4}3m$)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
7	H ($P\bar{6}m2$)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	T ($I\bar{4}m2$)	-3.459	2.340	2.340	-3.459	2.340	-3.459	9.043	9.043	9.043
	C ($F\bar{4}3m$)	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Tabla 5.12: *Criterios para estabilidad mecánica. Sist, es el sistema cristalino, donde H es hexagonal, O es ortorrómbico, M es monoclínico, T es tetragonal y C es cúbico. Est es la estabilidad de la fase, donde E es un cristal estable, e I es un cristal inestable.*

Cg.	Sist	Condiciones			Est
2	H ($P\bar{6}m2$)	$\mathbf{C_{11} - \lvert C_{12}\rvert = -480{,}11 < 0}$	$C_{33}(C_{11} + 2C_{12}) - 2C_{13}^2 = 293571 > 0$	$C_{44} = 124{,}03 > 0$	**E**
	M (Cm)	$\boldsymbol{\lambda_1 = -199.74}$; $\boldsymbol{\lambda_2 = -23.432}$	λ_3 =159.52; λ_4 =180.43	λ_5 =858.27; λ_6=1510.8	I
	O ($Amm2$)	$C_{11} = 1308 > 0$, $C_{44} = 3{,}32 > 0$, $C_{55} = 175{,}57 > 0$, $C_{66} = 251 > 0$	$C_{11}C_{22} - C_{12}^2 = 12{,}46 \times 10^5 > 0$	$C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 = 1 \times 10^9 > 0$	**E**
	O ($Pmmm$)	$C_{11} = 626{,}66 > 0$, $C_{44} = 282{,}19 > 0$, $C_{55} = 330{,}45 > 0$, $\mathbf{C_{66} = -43{,}09 < 0}$	$C_{11}C_{22} - C_{12}^2 = 350081 > 0$	$C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 = 24{,}24 \times 10^7 > 0$	I
	O ($Immm$)	$C_{11} = 1141{,}41 > 0$, $C_{44} = 60{,}54 > 0$, $C_{55} = 194{,}303 > 0$, $C_{66} = 61{,}40 > 0$	$C_{11}C_{22} - C_{12}^2 = 593149 > 0$	$C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 = 64{,}10 \times 10^7 > 0$	**E**
	T ($I\bar{4}m2$)	$C_{11} - \lvert C_{12}\rvert = 65{,}35 > 0$	$C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2 = 163{,}987 > 0$	$\mathbf{C_{44} = -3{,}58 < 0}$	I
	C ($F\bar{4}3m$)	$\mathbf{C_{11} - C_{12} = -149{,}50 < 0}$	$C_{11} + 2C_{12} = 1262{,}61 > 0$	$C_{44} = 197{,}23 > 0$	I
3	H ($P\bar{6}m2$)	$C_{11} - \lvert C_{12}\rvert = 96{,}67 > 0$	$C_{33}(C_{11} + 2C_{12}) - 2C_{13}^2 = 616908 > 0$	$C_{44} = 58 > 0$	**E**
	O ($Immm$)	$C_{11} = 959{,}85 > 0$, $\mathbf{C_{44} = -64{,}71 < 0}$, $\mathbf{C_{55} = -26{,}39 < 0}$, $\mathbf{C_{66} = -68{,}48 < 0}$	$C_{11}C_{22} - C_{12}^2 = 322014 > 0$	$C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 = 626741182 > 0$	I
	T ($I\bar{4}m2$)	$\mathbf{C_{11} - \lvert C_{12}\rvert = -12{,}05 < 0}$	$C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2 = 835{,}785 > 0$	$\mathbf{C_{44} = -10{,}811 < 0}$	I
	C ($F\bar{4}3m$)	$\mathbf{C_{11} - C_{12} = -366{,}07 < 0}$	$C_{11} + 2C_{12} = 886{,}72 > 0$	$C_{44} = 119{,}65 > 0$	I
4	H ($P\bar{6}m2$)	$C_{11} - \lvert C_{12}\rvert = 250{,}55 > 0$	$C_{33}(C_{11} + 2C_{12}) - 2C_{13}^2 = 1195611 > 0$	$C_{44} = 83{,}32 > 0$	**E**
	T ($I\bar{4}m2$)	$C_{11} - \lvert C_{12}\rvert = 211{,}54 > 0$	$C_{33}(C_{11} + C_{12}) > 2C_{13}^2 = 3708 > 0$	$\mathbf{C_{44} = -4{,}90 < 0}$	I
	C ($F\bar{4}3m$)	$\mathbf{C_{11} - C_{12} = -169{,}68 < 0}$	$C_{11} + 2C_{12} = 907{,}9 > 0$	$C_{44} = 129{,}16 > 0$	I
5	H ($P\bar{6}m2$)	$C_{11} - \lvert C_{12}\rvert = 65{,}24 > 0$	$\mathbf{C_{33}(C_{11} + 2C_{12}) - 2C_{13}^2 = -38{,}16 \times 10^6 < 0}$	$C_{44} = 30{,}18 > 0$	I
6	O ($Immm$)	$C_{11} = 1118{,}35 > 0$, $C_{44} = 68{,}518 > 0$, $C_{55} = 175{,}91 > 0$, $C_{66} = 68{,}39 > 0$	$C_{11}C_{22} - C_{12}^2 = 512204{,}74 > 0$	$C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 = 544545582 > 0$	**E**
	T ($I\bar{4}m2$)	$C_{11} - \lvert C_{12}\rvert = 76{,}77$	$\mathbf{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2 = -69921 < 0}$	$C_{44} = 3{,}76 > 0$	I
7	T ($I\bar{4}m2$)	$C_{11} - \lvert C_{12}\rvert = 143{,}34 > 0$	$C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2 = 3144 > 0$	$\mathbf{C_{44} = -10{,}26 < 0}$	I

Tabla 5.13: *Constantes elásticas (C_{ij}, GPa) calculadas para las estructuras inestables mecánicamente, calculadas con diferente valor de STEPSIZE (SS). Cg, es la configuración y Est, es la estructura, donde O es ortorómbica, T es tetragonal y C es cúbica.*

Cg	Est	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	SS
2	O ($Pmmm$)	637	252	398	637	299	984	285	336	-41.4	0.01
	T ($I\bar{4}m2$)	148	64.6	244	148	244	175	-0.407	-0.407	-42.6	0.01
	C ($F\bar{4}3m$)	342	460	460	342	460	342	202	202	202	0.01
3	O ($Immm$)	1056	83.4	180	339	57.9	1760	-67.9	-24.9	-75.0	0.01
		719	269	-280	413	392	1170	-72.0	-18.6	-40.2	0.0001
	T ($I\bar{4}m2$)	38.0	120	183	38.0	183	124	-45.8	-45.8	-32.7	0.01
		47.6	114	198	48	198	146	-37.5	-37.513	-18.7	0.0001
	C ($F\bar{4}3m$)	203	347	347	203	347	203	41.6	41.6	41.6	0.1
		77.2	406	406	77.2	406	77.2	114	114	114	0.01

5.7.3. Propiedades mecánicas

Seis estructuras, correspondientes a dos sistemas cristalinos (Hexagonal y Ortorrómbico) y tres grupos espaciales diferentes ($P\bar{6}m2$, $Amm2$, $Immm$) fueron estables tanto termodinámicamente como mecánicamente. Por lo tanto, se calcularon los módulos elásticos (reportados en las Tablas 5.15, 5.16, 5.17 y 5.18), la dureza, el coeficiente de Pugh y la anisotropía (Tablas 5.19) de estas estructuras para inferir cómo es su respuesta a diferentes esfuerzos.

