



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

FACULTAD DE CIENCIAS

***ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA, PROPIEDADES MECÁNICAS Y  
ELECTRÓNICAS DEL COMPUESTO YB<sub>6</sub> A ALTAS PRESIONES.***

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:  
ING. JORGE ENRIQUE AVALOS SUAREZ

TUTOR PRINCIPAL

DR. MARTIN ROMERO MARTÍNEZ  
FACULTAD DE CIENCIAS

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DR. RAÚL ESCAMILLA GUERRERO  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. FERNANDO SALAZAR POSADAS  
ESIME-CULHUACAN

*CIUDAD DE MÉXICO JUNIO DE 2018*



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## Resumen

**Motivación**.....pág. 6

**Objetivos**.....pág. 8

**Introducción**.....pág. 9

## Capítulo 1 Materiales superduros

1.1 Estructura cristalina.....pág. 14

1.2 Propiedades elásticas.....pág. 20

1.3 Propiedades electrónicas.....pág. 27

1.4 Aplicaciones.....pág. 34

## Capítulo 2 Teoría y Modelado

2.1 Teoría del funcional de la densidad.....pág. 38

2.1.1 Ecuaciones de Hartree.....pág. 38

2.1.2 Aproximación del gradiente generalizado (GGA).....pág. 46

2.1.3 Pseudopotenciales Ultrasoft.....pág. 48

2.1.4 Cálculo de la densidad de estados electrónicos.....pág. 50

2.1.5 Cálculo para bandas de energía electrónicas.....pág. 52

2.2 Implementación de DFT en CASTEP.....pág. 54

2.3 Estructura cristalina en CASTEP .....pág. 56

2.4 Densidad de estados electrónicos en CASTEP.....pág. 61

2.5 Estructura de bandas en CASTEP .....pág. 62

## Capítulo 3 Resultados

<b>3.1 Estructura cristalina de YB6</b> .....	pág. 68
3.1.1 Parámetro de red, volumen y posición atómica.....	pág. 68
3.1.2 Distancia de enlace.....	pág. 71
<b>3.2 Propiedades mecánicas de YB6</b> .....	73
3.2.1 Constantes elástica $C_{11}$ , $C_{12}$ y $C_{44}$ , módulo de Bulk K, módulo de corte G, módulo de Young E y relación de Poisson.....	pág. 73
3.2.2 Relación de Pugh y dureza.....	pág. 82
<b>3.3 Propiedades electrónicas de YB6</b> .....	86
3.3.1 Densidad de estados electrónicos.....	pág. 86
3.3.2 Estructura de bandas.....	pág. 93
<b>Conclusiones</b> .....	pág. 98
<b>Referencias</b> .....	pág. 100
<b>Apéndice</b> .....	pág. 109

## **Agradecimientos**

Le agradezco al Dr. Martin Romero Martínez, Dr. Raúl Escamilla Guerrero y al Dr. Fernando Salazar Posadas por su apoyo en esta tesis.

Este trabajo se la dedico a mis padres, a mis hermanos y sobrinos.

Trabajo apoyado por el programa UNAM-DGAPA-PAPIIT IA106117

# Resumen

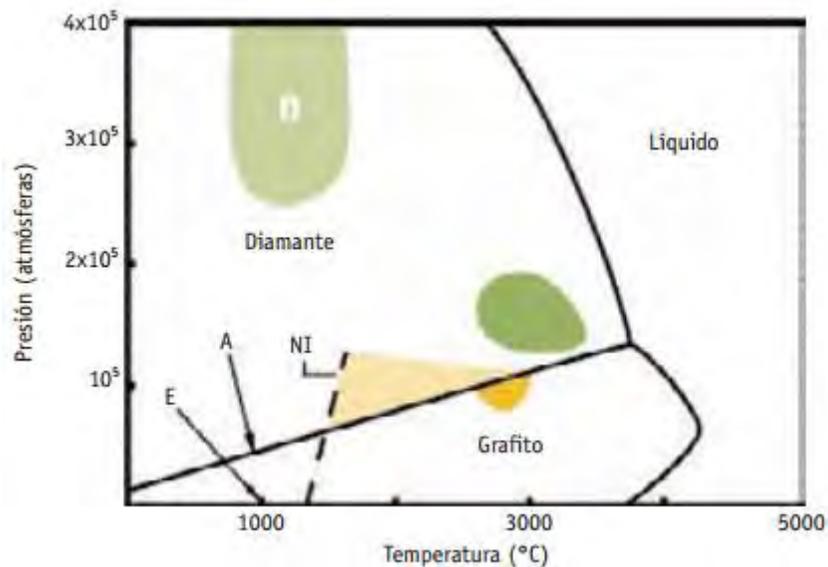
En este trabajo se reporta el estudio de la estructura cristalina, propiedades elásticas, mecánicas y electrónicas del compuesto YB<sub>6</sub>. Para ello se usó la teoría del funcional de la densidad (por sus siglas en inglés DFT) a través del paquete CASTEP (Materials Studio 7.1). Inicialmente se optimizó la estructura cristalina (posiciones atómicas, parámetro de red), usando los datos reportados en el cif (Crystallographic Information Framework) del YB<sub>6</sub> a 0 GPa, 10 GPa, 20 GPa, 30 GPa, 40 GPa y 50 GPa. Se determinan las constantes elásticas ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  y  $C_{44}$ ) para cada presión aplicando un conjunto de deformaciones homogéneas a la estructura cristalina (una presión hidrostática sobre la celda cúbica). Posteriormente se usan las ecuaciones de Reuss y Voight para determinar los módulos elásticos utilizando la aproximación de Hill, con estos resultados se calcula la razón de Pugh (relación entre el módulo de corte y módulo de Bulk) y la dureza. Los resultados mostraron que el volumen de la estructura cristalina disminuye alrededor del 7%. Mientras que los módulos elásticos sugieren que el material es suave y su dureza disminuye bajo presión.

Posteriormente se determinan las densidades de estados electrónicos (DOS) y la estructura de bandas electrónicas bajo presión. Se identificaron los estados electrónicos B 2p, B 2s e Y 4d los cuales contribuyen a la energía de Fermi. Asimismo, se observa que la densidad de estados en la energía Fermi disminuye bajo presión debido principalmente a la disminución de los estados Y 4d.

# Motivación

Los materiales duros que contienen boro se consideran muy importantes debido a su alta dureza y a su bajo costo comercial respecto del diamante. Sus aplicaciones son variadas, desde herramientas de corte hasta aplicaciones en la industria aeroespacial. La desventaja de los materiales superduros es que son sensibles a la alta temperatura, son frágiles y se fracturan fácilmente debido a los impactos (fuerza impulsiva) [1, 2].

Si un material presenta una dureza superior a la del diamante se dice que es superduro. La dureza del diamante natural varía entre 55 GPa y 113 GPa, dependiendo de la orientación cristalográfica sobre la que se mida [1]. Otros autores han encontrado la dureza del diamante natural de 150 GPa [3].



**Figura A. Diagrama de fase del carbono, indicando las regiones donde se ha reportado la síntesis del diamante (regiones sombreadas) [1].**

En la figura A, se puede observar que se necesitan presiones de más de 100 mil atmósferas (10.1325 GPa) y temperaturas mayores a 1000 °C, para sintetizar el diamante. De acuerdo con las características del diamante por su alta dureza existen pocos materiales superduros de forma natural. El nitruro de boro es un material duro comparado con el diamante, el primero existe en un bajo porcentaje en el planeta y el segundo tiene un costo alto.

Además se han encontrado compuestos a base de Boro, uno de los que se están estudiando en los últimos años es el YB<sub>6</sub>, este se ha usado en la industria aeroespacial ya que una de sus propiedades físicas es que puede soportar alta temperatura sin sufrir deformaciones significativas, se considera también un compuesto que tiene alta resistencia mecánica (duro). La industria lo utiliza en los motores que emplean sus naves; sin embargo, sus propiedades mecánicas no han sido estudiadas, de lo poco que se tiene reportado en la literatura, solo se ha concluido que es un conductor eléctrico. Por la parte de sus propiedades mecánicas solo se menciona que es un material de alta resistencia mecánica, ésta, por los tipos de enlace que lo constituyen (covalentes).

El objetivo principal de la tesis es estudiar un nuevo material el cual es YB<sub>6</sub>, ya que aparenta ser un material duro [4], se somete a altas presiones para poder dar una descripción de sus propiedades mecánicas, en particular de su dureza en función de la presión, además, con esto correlacionar, sus propiedades estructurales, sus propiedades mecánicas y electrónicas a alta presión.

# Objetivos

Estudiar el efecto de la presión hidrostática sobre el compuesto  $\text{YB}_6$  en sus propiedades estructurales, mecánicas y electrónicas y concluir si el compuesto mejora su resistencia mecánica mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

Además, se tienen los siguientes objetivos particulares:

- **Obtener la morfología de mínima energía de la estructura del  $\text{YB}_6$  a presiones hidrostáticas de 0 GPa, 10 GPa, 30 GPa, 40 GPa y 50 GPa, optimizar la geometría de la celda para obtener los parámetros de red.**
- **Calcular y estudiar el comportamiento de las constantes elásticas  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ , los módulos elásticos, a saber, el módulo de corte, módulo Bulk (módulo de compresibilidad), la relación de Pugh a presiones de 0, 10, 20, 30, 40 y 50 GPa.**
- **Calcular la dureza del compuesto  $\text{YB}_6$  a las presiones propuestas mediante los módulos de corte y de Bulk.**
- **Calcular y estudiar la densidad de estados electrónicos total y parcial, así como la estructura de bandas del  $\text{YB}_6$  para dar una explicación sobre el tipo de enlace químico a altas presiones.**

# Introducción

Un sólido cristalino tiene una estructura periódica y ordenada de átomos o moléculas en tres direcciones del espacio. Los cristales tienen constantes elásticas que caracterizan su propia resistencia, estos pueden tener simetrías cúbicas, hexagonales, etc.

Los sólidos cristalinos pueden ser policristalinos (granos con cristales orientados aleatoriamente) en el caso de esta investigación tienen una propiedad mecánica llamada dureza. La dureza es un número dado en Vickers cuyo valor indica alta fragilidad si es grande, más adelante se presentan dos fórmulas para calcular la dureza. [5].

El diamante se considera como el “material” más duro que existe debido a su fuerte enlace covalente. La dureza de un material policristalino se puede calcular con las siguientes ecuaciones [5,6]:

$$H_v = 0.92k^{1.137}G^{0.708} \dots \dots \dots (1)$$

$$H_v = 2(k^2G)^{0.585} - 3 \dots \dots \dots (2)$$

En donde,  $G$  es el módulo de corte y  $k$  es la relación del módulo de Pugh ( $G/K$ ) (donde  $K$  es el módulo de Bulk) [6]. Recientemente se han descubierto nuevos materiales que poseen durezas mayores a las del diamante, a estos se les conoce como materiales superduros, algunas características que poseen son las siguientes:

1. Un material superduro es difícil de comprimir, es decir, es muy resistente a la deformación (alta dureza), estos materiales preferentemente están constituidos solo por enlaces direccionales o enlaces covalentes (ver gráfica 1.1). Se ha invertido un gran esfuerzo en sintetizar materiales con alta dureza o al menos similares a la dureza del diamante. Una manera es imitar la dureza del diamante usando carbono y combinarlo con nitrógeno o boro [7].

2. Los materiales deben tener una alta densidad de electrones de valencia, para asegurar su resistencia mecánica [8].
3. A través del criterio de Cauchy-Pettifor podemos definir si un material es dúctil o frágil. En este caso si es mayor a cero decimos que el material es dúctil (enlace metálico) y si es menor a cero decimos que el material es duro (enlace covalente). A través del conocimiento de las constantes elásticas podemos definir el valor de la relación de Cauchy-Pettifor utilizando la siguiente ecuación:

$$r_{C-P} = C_{12} - C_{44} \dots \dots \dots (3)$$

En donde,  $C_{12}$  y  $C_{44}$ , son constantes elásticas para un sistema cristalino [6].

4. Existe otra relación, la cual puede ser usada para determinar si un material es frágil o dúctil, a saber, la relación de Pugh  $\left(k = \frac{G}{K}\right)$ , esta, debe de ser mayor a 0.571 (enlaces covalentes) para que un material se defina como frágil. La relación de Pugh del diamante es aproximadamente de 1.2 y tiene una dureza de 97 GPa aproximadamente, figura 1.1 [2-8]. Si un material tiene una relación de Pugh menor a 0.57 se dice que el material tiene un comportamiento dúctil (enlaces metálicos), figura 1.2 [6].

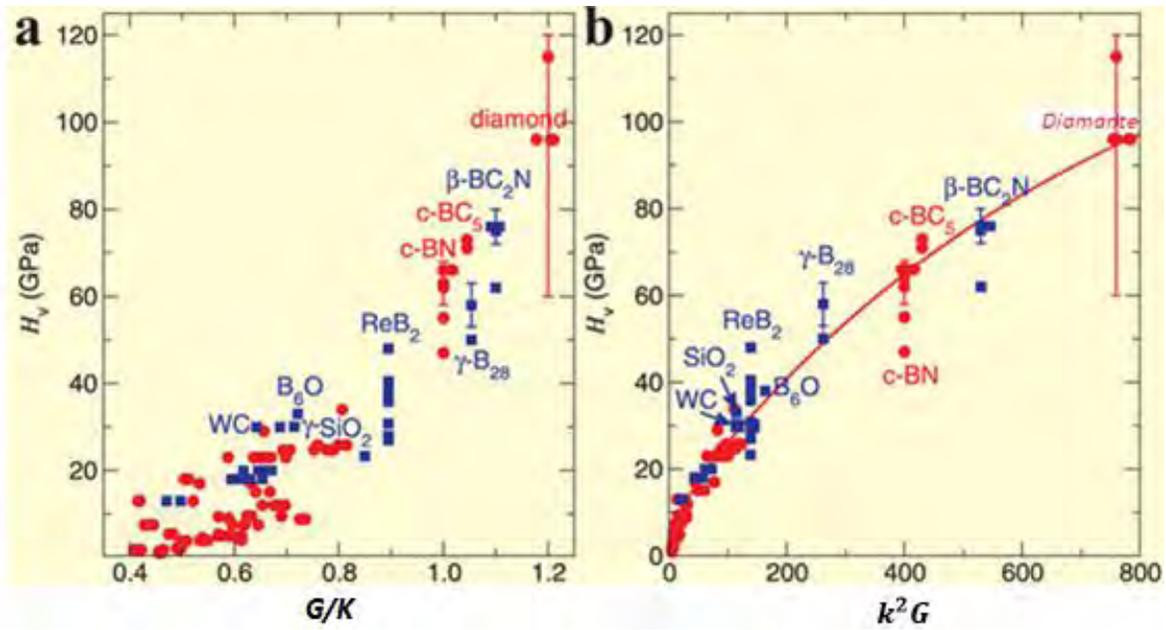
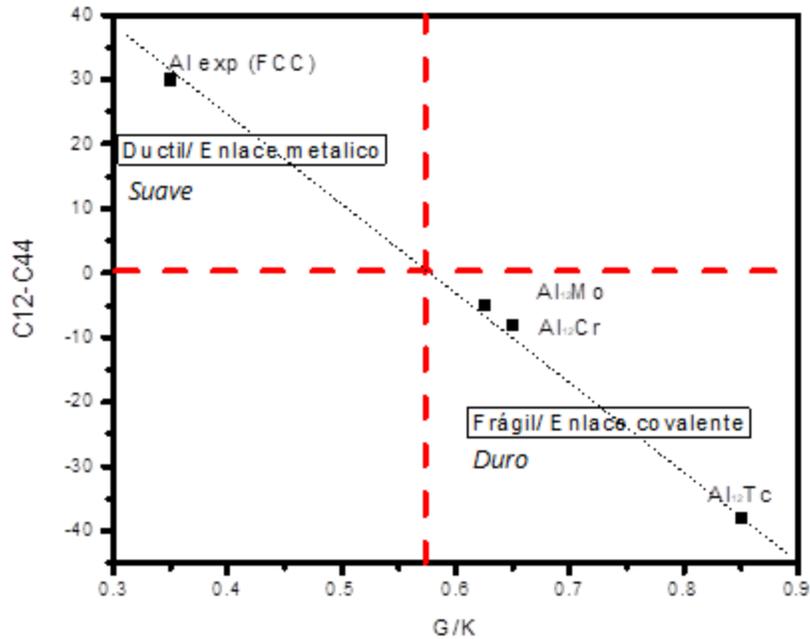


Figura 1.1. Se muestra la dureza de algunos materiales. a) La dureza en función de la relación de Pugh, b) La dureza en función del módulo de corte por el cuadrado de la relación de Pugh [6].



**Figura. 1.2.** Se muestra el criterio de Cauchy-Pettifor en función de la relación de Pugh para diferentes materiales [6].

Los materiales superduros son aquellos que superan la dureza del diamante. La mayoría de los diamantes utilizados en el mundo son sintéticos y muy costosos. Una manera es imitar el diamante, usando carbono y combinarlo con boro como por ejemplo el carburo de Boro ( $B_4C$ ). El nitruro de boro es otro material duro, sirve para cortar acero y posee una alta resistencia. El polvo de diamante sirve para fabricar taladros en la industria petrolera, en maquinaria usada en la construcción de carreteras y para hacer túneles en montañas gracias al desgaste que tiene hacia otros materiales duros, es decir, se usa como abrasivo o para herramientas de corte [9]. El diamante de forma natural se forma a profundidades muy grandes por debajo de la superficie de la tierra en el manto terrestre, gracias a éstas rocas que proporcionan calor y alta presión se forma el diamante natural. Se trata de un mineral que se forma a partir de átomos de carbono alineados en estructura cristalina. El diamante por ejemplo se usa para pulir herramientas y cortar todo tipo de piedras incluso también para cortar vidrios.

En esta tesis el material que se estudia es el  $YB_6$ , como hipótesis se dice que es duro, se estudiará para ver si se considera realmente como un material duro o superduro al someterse a altas presiones. Se considera un cerámico (boruro de metal), las propiedades mecánicas son las principales que hay que obtener para poder interpretar la resistencia que tiene este cerámico y las propiedades electrónicas para obtener información de conducción. Pero la parte principal radica en saber que enlaces son a los que se debe su resistencia en el compuesto  $YB_6$ . La ventaja que ya se sabe de este material, es que es un boruro metálico con resistencia a altas temperaturas [10]. Los materiales cerámicos son sólidos inorgánicos metálicos o no metálicos producidos mediante tratamiento térmico.

# Capítulo 1

## Materiales superduros

### 1.1 Estructura cristalina

Los cristales son sólidos de sustancias químicas con un arreglo periódico en tres dimensiones de átomos, iones o moléculas. Este arreglo de átomos se le conoce como estructura cristalina, una estructura cristalina está compuesta de una red y una base. Una red puede ser cúbica, tetragonal, ortorrómbico, etc.; es decir un arreglo periódico de puntos en el espacio y una base es un grupo de átomos situados en los puntos de la red.

Las estructuras cristalinas tienen diferentes simetrías y éstas se pueden representar con símbolos matemáticos, por ejemplo existen rotaciones propias (rotaciones simples) y rotoreflexiones (rotaciones simples más una reflexión tipo espejo) conocidas como impropias [11].

Las propias simplemente son rotaciones de  $360^\circ=C_1$ ,  $180^\circ=C_2$ ,  $120^\circ=C_3$ ,  $90^\circ=C_4$  y  $60^\circ=C_6$  en conclusión estas simetrías se representan como  $C_n$  donde  $n$  es 1, 2, 3, 4 o 6. Las impropias que son rotoreflexiones se representan como  $S_n=\sigma C_n$ , es decir hacer una rotación propia ( $C_n$ ) y luego haciendo una reflexión espejo ( $\sigma$ ). Estos símbolos anteriores son de la notación de Schonflies. En la forma de Hermann-Mauguin las rotaciones propias se representan como **1**, **2**, **3**, **4** y **6** y un espejo se simboliza como **m**. El símbolo en notación de Schonflies  $S_2$  a Hermann-Mauguin es  $\bar{1}$  conocido como punto de inversión entonces  $S_1$  como **m**,  $S_3$  como  $\bar{3}$ ,  $S_4$  como  $\bar{4}$  y  $S_6$  como  $\bar{6}$ . Un grupo espacial representa la descripción de la simetría de un cristal. Los grupos espaciales incluyen operaciones de rotaciones propias, rotaciones impropias, traslaciones, rotación con traslación y reflexión con traslación [11].

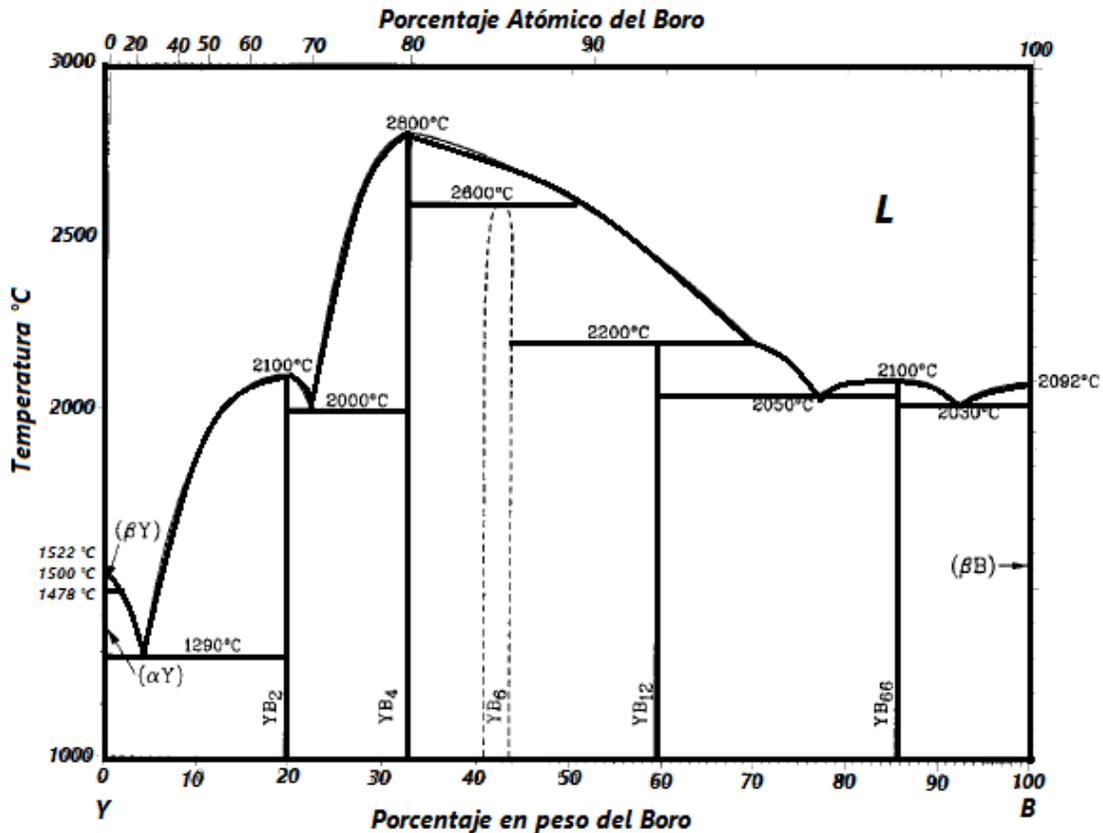


Figura. 1.1.1. Diagrama de fase Y-B [12].

En el diagrama de fase del sistema Y-B, el itrio y el boro forman cinco fases conocidas:  $YB_2$ ,  $YB_4$ ,  $YB_6$ ,  $YB_{12}$ ,  $YB_{66}$ , ver figura 1.1.1. El compuesto  $YB_2$  presenta una estructura hexagonal con grupo espacial  $P6/mmm$  y parámetros de red  $a = 3.290 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.835 \text{ \AA}$  (ver figura 1.1.2) [12]. El  $YB_4$  tiene una estructura tetragonal con grupo espacial  $P4/mbm$  y parámetros de red  $a = 7.110 \text{ \AA}$  y  $c = 4.021 \text{ \AA}$  (ver figura 1.1.3) [13]. El  $YB_6$  presenta una estructura cúbica con parámetro de red  $a = 4.103 \text{ \AA}$  y grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ . La estructura está conformada por octaedros de boro y en las esquinas del cubo átomos de itrio (ver figura 1.1.4) [13]. El  $YB_{12}$  presenta una estructura cúbica con parámetro de red  $a = 7.500 \text{ \AA}$  y grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ , cristaliza en una estructura  $UB_{12}$ , en la que los átomos de metal (U) y los cúmulos cuboendroédricos  $B_{12}$  están dispuestos como en la estructura de  $NaCl$  (ver figura 1.1.5) [14]. Finalmente, el  $YB_{66}$  tiene una estructura cúbica con parámetro de red  $a = 23.440 \text{ \AA}$  y grupo espacial  $Fm\bar{3}c$  (ver figura 1.1.6) [15].

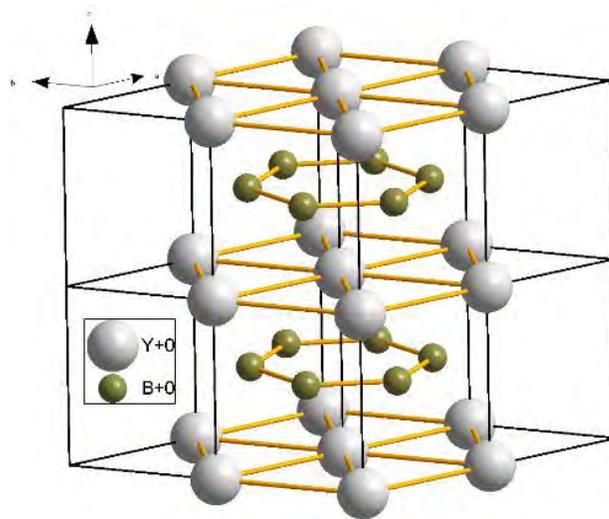


Figura. 1.1.2. Estructura cristalina del  $YB_2$  [12].

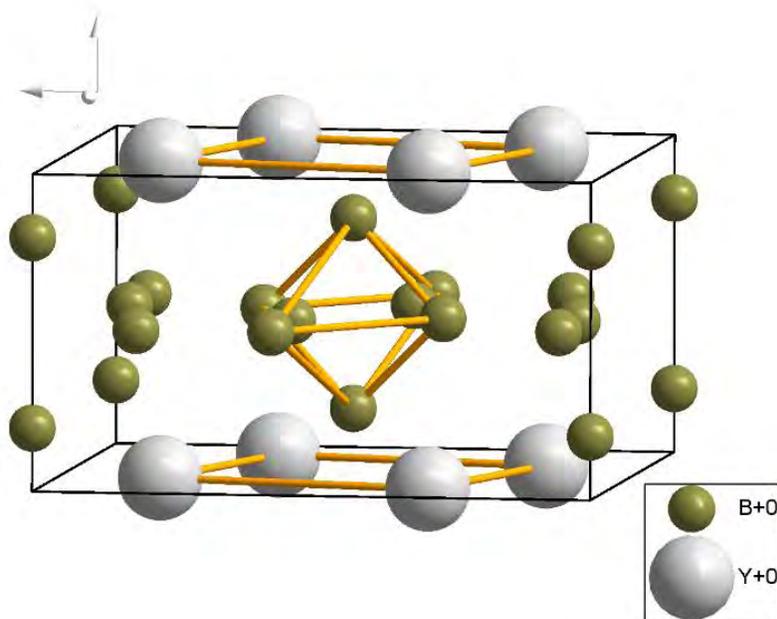


Figura. 1.1.3. Estructura cristalina del  $YB_4$  [13].

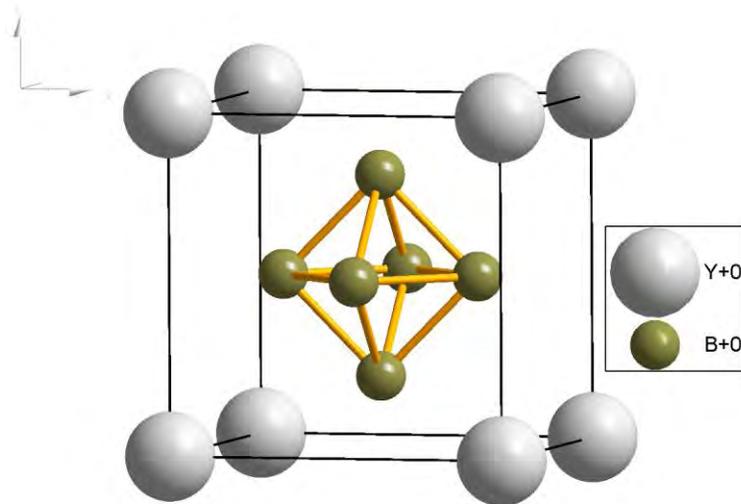


Figura. 1.1.4. Estructura cristalina del  $YB_6$  [13].

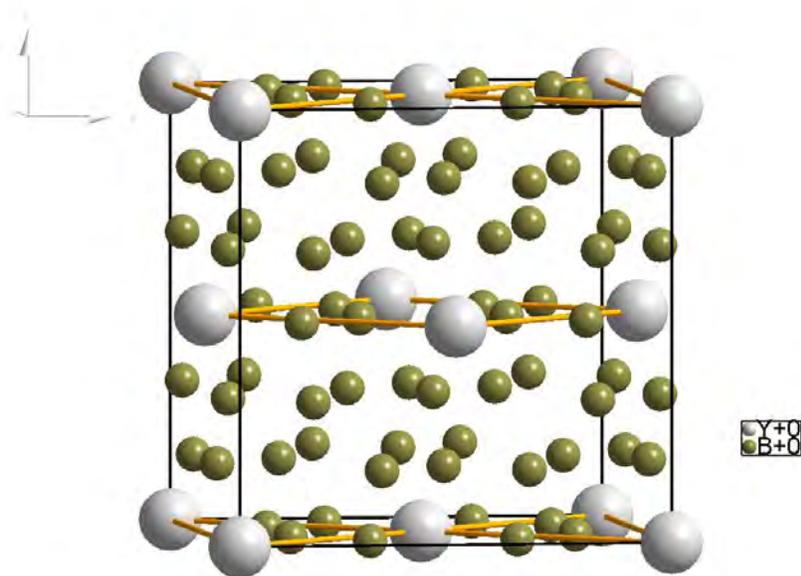
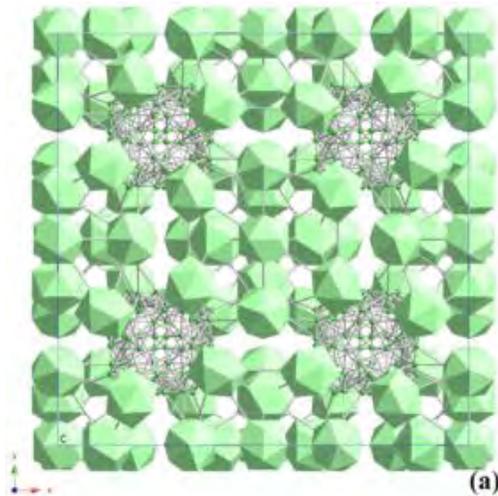
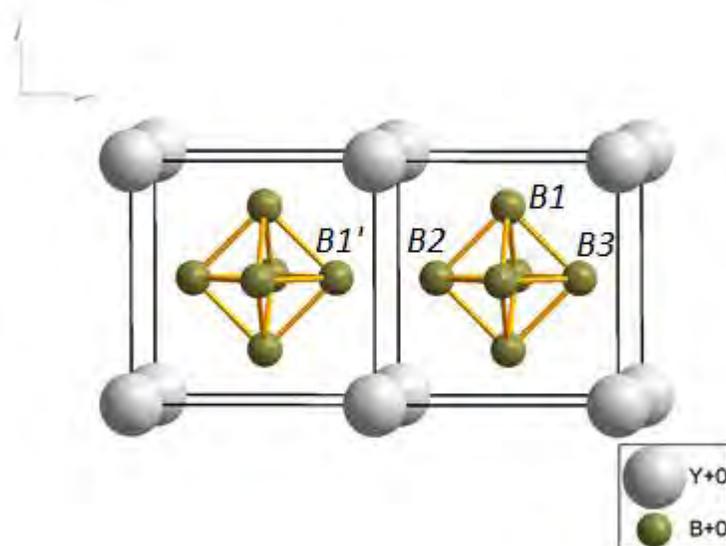


Figura. 1.1.5. Estructura cristalina del  $YB_{12}$  [14].

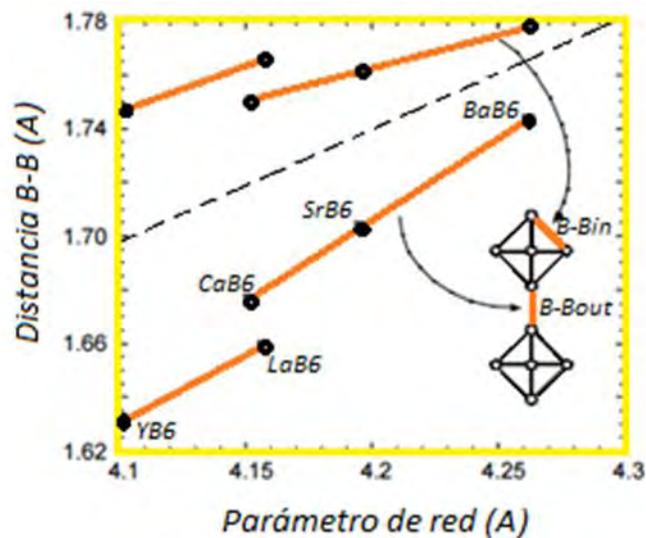


**Figura. 1.1.6. Estructura cristalina del  $YB_{66}$ , vista a lo largo del eje  $z$  [15].**

En la figura 1.1.7 se muestra la estructura cristalina del  $YB_6$ , se puede identificar el octaedro que forman los boros en el centro del cubo de la celda y en cada vértice de este se coloca el Y. En la figura 1.1.7 existe un enlace entre el átomo  $B1'-B2$  (llamado enlace inter-octaedro) es más corto que el enlace  $B1-B3$  (intra-octaedro). El enlace  $B1'-B2$ , es de tipo sigma ( $\sigma$ ) y el enlace entre  $B1-B3$  es de tipo Bent (banana) [16].



**Figura. 1.1.7. Dos celdas unitarias de  $YB_6$  [16].**



**Figura. 1.1.8. Constante de red en función de la longitud de enlace B-Bin y B-Bout**

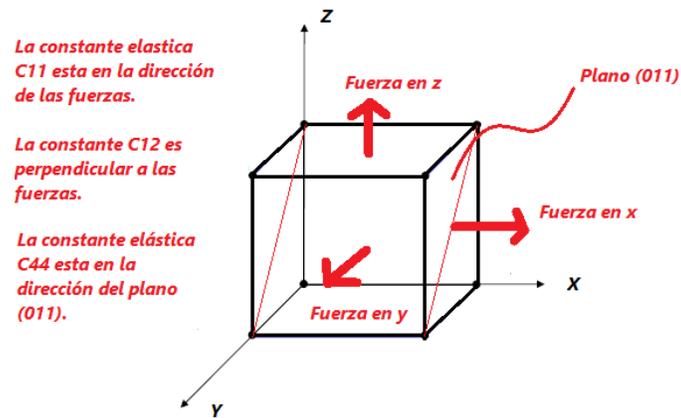
[17].

En la figura 1.1.8, se puede notar que, en los hexaboruros, la longitud de enlace incrementa más rápidamente entre los enlaces B-Bout que en los enlaces B-Bin tomando en cuenta el siguiente orden: BaB<sub>6</sub>>SrB<sub>6</sub>>CaB<sub>6</sub>>LaB<sub>6</sub>>YB<sub>6</sub>. Se observa que los cambios son más críticos en los átomos de Y y La que para los átomos de Ca, Sr y Ba debido a la carga del catión 3+ y 2+, respectivamente.

## 1.2 Propiedades elásticas

La ductilidad es una propiedad mecánica que tiene un material como las aleaciones metálicas que bajo la aplicación de una fuerza se deforman plásticamente de tal forma que no se rompa como los materiales frágiles. Cuando un material no tiene esta propiedad de deformarse plásticamente se dice que el material es duro y frágil. Los materiales considerados policristalinos se le conoce también como material isotrópico, ya que los granos están distribuidos aleatoriamente y un material monocristalino se le conoce como material anisotrópico, en este trabajo el compuesto  $YB_6$  se tratará como un material policristalino [18]. La evaluación más común de las propiedades mecánicas se puede hacer mediante la determinación de las constantes elásticas. Las propiedades elásticas presentan valiosa información sobre la resistencia mecánica y dinámicas de los cristales; asimismo, las fuerzas que actúan sobre los sólidos también proporcionan información importante para desarrollar potenciales interatómicos. Las constantes elásticas son identificadas como proporcionales a coeficientes de segundo orden de un polinomio y se pueden derivar a través de la variación de la energía interna de la red cristalina bajo la aplicación de pequeños esfuerzos [18].

Para calcular las constantes elásticas inicialmente se optimiza la estructura cristalina, en la que consideramos: parámetros de red, grupo espacial, y posiciones atómicas. El número de constantes elásticas dependen del tipo de estructura cristalina (cúbica, tetragonal, hexagonal, etc.), en el caso del  $YB_6$  es una estructura cúbica y ésta se caracteriza por tener tres constantes elásticas independientes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  y  $C_{44}$  [19]. La constante elástica  $C_{11}$  es la resistencia que tiene la celda cúbica a lo largo de sus ejes perpendiculares a las caras, cuando es deformado por una fuerza perpendicular a las caras. La constante elástica  $C_{12}$  es otra resistencia con respecto a una fuerza paralela a las caras, cuando ésta fuerza es a lo largo de los ejes de la celda cúbica. La  $C_{44}$  es la resistencia a lo largo del plano de la familia (110, 101) o es la resistencia que tiene la celda cúbica al ser deformada (dislocación) con un esfuerzo de corte o cizalladura.