La estructura Ortorómbica ($Amm2$, obtenida con la config. 2) es la menos compresible con un módulo de compresibilidad $B = 562{,}9$ GPa y la más ductil (con un coeficiente de Pugh $k = 4{,}28$). A pesar de esto, es una estructura poco dura comparada con las demás ($H_v = 3{,}35$ GPa). Con valores de módulo de elasticidad (E) y (G) bajos, es además una estructura suceptible a deformaciones elásticas y por esfuerzos cortantes. Aunque tiene un alto módulo de compresibilidad B, no es la estructura más dura. La estructura más dura es la Ortorómbica ($Immm$, obtenida con la config. 2) que a su vez es la estructura con un mayor módulo de cizalladura ($G = 263{,}06$). Es decir, aunque los materiales duros son poco compresibles, el módulo G tiene un mayor impacto en la dureza que el módulo B. Esta estructura es también bastante incompresible ($B = 452{,}54$) y resistente a deformaciones cortantes ($G = 263{,}06$). A pesar de no tener el mayor valor del módulo de compresibilidad (B), su valor es alto, y comparables con las estruturas con el máximo valor. Más aún, tiene la mayor resistencia a deformaciones elásticas (con un módulo de elasticidad $E = 978{,}86$), y una alta dureza ($H_v = 24{,}61$ GPa), aunque es un material frágil con $k = 1{,}72$ (siendo la única de las fases que es

Tabla 5.14: *Criterios para estabilidad mecánica calculadas para las estructuras inestables mecánicamente (con el STEPSIZE inicial, 0.001). Sist, es el sistema cristalino, donde H es hexagonal, O es ortorrómbico, M es monoclínico, T es tetragonal y C es cúbico. SS es el STEPSIZE utilizado. Est, es la estabilidad de la fase, donde E es estable e I es una fase inestable*

Cfg.	Sist	Condiciones			SS	Est
2	O ($Pmmm$)	$C_{11} = 636{,}78 > 0$, $C_{44} = 284{,}67 > 0$, $C_{55} = 336{,}31 > 0$, $\mathbf{C_{66} = -41{,}39 < 0}$	$C_{11}C_{22} - C_{12}^2 = 342006 > 0$	$C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 = 238831811 > 0$	0.01	I
	T ($I\bar{4}m2$)	$C_{11} - \lvert C_{12}\rvert = 193{,}23 > 0$	$C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2 = 65{,}35 > 0$	$\mathbf{C_{44} = -0{,}407 < 0}$	0.01	I
	C ($F\bar{4}3m$)	$\mathbf{C_{11} - C_{12} = -117{,}92 < 0}$	$C_{11} + 2C_{12} = 1260 > 0$	$C_{44} = 201{,}85 > 0$	0.01	I
3	O ($Immm$)	$C_{11} = 1056{,}20 > 0$, $\mathbf{C_{44} = -67{,}86 < 0}$, $\mathbf{C_{55} = -24{,}94 < 0}$, $\mathbf{C_{66} = -75{,}03 < 0}$	$C_{11}C_{22} - C_{12}^2 = 351097 > 0$	$C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 = 604966277 > 0$	0.01	I
		$C_{11} = 718{,}84 > 0$, $\mathbf{C_{44} = -72{,}01 < 0}$, $\mathbf{C_{55} = -18{,}55 < 0}$, $\mathbf{C_{66} = -40{,}22 < 0}$	$C_{11}C_{22} - C_{12}^2 = 224512 > 0$	$C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 = 61233734 > 0$	0.0001	I
	T ($I\bar{4}m2$)	$\mathbf{C_{11} - \lvert C_{12}\rvert = -81{,}83 < 0}$	$C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2 = 1170 > 0$	$\mathbf{C_{44} = -45{,}84 < 0}$	0.01	I
		$\mathbf{C_{11} - \lvert C_{12}\rvert = -66{,}60 < 0}$	$C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2 = 1261 > 0$	$\mathbf{C_{44} = -37{,}51 < 0}$	0.0001	I
	C ($F\bar{4}3m$)	$\mathbf{C_{11} - C_{12} = -143{,}71 < 0}$	$C_{11} + 2C_{12} = 897{,}31 > 0$	$C_{44} = 41{,}57 > 0$	0.1	I
		$\mathbf{C_{11} - C_{12} = -328{,}62 < 0}$	$C_{11} + 2C_{12} = 889 > 0$	$C_{44} = 114{,}33 > 0$	0.01	I

Tabla 5.15: *Módulo de compresibilidad (B) de las fases estables termodinámica y mecánicamente. B_V es la aproximación de Voigt, B_R es la aproximación de Reus y B_H es la aproximación de VHR.*

Configuración	Estructura	$\mathbf{B_V}$ (GPa)	$\mathbf{B_R}$ (GPa)	$\mathbf{B_H}$ (GPa)
Configuración 2	Ortorrómbico ($Amm2$)	576.62	549.18	562.90
	Ortorrómbico ($Immm$)	466.53	438.54	452.54
Configuración 3	Hexagonal ($P\bar{6}m2$)	622.69	200.47	411.58
Configuración 4	Hexagonal ($P\bar{6}m2$)	720.48	294.07	507.28
Configuración 6	Ortorrómbico ($Immm$)	368.61	286.00	327.31

Tabla 5.16: *Módulo de elasticidad (E) de las fases estables termodinámica y mecánicamente. E_V es la aproximación de Voigt, E_R es la aproximación de Reus y E_H es la aproximación de VHR.*

Configuración	**Estructura**	$\mathbf{E_V}$ **(GPa)**	$\mathbf{E_R}$ **(GPa)**	$\mathbf{E_H}$ **(GPa)**
Configuración 2	Ortorrómbico ($Amm2$)	649.40	47.072	366.35
	Ortorrómbico ($Immm$)	528.27	4883.1	978.86
Configuración 3	Hexagonal ($P\bar{6}m2$)	350.96	203.00	278.87
Configuración 4	Hexagonal ($P\bar{6}m2$)	437.07	286.43	363.48
Configuración 6	Ortorrómbico ($Immm$)	555.32	322.28	440.31

Tabla 5.17: *Módulo de cizalladura (G) de las fases estables termodinámica y mecánicamente. G_V es la aproximación de Voigt, G_R es la aproximación de Reus y G_H es la aproximación de VHR.*

Configuración	**Estructura**	$\mathbf{G_V}$ **(GPa)**	$\mathbf{G_R}$ **(GPa)**	$\mathbf{G_H}$ **(GPa)**
Configuración 2	Ortorrómbico ($Amm2$)	247.43	15.841	131.64
	Ortorrómbico ($Immm$)	201.43	727.56	263.06
Configuración 3	Hexagonal ($P\bar{6}m2$)	124.80	76.245	100.52
Configuración 4	Hexagonal ($P\bar{6}m2$)	156.22	107.06	131.64
Configuración 6	Ortorrómbico ($Immm$)	222.32	122.80	172.56

frágil). Además, de acuerdo al coeficiente de Poisson ($\nu = 0{,}29$) es una estructura altamente iónica. Por otro lado, la estructura Hexagonal– de la configuración 3, aunque es una estrucutra muy ductil ($k = 4{,}09$), es una estructura suave ($H_v = 2{,}70$ GPa) y con la menor estabilidad mecánica, pues sus valores de G, E y B son bajos y los más pequeños (excepto el B, que es el segundo más pequeño).

La estructura Hexagonal ($P\bar{6}m2$) de la configuración 4 es igualmente una estructura suave, a pesar de tener uno de los valores de B más altos ($B = 507{,}28$ GPa), de nuevo indicando que aunque los módulo B y G contribuyen a la dureza, el módulo de cizalladura (G) lo hace en mayor medida. Esta estructura tiene además poca resistencia a deformaciones elásticas y cortantes, aunque es una estructura ductil ($B/G = 3{,}85$ GPa). Finalmente la estructura Ortoróbica ($Immm$) de la configuración 6 es una estructura ductil ($k = 1{,}90$ GPa) y de las más duras de las obtenidas ($H_v = 16{,}25$ GPa y $v = 0{,}276$). Posee también un módulo de cizalladura y de elasticidad altos ($G = 172{,}56$, $E = 440{,}31$), comparado con las demás estructuras.

5.7.4. Propiedades termodinámicas

La temperatura de Debye (Θ_D) indica la temperatura del mayor modo normal de vibración de un cristal [62]. Esta se calculó a partir de las velocidades de propagación

Tabla 5.18: *Radio de Poisson (ν) de las fases estables termodinámica y mecánicamente. ν_V es la aproximación de Voigt, ν_R es la aproximación de Reus y ν_H es la aproximación de VHR.*

Configuración	**Estructura**	$\nu_{\mathbf{V}}$ **(GPa)**	$\nu_{\mathbf{R}}$ **(GPa)**	$\nu_{\mathbf{H}}$ **(GPa)**
Configuración 2	Ortorrómbico ($Amm2$)	0.3123	0.4857	0.3915
	Ortorrómbico ($Immm$)	0.2534	0.3379	0.2901
Configuración 3	Hexagonal ($P\bar{6}m2$)	0.4061	0.3312	0.3871
Configuración 4	Hexagonal ($P\bar{6}m2$)	0.3989	0.3377	0.3806
Configuración 6	Ortorrómbico ($Immm$)	0.2489	0.3122	0.2758

Tabla 5.19: *Dureza H_v (GPa), coeficiente de Pugh (k) y anisotropía de las fases estables termodinámica y mecánicamente.*

Configuración	**Estructura**	$\mathbf{H_v}$ **(GPa)**	**k**	**B**	**E**	**G**	**v**
Configuración 2	Ortorrómbico ($Amm2$)	3.35	4.28	2.4111	80.47	111.5	∞
	Ortorrómbico ($Immm$)	24.61	1.72	2.7605	5.372	7.267	35.136
Configuración 3	Hexagonal ($P\bar{6}m2$)	2.70	4.09	∞	3.567	1.737	23.910
Configuración 4	Hexagonal ($P\bar{6}m2$)	4.17	3.85	∞	3.288	1.704	9.531
Configuración 6	Ortorrómbico ($Immm$)	16.25	1.90	3.0914	4.924	6.266	44.502

en cada cristal de acuerdo a la Ecuación 3.18. Se puede observar en la Tabla 5.20 que la velocidad de propagación es mayor longitudinal que transversal. Además, son lo suficientemente altas para obtener valores de la temperatura de Debye mayores a 400 K lo que soporta lo establecido en la sección anterior: las estructuras tienen alta dureza [62]. La estructura hexagonal ($P\bar{6}m2$, de las config. 3 y 4) que tienen la menor Θ_D, también son las menos duras. La estructura Ortorómbica ($Immm$) que posee alta dureza también posee una alta Θ_D. Sin embargo, la estructura Ortorómbica ($Amm2$, obtenida con la config. 2) con la mayor Θ_D, tiene una dureza baja. La Θ_D establece la contribución de los módulos elásticos a la dureza. Por lo tanto, aunque la contribución es alta, otros factores pueden afectar la dureza del material, que bien puede ser la densidad, los enlaces en el cristal u otros. Dado que su Θ_D es alta, su estabilidad termodinámica es mayor, pero su estabilidad mecánica es mucho menor que la de las otras estructuras.Asímismo, una alta Θ_D también indica un alto coeficiente de expansión térmica, fuertes enlaces y, como se observa en la Tabla 5.20, un alto punto de fusión con temperaturas que superan los 2000 K.

Tabla 5.20: *Propiedades termodinámicas de las estructuras estables mecánicamente. v_t (km/s) es la velocidad transversal del sonido en el sólido y v_l (km/s) es la velocidad logitudinal, Θ es la temperatura de Debye (K) y T_m es el punto de fusión (K).*

Configuración	**Estructura**	$\mathbf{v_t}$	$\mathbf{v_l}$	$\mathbf{\Theta}$	$\mathbf{T_m}$
Configuración 2	Ortorrómbico ($Amm2$)	4.82	10.90	804.59	–
	Ortorrómbico ($Immm$)	4.10	10.74	630.88	–
Configuración 3	Hexagonal ($P\bar{6}m2$)	3.26	10.54	509.62	2209
Configuración 4	Hexagonal ($P\bar{6}m2$)	3.75	11.15	585.29	5063
Configuración 6	Ortorrómbico ($Immm$)	4.14	10.65	630.95	–

5.7.5. Estabilidad dinámica

Para determinar la estabilidad dinámica de los cristales se construyeron superceldas de $2 \times 2 \times 2$ y se utilizaron los caminos de puntos de alta simetría propuestos por Setyawan et al. en [83]. A pesar de los parámetros de convergencia utilizados, el cálculo de la dispersión de fonones no pudo completarse pues no logró superar la autoconsistencia. Por lo tanto, se establece que no son estables dinámica (con las condiciones y parámetros utilizados en este trabajo). Diversos factores pueden causar que el cálculo no converja. Es posible que estas estructuras no sean estables dinámicamente bajo las condiciones de presión y temperatura en la que fueron evaluadas, pero que lo sean si estas condiciones varían. Por otro lado, como se mencionó antes, la convergencia de los cálculos es altamente dependiente de la base que se utilice. Por lo tanto, es posible que con una modificación en la base utilizada estas puedan converger, debido a que estas estructuras mostraron ser estables tanto termodinámica como mecánicamente.

Capítulo 6

Conclusiones

6.1. Conclusiones

En este trabajo se reportan los resultados de la búsqueda de nuevas fases crsistalinas del sistema $Cr_{2n}N_n$ (con $n = 1, 2, 3, 4$ y 5), utilizando el programa USPEX, y el cálculo de propiedades termodinámicas y mecánicas de estas estructuras, utilizando el programa CRYSTAL14. Se encontraron más de 2000 estructuras, de las cuales se seleccionaron 20, tomando solo una estructura de cada grupo espacial. Se encontró al menos una estructura de cada compuesto evaluado.

Luego de encontrar las fases hipotéticas, se realizaron tres etapas del estudio de sus propiedades, utilizando el progrma CRYSTAL14, con el propósito de encontrar nuevos materiales duros que puedan ser usados como recubrimientos en la industria para proteger herramientas, instrumentación u otros. Para realizar la optimización se hizo inicialmente un anáisis de los parámetros de convergencia FMIXING y LEVSHIFT. Para diferentes valores del parámetro FMIXING, el parámetro LEVSHIFT no tuvo un efecto en el cálculo de la energía del cristal. Para las fases Hexagonal y Trigonal el mejor valor de FMMIXING fue 70 %, mientras que para las fases Ortorómbica y Triclínica el mejor valor fue 50 %.

Con estos parámetros, en la primera etapa se optimizaron las estructuras hipotéticas utilizando el funcional híbrido B3LYP. Con esta aproximación se encontraron los parámetros estructurales y posiciones de Wyckoff de tres fases: Hexagonal–$P\overline{6}m2$, Tetragonal–$I\overline{4}m2$ y Cúbica–$F\overline{4}3m$, todas del compuesto Cr_2N. Además, se determinó que estas estructuras son estables termodinámicamente de acuerdo al valor negativo de sus energías de cohesión y formación.

En la segunda etapa se analizaron las estructuras hipotéticas con dos configuraiones de la base y utilizando el funcional híbrido PBE0. La primera configuración fue la utilizada para el análisis con el funcional B3LYP y se obtuvieron las mismas fases

estables termodinámicamente. De estas se reportan los parámetros estructurales, posiciones de Wyckoff y las energías de cohesión y formación. Todas se obtuvieron del compuesto Cr_2N. Comparado con el funcional B3LYP, para una misma configuración la energía fue menor con este último, es decir fueron más estables termodinámicamente utilizando B3LYP. Con la segunda configuración, se optimizaron cuatro estructuras: Hexagonal–$P\overline{6}m2$, Ortorómbica–$Amm2$, Cúbico–$F\overline{4}3m$ y Tetragonal–$P\overline{3}m1$, todas del compuesto Cr_2N. De estas se reportan las propiedades estructurales, posiciones de Wyckoff y las energías de cohesión y formación. De acuerdo al valor positivo de la energía de formación de la estructura tetragonal (+0.66 eV), siendo esta la única inestable termodinámicamente. De las estructuras estables se calcularon las constantes elásticas y al no superar la autoconsistencia, se determinó que estas estructuras no son estables mecánicamente.