**Figura. 1.2.1. Constantes elásticas  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  y  $C_{44}$  en una celda cúbica.**

A continuación se presenta la matriz de constantes elásticas que constituyen a una celda cubica.

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}$$

Ésta matriz de constantes elásticas se obtiene de la siguiente ecuación:

$$\sigma_{ij} = C_{ij}\varepsilon_{ij},$$

donde el símbolo sigma representa el vector columna de esfuerzos y el símbolo épsilon representa las deformaciones.

En particular, las constantes elásticas son de gran interés ya que a través de estas podremos determinar los módulos elásticos, a través de los cuales se puede conocer sus posibles aplicaciones tecnológicas (por ejemplo, maquinabilidad, herramienta de corte, etc.).

Los módulos elásticos son las características mecánicas que tiene un sólido, por ejemplo el módulo de Young ( $E$ ) o elasticidad, módulo de Bulk ( $K$ ), módulo de corte ( $G$ ), relación de

Poisson ( $\nu$ ). El módulo de elasticidad es un parámetro con unidades de presión que indica el comportamiento de un material elástico o resistencia elástica, según la dirección con la que se le aplique la fuerza. El módulo elástico también se puede representar como una gráfica del comportamiento del material que relaciona el esfuerzo del material contra deformación, este módulo es una línea recta inclinada y la pendiente representa el modulo elástico, es decir una línea recta que indica que debajo de esta curva elástica hay deformación elástica (cuándo un material es deformado, regresa a su forma original), después de este módulo elástico se encuentra la zona plástica (deformación permanente). El módulo de bulto es un parámetro en unidades de presión que indica el cambio de volumen del material con respecto a una presión hidrostática. El módulo de corte es otro parámetro con unidades de presión que indica tal resistencia que tiene el material policristalino pero en forma de cizalladura, en el caso del módulo de elasticidad es según la dirección de la fuerza aplicada. La relación de Poisson, que algunos le llaman módulo de Poisson, es un número adimensional que indica la relación de deformación trasversal y deformación axial, una deformación grande en los laterales da una relación de Poisson grande [20].

Para obtener los módulos de corte ( $G$ ) y de bulto ( $K$ ), se usan las siguientes formulas:

$$G_R = \frac{5[C_{11}-C_{12}]C_{44}}{4C_{44}+3[C_{11}-C_{12}]} \quad , \quad (1.2.1)$$

$$G_V = \frac{[C_{11}-C_{12}]+3C_{44}}{5} \quad , \quad (1.2.2)$$

$$K_R = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3} \quad , \quad (1.2.3)$$

$$K_V = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3} \quad , \quad (1.2.4)$$

donde  $G_R$ = Módulo de corte de Reuss,  $G_V$ = Módulo de corte de Voigt,  $K_R$ = Módulo de bulto-Reuss, y  $K_V$ = Módulo de bulto-Voigt.

Los módulos elásticos de los materiales policristalinos se pueden aproximar por la relación de Hill [21]. Para ello, se hace un promedio de los módulos de Reuss y de Voigt:

$$G_H = \frac{G_R+G_V}{2}; K_H = \frac{K_R+K_V}{2} \quad (1.2.5)$$

Las ecuaciones de Reuss y Voigt fueron obtenidas para un material policristalino (material con granos y cristales orientados aleatoriamente).

Para el módulo de Young o elasticidad su ecuación es la siguiente:

$$E = \frac{9K_H G_H}{3K_H + G_H} \quad (1.2.6)$$

Para la relación de Poisson:

$$\nu = \frac{3K_H - 2G_H}{2(3K_H + G_H)} \quad (1.2.7)$$

Otro parámetro que se ha calculado es la anisotropía elástica de las muestras policristalinas. Si el valor es 1 decimos que es un material isotrópico.

A continuación, se muestran criterios para caracterizar mecánicamente y físicamente un material policristalino a través de sus módulos elásticos y constantes elásticas:

$$\text{Criterios} \left\{ \begin{array}{l} \text{Presión de Cauchy- Petiffor: } C_{12}-C_{44} \\ \text{Módulo de Pugh: } G/K \\ \text{Factor de corte anisotrópico:} \\ A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \rightarrow (A=1 \text{ es un material isotrópico}) \end{array} \right.$$

Si  $A < 1$  el cristal cúbico es más rígido a lo largo de los ejes del cubo [100] y si  $A > 1$  es más rígido a lo largo de las diagonales del cubo [111].

Finalmente, a partir de los módulos elásticos podemos determinar otra cantidad física llamada dureza, la cual indica que tan fuerte son los enlaces químicos característicos de los materiales; por lo general, su unidad de medida es Vickers.

Los estudios experimentales de las propiedades elásticas de los hexaboruros a base de tierras raras (incluido el de itrio) se han visto obstaculizados porque experimentalmente no existen muestras de alta pureza. Sin embargo, el estudio teórico nos ha permitido una mayor comprensión sobre las propiedades físicas, en particular las propiedades elásticas de este material. Existe una gran controversia en los resultados de las constantes elásticas reportadas, pues varían considerablemente entre los diferentes grupos de investigación, debido principalmente a las diferentes aproximaciones teóricas [22-34].

Los principales resultados de cálculos ab-initio de las propiedades elásticas de hexaboruros a base de tierras raras son:

- El módulo de bulto ( $K$ ) se mantiene constante (174 GPa) independientemente del tamaño de radio iónico, a excepción de Eu e Yb, las cuales disminuyen alrededor de 150 GPa.
- El módulo de Young ( $E$ ) disminuye conforme el radio iónico disminuye.
- La razón de Pugh ( $G/K$ ) disminuye conforme el radio iónico disminuye de 0.77 a 0.33, es decir se observa una naturaleza de quebradizo a dúctil.
- El factor  $A$  disminuye conforme el radio iónico disminuye.

Respecto al compuesto  $YB_6$ , en la tabla 1.2.2 se muestran las constantes elásticas y módulos elásticos reportados a presión atmosférica [16]. A partir de dicha información se determina que:

$$C_{11} > C_{44} \quad C_{12} - C_{44} > 0 \quad (1.2.8)$$

Asimismo, el factor de corte anisotrópico o grado de isotropía es  $A = 0.067$  y  $1/A = 14.93$  [16].

Si  $A < 1$  el cristal es más rígido a lo largo de los ejes del cubo  $\{100\}$  y anisotrópico.

Para definir si un material es dúctil (la capacidad que tiene un material para ser deformado plásticamente) se deben cumplir los siguientes criterios: la presión de Cauchy-Petiffor debe ser positiva y el módulo de Pugh ( $G/K$ )  $< 0.571$ .

En conclusión existen algunos criterios necesarios y suficientes para que una estructura cristalina (cúbica) tenga estabilidad mecánica o elástica:

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$C_{11} > |C_{12}|$$

$$C_{11} + 2C_{12} > 0$$

$$C_{44} > 0$$

**Tabla 1.2.1. Módulo de bulto K, derivada del módulo de bulto con la presión K' y constantes elásticas  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  y  $C_{44}$  de diferentes hexaboruros a base de tierras raras, las unidades de todos los parámetros reportados están en GPa [22-34].**

<i>Hexaboruro</i>	<i>K</i>	<i>K'</i>	<i>C11</i>	<i>C12</i>	<i>C44</i>
<i>LaB<sub>6</sub></i>	173.6	3.72	473	24	92
<i>Exp.</i>	172.0		453	18	90
<i>Cal.</i>	180.0	3.79	466	37	88
<i>Ce B<sub>6</sub></i>	173.5	3.73	460	31	82
<i>Exp.</i>	191.0		472	53	78
<i>Cal.</i>	173.0	3.91	452	34	98
<i>Pr B<sub>6</sub></i>	173.8	3.72	463	30	75
<i>Exp.</i>			474	44	45
<i>NdB<sub>6</sub></i>	174.0	3.7	464	30	69
<i>PmB<sub>6</sub></i>	174.0	3.69	465	29	62
<i>SmB<sub>6</sub></i>	174.1	3.71	465	29	56
<i>Exp.</i>	166.0		417	-67	48
<i>EuB<sub>6</sub></i>	152.4	3.59	434	11	69
<i>Cal.</i>	159.0				
<i>Exp.</i>			415	42	60
<i>GdB<sub>6</sub></i>	174.2	3.66	465	29	48
<i>Exp.</i>			467	27	43
<i>Cal.</i>	175.0				
<i>TbB<sub>6</sub></i>	174.1	3.65	465	29	43
<i>Exp.</i>					37
<i>DyB<sub>6</sub></i>	174.1	3.64	463	30	38
<i>HoB<sub>6</sub></i>	174.0	3.63	462	30	34
<i>Exp.</i>			480	40	28
<i>ErB<sub>6</sub></i>	174.0	3.64	460	31	29
<i>TmB<sub>6</sub></i>	174.0	3.63	458	33	24
<i>YbB<sub>6</sub></i>	152.6	3.54	447	6	44
<i>Exp.</i>	153.0		335	81	40
<i>LuB<sub>6</sub></i>	173.5	3.61	450	35	15
<i>YB<sub>6</sub></i>	172.0		451	32	14

**Tabla 1.2.2 Constantes elásticas y módulos elásticos para el compuesto YB<sub>6</sub> a presión atmosférica por la referencia [13] y [16], las unidades de todos los parámetros son GPa.**

<b>K/ (GPa)</b>	<b>G/(GPa)</b>	<b>E/(GPa)</b>	<b><math>\nu</math></b>	<b>C<sub>11</sub>/(GPa)</b>	<b>C<sub>12</sub>/(GPa)</b>	<b>C<sub>44</sub> (GPa)</b>	<b>Ref.</b>
<b>172</b>	<b>58</b>	<b>156</b>	<b>0.348</b>	<b>451</b>	<b>32</b>	<b>14</b>	<b>[16]</b>
		<b>241±7 exp.</b>					<b>[13]</b>

De los datos de la tabla 1.2.2 se muestra que la presión de Cauchy C<sub>12</sub>-C<sub>44</sub>= 18 GPa y el módulo de Pugh ( $G/K$ ) = 0.337, de estos resultados se sugiere que el material es dúctil.

## 1.3 Propiedades electrónicas

En los compuestos a base de boro  $MB_2$  ( $B/M=2.0$ ),  $MB_4$  ( $B/M= 4.0$ ),  $MB_6$  ( $B/M= 6.0$ ),  $MB_{12}$  ( $B/M=12$ ), donde  $M$  = elemento de transición o tierra rara se ha observado que muchos de ellos presentan propiedades electrónicas muy interesantes como se explica a continuación: Por ejemplo, se observa que, en aquellos compuestos con bajo contenido de boro,  $2.1 < B/M < 2.5$  ( $M = Nb, Mo$ ) se observa superconductividad [35]; mientras que en aquellos con un contenido de boro  $B/M > 6$  [36, 37], el fenómeno de la superconductividad solo se observa en ocho sistemas:  $MB_6$  ( $M = Y, La, Th, Nd$ ) y  $MB_{12}$  ( $M = Sc, Y, Zr, Lu$ ) [38,39]. Entre estos, el hexaboruro de itrio exhibe la temperatura de transición más alta  $T_c=8$  K [40].

Las propiedades electrónicas de boruros de itrio son las siguientes: como ya fue mencionado, el  $YB_2$  tiene una estructura cristalina hexagonal con un grupo espacial  $P6/mmm$ . La distribución de la densidad de estados electrónicos (DOS) total y parcial (Y-d, B-p) es mostrada en la fig. 1.3.1. La DOS total muestra un valle profundo (pseudogap) en la banda de conducción. Se observa en la figura que en la banda de valencia dominan los estados p del boro, mientras, como es de esperarse en la de conducción dominan los estados d del itrio [41]. Por otra parte, se observa cerca del nivel de Fermi un traslape entre las bandas Y-d y B-p, lo cual permite tener un enlace covalente. A diferencia del  $MgB_2$ , material superconductor a 40 K [42], en este diboruro no se observa superconductividad, es semiconductor.

La densidad de estados electrónicos total y parcial del  $YB_4$  se muestra en la fig.1.3.2. Esta muestra una fuerte hibridación entre los orbitales B2s y B2p. Se dice que en el nivel de Fermi de este compuesto hay estados finitos indicando que hay un enlace metálico en el  $YB_4$  por lo tanto es un conductor con las contribuciones de estados Y4d y los estados B1 2p, B2 2p y B3 2p. La fuerte hibridación es evidentemente porque los orbitales B2s son trasladados con orbitales B2p [43].

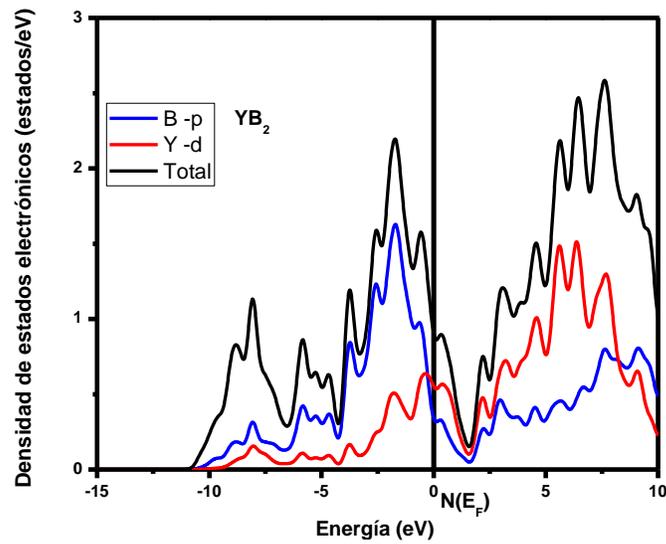


Figura. 1.3.1. Densidad de estados electrónicos total y parcial del  $\text{YB}_2$ .  $N(E_F)$  nivel de Fermi en cero [41].

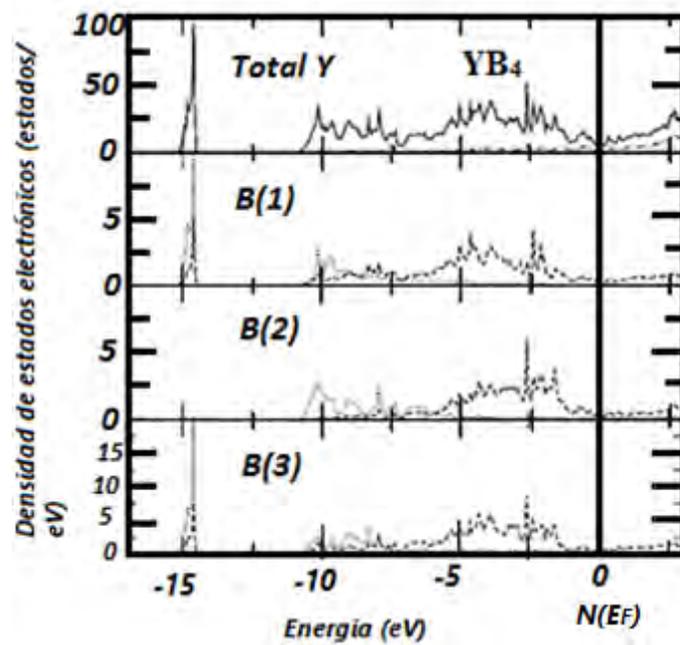
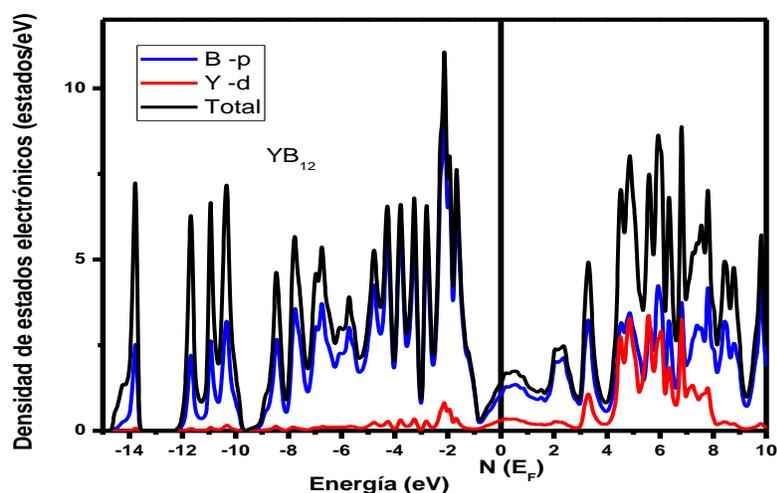


Figura. 1.3.2. Densidad de estados electrónicos total y parcial del  $\text{YB}_4$ .  $N(E_F)$  nivel de Fermi en cero [43].

La densidad de estados electrónicos total y parcial del dodecaboruro de itrio ( $\text{YB}_{12}$ ) se puede ver que tiene un pseudogap cerca del nivel de Fermi (ver fig.1.3.3). A diferencia del de  $\text{YB}_2$ , se observa sobre la banda de valencia. Las principales contribuciones a la banda de valencia son los estados B2s y B2p, similar a lo observado en el  $\text{YB}_2$  [44]. Característicos de esta estructura cristalina son los icosaedros  $\text{B}_{12}$ , razón por la cual se presenta una interacción covalente intricosaedro B-B, responsable de la estabilización del poliedro  $\text{B}_{12}$ . Al igual que el  $\text{YB}_2$ , este material no presenta superconductividad, en particular este material es semiconductor.



**Figura. 1.3.3. Densidad de estados electrónicos total y parcial del  $\text{YB}_{12}$ .  $N(E_F)$  nivel de Fermi [44].**

El  $\text{YB}_6$  es un ejemplo interesante de los hexaboruros, ya que es eléctricamente conductor y presenta la máxima  $T_c$  en este tipo de materiales a pesar de que el itrio no se considera una tierra rara, los elementos llamados tierras raras son nombrados así porque son escasos en la Tierra mientras que el itrio es muy abundante [6]. Por lo anterior es interesante conocer cuál es el comportamiento electrónico de dichos hexaboruros a base de tierras raras.

En los hexaboruros a base de tierras raras se han observado interesantes propiedades físicas. Por ejemplo, el  $\text{LaB}_6$  tiene un carácter metálico y se convierte en superconductor a una  $T_c = 0.45$  K, [45,46], el  $\text{CeB}_6$  es un material con comportamiento tipo fermión pesado [47], el

$\text{SmB}_6$ , es un compuesto de valencia mixta, y se ha demostrado teóricamente que es un aislante topológico tipo Kondo [48,49], el compuesto  $\text{YbB}_6$  se encuentra que es un aislante topológico moderado, similar a  $\text{SmB}_6$ , pero tiene una brecha de energía mucho más grande [17]. Está claro que las propiedades estructurales y elásticas de los hexaboruros a base de tierras raras cambian de manera regular, lo cual está fuertemente relacionado con la configuración electrónica del lantánido. Del átomo La al átomo Lu, la configuración electrónica de los electrones de valencia es  $4f^{0-14}5d^{0-1}6s^2$  y los electrones se agregan continuamente a la capa interior 4f conforme se incrementa el número atómico, por lo que sus propiedades físicas se modifican ligeramente.