En la tercera etapa se evaluaron seis nuevas configuraciones de la base para encontrar estructuras mecánicamente estables. Se encontraron tres nuevas fases cristalinas todas del compuesto Cr_2N: Hexagonal–$P\overline{6}m2$, Ortorómbico–$Amm2$ y Ortorómbico–$Immm$. De estas, se reporta el análisis de estabilidad termodinámica, propiedades estructurales y posiciones de Wyckoff y los parámetros termodinámicos: temperatura de Debye (Θ_D) y temperatura de fusión (Tm). De acuerdo al valor negativo de las energías, las tres estructuras son estables termodinámicamente, siendo la estructura Ortorómbica–$Amm2$ la más estable, con la menor energía de formación (-5.43 eV), y la estructura Hexagonal–$P\overline{6}m2$ la menos estable termodinámicamente (con -3.65 eV energía de formación).

Se determinó que las tres estructuras son además estables mecánicamente utilizando las desigualdades propuestas para cada sistema cristalino. Por lo tanto se calcularon las propiedades mecánicas: módulos de elasticidad (módulo de compresibilidad B, módulo de cizalladura G, módulo de elasticidad E y coeficiente de Poisson ν) utilizando la aproximación de Voigt, Reuss y Hill (VRH), el coeficiente de Pugh (k) y la dureza (H_V) con la aproximación de Vicker. La estructura Ortorómbia–$Amm2$ tiene el valor más alto de módulo de compresibilidad (B), lo que indica que es la estructura más estable mecánicamente. De acuerdo al coeficiente de Poisson ($v \sim 0{,}3$) las tres estructuras son duras. Y de acuerdo al radio de Pugh la estructura Ortorómbica–$Immm$ es frágil, mientras que las demás son ductiles.

Con respecto a la temperatura de Debye (Θ_D), mayor a 400 K, todas las estructuras tienen alta dureza. Es decir, también son resistentes a la corrosión, de acuerdo a la correlación entre estos parámetros. La estructura Ortorómbica–$Amm2$ es la que tiene la mayor temperatura de Debye lo que soporta que sea la estructura más estable. Sin embargo, tiene una baja dureza comparada con las demás estructuras. Es decir, aunque tiene alto módulo B, otros factores influyen en la dureza, como un bajo módulo de cizalladura (G), lo que además indica una mayor influencia del módulo G que el módulo B en la dureza. La estructura más dura es la Ortorómbica–$Immm$, la cual

también tiene una alta temperatura de Debye, y a su vez es la estructura más elástica (con el mayor valor de módulo de elasticidad $E = 978{,}86$ GPa).

Con relación a la estabilidad dinámica de las estructuras encontradas, no se logró determinar las frecuencias fonónicas de las mismas pues con los parámetros utilizados no se consiguió superar la autoconsistencia. Por lo tanto, (como se indica más adelante, en la sección 6.3) se requiere realizar nuevos cálculos para determinar si las estructuras son dnámicamente estables utilizando otros parámetros y condiciones.

Se encontraron tres nuevas estructuras del Cr_2N. La estructura Hexagonal–$P\overline{6}m2$. ha sido reportada previamente como aquella que presenta la mayor dureza, incluso más duro que el CrN y por lo tanto tiene un alto potencial para aplicaciones en películas y recubrimientos [3]. Debido a la dureza de las estructuras, a su consecuente resistencia a la corrosión y a las propiedades bactericidas ya conocidas del compuesto, estas estructuras muestran un potencial como uso en recubrimientos duros con aplicaciones en industrias como la médica o la aeroespacial.

6.2. Productos

6.2.1. Artículo

A partir del presente trabajo se escribió el artículo de revisión: *First principles study of the thermodynamic, mechanical and electronic properties of hypothetical and new crystalline phases of Chromium Nitrides*, en el que se reportan los resultados del presente trabajo, se comparan con los resultados de la primera parte del proyecto de investigación al que este trabajo está adscrito: "Estabilidad de fases hipotéticas de Nitruro de Dicromo – segunda fase" con código 881-000045, y además se agrega un análisis mecánico de las estructuras reportadas por la primera fase del proyecto.

Abstract: Chromium Nitrides are widely used materials in coating and engineering tools due to their good mechanical properties, such wear and corrosion resistance, low friction coefficient and due to its potential as antibacterial material. Here we report the results of first principles calculation performed to determine the thermodynamic and mechanical properties and stability of the system $Cr-N$. We report formation energy, cohesive energy, lattice parameters, Wyckoff positions, elastic constants, elastic moduli and Debey temperature. Furthermore, we report the electronic properties of the Cr_2N, through density of states, band structure and electron charge density calculations. To achieve this, first we used the USPEX code to find hypothetical crystalline structures and then with the software CRYSTAL14 we optimized their geometry and studied their properties. We performed first principles calculations using the Density Functional Theory (DFT) method with the PBE0 hybrid functional for exchange and correlation energy. As result, we found two stable phases of CrN and three new stable phases of

Cr_2N.

6.2.2. Póster

Presentación de póster en el 6º Congreso Nacional de Ingeniería Física (VI CNIF) / 1st Applied Physics, Engineering Innovation (APEI), con el trabajo títulado: ”Nuevas fases cristalinas de Nitruro de Dicromo (Cr_2N)”.

Resumen:Análisis espectroscópicos de nitruro de dicromo (Cr_2N) sintetizado revelan que su fase cristalina es del tipo $P\overline{3}1m$. Este material ha sido ampliamente estudiado utilizando la teoría del funcional densidad (DFT) para analizar sus propiedades. Se estudiaron tres fases cristalinas no reportadas y la estructura sintetizada, utilizando el funcional híbrido Lee-Yang-Parr con tres parámetros de Becke (B3LYP). Utilizando el software USPEX, que utiliza un agoritmo evolutivo, se encontraron más de 100 estructuras posibles. Estas estructuras fueron evaluadas utilizando el software Crystal14 para optimizar su geometría y sus parámetros de red. Se encontró que tres de esas estructuras tienen estabilidad termodinámica: $P\overline{6}m2$, $I\overline{4}m2$ y $F\overline{4}3m$. A estas estructuras se les calculó la energía de cohesión y los parámetros estructurales.

6.2.3. Presentación

Presentación oral en el X Congreso Internacional de Materiales CIM 2019, con el trabajo titulado: ”Estudio de primeros principios de la estabilidad mecánica y termodinámica del nitruro de cromo ($Cr-N$)”.

Resumen: Los nitruros de cromo son materiales ampliamente utilizados en recubrimientos y en herramientas debido a sus buenas propiedades mecánicas, su alta dureza, su resistencia a la corrosión, su bajo coeficiente de fricción y su potencial antibacterial. El dinitruro de cromo (Cr_2N), por ejemplo, esutilizado en aleaciones de acero y en bicapas con cobre para ser utilizado en instrumentación médica. En este trabajo se reportan los resultados de cálculos de primeros principios para determinar la estabilidad termodinámica y las propiedades mecánicas del sistema $Cr-N$. Se evaluaron las fases cristalinas del CrN reportadas en la literatura y nuevas fases encontradas para el Cr_2N. Reportamos la energía de formación, la energía de cohesión, los parámetros de red, las posiciones de Wyckoff, las costantes elásticas, los módulos elásticos y la temperatura de Debye. Los cálculos se hicieron usando la Teoría del Funcional Densidad (DFT) con el funcional híbrido PBE0, utilizado el software CRYSTAL14. Para la predicción de nuevas fases cristalinas se utilizó elsoftware USPEX. Se encontraron tres nuevas estructuras del Cr_2N estables termodinámica y mecánicamente. De las cuatro estructuras del CrN evaluadas, dos resultaron ser inestables mecánicamente.

6.2.4. Código de selección de estructuras

Como se describió en la sección 5.3, se escribió un código en Python que permite construir archivos que puedan ser analizados con CRYSTAL14 a partir de los resultados de USPEX. Este código queda de libre acceso en el apéndice B, para que otros estudiantes e investigadores del departamento puedan utilizarlo y optimizar trabajo al estudiar fases cristalinas.