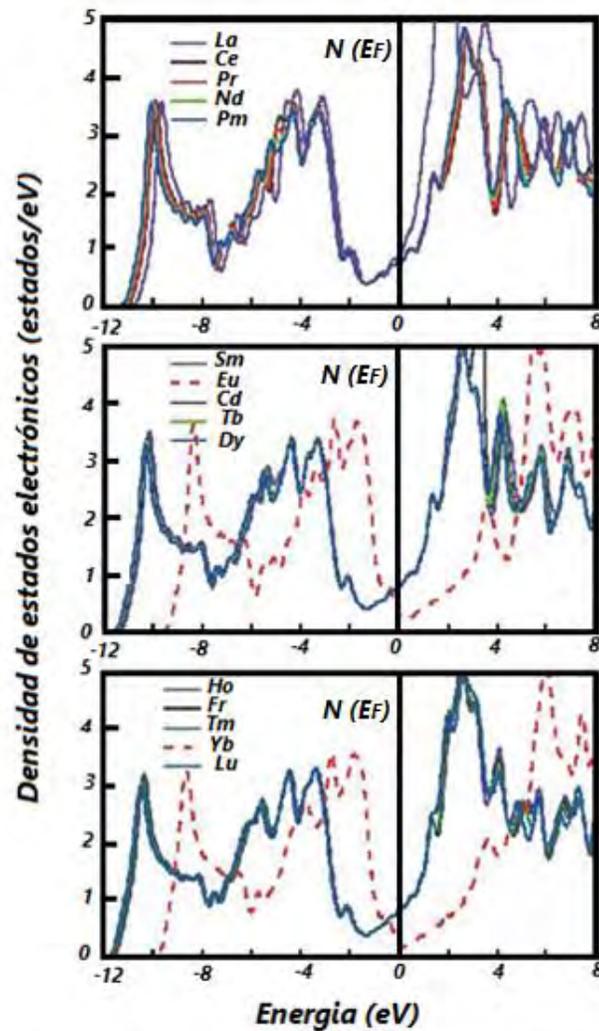
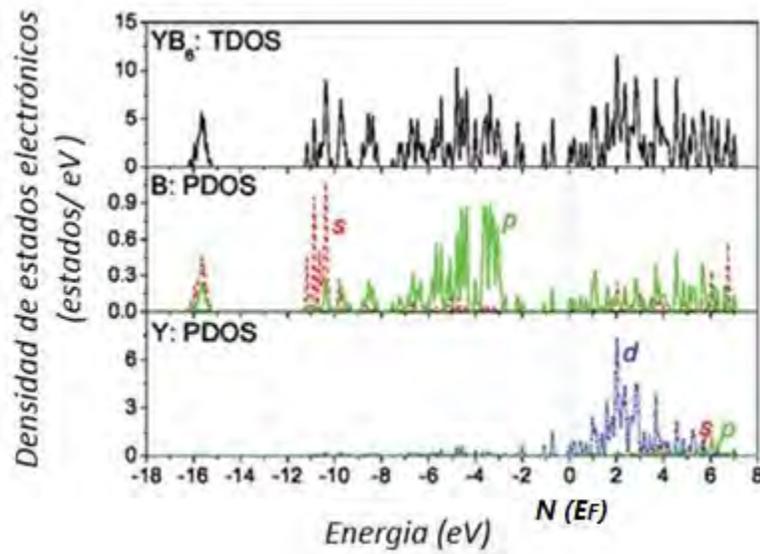


Figura. 1.3.4. Densidad de estados electrónicos total y parcial de los hexaboruros a base de tierras raras.  $N(E_F)$  nivel de Fermi en cero [50].

Como se puede ver en la Figura 1.3.4, la distribución de la densidad de estados electrónicos (DOS) total de los hexaboruros a base de tierras raras es muy similar. La DOS total muestra un valle profundo (pseudogap) cerca del nivel de Fermi  $N$  ( $E_F$ ). Este pseudogap indica la presencia de un fuerte enlace covalente en el octaedro  $B_6$  [18]. Hay una relación entre la estabilidad estructural y la posición de  $E_F$  con respecto al pseudogap tomando en cuenta que los electrones están más amarrados a los núcleos atómicos. De la Fig. 1.3.4, observamos que el nivel de Fermi cae por debajo del pseudogap en  $EuB_6$  y  $YbB_6$  mientras que se observa por encima del pseudogap en los otros compuestos. Esto indica que no todos los estados enlazados están llenos y se requieren algunos electrones adicionales para alcanzar la estabilidad máxima para  $EuB_6$  y  $YbB_6$ . Este fenómeno es consistente con los bajos valores de módulo de bulto de  $EuB_6$  e  $YbB_6$  [50].

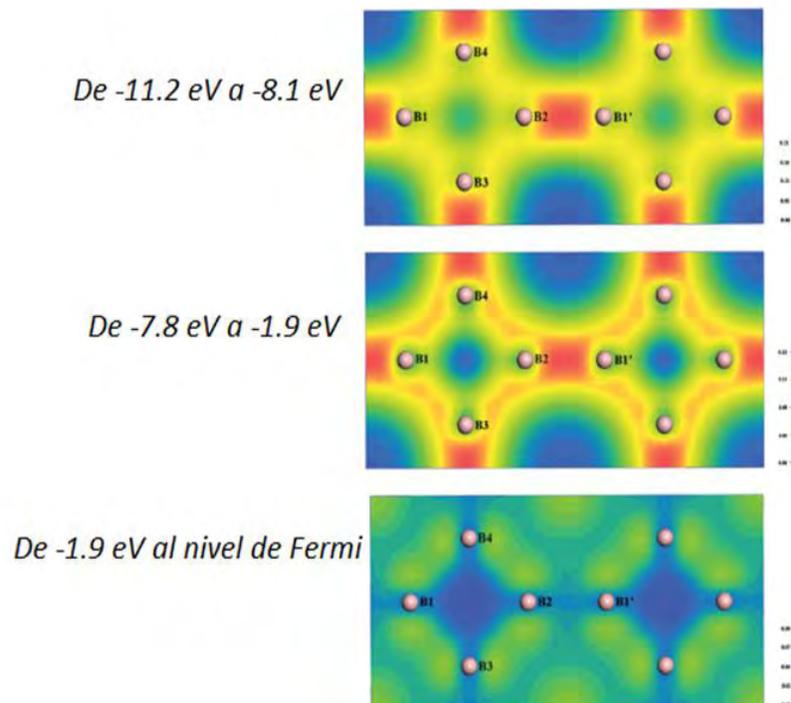
Respecto al  $YB_6$ , a través de cálculos de primeros principios se ha obtenido la densidad de estados electrónicos total y parcial, existen varios reportes en la literatura sobre estos resultados, y en general todos coinciden [16]. La Fig. 1.3.5 muestra la densidad de estados electrónicos total y parcial del compuesto  $YB_6$ . Los estados entre  $-16.1$  eV y  $-15.2$  eV, son debido a la banda sp del átomo de boro. Los estados de  $-11.2$  eV a  $-8.1$  eV son híbridos de orbitales  $B1$   $2s2p_x$  ( $B2$   $2s2p_x$ ) y  $B3$   $2s2p_y$  ( $B4$   $2s2p_y$ ), el traslape entre los híbridos  $B1'$   $2s2p_x$ - $B2$   $2s2p_x$  forman el enlace covalente tipo sigma  $\sigma$  (inter-octaedro) en dirección  $x$ , similarmente el traslape entre  $B3$   $2s2p_y$ - $B4$   $2s2p_y$  forman otro enlace tipo sigma  $\sigma$  (inter-octaedro) en dirección  $y$  [16].

Entre  $-7.8$  eV a  $-1.9$  eV, hay traslape perpendicular entre orbitales  $B1$   $2p_y$  -  $B3$   $2p_x$  y  $B2$   $2p_y$ - $B4$   $2p_x$  y también tipo sigma  $\sigma$ . Entre  $-1.9$  eV al nivel de Fermi, el traslape perpendicular entre  $B1$   $2p_y$ - $B3$   $2p_x$  y  $B2$   $2p_y$ - $B4$   $2p_x$  se hace más predominante, es ahí donde se forma el enlace tipo Bent (banana). La contribución de los estados en el nivel de Fermi son causados por los estados  $Y$   $4d$  y  $B$   $2p$ , indicando la presencia de un enlace metálico y por lo tanto el  $YB_6$  es conductor. Los enlaces metálicos, iónicos y covalentes todos tienen contribución en el  $YB_6$ .



**Figura. 1.3.5. Densidad de estados electrónicas total y parcial del  $YB_6$ .  $N(E_F)$  nivel de Fermi en cero [16].**

En la figura 1.3.6, se muestra cómo es la distribución de carga de los hexaboruros a diferentes niveles de energía. En la siguiente figura se muestran los enlaces tipo sigma y tipo Bent.



**Figura. 1.3.6. Distribución de carga a diferentes niveles de energía [16]**

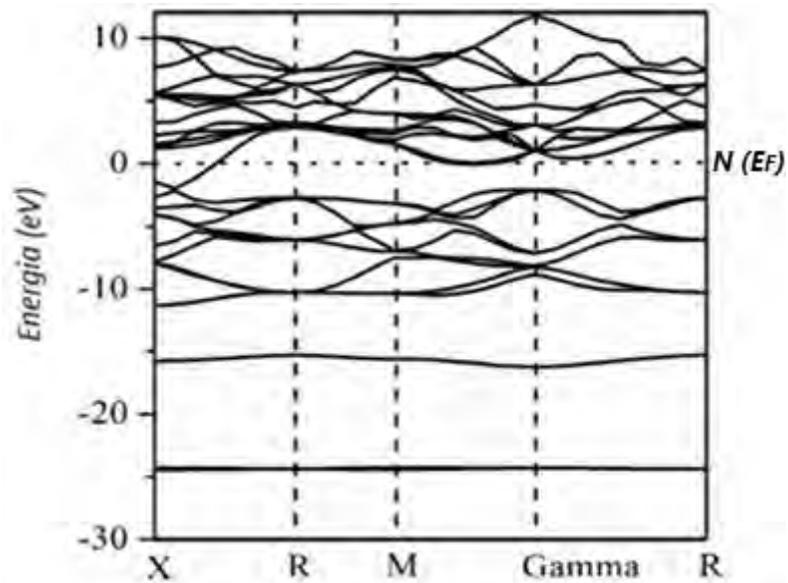


Figura. 1.3.7. Bandas de energía electrónica del YB<sub>6</sub> de la referencia [51] con los puntos de simetría X, R, M, Gamma estos puntos pertenecen a una celda cúbica simple en la primera zona de Brillouin. X es el centro de una cara, R es el vértice, M centro de un eje y Gamma (centro en la primera zona de Brillouin).  $N(E_F)$  nivel de Fermi.

## 1.4 Aplicaciones

Los materiales duros y superduros son útiles como abrasivos o como herramientas de corte. Existen dos grupos importantes de materiales para ser superduros, uno de ellos son compuestos covalentes de C, B y N como el diamante, nitruro de Boro, etc. El otro grupo es una combinación de B, C y N con metales de transición. De la investigación de estos elementos mencionados, se ha descubierto que estos tienen alta dureza ya que están constituidos por enlaces direccionales o covalentes entre ellos.

Recientemente se han sintetizado tres materiales  $\text{OsB}_2$  [52],  $\text{ReB}_2$  [53] y  $\text{RuB}_2$  [54] los cuales, tienen un alto módulo de Bulk. Estos tres compuestos forman diferentes estructuras cristalinas, el  $\text{OsB}_2$  y  $\text{RuB}_2$  forman una estructura ortorrómbica y el  $\text{ReB}_2$  una hexagonal (Hex-I: grupo espacial  $P63/mmc$ ).

Una estructura Hex-I  $\text{TcB}_2$  tiene un valor de  $C_{33}$  muy alto de 947 GPa (937 GPa con PBE, comparable con el diamante donde su  $C_{33}=1079$  GPa). El valor del  $C_{33}$  del  $\text{TcB}_2$  está levemente por debajo del Hex-I  $\text{ReB}_2$  (1094 GPa con LDA, 1027 GPa con GGA). El Mo y Ru en una estructura de Hex-I tienen alto valor de  $C_{33}$  de 876 GPa y 813 GPa, en una estructura ortorrómbica de estos es de 100 GPa más bajo que las estructuras Hex-I para  $\text{MoB}_2$ ,  $\text{TcB}_2$ ,  $\text{RuB}_2$  y  $\text{RhB}_2$ , pero se sabe que el módulo de Bulk y el módulo de corte son los módulos mecánicos para saber si un material es duro [55]. El módulo de corte del  $\text{TcB}_2$  (Hex-I) es de 270 GPa,  $\text{MoB}_2$  (Ort) es de 234 GPa y  $\text{RuB}_2$  (Ort) es de 191 GPa, usando el módulo de corte para el cálculo de la dureza Vickers en esfuerzo mecánico, tenemos el valor 43.3 GPa para  $\text{TcB}_2$ , 37.1 GPa para  $\text{MoB}_2$  y 29.7 para  $\text{RuB}_2$ , esto nos indica que  $\text{TcB}_2$  y  $\text{MoB}_2$  son candidatos para ser materiales superduros mientras que el  $\text{RuB}_2$  es un material duro. Esto significa que para caracterizar un material que aún no se ha sintetizado, hay que predecirlo con cálculos teóricos y si es necesario hacer un análisis experimental para estar más confiado de los resultados de propiedades mecánicas. La DOS-local en todas las estructuras del  $\text{TcB}_2$  en el nivel de Fermi indica que son metálicos, diciendo esto que es un conductor. La estructura electrónica (DOS y bandas de energía) del  $\text{TcB}_2$  cerca del nivel de Fermi está dominado por una hibridación de orbitales Tc-d y B-p, la cual concluye que hay un enlace fuertemente covalente entre B-B y Tc-B. En general los diboruros de transición 4d,  $\text{MB}_2$  (M =

Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh) usando cálculos de primeros principios se dice que son metálicos o conductores. El Tc y el Mo con diboruro pues se han concluido en estas referencias que son materiales superduros.

Los materiales superduros tienen mucha aplicación para herramientas de corte y pulido, pero lamentablemente estos materiales (superduros) de forma natural se dan muy poco y sintetizarlos genera un costo alto. El YB<sub>2</sub> es un diboruro con un metal de transición con una estructura hexagonal, hay muy poca información teórica y experimental sobre este diboruro de itrio. Los datos de las propiedades mecánicas fueron calculados por medio del paquete VASP usando la teoría de la densidad funcional, usando LDA. El módulo de Bulk, módulo de elasticidad, módulo de corte y la relación de Poisson son fundamentales para saber el comportamiento del material o incluso para obtener la dureza considerando al material policristalino. El módulo de Bulk ( $K$ ) es la resistencia de un sólido a los cambios volumétricos. El módulo de corte ( $G$ ) es la resistencia a los cambios en forma de cizalladura. El módulo de elasticidad ( $E$ ) es la resistencia a la deformación lineal cuando el módulo de elasticidad incrementa, se dice entonces, que el material es rígido. La relación de Poisson ( $\nu$ ) indica el grado de la deformación lateral de un material, se dice que si la relación de Poisson es pequeño indica un material covalente. A continuación se presenta los valores de los módulos elásticos y dureza del YB<sub>2</sub> [56]. La razón del módulo de corte entre el módulo de Bulk nos da la razón de Pugh, sabemos que si es  $< 0.571$  es considerado un material dúctil, pero en el caso del YB<sub>2</sub> nos indica que es un material duro. En la siguiente tabla se muestran las propiedades mecánicas del YB<sub>2</sub> [56].

**Tabla 1.4.1. Valores de los módulos elásticos del YB<sub>2</sub> [56].**

	$K$ (GPa)	$G$ (GPa)	$E$ (GPa)	(G/K)	$H_v$ (Vickers)	$\nu$	
<i>Teórico</i>	156.7	150	348.7	0.95724314	30.4006417	0.161	[56]
<i>Presente</i>	181.4	166.8	383.1	0.91951488	31.3089817	0.148	[56]

Se sabe que los metales de transición tienen baja dureza con respecto a un módulo de Bulk grande. Una alternativa esencial para aumentar la dureza de los metales de transición es combinarlo con elementos ligeros covalentes tales como el B, C, N u O, para aumentar el módulo de corte. En esta sección se toma en cuenta el YB<sub>4</sub>. Se dice que este compuesto es considerado un material duro y no superduro. Los valores de las propiedades mecánicas que se presentan en la siguiente tabla fueron calculados por el paquete VASP usando la teoría de la densidad funcional, con la aproximación GGA con el potencial PAW (projector augmented wave method, este potencial usa aproximadamente una energía de corte de 250 eV y es más preciso que los ultra-soft pseudopotencial). A continuación se presenta una tabla con los valores de módulos elásticos como el módulo de Bulk ( $K$ ), módulo de corte ( $G$ ), módulo de elasticidad ( $E$ ), relación de Pugh ( $G/K$ ), dureza y relación de Poisson ( $\nu$ ) del YB<sub>4</sub> [57].

**Tabla 1.4.2. Valores de los módulos elásticos del YB<sub>4</sub>.**

$K$ (GPa)	$G$ (GPa)	$E$ (GPa)	( $G/K$ )	$H_v$ (Vickers)	$\nu$	
182	144	342	0.791	23.78	0.18	[57]

Se puede ver que el YB<sub>4</sub> es un material duro ya que tiene una relación de Pugh mayor a 0.571.

El YB<sub>12</sub> tiene una estructura cubica con un grupo espacial Fm-3m. Los compuestos que contienen boro exhiben propiedades de alta dureza y de superconductividad. Principalmente los dodecaboruros que son descritos por sus eficientes propiedades mecánicas y también se consideran como materiales refractarios. Las propiedades elásticas dadas en la siguiente tabla fueron calculadas por medio del paquete CASTEP usando la teoría de la densidad funcional usando una energía de intercambio-correlación PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) usándolo al mismo tiempo con GGA. Como se ha descrito, el módulo de Bulk ( $K$ ) es una propiedad física que mide la fuerza promedio de enlace del cristal, la teoría dice que si hay un incremento de presión sobre el cristal entonces el módulo de Bulk ( $K$ ) debería de incrementar. También en

la tabla se presentan los valores del módulo de corte, módulo de Young, dureza y la relación de Poisson del YB<sub>12</sub> [58].

**Tabla 1.4.3. Valores de los módulos elásticos del YB<sub>12</sub>.**

<b><i>K</i></b> <b>(GPa)</b>	<b><i>G</i></b> <b>(GPa)</b>	<b><i>E</i></b> <b>(GPa)</b>	<b>(G/K)</b>	<b><i>Hv</i></b> <b>(Vickers)</b>	<b><i>ν</i></b>	
<b>226.3</b>	<b>219.5</b>	<b>497.6</b>	<b>0.96995139</b>	<b>40.407147</b>	<b>0.13</b>	<b>[58]</b>

Se puede mostrar en la tabla 1.4.3 que el material YB<sub>12</sub> es considerado un material duro con respecto al módulo de Pugh.