6.3. Trabajo futuro

Debido a los resultados obtenidos para el cálculo de la estabilidad dinámica, se deben continuar los cálculos de estas frecuencias utilizando otros criterios diferentes a los utilizados en este trabajo, que mejoren la optimizacíon o que incluyan cálculos en otras condiciones. Estos podría utilizar una base diferente o generarse otras condiciones de presión y temperatura. En caso de encontrarse estas estructuras estables, y de acuerdo a los resultados acá reportados, estas fases podrían pasar a una fase experimental, en la que sean sintetizados y se corroboren sus propiedades y aplicaciones. Además, aunque se encontraron fases hipotéticas de otros compuestos del sistema $Cr_{2n}N_n$ (con $n = 1, 2, 3, 4$ y 5), solo se optimizaron estructuras correspondientes al compuesto Cr_2N. Por lo tanto, otras condiciones y parámetros deben ser igualmente evaluados para optimizar y calcular las propiedades de estas fases hipotéticas.

Bibliografía

[1] Davide Campoccia, Lucio Montanaro, and Carla Renata Arciola. A review of the biomaterials technologies for infection-resistant surfaces. *Biomaterials*, 34(34):8533–8554, 2013.

[2] Yu-Jie Chang, Chia-Lin Li, Jyh-Wei Lee, Fan-Bin Wu, and Li-Chun Chang. Evaluation of antimicrobial abilities of cr2n/cu multilayered thin films. *Thin Solid Films*, 518(24):7551–7556, 2010.

[3] MF Yan and HT Chen. Structural, elastic and electronic properties of cr2n: A first-principles study. *Computational Materials Science*, 88:81–85, 2014.

[4] John A Disegi, Richard L Kennedy, and Robert Pilliar. Cobalt-base alloys for biomedical applications. ASTM Danvers, 1999.

[5] Sophie Williams, Graham Isaac, Peter Hatto, Martin H Stone, Eileen Ingham, and John Fisher. Comparative wear under different conditions of surface-engineered metal-on-metal bearings for total hip arthroplasty. *The Journal of arthroplasty*, 19(8):112–117, 2004.

[6] Jafar Hasan, Russell J Crawford, and Elena P Ivanova. Antibacterial surfaces: the quest for a new generation of biomaterials. *Trends in biotechnology*, 31(5):295–304, 2013.

[7] Mukesh Doble, Ken Rollins, and Anil Kumar. *Green chemistry and engineering*. Academic Press, 2010.

[8] Massachusetts Institute of Technology, 2018.

[9] E Güler and M Güler. A benchmark for some bulk properties of bcc iron. *The International Journal of Multiphysics*, 7(2), 2016.

[10] Vijaya Adhikari, ZTY Liu, NJ Szymanski, Indiras Khatri, Daniel Gall, Pankaj Sarin, and SV Khare. First-principles study of mechanical and magnetic properties of transition metal (m) nitrides in the cubic m4n structure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 120:197–206, 2018.

[11] Adrian P Mouritz. *Introduction to aerospace materials*. Elsevier, 2012.

[12] Mark Orazem. *Underground pipeline corrosion.* Number 63. Elsevier, 2014.

[13] S-J Kim, T Marquart, and HF Franzen. Structure refinement for cr2n. *Journal of the Less Common Metals*, 158(1):L9–L10, 1990.

[14] Shiqing Ma, Ying Liu, Jinwen Ye, Hao Zhang, and Jia Pang. Theoretical study on the elastic, electronic and thermodynamic properties of trigonal-type cr2n under high pressures. *Computational Materials Science*, 95:620–625, 2014.

[15] Ran Yu, Yehua Jiang, and Rong Zhou. First-principle studies of the stability, electronic and elastic properties of trigonal-type m2n (m= cr, v, nb and ta). *Solid State Communications*, 186:32–37, 2014.

[16] Alexander G Kvashnin, Artem R Oganov, Artem I Samtsevich, and Zahed Allahyari. Computational search for novel hard chromium-based materials. *The journal of physical chemistry letters*, 8(4):755–764, 2017.

[17] T-H Lee, C-S Oh, Heung Nam Han, Chang Gil Lee, S-J Kim, and Setsuo Takaki. On the crystal structure of cr2n precipitates in high-nitrogen austenitic stainless steel. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 61(2):137–144, 2005.

[18] T-H Lee, S-J Kim, and Setsuo Takaki. On the crystal structure of cr2n precipitates in high-nitrogen austenitic stainless steel. ii. order–disorder transition of cr2n during electron irradiation. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 62(2):190–196, 2006.

[19] Moo-Han Kim, Gyu-Yong Kim, Eui-Bae Lee, Seung-Hoon Lee, and Yu-Shin Sohn. Development of antimicrobial concrete for sewage structures and application to construction field. *Journal of the Korea Institute of Building Construction*, 6(3):91–97, 2006.

[20] Francis Ménil. Modélisation des temps de réponse des capteurs chimiques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Séries IIC-Chemistry*, 4(12):899–904, 2001.

[21] VN Gridnev, VG Ivanchenko, VV Pogorelaya, and VK Sul'zhenko. Phase equilibrium in alloys of the system cr-hf-n. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 27(8):659–663, 1988.

[22] XZ Li, J Zhang, and DJ Sellmyer. Tem study of crystalline structures of cr–n thin films. *Journal of applied crystallography*, 37(6):1010–1012, 2004.

[23] Paul H Mayrhofer, Florian Rovere, Martin Moser, Christian Strondl, and Roel Tietema. Thermally induced transitions of crn thin films. *Scripta Materialia*, 57(3):249–252, 2007.

[24] Je-Kang Du, Chih-Yeh Chao, Yu-Ting Jhong, Chung-Hao Wu, and Ju-Hui Wu. Effects of cr2n precipitation on the antibacterial properties of aisi 430 stainless steel. *Metals*, 6(4):73, 2016.

[25] Johannes Hoja, Anthony M Reilly, and Alexandre Tkatchenko. First-principles modeling of molecular crystals: structures and stabilities, temperature and pressure. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 7(1):e1294, 2017.

[26] Ali H Reshak and Morteza Jamal. Dft calculation for elastic constants of orthorhombic structure within wien2k code: A new package (ortho-elastic). *Journal of Alloys and Compounds*, 543:147–151, 2012.

[27] Kyle A Baseden and Jesse W Tye. Introduction to density functional theory: Calculations by hand on the helium atom. *Journal of Chemical Education*, 91(12):2116–2123, 2014.

[28] Pouya Dianat. Unconventional photo capacitor with giant light induced capacitance enhancement. In *Photodetectors*, pages 471–510. Elsevier, 2016.

[29] Chapter 10 - correlation of the electronic motions. In Lucjan Piela, editor, *Ideas of Quantum Chemistry*, pages 498 – 566. Elsevier, Amsterdam, 2007.

[30] SM Blinder. Basic concepts of self-consistent-field theory. *American Journal of Physics*, 33(6):431–443, 1965.

[31] P Hohenberg. P. hohenberg and w. kohn, phys. rev. 136, b864 (1964). *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964.

[32] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.

[33] Xavier Andrade. *Cálculo de la estructura electrónica por un método multinivel.* PhD thesis, Master Thesis, Universidad de Chile, 2004.

[34] Joachim Paier, Robin Hirschl, Martijn Marsman, and Georg Kresse. The perdew–burke–ernzerhof exchange-correlation functional applied to the g2-1 test set using a plane-wave basis set. *The Journal of chemical physics*, 122(23):234102, 2005.

[35] Ran Yu, Xiaoyu Chong, Yehua Jiang, Rong Zhou, Wen Yuan, and Jing Feng. The stability, electronic structure, elastic and metallic properties of manganese nitrides. *RSC Advances*, 5(2):1620–1627, 2015.

[36] Charles Kittel et al. *Introduction to solid state physics*, volume 8. Wiley New York, 1976.

[37] Jarl B Rosenholm. Critical evaluation of dipolar, acid-base and charge interactions i. electron displacement within and between molecules, liquids and semiconductors. *Advances in colloid and interface science*, 247:264–304, 2017.

[38] Jurgen M Honig. *Thermodynamics: principles characterizing physical and chemical processes*. Academic Press, 2013.

[39] Viswanathan S Saji and RM Cook. *Corrosion protection and control using nanomaterials*. Elsevier, 2012.

[40] Maarten De Jong, Wei Chen, Thomas Angsten, Anubhav Jain, Randy Notestine, Anthony Gamst, Marcel Sluiter, Chaitanya Krishna Ande, Sybrand Van Der Zwaag, Jose J Plata, et al. Charting the complete elastic properties of inorganic crystalline compounds. *Scientific data*, 2:150009, 2015.