# Capítulo 2

## Teoría y Modelado

### 2.1 Teoría del funcional de la densidad.

#### 2.1.1 Ecuaciones de Hartree

Teniendo en cuenta el Hamiltoniano electrónico de un sistema de N electrones [59]:

$$H_{elec} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_i \sum_I^M \left( \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \right) + \sum_i \sum_{j < i} \left( \frac{1}{|r_i - r_j|} \right) \quad (2.1.1.1)$$

Se calcula el valor esperado de  $H_{elec}$ :

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \sum_i \langle \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \psi_3(r_3) \dots \psi_N(r_N) | -\frac{1}{2}\nabla_i^2 | \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \psi_3(r_3) \dots \psi_N(r_N) \rangle + \\ &\sum_i \sum_I \langle \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \psi_3(r_3) \dots \psi_N(r_N) | \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} | \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \psi_3(r_3) \dots \psi_N(r_N) \rangle + \\ &\frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \langle \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \psi_3(r_3) \dots \psi_N(r_N) | \frac{1}{|r_i - r_j|} | \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \psi_3(r_3) \dots \psi_N(r_N) \rangle \end{aligned} \quad (2.1.1.2)$$

Entonces se reduce a:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \sum_i \langle \psi_i(r_i) | -\frac{1}{2}\nabla_i^2 | \psi_i(r_i) \rangle + \sum_i \sum_I \int \frac{Z_I |\psi_i(r_i)|^2}{|r_i - R_I|} dr_i + \\ &\frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \int \int \frac{|\psi_i(r_i)|^2 |\psi_j(r_j)|^2}{|r_i - r_j|} dr_i dr_j \end{aligned} \quad (2.1.1.3)$$

El Hamiltoniano electrónico  $H_{elec}$ , lo transformamos a un hamiltoniano para una sola partícula:

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_I^M \left( \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \right) \quad (2.1.1.4)$$

Ahora consideremos un nuevo Hamiltoniano  $H'$ : se debe de hacer una aproximación que conserve la separación del hamiltoniano de una sola partícula y además incluya de un modo promedio la interacción electrón-electrón:

$$H' = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_l^M \left( \frac{Z_l}{|r_i - R_l|} \right) + \sum_{j=1 \neq i}^N \int \frac{|\psi_j(r')|^2}{|r - r'|} dr' \quad (2.1.1.5)$$

Ahora se calcula la energía del Hamiltoniano  $H'$ , dándole otra representación a los términos:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_l^M \left( \frac{Z_l}{|r_i - R_l|} \right) + \sum_{j=1 \neq i}^N \int \frac{|\psi_j(r_j)|^2}{|r_i - r_j|} dr_j \right\} \psi_i(r_i) = \varepsilon_i \psi_i(r_i) \quad (2.1.1.6)$$

Por lo tanto la energía total del sistema de  $N$  electrones, es:

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \int \int \frac{|\psi_i(r_i)|^2 |\psi_j(r_j)|^2}{|r_i - r_j|} dr_i dr_j \quad (2.1.1.7)$$

La ecuación anterior (energía total) se le conoce como ecuación de Hartree. Esta ecuación trata de tomar solamente la interacción entre electrones [59].

Por otro lado siguiendo el mismo procedimiento matemático que se usó para las ecuaciones de Hartree, se pueden obtener las ecuaciones de Hartree-Fock [59]:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_l \frac{Z_l}{|r_i - R_l|} + \sum_j \int \frac{|\varphi_j(x_j)|^2}{|r_i - r_j|} dx_j - \sum_j \int \frac{\varphi_j^*(x_j) \varphi_i(x_j)}{|r_i - r_j|} dx_j \right\} \varphi_i(x_i) = \varepsilon_i \varphi_i(x_i) \quad (2.1.1.8)$$

La energía total del sistema de  $N$  electrones con spines es:

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_j \iint \frac{|\varphi_j(x_j)|^2 |\varphi_i(x_i)|^2}{|r_i - r_j|} dx_j dx_i + \frac{1}{2} \sum_j \iint \frac{\varphi_j^*(x_j) \varphi_i(x_j) \varphi_i^*(x_i) \varphi_j(x_i)}{|r_i - r_j|} dx_j dx_i \quad (2.1.1.9)$$

La ecuación anterior (energía total) se le conoce como ecuación de Hartree-Fock. Esta ecuación toma en cuenta la interacción entre electrones y además sus espines, adicionando la regla de si hay dos electrones con espines iguales se repelen o si están con espines opuestos pueden ocupar un mismo estado.

Los siguientes dos teoremas fueron demostrados por Hohenberg y Kohn, para la teoría DFT:

Teorema 1:

El potencial nuclear  $v(r)$  queda unívocamente determinado por la densidad electrónica  $n(r)$  salvo una constante aditiva. El potencial es por lo tanto un funcional de la densidad electrónica [60].

Donde:

$$v(r) = \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \quad (2.1.1.10)$$

$r_i$  = posición del electrón  $i$

$R_I$  = posición del núcleo  $I$ .

Teorema 2:

Para una densidad de prueba  $n'(r)$ , tal que  $n'(r) > 0$  y  $\int n'(r) dr = N$  se cumple que:

$$E \leq E[n'(r)] \quad (2.1.1.11)$$

Donde

$$E[n'(r)] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (2.1.1.12)$$

Es decir que la energía calculada o de prueba debe ser igual a la energía base o mayor a la energía base. La energía base es la energía mínima que hay en un sistema de muchas partículas [61].

Tomando en cuenta Kohn y Sham (KS), se define lo siguiente:

El potencial efectivo de una partícula en el punto  $\vec{r}$ ,  $V(\vec{r})_{\text{eff}}$  depende de la densidad global,  $n(\vec{r})$ , del sistema, es hasta cierto punto intuitivo, que se tiene en cuenta los efectos de las otras partículas que rodean a la partícula en  $\vec{r}$ .

$$V(\vec{r})_{\text{eff}} = V(\vec{r}) + V(\vec{r})_{\beta}$$

Donde  $V(\vec{r})$ , es el potencial electrostático total de las partículas  $\vec{r}_{i+1}$ , que hacen interacción con la partícula  $\vec{r}_i$ .

$V(\vec{r})_{\beta}$ , es la energía de salto que depende de la densidad en todo el espacio ( $\vec{r}'$ ).

El potencial debido a energías de salto  $V(\vec{r})_{\beta}$  interactúa en todo el sistema, por lo tanto se vuelve un problema de muchos cuerpos, por lo que hay que hacer aproximaciones para obtener por lo menos un valor cercano al valor experimental, nosotros utilizaremos la

aproximación (GGA). A continuación se hace el siguiente desarrollo para llegar a la ecuación de Kohn-Sham.

La energía total en función de la densidad electrónica para un sistema de N electrones interactuantes, en ella, la energía cinética  $T_s[n(r)]$  se trata como un sistema de electrones no interactuantes [59]:

$$E[n(r)] = T_s[n(r)] + \int v(r)n(r)dr + E_H[n(r)] + E_{xc}[n(r)] \quad (2.1.1.13)$$

Reescribiendo el término de la energía H queda como:

$$E[n(r)] = T_s[n(r)] + \int v(r)n(r)dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[n(r)] \quad (2.1.1.14)$$

Donde,  $E_H[n(r)]$  es conocido como el funcional de Hartree y es

$$E_H[n(r)] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr'.$$

Se puede reducir la ecuación 2.1.1.14 si aplicamos la ecuación de Euler-Lagrange:

$$\frac{\delta T_s[n(r)]}{\delta n(r)} + v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} - \mu = 0 \quad (2.1.1.15)$$

Los términos aditivos siguientes se consideran potencial efectivo:

$$v_{eff} = v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (2.1.1.16)$$

Entonces:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{eff}(r) \right\} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.1.1.17)$$

La energía está dada por:

$$E_i = \sum_{ocupados} \varepsilon_i = \left\langle \Psi \left| \sum_i -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \Psi \right\rangle + \int v_{eff}(r)n(r)dr \quad (2.1.1.18)$$

$$E_i = T_s[n(r)] + \int v_{eff}(r)n(r)dr \quad (2.1.1.19)$$

Describiendo:

$$T_s[n] = \sum_{ocupados} \varepsilon_i - \int v_{eff}(r)n(r)dr \quad (2.1.1.20)$$

$$T_s[n] = \sum_{ocupados} \varepsilon_i - v(r)n(r)dr + \int \frac{n(r')n(r)}{|r-r'|} dr' dr + \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} n(r)dr \quad (2.1.1.21)$$

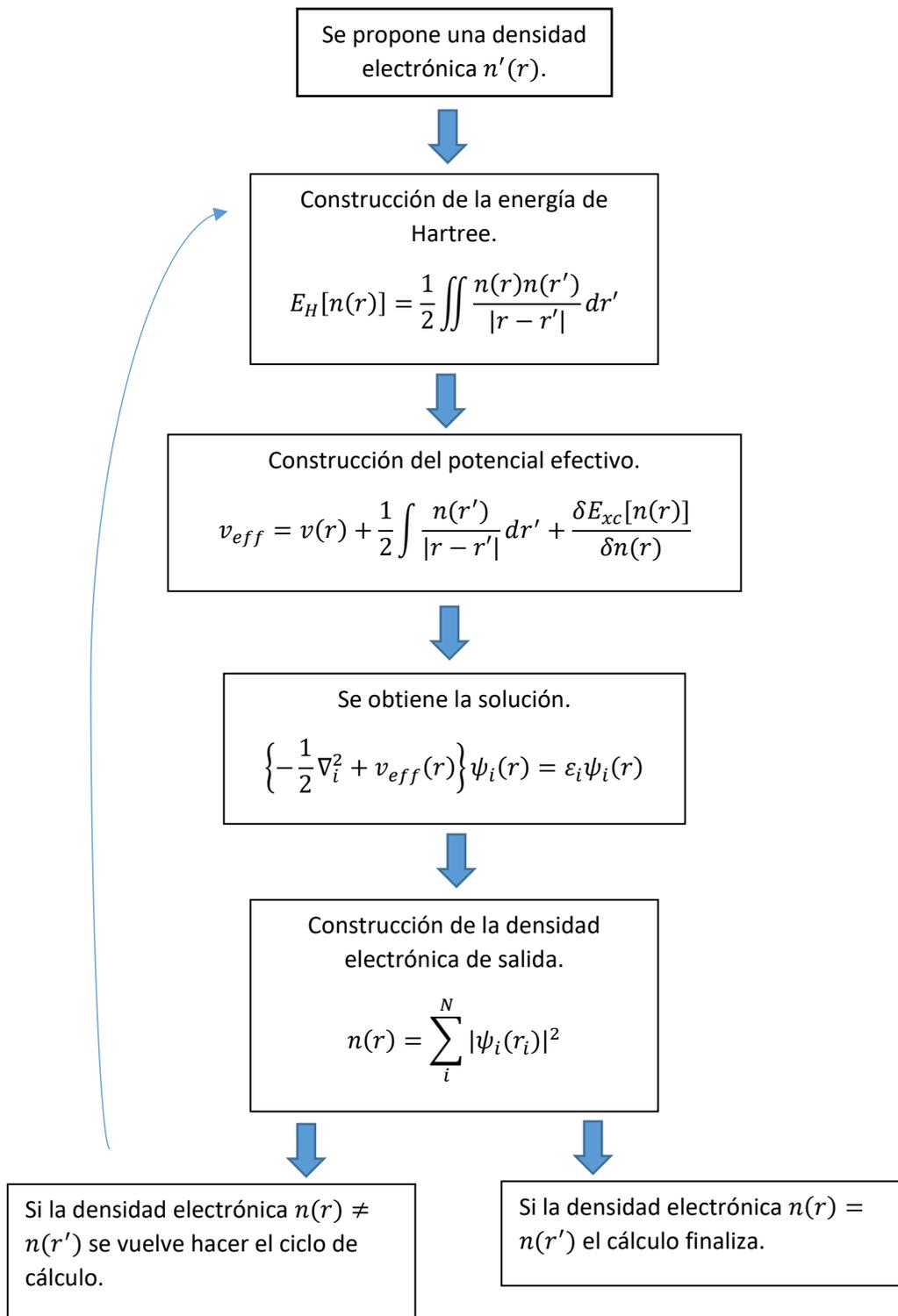
$$T_s[n] = \sum_{ocupados} \varepsilon_i - v(r)n(r)dr + \int \frac{n(r')n(r)}{|r-r'|} dr' dr - v_{xc}(r) n(r)dr \quad (2.1.1.22)$$

Entonces la energía total, queda:

$$E[n] = \sum_{ocupados} \varepsilon_i - v(r)n(r)dr + \int \frac{n(r')n(r)}{|r-r'|} dr' dr + E_{xc}[n] - v_{xc}(r) n(r)dr \quad (2.1.1.23)$$

La ecuación anterior (energía total) se le conoce como **ecuación de Kohn-Sham** para electrones interactuantes [62].

Dentro de los cálculos de la Teoría funcional de la densidad (DFT), existe de manera aplicado el ciclo de Kohn-Sham, a este, se le conoce como calculo auto consistente, ya que trata de hacer los cálculos con la aproximación de Kohn-Sham, en este caso, se propone una densidad electrónica y por lo tanto se construye la ecuación de Schrödinger basándonos en las teoría de Kohn-Sham , si esta es igual a la densidad construida o calculada se termina el cálculo, si no es así, se vuelve hacer el cálculo hasta que estas dos densidades sean iguales. A continuación se muestra un diagrama de cálculo auto consistente de Kohn-Sham en la forma en la que se hace computacionalmente [63].



**Diagrama. 2.1.5.1. Cálculo auto consistente de Kohn-Sham [64].**

Para obtener las propiedades físicas para un sólido de muchas partículas (núcleos y electrones), se requiere la solución de la ecuación de Schrödinger, esto es, obtener la solución de  $3N$  variables espaciales, donde  $N$  es el número de partículas en el sistema. Este problema no se puede hacer sin algunas aproximaciones. El objetivo principal es predecir las propiedades físicas para un sólido de muchas partículas y tratar de medir las cantidades que se puedan en el laboratorio como la densidad de estados electrónicos, sus módulos mecánicos, etc. para con estos, poder comparar teoría con experimento.

Una manera de resolver la ecuación de Schrödinger, es construir un Hamiltoniano en donde se trate de describir de forma general todas las partículas en interacción como los electrones y núcleos atómicos para la solución de nuestro problema. Se han llegado a construir varios Hamiltonianos como por ejemplo el de Hartree, Hartree-Fock, etc., sin embargo se llegó a dar la mejor solución conocida como las ecuaciones de Kohn-Sham. El problema de estos Hamiltonianos anteriores es, que para sistemas no homogéneos tales como átomos, moléculas, sólidos o superficies es un gran costo de computo.

Una forma más exacta y que puede tratar sistemas de muchas partículas con menos costo de cómputo es el método del funcional de la densidad. El formalismo fue desarrollado en los años 60's por Hohenberg, Kohn y Sham. El trabajo de Kohn-Sham en la teoría del funcional de la densidad (siglas en inglés DFT) permite una descripción más exacta de sistemas de muchas partículas interactuando en términos de un sistema eficaz de partículas no interactuantes (sistema Kohn-Sham) este, está en términos o en función de la densidad electrónica del sistema interactuante, es por eso que se llama funcional de densidad [65].

Se sabe que en la interacción entre electrones existe una energía entre ellos, como por ejemplo la energía de correlación y la energía de correlación-intercambio. Si se conoce la energía exacta podemos definir la energía de correlación ( $E_c$ ), la energía intercambio-correlación ( $E_{xc}$ ), la energía de Hartree ( $E_H$ ) y la energía de Hartree-Fock ( $E_{HF}$ ) como sigue:

$$E_{xc} = E_{exacta} - E_H; E_x = E_{HF} - E_H, E_c = E_{exacta} - E_{HF}$$

La densidad electrónica estará dada por la probabilidad de hallar un electrón cualquier punto  $r$  en el espacio, por lo tanto la suma de probabilidades:

$$\begin{aligned}
 P_1 &= \int \dots \int \psi^*(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) dr_2 dr_3 \dots dr_N = \\
 &\int \dots \int \psi_1^*(r_1) \psi_2^*(r_2) \psi_3^*(r_3) \dots \psi_N^*(r_N) \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \psi_3(r_3) \dots \psi_N(r_N) dr_2 dr_3 \dots dr_N = \\
 &|\psi_1(r_1)|^2 \int |\psi_2(r_2)|^2 dr_2 \int |\psi_3(r_3)|^2 dr_3 \dots \int |\psi_N(r_N)|^2 dr_N = |\psi_1(r_1)|^2 \quad (2.1.1.24)
 \end{aligned}$$

Donde  $N$  es el número de electrones del sistema. Para este caso corresponde a la probabilidad de encontrar al electrón 1 en  $r$ . Sumando para todos los electrones tenemos la densidad electrónica:

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r_i)|^2 \quad (2.1.1.25)$$

Primero empezamos con la ecuación de Schrödinger [63]:

$$\hat{H}\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (2.1.1.26)$$

Ahora vamos a expandir el Hamiltoniano de un sistema de  $N$  electrones: [59]

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= \sum -\frac{1}{2m_l} \nabla_l^2 + \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i^N \sum_l^M \left( \frac{Z_l}{|r_i - R_l|} \right) + \sum_i \sum_{j < i} \left( \frac{1}{|r_i - r_j|} \right) + \sum_l \sum_{J < l} \left( \frac{Z_l Z_J}{|R_l - R_J|} \right) \\
 &\quad (2.1.1.27)
 \end{aligned}$$

En la ecuación diferencial parcial anterior, los términos tienen el siguiente significado:

Primer término: Energía cinética de los núcleos. Segundo término: Energía cinética de los electrones. Tercer término: Energía potencial entre electrón y núcleo. Cuarto término: Energía potencial entre electrones y quinto término: Energía potencial entre núcleos.

## 2.1.2 Aproximación del gradiente generalizado (GGA)

Kohn y Sham, mostraron que la densidad electrónica en los sólidos se considera como un gas electrónico homogéneo en todo el cristal, por lo tanto los efectos de la correlación e intercambio de electrones son locales sobre el sólido, de ahí viene la aproximación de la densidad local de espín (LSDA o LDA). La energía de intercambio y correlación es una integral sobre todo el espacio donde se asume que la densidad de energía de correlación e intercambio en cada punto es la misma que en un gas electrónico homogéneo [59].

$$E_{xc}^{LDA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d^3r n(r) \varepsilon_{xc}^{hom} \left( (n^\uparrow, n^\downarrow) \right) \quad (2.1.2.1)$$

Donde  $\varepsilon_{xc}$  es la energía de intercambio y correlación por electrón.

Se supone que el eje de cuantización del espín es el mismo en todos los puntos en el espacio.

La única información necesaria es la energía de correlación e intercambio del gas homogéneo como una función de la densidad. La razón de apoyarse en la aproximación local es que para las densidades en los sólidos el rango del alcance de los efectos de correlación e intercambio es bastante corta.

El éxito de la LDA ha llevado al desarrollo de varias aproximaciones de gradiente generalizado (GGA). Las correcciones GGA ampliamente utilizadas proporcionan la exactitud requerida por la teoría del funcional de la densidad.