[41] DG Pettifor. Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics. *Materials science and technology*, 8(4):345–349, 1992.

[42] Lijing Wang. *Performance Testing of Textiles: Methods, Technology and Applications*. Woodhead Publishing, 2016.

[43] WF Perger, J Criswell, Bartolomeo Civalleri, and Roberto Dovesi. Ab-initio calculation of elastic constants of crystalline systems with the crystal code. *Computer Physics Communications*, 180(10):1753–1759, 2009.

[44] Max Born and Kun Huang. *Dynamical theory of crystal lattices*. Clarendon press, 1954.

[45] Duane C Wallace. *Thermodynamics of crystals*. Courier Corporation, 1998.

[46] Shiwu Gao. Linear-scaling parallelization of the wien package with mpi. *Computer Physics Communications*, 153(2):190–198, 2003.

[47] Karlheinz Schwarz. Dft calculations of solids with lapw and wien2k. *Journal of Solid State Chemistry*, 176(2):319–328, 2003.

[48] Félix Mouhat and François-Xavier Coudert. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Physical Review B*, 90(22):224104, 2014.

[49] Masayuki Fukuichi, Hiroyoshi Momida, Masaaki Geshi, Masato Michiuchi, Koichi Sogabe, and Tamio Oguchi. First-principles calculations on the origin of mechanical properties and electronic structures of 5 d transition metal monocarbides mc (m= hf, ta, w, re, os, ir, and pt). *Journal of the Physical Society of Japan*, 87(4):044602, 2018.

[50] Michel Biron. *Material Selection for Thermoplastic Parts: Practical and Advanced Information*. William Andrew, 2015.

[51] Kaiming Wang, Dong Du, Baohua Chang, Yuxiang Hong, Jiang Ju, Shuting Sun, and Hanguang Fu. Mechanical properties, electronic structures, and debye temperature of nixby compounds obtained by the first principles calculations. *Crystals*, 8(12):451, 2018.

[52] Haichuan Chen, Lijun Yang, and Jianping Long. First-principles investigation of the elastic, vickers hardness and thermodynamic properties of al–cu intermetallic compounds. *Superlattices and Microstructures*, 79:156–165, 2015.

[53] Mokarram Hossain and Paul Steinmann. Continuum physics of materials with time-dependent properties: reviewing the case of polymer curing. In *Advances in Applied Mechanics*, volume 48, pages 141–259. Elsevier, 2015.

[54] U Drögemüller, M Fleckenstein, and S Liermann. Hydraulic fracturing. 2015.

[55] Ankur Vaidya and Kamla Pathak. Mechanical stability of dental materials. In *Applications of Nanocomposite Materials in Dentistry*, pages 285–305. Elsevier, 2019.

[56] Sergey Zherebtsov, Irina P Semenova, Halina Garbacz, and Maciej Motyka. Advanced mechanical properties. In *Nanocrystalline Titanium*, pages 103–121. Elsevier, 2019.

[57] T Więcek, A Wasilewski, and M Kulig. Study of static young modulus of hydroxyapatite. *Acta Physica Polonica, A.*, 135(6), 2019.

[58] Z Pavlík, M Pavlíková, and M Záleská. Properties of concrete with plastic polypropylene aggregates. In *Use of Recycled Plastics in Eco-efficient Concrete*, pages 189–213. Elsevier, 2019.

[59] Wei Dong Ling, Pan Wei, Ji Zheng Duan, and Wen Shan Duan. First-principles study of newly synthesized nanolaminate mo2ga2c. *Modern Physics Letters B*, 31(27):1750248, 2017.

[60] George Neville Greaves, AL Greer, Roderic S Lakes, and Tanguy Rouxel. Poisson's ratio and modern materials. *Nature materials*, 10(11):823, 2011.

[61] Xinghong Zhang, Xiaoguang Luo, Jiecai Han, Jinping Li, and Wenbo Han. Electronic structure, elasticity and hardness of diborides of zirconium and hafnium: First principles calculations. *Computational materials science*, 44(2):411–421, 2008.

[62] C Li and Z Wang. Computational modelling and ab initio calculations in max phases–i. In *Advances in Science and Technology of Mn+ 1AXn Phases*, pages 197–222. Elsevier, 2012.

[63] Victor Khentov, Vladimir V Semchenko, and Hussein Hanaa Hassan Hussein. Increasing the rate of the direct synthesis complex compounds. In *Direct Synthesis of Metal Complexes*, pages 279–313. Elsevier, 2018.

[64] ZQ Lv, ZP Shi, Y Gao, ZH Wang, SH Sun, and WT Fu. Electronic and elastic properties of ε-phases cr2-xvxn (x= 0, 1, 2) from density-functional calculations. *Journal of Alloys and Compounds*, 583:79–84, 2014.

[65] Eric Stauffer, Julia A Dolan, and Reta Newman. *Fire debris analysis.* Academic Press, 2007.

[66] Göran Grimvall, Blanka Magyari-Köpe, Vidvuds Ozoliņš, and Kristin A Persson. Lattice instabilities in metallic elements. *Reviews of Modern Physics*, 84(2):945, 2012.

[67] G Kresse, J Furthmüller, and J Hafner. Ab initio force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphite. *EPL (Europhysics Letters)*, 32(9):729, 1995.

[68] Y Li, LJ Zhang, T Cui, YW Li, Y Wang, YM Ma, and GT Zou. First-principles studies of phonon instabilities in agi under high pressure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(19):195218, 2008.

[69] Universidad Eafit. Centro de cómputo apolo. urlhttp://www.eafit.edu.co/apoloabout-apolo, 2019.

[70] AR Oganov and CW Glass. Uspex. *J. Chem. Phys.*, 124, 2006.

[71] AR Oganov, AO Lyakhov, and M Valle. Uspex. *Acc. Chem. Res.*, 2011.

[72] R Dovesi, R Orlando, A Erba, CM Zicovich-Wilson, B Civalleri, S Casassa, L Maschio, M Ferrabone, M De La Pierre, P D'Arco, Y Noel, M Causa, M Rerat, and B Kirtman. Crystal14. *Int. J. Quantum Chem.*, 114:1287–1317, 2014.

[73] R Dovesi, VR Saunders, C Roetti, R. Orlando, CM Zicovich-Wilson, F Pascale, B Civalleri, K Doll, NM Harrison, IJ Bush, P D'Arco, M Llunell, M Causà, and Y Noël. Crystal14 user's manual.

[74] Daniel Câmara. *Bio-inspired networking.* Elsevier, 2015.

[75] Stefan Droste, Thomas Jansen, and Ingo Wegener. Dynamic parameter control in simple evolutionary algorithms. In *Foundations of Genetic Algorithms 6*, pages 275–294. Elsevier, 2001.

[76] David Corne and Michael A Lones. Evolutionary algorithms. *Handbook of Heuristics*, pages 1–22, 2018.

[77] Andrew N Sloss and Steven Gustafson. 2019 evolutionary algorithms review. *arXiv preprint arXiv:1906.08870*, 2019.

[78] Agoston E Eiben, James E Smith, et al. *Introduction to evolutionary computing*, volume 53. Springer, 2003.

[79] The University of Edinburgh. Quantum physics. urlhttps://www2.ph.ed.ac.uk/ gja/qp/, 2019.

[80] University of Bristol. The self-consistent field (scf) method. urlhttp://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2002/grant/webcomp/scf.html, 2019.

[81] P. Giannozzi, O. Andreussi, T Brumme, O Bunau, M Buongiorno Nardelli, M Calandra, R Car, C Cavazzoni, D Ceresoli, M Cococcioni, N Colonna, I Carnimeo, A Dal Corso, S de Gironcoli, P Delugas, R A DiStasio Jr, A Ferretti, A Floris, G Fratesi, G Fugallo, R Gebauer, U Gerstmann, F Giustino, T Gorni, J Jia, M Kawamura, H-Y Ko, A Kokalj, E Küçükbenli, M Lazzeri, M Marsili, N Marzari, F Mauri, N L Nguyen, H-V Nguyen, A Otero de-la Roza, L Paulatto, S Poncé, D Rocca, R Sabatini, B Santra, M Schlipf, A P Seitsonen, A Smogunov, I Timrov, T Thonhauser, P Umari, N Vast, X Wu, and S Baroni. Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46):465901, 2017.