El primer paso, más allá de la aproximación local (LDA), es un funcional proporcional o dependiente de la magnitud del gradiente de la densidad  $|\nabla n(r)|$ , así como el valor  $n$  en cada punto. Tal aproximación es “la aproximación de la expansión del gradiente”.

Es conveniente definir el funcional como una forma generalizada de la energía de intercambio y correlación LDA [66].

$$E_{xc}^{GGA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d^3r n(r) \varepsilon_{xc} \left( (n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|) \right) \quad (2.1.2.2)$$

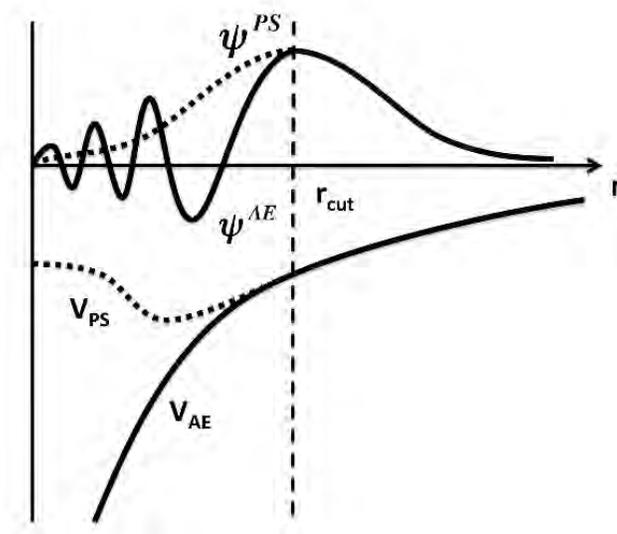
Donde:

$$|\nabla n(r)| = \frac{\partial}{\partial r} n(r)$$

De esta ecuación podemos decir, que es la variación de carga o de densidad electrónica sobre todo el espacio  $r$ ; es decir el GGA toma en cuenta que en un sólido hay variación electrónica y por lo tanto no asume que un sólido puede igualarse a un gas electrónico homogéneo. Es por eso que la energía de correlación e intercambio es un funcional del gradiente de carga. Por lo tanto la aproximación GGA es más conveniente que la aproximación LDA, porque la aproximación local asume que un sólido puede igualarse a un gas electrónico homogéneo, pero es evidente que en un sólido la densidad electrónica si varia.

## 2.1.3 Pseudopotenciales Ultrasoft

El Pseudopotencial ultrasoft fue propuesto por Vanderbilt en 1990 y permite realizar cálculos con energías de corte (cutoff energy) bajas para un conjunto base de ondas planas. Para energías de corte más grandes es necesario tomar en cuenta orbitales que están más adentro del núcleo atómico. Las pseudofunciones de onda se permite que sean lo más suave posible dentro de la región de núcleo (radio de corte). Es decir los electrones más cerca al núcleo tienen menos efectos en el enlace que los electrones de valencia. La aparición de estas aproximaciones pseudopotenciales reduce el tamaño del Hamiltoniano K-S para que sean remplazadas las regiones del núcleo por una región más suave (soft), confinados por una región llamado radio de corte [67, 68].



**Fig. 2.1.7.1. Pseudofunción de onda y Pseudopotencial, además,  $V_{AE}$  es el potencial de todos los electrones,  $\psi^{AE}$  es la función de todos los electrones,  $V_{PS}$  pseudopotencial y  $\psi^{PS}$  pseudofunción.**

En la figura 2.1.7.1 se muestra un esquema de pseudopotenciales, pseudo (PS) y real (R); es decir antes del radio de corte ( $r_c$ ) tenemos una función pseudo (pseudofunción) y potencial pseudo (pseudopotencial) y después del radio de corte tenemos una función real y un potencial real.

Existen algunas propiedades para estos pseudopotenciales:

- Los valores de los eigenvalores de los electrones de pseudopotencial (PP) deben ser iguales a los calculados para todos los electrones de valencia (AE) en el radio de corte ( $r_c$ ),  $\varepsilon_{PS} = \varepsilon_{AE}$ .
- No hay discontinuidades en las funciones de ondas en la región de radio de corte.
- No hay discontinuidades en las derivadas de las funciones de onda en el radio de corte.
- La primera derivada de la energía de las funciones de onda real y pseudo coinciden en el radio de corte.

## 2.1.4 Cálculo de la densidad de estados electrónicos

Para obtener la densidad de estados electrónicos (DOS) se sabe que la densidad de estados general es el número de estados cuánticos entre la energía estable en la celda de Brillouin [63].

$$D(E) = \frac{dS}{dE} = \frac{\frac{dS}{dk}}{\frac{dE}{dk}} \quad (2.1.4.1)$$

S es el número total de estados.

Ahora para un cristal se sabe que la densidad de estados por átomo se obtiene de la siguiente manera:

$$d(E_0) = \left(\frac{a}{2\pi}\right)^3 \int \frac{dS(k)}{|\nabla_k E(k)|} \quad (2.1.4.2)$$

Donde:

$$|\Psi_k \rangle = \frac{1}{N^{\frac{1}{2}}} \sum_R e^{ik \cdot R} |R \rangle$$

Es la función de onda la cual cumple con el teorema de Bloch, que se refiere a que en un sólido hay periodicidad de átomos [63]. Para llegar a la energía de un cristal o de un arreglo de átomos en tres dimensiones se hace el siguiente procedimiento:

$$H|\Psi_k \rangle = E(k)|\Psi_k \rangle \quad (2.1.4.3)$$

$$\frac{1}{N^{\frac{1}{2}}} \sum_R e^{ik \cdot R} |R \rangle = \frac{E(k)}{N^{\frac{1}{2}}} \sum_R e^{ik \cdot R} |R \rangle \quad (2.1.4.4)$$

Proyectando la ecuación anterior sobre estados atómicos vecinos  $|R' \rangle$ , se obtiene la energía para un cristal en el espacio recíproco:

$$E(k) = \sum_R e^{ik \cdot (R-R')} \langle R' | H | R \rangle \quad (2.1.4.5)$$

La diferencial  $dS(k)$ , se le conoce como superficie de Fermi, en otras palabras es el área de la superficie de fermi.

$\nabla_k E(k)$ , es el gradiente de la relación de dispersión.

## 2.1.5 Cálculo para bandas de energía electrónicas.

En un sólido cristalino se sabe que hay periodicidad de átomos, para eso hay que demostrar una ecuación que cumpla con el teorema de Bloch. Para sólidos cristalinos se consideran cadenas infinitas en las direcciones  $k_x$ ,  $k_y$  y  $k_z$  [69]:

La función de onda plana para una cadena infinita es la siguiente [63]:

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{N^{\frac{1}{2}}} e^{ijka} |j\rangle \quad (2.1.5.1)$$

Donde  $j$  es una combinación lineal de funciones de onda de los estados electrónicos situados en la primera zona de Brillouin, pero esta combinación lineal tiene que cumplir con el teorema de Bloch:

$$|\Psi(j)\rangle = |\Psi(j + m)\rangle \quad (2.1.5.2)$$

$$\Psi(j + m) = e^{imka} \Psi(j) \quad (2.1.5.3)$$

En donde:

$$\Psi(j) = e^{ijka} p(j) \quad (2.1.5.4)$$

Por lo que queda:

$$\Psi(j + m) = e^{i(j+m)ka} p(j) \quad (2.1.5.5)$$

Eso significa que la función de onda en el punto  $j$  es igual en el punto  $j+m$ .

Donde,  $j$  es el punto en la primera zona de Brillouin.

Ahora en la ecuación  $|\Psi\rangle = \frac{1}{N^{\frac{1}{2}}} e^{ijka} |j\rangle$ , se aplica el hamiltoniano para obtener la energía.

$$\sum_{j=1}^N e^{ijka} \hat{H} |j\rangle = E(k) e^{ijka} |j\rangle \quad (2.1.5.6)$$

Se proyecta cada una de las funciones de onda electrónicas, para obtener las energías de cada estado electrónico, como se muestra en la siguiente manera:

$$\sum_{j=1}^N e^{ijka} \langle p | \hat{H} | j \rangle = \sum_j^N E(k) e^{ijka} \langle p | j \rangle \quad (2.1.5.7)$$

Donde:

$$\langle p | j \rangle = \begin{cases} 0, & \text{sí } p \neq j \\ 1, & \text{sí } j = p \end{cases}$$

Entonces:

$$\sum_{j=1}^N e^{ijka} \langle p | \hat{H} | j \rangle = \sum_j^N E(k) e^{ipka} \quad (2.1.5.8)$$

Queda como resultado

$$\sum_{j=1}^N e^{i(j-p)ka} \langle p | \hat{H} | j \rangle = E_j(k) \quad (2.1.5.9)$$

Donde:

$$\langle p | \hat{H} | j \rangle = \begin{cases} \text{si } p \neq j, \text{ se le llama energía de salto a primeros vecinos.} \\ \text{si } p = j, \text{ se le llama energía de sitio.} \end{cases}$$

Con la ecuación anterior obtenemos la determinante secular para obtener las bandas de energía para cada estado electrónico de un sistema cristalino cualquiera.

## 2.2 Implementación de DFT en CASTEP

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) fue creado en los 80's por el departamento de física de la universidad de Cambridge. Se trata de un software que usa la teoría de la densidad funcional (Density Functional Theory - DFT); en otras palabras usa esta teoría para resolver problemas de muchos cuerpos (núcleos atómicos y electrones) y permite obtener resultados como energía, propiedades mecánicas, electrónicas, etc. Este software usa conjunto base de ondas planas.

El código de CASTEP hace uso de la teoría aplicando la aproximación de Born-Oppenheimer para un sistema de muchas partículas, al igual aplica el teorema de Bloch donde dice que la densidad electrónica es periódica tanto en la primera zona de Brillouin como en las que están a lo largo de las tres direcciones. Otra cosa muy importante en CASTEP es que usa Pseudopotenciales para la reducción de tiempo y simplificación de los cálculos computacionales. Los Pseudopotenciales tratan a los electrones más cerca en el núcleo como un potencial modificado y tratan el potencial de los electrones de valencia como el real.

CASTEP está basado en el método de supercelda infinita en la cual trata de un conjunto de celdas periódicas en toda una malla de átomos [70].

Otra implementación de CASTEP al hacer cálculos computacionales usa un análisis llamado "cálculo autoconsistente" donde propone una densidad electrónica y construye un Hamiltoniano con la aproximación de Kohn-Sham para obtener resultados muy eficientes. Este esquema se presenta en el capítulo anterior. CASTEP también toma en cuenta funcionales como la LDA, GGA, etc., donde predice que la densidad electrónica en una estructura cristalina puede ser densidad constante o como una densidad variable (gradiente de densidad electrónica), en el caso del YB<sub>6</sub> se tomó en cuenta el funcional GGA para dar un resultado más realista ya que éste funcional dice que nuestro sistema no tiene densidad electrónica constante. Estos funcionales también son conocidos como intercambio-correlación, este término se refiere a tomar en cuenta la relación de electrones y como se

intercambien unos al otro, sin ignorar los espines, algo muy esencial aquí es la exclusión de Pauli [71].

## 2.3 Estructura cristalina en CASTEP

En CASTEP la opción de hacer el cálculo de la geometría de la estructura cristalina de un compuesto, nos proporciona el mejor resultado óptimo para cálculos más avanzados tal como las propiedades mecánicas, electrónicas, etc. Un tipo de optimización que usa CASTEP es el BFGS la ventaja de este algoritmo es que nos puede proporcionar la optimización de la celda unitaria después de proporcionar un archivo cif al Materials studio, con este resultado nosotros podemos interpretar la geometría casi real de nuestro sistema cristalino.

Una estructura cristalina se puede definir como un arreglo periódico de átomos es decir arreglos bien formados, este tipo de arreglos se puede encontrar mucho en los metales. Un arreglo de átomos dentro de una celda unitaria se le conoce como base, es decir una red de átomos más una base se le conoce como estructura cristalina. Un átomo en una celda unitaria puede ser descrito con el siguiente vector de posición  $\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$ , donde las letras  $x, y$  y  $z$  son las coordenadas de la ubicación del átomo y los vectores  $\vec{a}, \vec{b}$  y  $\vec{c}$  son perpendiculares entre ellos y dan la dirección del átomo [71].

Una celda unitaria está definida en un espacio real, que se puede interpretar como celda de Wigner-Seitz.

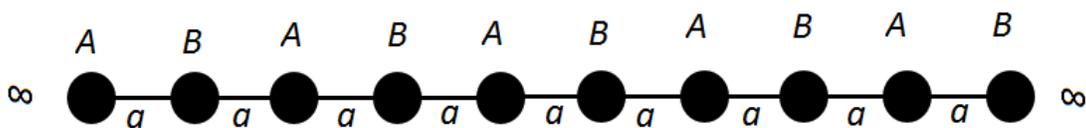
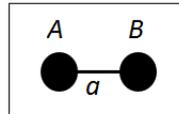


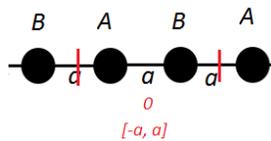
Fig. 2.3.1. Cadena lineal infinita de átomos A-B.

Imaginémonos una cadena lineal infinita de átomos A y B separados por una distancia  $a$  (cadena en el espacio real). Sabemos que esta cadena es periódica ya que es una condición para el cálculo de estructura cristalina. Ahora confinemos esta cadena; es decir tomamos la celda unitaria conocida como celda de Wigner-Seitz en el espacio real.



**Figura. 2.3.2. Celda unitaria de Wigner-Seitz.**

Ahora seccionamos el eje de la cadena lineal de átomos A-B por cierta separación (en rojo) y definimos con la dimensión  $[-a, a]$ , como se muestra en la siguiente figura 2.3.3.



**Figura. 2.3.3. Dimensionando la celda unitaria.**

Entonces decimos que estas dimensiones  $[-a, a]$  son del espacio real de la celda unitaria de Wigner-Seitz. Para llegar al espacio recíproco se usa la ecuación  $\theta = k\alpha$ , donde  $k$  es la dimensión recíproca y  $\alpha$  la dimensión real, a  $\theta$  lo definimos como  $2\pi$ . Decimos que el tamaño total de la celda unitaria real A-B es  $2a$ , entonces queda que  $\alpha = 2a$ . Despejamos a  $k$ , y queda  $k = \frac{\pi}{a}$ , y la mitad de esta  $k$  es nuestra dimensión en el espacio recíproco.

La dimensión de la celda unitaria en el espacio real es  $[-a, a]$  y en el espacio recíproco es  $\left[-\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}\right]$ . Así se hace equivalentemente para una estructura cristalina más compleja.

Todo lo anterior es como se representa una celda unitaria real y reciproca para una estructura cristalina y se toma como origen para hacer cálculos de primeros principios de mecánica cuántica en CASTEP.

El algoritmo BFGS usa el método Quasi-Newton para minimizar u optimar una celda unitaria. El volumen de una celda unitaria se define como  $\Omega = \det(h)$ . Un átomo en la celda unitaria se define como  $r = s_1a + s_2b + s_3c = s_i z$ . Es decir como los vectores (a, b, c) y coordenadas  $s_i$ . Y definimos N como el número de átomos en la celda unitaria. La energía por unidad de celda es  $E$  como función de  $h$ .

Por conveniencia se escoge un tensor de deformaciones finita  $\epsilon$ , este tensor tiene 9 componentes. Ahora después de que haya deformación en la celda unitaria los átomos se definen ahora como:

$$h = (1 + \epsilon)h_o \quad (2.3.1)$$

Ahora el término  $h_o$  es la coordenada inicial.

La relajación de una estructura cristalina con N átomos en la celda unitaria bajo la aplicación de una presión  $p$  es una optimización tomando en cuenta la entalpía por unidad de celda unitaria en un espacio dimensional  $9+3N$  [72]:

$$H = E + p\Omega \quad (2.3.2)$$

Decimos que:

$$H = H(\epsilon, s_1, \dots, s_N) \quad (2.3.3)$$

Un punto en el espacio de la celda unitaria, definida como el vector columna  $X$  serian las 9 componentes de las deformaciones  $\epsilon$ . Recordando que las  $s_i$  son las coordenadas de los

átomos de la celda unitaria. La derivada negativa de la entalpia  $H$  con respecto a  $X$ , es el vector fuerza:

$$F = -\frac{\partial H}{\partial X} \Big|_p \quad (2.3.4)$$

Las componentes de deformación de  $F$  son las derivadas de  $H = E + p\Omega$  con respecto a  $\epsilon$ :

$$f^{(\epsilon)} = -(\sigma + p\Omega)(1 + \epsilon^T)^{-1} \quad (2.3.5)$$

Donde  $\sigma$  es el esfuerzo aplicado con respecto de  $X$ :

$$\sigma = \left( \frac{\partial E((1+\epsilon')h)}{\partial \epsilon'} \right)_{\epsilon'} \quad (2.3.6)$$

Donde  $\epsilon'$  es una nueva deformación [72].

Las otras 3N componentes de fuerzas sobre los átomos están definidos de la siguiente manera:

$$F = (f^{(\epsilon)}, gf_1, \dots, f_N)^T \quad (2.3.7)$$

Entonces volvamos de nuevo al siguiente término. El cambio de entalpia  $\delta H$  puede ser aproximadamente igual a:

$$\delta H = \frac{1}{2}(X - X_{min}) \cdot A(X - X_{min}) \quad (2.3.8)$$

Donde  $X_{min}$  es un punto mínimo cercano para definir el cambio de entalpia y  $A$  es la matriz Hessiana.  $A$  es desconocido, la idea básica de quasi-Newton es empezar a proponer un valor para  $A$ . El paso de relajación  $i + 1$  a la posición previa  $X_i$  es:

$$X_{i+1} = X_i + \lambda \Delta X_i \quad (2.3.9)$$

Donde  $\Delta X_i = H_i F_i$ ,  $F_i$  es  $F$  evaluado en  $X_i$ .  $\lambda$  es una medida de longitud que es determinado por aproximación de minimización lineal a lo largo de la medida en dirección  $\Delta X_i$  [72].

Entonces BFGS toma como entrada una entalpia  $H_0$  para  $H$  y toma una nueva actualización de entalpia:

$$H_i = H_{i-1} - \frac{(X_i - X_{i-1}) \times (X_i - X_{i-1})}{(X_i - X_{i-1}) \cdot (F_i - F_{i-1})} - \frac{(H_{i-1}(F_i - F_{i-1})) \times (H_{i-1}(F_i - F_{i-1}))}{(F_i - F_{i-1}) \cdot H_{i-1}(F_i - F_{i-1})} + [(F_i - F_{i-1}) \cdot H_{i-1}(F_i - F_{i-1})] U \times U \quad (2.3.10)$$

Donde:

$$U = \frac{(X_i - X_{i-1})}{(X_i - X_{i-1}) \cdot (F_i - F_{i-1})} - \frac{H_{i-1}(F_i - F_{i-1})}{(F_i - F_{i-1}) \cdot H_{i-1}(F_i - F_{i-1})} \quad (2.3.11)$$

Este valor de entalpia nueva calculada es la que se usa para optimizar la celda unitaria.