[82] Crystal resources page.

[83] Wahyu Setyawan and Stefano Curtarolo. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational materials science*, 49(2):299–312, 2010.

Appendices

Apéndice A

Configuración de la base

A.1. Base B3LYP

```
      HEXAGONAL
CRYSTAL
0 0 0
187
    3.14000    3.14000    3.50600    90.00000    90.00000    120.00000
3
        24    0.6667    0.3333    0.5000    1.0000
        24    0.0000    0.0000    0.0000    1.0000
         7    0.6667    0.3333    0.0000    1.0000
OPTGEOM
TOLDEG
0.01
TOLDEX
0.01
TOLDEE
5
ENDOPT
END
7  4
0  0  7  2.0  1.0
  7590.0        0.000889
   991.2        0.008994
   190.1        0.05287
    52.69       0.1710
     18.10      0.3612
      7.048     0.4027
       2.922    0.1549
```

```
0  1  3  5.0  1.0
  18.40        -0.02807        0.01869
   4.242        -0.1146         0.10130
   1.347        0.1890          0.2394
0  1  1  0.0  1.0
  0.422        1.0        1.0
0  1  1  0.0  1.0
  0.113        1.0        1.0
24  7
0  0  8  2.0  1.0
  268186.0         0.000228
   38450.0         0.001929
    8196.8         0.0111
     2145.22        0.05
      647.063       0.17013
       223.658      0.3689
        87.3526      0.4035
         36.2695     0.1435
0  1  6  8.0  1.0
  673.598        -0.0055        0.00850
   160.774        -0.0685        0.0608
   53.4355        -0.128         0.2122
    21.1062        0.2526        0.3977
     8.9184        0.6295        0.4003
      3.1675        0.276         0.2146
0  1  4  8.0  1.0
  34.5046        0.023        -0.0234
   14.0107      -0.2664      -0.0747
   5.5869        -0.8325      0.1897
    2.5492       0.8768       1.2982
0  1  1  2.0  1.0
  1.0884        1.0        1.0
0  1  1  0.0  1.0
  0.4521        1.0        1.0
0  3  5  4.0  1.0
  18.0911      0.0809
   4.9429      0.3265
   1.6725       0.538
     0.6396      0.4633
      0.2132     1.0
0  3  1  0.0  1.0
  0.2532        1.0
99  0
```

```
ENDBS
DFT
B3LYP
ENDDFT
SHRINK
8  8
LEVSHIFT
5  0
FMIXING
90
MAXCYCLE
200
END
```

A.2. Configuraciones PBE0

A.2.1. Configuración 0

```
    HEXAGONAL
CRYSTAL
0 0 0
187
    3.14000    3.14000    3.50600    90.00000    90.00000    120.00000
    3
        24    0.6667    0.3333    0.5000    1.0000
        24    0.0000    0.0000    0.0000    1.0000
         7    0.6667    0.3333    0.0000    1.0000
OPTGEOM
TOLDEG
0.01
TOLDEX
0.01
TOLDEE
5
ENDOPT
END
7  4
0  0  7  2.0  1.0
  7590.0       0.000889
   991.2       0.008994
   190.1       0.05287
    52.69      0.1710
```

```
     18.10        0.3612
      7.048       0.4027
       2.922      0.1549
0  1  3  5.0  1.0
  18.40       -0.02807       0.01869
   4.242      -0.1146        0.10130
   1.347       0.1890        0.2394
0  1  1  0.0  1.0
  0.422       1.0        1.0
0  1  1  0.0  1.0
  0.113    1.0    1.0
24  7
0  0  8  2.0  1.0
  268186.0        0.000228
   38450.0        0.001929
   8196.8         0.0111
    2145.22       0.05
     647.063      0.17013
      223.658     0.3689
       87.3526    0.4035
        36.2695   0.1435
0  1  6  8.0  1.0
  673.598        -0.0055       0.00850
   160.774       -0.0685       0.0608
   53.4355       -0.128        0.2122
    21.1062      0.2526        0.3977
     8.9184      0.6295        0.4003
      3.1675     0.276         0.2146
0  1  4  8.0  1.0
  34.5046        0.023         -0.0234
   14.0107       -0.2664       -0.0747
   5.5869       -0.8325        0.1897
    2.5492      0.8768         1.2982
0  1  1  2.0  1.0
  1.0884       1.0        1.0
0  1  1  0.0  1.0
  0.4521       1.0        1.0
0  3  5  4.0  1.0
  18.0911       0.0809
   4.9429       0.3265
   1.6725       0.538
    0.6396     0.4633
     0.2132    1.0
```

```
0  3  1  0.0  1.0
  0.2532     1.0
99  0
ENDBS
DFT
PBE0
ENDDFT
SHRINK
8  8
LEVSHIFT
5  0
FMIXING
90
MAXCYCLE
200
END
```

A.2.2. Configuración 1

```
    HEXAGONAL
CRYSTAL
0 0 0
187
    3.14000    3.14000    3.50600    90.00000    90.00000    120.00000
    3
        24    0.6667    0.3333    0.5000    1.0000
        24    0.0000    0.0000    0.0000    1.0000
         7    0.6667    0.3333    0.0000    1.0000
OPTGEOM
TOLDEG
0.01
TOLDEX
0.01
TOLDEE
5
ENDOPT
END
7 3
0  0  7  2.0  1.0
  7590.0        0.000889
   991.2        0.008994
   190.1        0.05287
    52.69       0.1710
```

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

```
ENDBS
DFT
PBE0
ENDDFT
SHRINK
13  13
LEVSHIFT
5  0
FMIXING
50
MAXCYCLE
900
END
```

A.3. Configuraciones luego de pruebas de convergecia

A.3.1. Configuración 2

```
   HEXAGONAL
CRYSTAL
0 0 0
187
    3.14000    3.14000    3.50600    90.00000    90.00000    120.00000
   3
        24    0.6667    0.3333    0.5000
        24    0.0000    0.0000    0.0000
         7    0.6667    0.3333    0.0000
OPTGEOM
TOLDEG
0.01
TOLDEX
0.01
TOLDEE
5
ENDOPT
END
7 2
1  0  3  2.  0.
1  1  3  5.  0.
24  5
1  0  3  2.  0.
1  1  3  8.  0.
```

```
1  1  3  8.  0.
1  1  3  2.  0.
1  3  3  4.  0.
99  0
ENDBS
DFT
PBE0
ENDDFT
SHRINK
13  13
LEVSHIFT
5  0
FMIXING
70
MAXCYCLE
900
END
```

A.3.2. Configuración 3

```
    HEXAGONAL
CRYSTAL
0 0 0
187
     3.14000     3.14000     3.50600     90.00000     90.00000     120.00000
    3
          24     0.6667     0.3333     0.5000
          24     0.0000     0.0000     0.0000
           7     0.6667     0.3333     0.0000
OPTGEOM
TOLDEG
0.01
TOLDEX
0.01
TOLDEE
5
ENDOPT
END
7  4
0  0  7  2.0  1.0
  7590.0        0.000889
   991.2        0.008994
   190.1        0.05287
```

```
    52.69     0.1710
     18.10     0.3612
      7.048     0.4027
       2.922     0.1549
0  1  3  5.0  1.0
  18.40        -0.02807        0.01869
   4.242        -0.1146        0.10130
    1.347        0.1890        0.2394
0  1  1  0.0  1.0
  0.422        1.0        1.0
0  1  1  0.0  1.0
  0.113        1.0        1.0
24  7
0  0  8  2.0  1.0
  268186.0        0.000228
   38450.0        0.001929
    8196.8        0.0111
     2145.22     0.05
      647.063     0.17013
       223.658     0.3689
        87.3526     0.4035
         36.2695     0.1435
0  1  6  8.0  1.0
  673.598        -0.0055        0.00850
   160.774        -0.0685        0.0608
    53.4355        -0.128        0.2122
     21.1062     0.2526     0.3977
      8.9184     0.6295     0.4003
       3.1675     0.276     0.2146
0  1  4  8.0  1.0
  34.5046        0.023        -0.0234
   14.0107        -0.2664        -0.0747
    5.5869        -0.8325        0.1897
     2.5492     0.8768     1.2982
0  1  1  2.0  1.0
  1.0884        1.0        1.0
0  1  1  0.0  1.0
  0.4521        1.0        1.0
0  3  4  4.0  1.0
  18.0911        0.0809
   4.9429        0.3265
    1.6725        0.538
     0.6396     0.4633
```

```
0  3  1  0.0  1.0
  0.2532     1.0
99  0
ENDBS
DFT
PBE0
ENDDFT
SHRINK
13  13
LEVSHIFT
5  0
FMIXING
70
MAXCYCLE
900
END
```