## 2.4 Densidad de estados electrónicos en CASTEP

El programa usado en este trabajo fue Materials Studio usando el módulo CASTEP, este programa nos puede proporcionar densidad de estados electrónicos tanto parcial como total. La densidad de estados para una banda dada  $j$ , se define de la siguiente manera:

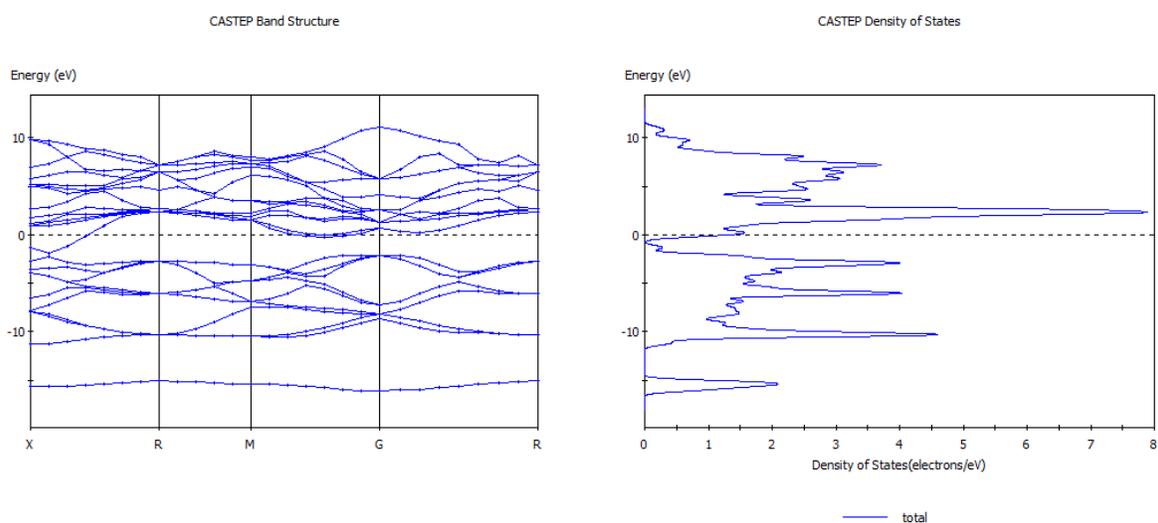
$$N_j(E) = \int \frac{dk}{4\pi^3} \delta(E - E_j(\mathbf{k})) \quad (2.4.1)$$

Donde  $E_j(k)$  es la energía de la banda  $j$  en el espacio  $k$  (espacio recíproco o zona de Brillouin) y  $\delta(E - E_j(\mathbf{k}))$  como función delta. Si la ecuación anterior la expresamos como  $N_j(E)dE$  nos da proporcionalmente al número de ondas permitidas en un espacio  $E + dE$  [73]. La densidad de estados  $N(E)$  se obtiene de la suma de todas las bandas. La integral de  $N(E)dE$  de menos infinito al nivel de Fermi nos dará como resultado el número total de electrones. En la siguiente sección se presentará Ahora cómo se obtiene el cálculo de bandas. La forma de crear un gráfico de densidad de estados electrónicos (DOS), es tomar en cuenta el módulo CASTEP de la barra de menú, posteriormente nos vamos a la lista de propiedades para seleccionar Density of States, esta selección se puede dar en CASTEP Tools y calcular, donde nos proporciona la opción de DOS, una vez estando allí podemos escoger la parte de bandas vacías para dar a conocer si optamos para más o menos bandas en la zona de conducción. La siguiente opción que podemos usar es manipular la densidad de puntos  $k$  Monkhorst-Pack; es decir un mallado que indica que si tomamos más puntos  $k$  nuestro resultado será más fino, en esa misma sección tenemos también la opción de PDOS ósea densidad de estados electrónicos parcial, la opción de manipular el tipo de mallado esta en Density of States Options dialog. El eje vertical de un gráfico de DOS está constituido por densidad de estados electrónicos (states/eV. Atom.) y el eje horizontal está constituido por energía, donde nos dice que energías más negativas son estados más amarrados a los núcleos atómicos y los que están cerca del nivel de Fermi o en el nivel de Fermi son electrones casi libres que con una aplicación de energía (voltaje) son liberados a la banda de conducción [73].

## 2.5 Estructura de bandas en CASTEP

La estructura de bandas electrónicas en CASTEP depende del vector  $k$  es decir de puntos de simetría de la zona de Brillouin. Estas bandas nos pueden especificar qué tipos de estados electrónicos están siendo ocupados en la banda de valencia hasta valores de energía más negativos.

Otra característica de las bandas es que nos puede dar información si hay un gap y poderlo comparar en la DOS, ya que la estructura de banda es una proyección de la densidad de estados electrónicos [74]. Un ejemplo en CASTEP de bandas electrónicas y DOS se muestra en la siguiente figura.



**Fig. 2.5.1. Estructura de Bandas (izq.) y DOS (derc.).**

El eje horizontal del gráfico de la estructura de banda está definido por letras, éstas letras se conocen como puntos de simetría en la red recíproca (zona de Brillouin, Z. B.), en el caso del  $YB_6$  tenemos las letras X, R, M y Gamma. X centro de una cara de la zona de Brillouin, R vértice de la Z. B., M centro de un eje de la Z. B. y Gamma centro de la zona de Brillouin, eso significa que el espacio recíproco del  $YB_6$  es cúbico.

A continuación se dará una breve explicación de cómo se calculan estas bandas. Primero se forma el Hamiltoniano de Kohn-Sham [59]:

$$\hat{H} = E_k + v_{eff} \quad (2.5.1)$$

En donde el potencial efectivo depende de lo siguiente:

$$v_{eff} = v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (2.5.2)$$

En esta expresión,  $v(r)$  es el potencial nuclear,  $\int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr'$  el potencial electrón-electrón y  $\frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)}$  se define como  $v_{xc}$ .

Este cálculo de energía se puede ver en la sección de ecuación de Kohn-Sham.

Se puede ver que lo anterior depende de la energía de intercambio y correlación  $E_{xc}$ , posteriormente en CASTEP toma en cuenta que la energía de intercambio-correlación depende de un gradiente de densidad electrónica  $|\nabla n(r)| = \frac{\partial}{\partial r} n(r)$  (en esta tesis se usó el funcional GGA):

$$|\nabla n(r)| = \frac{\partial}{\partial r} n(r) \quad (2.5.3)$$

$$E_{xc} = E_{xc}^{GGA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d^3r n(r) \varepsilon_{xc} \left( (n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|) \right) \quad (2.5.4)$$

CASTEP usa el teorema de Bloch y define a las funciones de onda como:

$$\psi_{n,k}(r) = u_{n,k}(r) e^{ik \cdot r} \quad (2.5.5)$$

Donde  $u(r)$  representa una expansión de ondas planas o conjunto base de ondas planas. Una serie de ondas representando por  $\psi_{n,k}(r)$  se describe de la siguiente manera:

$$\psi_{n,k}(r) = \sum_G u_{n,k}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot r} \quad (2.5.6)$$

$u_{n,k}$  son los coeficientes de expansión.  $\mathbf{G}$  es el vector de onda representativo de la celda unitaria.

Posteriormente se proporciona una energía de corte  $E_{cutoff}$  para tomar el número de ondas planas que se tomarán en cuenta en el cálculo, en este caso se toman las funciones de onda de los electrones de valencia. La energía de corte dada es:

$$E_{cutoff} = \frac{\hbar(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2}{2m} \quad (2.5.7)$$

Donde  $m$  es la masa electrónica. Así la energía de las ondas planas  $\psi_{n,k}(r)$  es menor que  $E_{cutoff}$ .

Por otro lado, se genera el Hamiltoniano con el conjunto de ondas planas o la expansión de ondas quedando la siguiente expresión:

$$\sum_{j=1}^N \hat{H} |\psi_{n,k}(r)\rangle = E_i[\mathbf{k}] |\psi_{n,k}(r)\rangle \quad (2.5.8)$$

Ya proyectando los backs del lado izquierdo finalmente podemos obtener las energías o bandas de los electrones.

El término  $E_i[n]$  nos proporciona las bandas, se puede ver que esta energía está en función del espacio  $k$  [74].

CASTEP, también nos proporciona la opción de manipular el mallado de puntos  $k$  para dar una mejor precisión de las formas de las bandas. Este paquete, no se olvida de que toma en cuenta los potenciales GGA para dar ajuste a los cálculos para un mejor resultado.

Existen métodos de cálculo de estructura electrónica, los cuales están basados principalmente en las leyes de la mecánica cuántica. Los estados cuánticos o las energías entre otras propiedades de la mecánica cuántica están vinculados con las definiciones del Hamiltoniano  $\hat{H}$ , energía  $E$  y función de onda  $\Psi$ , con estos se define la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.5.9)$$

Para la solución de esta ecuación, los sistemas son muy pocos. Los métodos para resolver esta ecuación de Schrödinger para sistemas de muchos cuerpos se resuelven por aproximaciones matemáticas, en este trabajo se usó el método ab-initio [75].

Los métodos ab-initio (primeros principios), no utilizan parámetros experimentales en el cálculo, están principalmente basados en las leyes de la mecánica cuántica y valores de las constantes físicas fundamentales como la velocidad de la luz, constante de Planck, carga eléctrica, etc. Los métodos ab-initio a diferencia de los semiempíricos, predicen con mayor exactitud los resultados, pero tiene un alto costo computacional.

# Capítulo 3

## Resultados

En este trabajo se estudiaron las propiedades elásticas y electrónicas del compuesto  $\text{YB}_6$  mediante el paquete CASTEP de Materials Studio 7.0 usando determinados parámetros para su cálculo como se mencionan en los siguientes puntos. Para ello se utilizó el archivo cif número 54730-ICSD el cual contiene toda la información cristalográfica reportada, los cuales son datos experimentales [16].

- Como primer paso se optimizaron los parámetros de red a diferentes presiones en el rango de 0 GPa a 50 GPa
- Usando la aproximación GGA con una funcional PW91 calculado como un metal se optimizó la celda unitaria.
- Se usó una energía de corte de 600 eV, una tolerancia SFC  $5.0 \times 10^{-7}$  eV/ átomos, con zona de Brillouin  $6 \times 6 \times 6$ , Pseudopotenciales Ultrasoft y en el espacio recíproco.
- A partir de la estructura optimizada se calcularon las constantes elásticas  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ , el módulo de Bulk ( $K$ ), el módulo de corte ( $G$ ) y el módulo de elasticidad ( $E$ ).
- Posteriormente utilizando 50 bandas vacías, se calculó la densidad de estados electrónicos y la estructura de bandas electrónicas. Las bandas vacías, determina el número máximo de bandas que se pueden utilizar, en el cálculo para el  $\text{YB}_6$ , se manipulo a 50 bandas vacías.

Se usó la aproximación GGA ya que consideramos que nuestro sistema  $\text{YB}_6$  tiene una densidad electrónica variable y el funcional PW91 para obtener un mejor cálculo a los valores, ya que PW91 es un ajuste.

La energía de corte trata de colocar un conjunto de ondas planas en el conjunto base (basis set), un incremento de esta energía significa un aumento de ondas planas en la base, por lo cual habrá una mejor precisión de la descripción de los núcleos atómicos. Un número

adicional de ondas planas incrementa la energía por átomos de tal manera que se toman electrones que están más ligados al núcleo y además los de valencia, si la energía de corte es menor entonces solo mi conjunto base estará dado por los electrones de valencia. En el caso de este trabajo, el cálculo para el  $\text{YB}_6$  se usó una energía de corte de 600 eV y podemos ver en nuestra densidad de estados electrónicos que los electrones principales que tienen efecto en el  $\text{YB}_6$  son los electrones de los orbitales de valencia  $s$  y  $p$  para el boro y para el itrio los  $d$  y  $f$ .

SCF tolerance, es una especificación del límite de la convergencia; es decir tiene que ver con el cálculo auto consistente computacional. En los cálculos del  $\text{YB}_6$  se usó un valor de  $5.0 \times 10^{-7}$  eV/átomos [16].

K-point set en un sistema del espacio real tenemos números que describen al sistema periódico, por ejemplo un metal cristalino, pero estos números convertidos recíprocamente o al espacio recíproco en la primera zona de Brillouin se le conoce como números finitos de puntos  $k$ . En el caso del cálculo de  $\text{YB}_6$  se usó un conjunto de puntos o malla de  $6 \times 6 \times 6$ , [16].

Pseudopotencial Ultrasoft los electrones del núcleo tienen menos efectos que los electrones de valencia entonces el potencial de los electrones más cercanos al núcleo se le manipula por un potencial diferente llamado pseudopotencial; esa región confinada de los electrones cercanos al núcleo se le llama radio de corte y tiene una pseudo-función de onda que es una curva suave, entonces el valor del potencial de los electrones de valencia en el radio de corte es también igual al valor del pseudopotencial de los electrones manipulados por el núcleo.

En este capítulo se presentan los resultados que se obtuvieron, de la estructura cristalina, propiedades elásticas y electrónicas del compuesto  $\text{YB}_6$  sometido a altas presiones.

## 3.1 Estructura cristalina de YB<sub>6</sub>

### 3.1.1 Parámetro de red, volumen y posición atómica.

En la Figura 3.1.1.1 se muestra el cambio del parámetro de red  $a$  en función de la presión. Se observa que el parámetro de red  $a$  y como consecuencia el volumen de la celda unitaria disminuyen con la presión. En ambos casos se observa una disminución tipo cuadrática. Por otra parte en la tabla 3.1.1.1 se muestra que para 0 GPa el parámetro de red  $a$  calculado difiere en menos del 1% con respecto al reportado en [16], para ser precisos hay un error del 0.25%, lo cual indica que el cálculo reproduce correctamente los valores reportados. En el renglón P. a. se muestra los valores citados por la referencia [16] entre otros.

**Figura.3.1.1.1. Parámetro de red, volumen y posición (z) del boro en función de la presión.**

**Tabla 3.1.1.1. Parámetro de red ( $a$ ), volumen de red ( $V$ ) y posición atómica del Boro ( $z$ ), se presentan los valores reportados a Presión atmosférica ( $P. a$ ) y los calculados en este trabajo.**

<b><math>P</math> (GPa)</b>	<b>Parámetro de red (<math>\text{\AA}</math>)</b>	<b>Volumen (<math>\text{\AA}^3</math>)</b>	<b>Posición del Boro (<math>z</math>)</b>	<b>Variación del parámetro de red en porcentaje (%)</b>	<b>Ref.</b>
<i>P. a.</i>	<i>4.1016 exp.</i>	<i>69</i>	<i>0.1988</i>		<i>[16]</i>
<i>P. a.</i>	<i>4.1020 exp.</i>	<i>69.02</i>			<i>[76]</i>
<i>P. a.</i>	<i>4.1130 exp.</i>	<i>68.92</i>	<i>0.19988</i>		<i>[77]</i>
<i>0</i>	<i>4.1122</i>	<i>69.54</i>	<i>0.1993</i>	<b>100</b>	<i>Este trabajo</i>
<i>10</i>	<i>4.0417</i>	<i>66.02</i>	<i>0.1988</i>	<b>98.29</b>	<i>Este trabajo</i>
<i>20</i>	<i>3.9838</i>	<i>63.23</i>	<i>0.1983</i>	<b>96.88</b>	<i>Este trabajo</i>
<i>30</i>	<i>3.9335</i>	<i>60.86</i>	<i>0.1979</i>	<b>95.65</b>	<i>Este trabajo</i>
<i>40</i>	<i>3.8898</i>	<i>58.85</i>	<i>0.1977</i>	<b>94.6</b>	<i>Este trabajo</i>
<i>50</i>	<i>3.8508</i>	<i>57.1</i>	<i>0.1974</i>	<b>93.64</b>	<i>Este trabajo</i>

En la figura 3.1.1.1, el parámetro de red disminuye con la presión hidrostática por lo tanto la celda del  $\text{YB}_6$  se comprime o en otras palabras el volumen disminuye, haciendo que los átomos de Itrio y Boro se acerquen mutuamente; además, las posiciones atómicas de los boros, se desplazan con respecto al origen (0, 0, 0), por lo tanto podemos decir que estos parámetros son razonables con respecto a presiones negativas. Otro parámetro de red publicado por la referencia [78] es 4.1028  $\text{\AA}$ .

## 3.1.2 Distancia de enlace

En la Figura 3.1.2.1 se ilustran las distancias de enlace entre el B1-B2, B1-B3 e Y-B1. Las distancias anteriores, que resultan del cálculo de este trabajo se presentan en la figura 3.1.2.2, se observa que todas disminuyen, es decir la estructura se comprime bajo presión. Se observa que la magnitud de la distancia entre B1-B2 es mayor a la de B1-B3. Con respecto a estas distancias la que disminuye más es Y-B1 en un 6.42 %, la de B1-B2 se comprime en un 5.74 % y por último la de B1-B3 en un 5.72 %, por lo que no existe una dirección preferencial de compresión, se compacta el octaedro y la celda se comprime en las tres direcciones en un 0.67 % más.

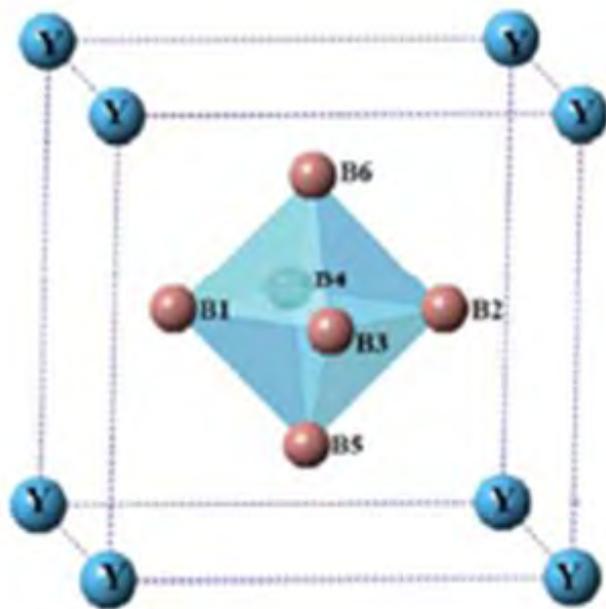


Figura. 3.1.2.1. Representación de los átomos de Itrio y Boro [16].

### **Figura. 3.1.2.2. Distancia de enlace en función de la presión.**

La distancia de enlace entre Itrio y el boro en los octaedros, se puede decir que también hay una disminución por las presiones como se explicó para la figura 3.1.1.1, donde indicamos que los parámetros de red, volumen y posición atómica también cambian. Es claro que la distancia de enlace tiene relación con estos parámetros. Chun-Hua et al. [79] ha publicado que la distancia entre boros del octaedro es de 1.746 Å y la distancia entre octaedros es 1.630 Å. La referencia [16] ha publicado que la distancia calculada entre boros dentro del octaedro es 1.7479 Å y la distancia calculada entre boros de octaedros es 1.6409 Å. La referencia [16] también ha publicado que la distancia experimental entre boros dentro del octaedro es 1.746 Å y la distancia experimental entre boros de octaedros es 1.630 Å.