A.3.3. Configuración 4

```
    HEXAGONAL
CRYSTAL
0 0 0
187
    3.14000     3.14000     3.50600     90.00000     90.00000     120.00000
    3
        24     0.6667     0.3333     0.5000
        24     0.0000     0.0000     0.0000
         7     0.6667     0.3333     0.0000
OPTGEOM
TOLDEG
0.01
TOLDEX
0.01
TOLDEE
5
ENDOPT
END
7  4
0  0  7  2.0  1.0
  7590.0        0.000889
   991.2        0.008994
   190.1        0.05287
```

```
    52.69     0.1710
     18.10     0.3612
      7.048     0.4027
       2.922     0.1549
0  1  3  5.0  1.0
  18.40        -0.02807        0.01869
  4.242        -0.1146         0.10130
  1.347        0.1890          0.2394
0  1  1  0.0  1.0
  0.422        1.0             1.0
0  1  1  0.0  1.0
  0.113        1.0             1.0
24  7
0  0  8  2.0  1.0
  268186.0        0.000228
   38450.0        0.001929
   8196.8         0.0111
    2145.22     0.05
     647.063     0.17013
      223.658     0.3689
       87.3526     0.4035
        36.2695     0.1435
0  1  6  8.0  1.0
  673.598        -0.0055         0.00850
   160.774        -0.0685         0.0608
   53.4355        -0.128          0.2122
    21.1062     0.2526     0.3977
     8.9184     0.6295     0.4003
      3.1675     0.276     0.2146
0  1  4  8.0  1.0
  34.5046        0.023          -0.0234
   14.0107        -0.2664        -0.0747
   5.5869         -0.8325        0.1897
    2.5492     0.8768     1.2982
0  1  1  1.0  1.0
  1.0884         1.0            1.0
0  1  1  0.0  1.0
  0.4521         1.0            1.0
0  3  4  5.0  1.0
  18.0911        0.0809
   4.9429        0.3265
   1.6725        0.538
    0.6396     0.4633
```

```
0  3  1  0.0  1.0
  0.2532        1.0
99  0
ENDBS
DFT
PBE0
ENDDFT
SHRINK
13  13
LEVSHIFT
5  0
FMIXING
70
MAXCYCLE
900
END
```

A.3.4. Configuración 5

```
    HEXAGONAL
CRYSTAL
0 0 0
187
    3.14000    3.14000    3.50600    90.00000    90.00000    120.00000
    3
        24    0.6667    0.3333    0.5000
        24    0.0000    0.0000    0.0000
         7    0.6667    0.3333    0.0000
OPTGEOM
TOLDEG
0.01
TOLDEX
0.01
TOLDEE
5
ENDOPT
END
7  4
0  0  7  2.0  1.0
  7590.0        0.000889
   991.2        0.008994
   190.1        0.05287
```

```
    52.69     0.1710
     18.10     0.3612
      7.048     0.4027
       2.922     0.1549
0  1  3  5.0  1.0
  18.40        -0.02807        0.01869
   4.242        -0.1146        0.10130
    1.347        0.1890        0.2394
0  1  1  0.0  1.0
  0.422        1.0        1.0
0  1  1  0.0  1.0
  0.113        1.0        1.0 24 5
24  7
0  0  8  2.0  1.0
  268186.0        0.000228
   38450.0        0.001929
    8196.8        0.0111
     2145.22     0.05
      647.063     0.17013
       223.658     0.3689
        87.3526     0.4035
         36.2695     0.1435
0  1  6  8.0  1.0
  673.598        -0.0055        0.00850
   160.774        -0.0685        0.0608
    53.4355        -0.128        0.2122
     21.1062     0.2526     0.3977
      8.9184     0.6295     0.4003
       3.1675     0.276     0.2146
0  1  4  8.0  1.0
  34.5046        0.023        -0.0234
   14.0107        -0.2664        -0.0747
    5.5869        -0.8325        0.1897
     2.5492     0.8768     1.2982
0  1  1  2.0  1.0
  1.0884        1.0        1.0
0  1  1  0.0  1.0
  0.4521        1.0        1.0
0  3  4  4.0  1.0
  18.0911        0.0809
   4.9429        0.3265
    1.6725        0.538
     0.6396     0.4633
```

```
0  3  1  0.0  1.0
  0.2532        1.0
99  0
ENDBS
DFT
B3LYP
ENDDFT
SHRINK
13  13
LEVSHIFT
5  0
FMIXING
70
MAXCYCLE
900
END
```

A.3.5. Configuración 6

```
      HEXAGONAL
CRYSTAL
0 0 0
187
    3.14000 3.14000 3.50600 90.00000 90.00000 120.00000
    3
        24    0.6667    0.3333    0.5000
        24    0.0000    0.0000    0.0000
         7    0.6667    0.3333    0.0000
OPTGEOM
TOLDEG
0.01
TOLDEX
0.01
TOLDEE
5
ENDOPT
END
7  2
1  0  3  2.  0.
1  1  3  5.  0.
24  5
1  0  3  2.  0.
```

```
1  1  3  8.  0.
1  1  3  8.  0.
1  1  3  2.  0.
1  3  3  4.  0.
99  0
ENDBS
DFT
B3LYP
ENDDFT
SHRINK
13  13
LEVSHIFT
5  0
FMIXING
70
MAXCYCLE
900
END
```

A.3.6. Configuración 7

```
    HEXAGONAL
CRYSTAL
0  0  0
187
    3.14000    3.14000    3.50600    90.00000    90.00000    120.00000
    3
        24    0.6667    0.3333    0.5000
        24    0.0000    0.0000    0.0000
         7    0.6667    0.3333    0.0000
OPTGEOM
TOLDEG
0.01
TOLDEX
0.01
TOLDEE
5
ENDOPT
END
7  4
0  0  7  2.0  1.0
  7590.0        0.000889
```

991.2 0.008994
190.1 0.05287
52.69 0.1710
18.10 0.3612
7.048 0.4027
2.922 0.1549
0 1 3 5.0 1.0
18.40 -0.02807 0.01869
4.242 -0.1146 0.10130
1.347 0.1890 0.2394
0 1 1 0.0 1.0
0.422 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.113 1.0 1.0 24 5
24 7
0 0 8 2.0 1.0
268186.0 0.000228
38450.0 0.001929
8196.8 0.0111
2145.22 0.05
647.063 0.17013
223.658 0.3689
87.3526 0.4035
36.2695 0.1435
0 1 6 8.0 1.0
673.598 -0.0055 0.00850
160.774 -0.0685 0.0608
53.4355 -0.128 0.2122
21.1062 0.2526 0.3977
8.9184 0.6295 0.4003
3.1675 0.276 0.2146
0 1 4 8.0 1.0
34.5046 0.023 -0.0234
14.0107 -0.2664 -0.0747
5.5869 -0.8325 0.1897
2.5492 0.8768 1.2982
0 1 1 1.0 1.0
1.0884 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.4521 1.0 1.0
0 3 4 5.0 1.0
18.0911 0.0809
4.9429 0.3265

```
   1.6725        0.538
    0.6396     0.4633
0   3   1   0.0   1.0
  0.2532        1.0
99   0
ENDBS
DFT
B3LYP
ENDDFT
SHRINK
13   13
LEVSHIFT
5   0
FMIXING
70
MAXCYCLE
900
END
```

Apéndice B

Código de seleción de estructuras

Se adjunta a este trabajo el código *deuspexacrystal.py*.