## **3.2 Propiedades mecánicas de $YB_6$**

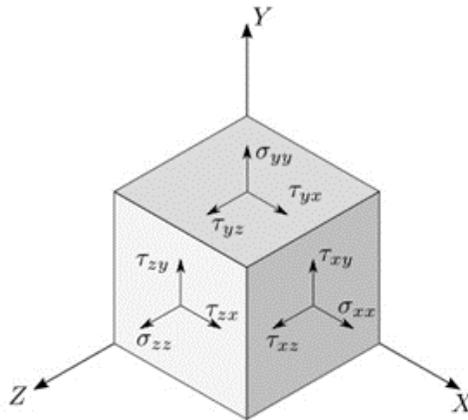
### **3.2.1 Constantes elásticas $C_{11}$ , $C_{12}$ y $C_{44}$ , módulo de Bulk ( $K$ ), módulo de corte ( $G$ ), módulo de Young ( $E$ ) y relación de Poisson ( $\nu$ ).**

Se hizo el cálculo de las constantes elásticas de segundo orden  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  y  $C_{44}$ , el módulo de Bulk ( $K$ ), módulo de corte ( $G$ ), módulo de elasticidad ( $E$ ) y la relación de Poisson ( $\nu$ ). Con respecto a la constante elástica  $C_{11}$  se puede observar su incremento tal como se muestra en la figura 3.2.1.1 y cumple con el criterio de estabilidad mecánica o elástica, debido a que el enlace sigma entre octaedros se hace más rígido, al igual que la constante elástica  $C_{12}$  en el intervalo de 0 a 50 GPa; además, esto significa que la resistencia de la celda cúbica aumentó en el plano xy aplicando un esfuerzo a lo largo de eje z. Lo mismo pasa con la constante elástica  $C_{12}$  el sistema aumenta su resistencia de la cara x formada por el plano yz al deformarse con un esfuerzo en el eje y. La constante elástica  $C_{44}$  disminuye; esta constante llamada de corte se refiere a la resistencia a un esfuerzo de corte, este se aplica sobre la familia de planos (101) del sistema cúbico simple.

**Figura. 3.2.1.1. Constantes elásticas  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  y  $C_{44}$  en función de la presión.**

Estas constantes elásticas son resistencias mecánicas que tiene la celda cúbica del  $YB_6$  con respecto a las presiones, entonces decimos que las constantes elásticas  $C_{11}$  y  $C_{12}$  aumentan la resistencia, ya que se presenta fortalecimiento de enlaces sigma y bent en la celda cúbica del compuesto  $YB_6$  de 0 GPa a 50 GPa, ver la **figura A.1** del apéndice. Éste es el motivo principal de que estas dos resistencias incrementen debido a que los electrones se acercan a los núcleos provocando un enlace más fuerte. La constante elástica  $C_{44}$  disminuye, se puede ver en la figura 3.2.1.1, debido a esto, hace que el plano de deslizamiento (101) pase por encima del octaedro de boros debilitando la estructura; otra forma de verlo, es que en la ingeniería de materiales este plano (101) se presenta en celdas cúbicas, como un plano de deslizamiento al

momento de aplicar carga sobre la estructura. Se puede ver que la constante elástica  $C_{44}$  cumple con el criterio  $C_{44} > 0$  el cual dice que hay estabilidad mecánica.



**Figura. 3.2.1.2 Sistema cristalino cúbico, se muestra gráficamente los esfuerzos aplicados.**

En esta figura 3.2.1.2 se muestra los esfuerzos o presiones en diferentes direcciones donde indica que hay esfuerzos axiales y esfuerzos cortantes, para poder interpretar las direcciones en donde se encuentran las constantes elásticas. Donde para este sistema se tiene dos constantes axiales  $C_{11}$  y  $C_{12}$  y otra constante de corte  $C_{44}$  [16].

La figura 3.2.1.3 muestra el módulo de Bulk ( $K$ ). El aumento de éste indica que aumenta la resistencia a la compresibilidad, debido a que los átomos se acercan más unos a otros, haciendo que haya menor espacio entre ellos y ya no pueda comprimirse más de tal forma que aumenta su resistencia.

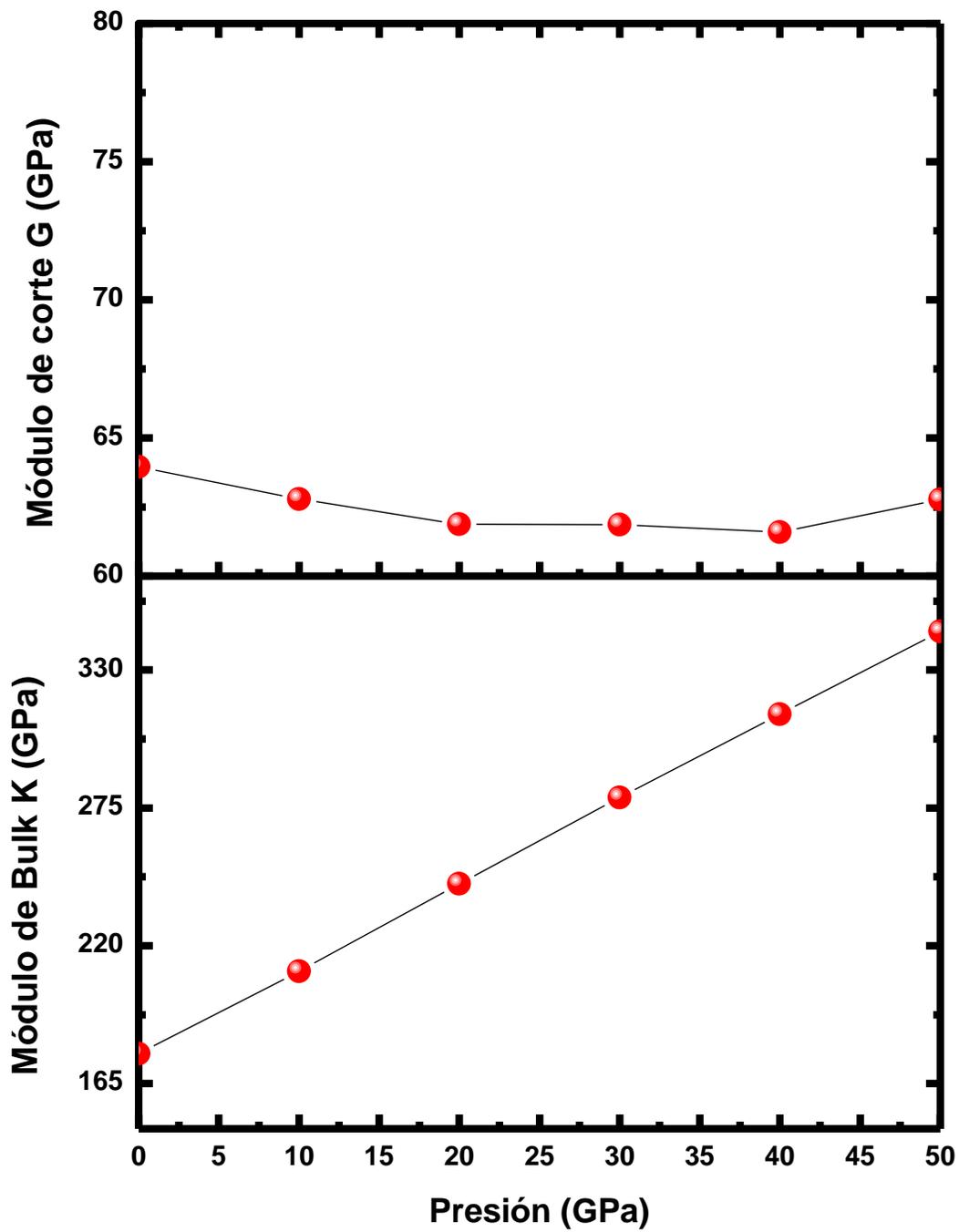


Figura. 3.2.1.3. Módulo de Bulk y módulo de corte en función de la presión.

Se observa en la figura 3.2.1.3 el módulo de corte ( $G$ ) en función de la presión tiene un comportamiento no lineal ni monótono. Dado que el módulo de corte también está en función del módulo de Young por la siguiente ecuación  $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$ . Se puede ver en la figura 3.2.1.3 que el módulo de corte tiene un comportamiento casi lineal, concluyendo que éste módulo elástico ( $G$ ) no varía conforme aumentamos la presión. Entonces decimos que permanece casi igual su resistencia en corte, puede haber la posibilidad que baja su resistencia porque tenemos enlaces Bent débiles en el cristal  $YB_6$  y llega a aumentar levemente a 50 GPa porque los enlaces sigma se hacen más rígidos.

El módulo de Bulk ( $K$ ), es una resistencia que tiene el material  $YB_6$ ; es decir un módulo de resistencia a compresión, es obvio que con la presión negativa los átomos de Itrio y Boro se acercan. Así mismo, se observa que el módulo de Bulk, presenta un comportamiento similar a las demás constantes elásticas, lo que significa que los átomos se comprimen hasta su límite físico.

En la siguiente tabla 3.2.1.1 se muestran las constantes elásticas, y los módulos mecánicos del  $YB_6$ , además de los valores reportados en la literatura. Además se muestran los valores citados por la referencia [16]. Se puede notar que son semejantes a los valores calculados a 0 GPa.

Tabla 3.2.1.1. Constantes elásticas y módulos mecánicos del compuesto YB<sub>6</sub>.

<b><i>P</i> (GPa)</b>	<b><i>C</i><sub>11</sub> (GPa)</b>	<b><i>C</i><sub>12</sub> (GPa)</b>	<b><i>C</i><sub>44</sub> (GPa)</b>	<b><i>Ref.</i></b>	
<b>0</b>	<b>455</b>	<b>38</b>	<b>21</b>	<i>Este trabajo</i>	
	<b>451</b>	<b>32</b>	<b>14</b>	<b>[16]</b>	
<b>10</b>	<b>519</b>	<b>55</b>	<b>15</b>	<i>Este trabajo</i>	
<b>20</b>	<b>582</b>	<b>76</b>	<b>10</b>	<i>Este trabajo</i>	
<b>30</b>	<b>643</b>	<b>97</b>	<b>7</b>	<i>Este trabajo</i>	
<b>40</b>	<b>701</b>	<b>118</b>	<b>3</b>	<i>Este trabajo</i>	
<b>50</b>	<b>757</b>	<b>140</b>	<b>1</b>	<i>Este trabajo</i>	
<b><i>P</i> (GPa)</b>	<b><i>K</i> (GPa)</b>	<b><i>G</i> (GPa)</b>	<b><i>E</i> (GPa)</b>	<b><i>v</i></b>	<b><i>Ref.</i></b>
<b>0</b>	<b>177</b>	<b>64</b>	<b>171</b>	<b>0.339</b>	<i>Este trabajo</i>
	<b>172</b>	<b>58</b>	<b>156</b>	<b>0.348</b>	<b>[16]</b>
		<b>89</b>	<b>241<sup>+7</sup> exp.</b>	<b>0.348</b>	<b>[13]</b>
<b>10</b>	<b>210</b>	<b>63</b>	<b>172</b>	<b>0.364</b>	<i>Este trabajo</i>
<b>20</b>	<b>245</b>	<b>62</b>	<b>172</b>	<b>0.383</b>	<i>Este trabajo</i>
<b>30</b>	<b>279</b>	<b>62</b>	<b>173</b>	<b>0.397</b>	<i>Este trabajo</i>
<b>40</b>	<b>312</b>	<b>62</b>	<b>174</b>	<b>0.408</b>	<i>Este trabajo</i>
<b>50</b>	<b>346</b>	<b>63</b>	<b>178</b>	<b>0.414</b>	<i>Este trabajo</i>

Por otro lado, en la figura 3.2.1.3 y 3.2.1.4 se muestra el módulo de corte ( $G$ ) y módulo de Young ( $E$ ) en función de la presión. Estos dos parámetros tienen un comportamiento no lineal, se puede inferir que la presión se genera en las tres direcciones en la misma proporción, sin embargo por el cambio en las constantes elásticas, en particular de la constante  $C_{44}$ , al disminuir se genera una menor resistencia a esfuerzos de tipo corte de la misma celda cúbica, por lo que provoca en la estructura que se vuelva incluso más dúctil.

Posteriormente se hizo el cálculo de la razón de Poisson usando la siguiente ecuación:

$$v = \frac{3K_H - 2G_H}{2(3K_H + G_H)}$$

Donde  $K_H$  y  $G_H$  es el módulo de Bulk y de corte en la aproximación de Hill respectivamente.

La razón de Poisson se define como la relación que existe entre la deformación transversal y deformación longitudinal que presenta un sólido cristalino. Se puede ver en la figura 3.2.1.4 la relación de Poisson en el intervalo de 0 GPa a 50 GPa, en donde se muestra que aumenta con la presión.

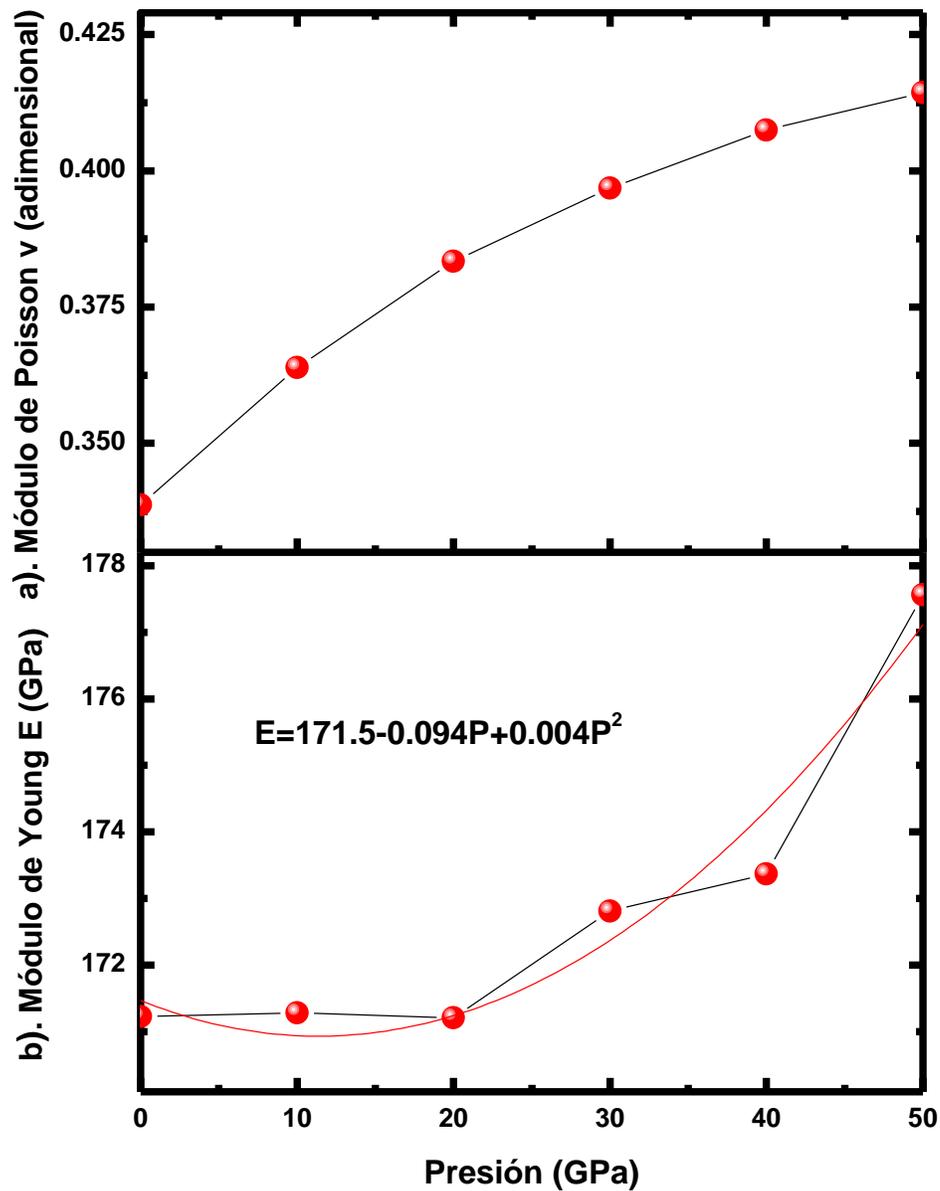


Figura 3.2.1.4. a). Relación de Poisson, se muestra que hay mucha deformación por los laterales como una probeta sometida a carga axial. b) Módulo de Young en función de la presión, se puede ver que de 0 GPa a 20 GPa el módulo de Young se mantiene casi constante, mientras en 30 GPa a 50 GPa incrementa el módulo de Young refiriéndose que tiene poca zona elástica y pasa rápidamente a la zona plástica.

El módulo de Poisson de la figura 3.2.1.4 se incrementa con la presión, los materiales suaves tienen un módulo de Poisson más grande que los materiales duros, por lo tanto podemos decir que en este momento el material sometido a presión hidrostática es suave o dúctil, una ecuación que nos proporciona esta propiedad es

$$\nu = -\frac{\epsilon_{lateral}}{\epsilon_{longitudinal}}$$

Es decir deformación lateral entre deformación longitudinal, por lo tanto comparando en la gráfica de módulo de Poisson notamos que si tomamos un elemento de material y lo deformamos axialmente, hay mucha deformación por los laterales.

El módulo de Young ( $E$ ), es equivalente a lo referente a el módulo de corte ( $G$ ), donde se mencionó que tiene un comportamiento no lineal, puesto que el módulo de Young depende de las tres constantes. A presiones por arriba de 10 GPa hay una diferencia considerable entre  $C_{44}$  y  $C_{11}$  y  $C_{12}$ , por lo que se desestabiliza este módulo en esas presiones. Los valores de los módulos de corte entre 0 a 40 GPa disminuyen mientras que a 50 GPa aumenta, ya que estos valores que se obtienen, es posible que se esté considerando razonablemente que el material es policristalino tomando en cuenta orientaciones aleatorias de granos y cristales. En el caso de esta gráfica del módulo de Young ( $E$ ), vemos que se mantiene casi constante de 0 GPa a 20 GPa, a partir de 30 GPa a 50 GPa el módulo de Young incrementa diciendo que el material tiene poca zona elástica y salta repentinamente a una zona plástica, es decir el material no es muy elástico pero si muy plástico, entonces así concluimos el comportamiento mecánico de un sólido de  $YB_6$ , pero en el módulo de corte se puede ver que de 0 a 40 GPa el material es resistente a esfuerzos cortantes pero en 50 GPa aumenta su resistencia en corte refiriéndose a una escala mayor (sólido de  $YB_6$ ).

## 3.2.2 Relación de Pugh y dureza.

Un criterio utilizado para determinar el carácter dúctil o quebradizo de un material es la relación de Pugh, la cual establece que si la razón entre  $G/K < 0.57$  entonces el material se comporta de manera dúctil y en caso contrario el material es quebradizo y duro. En la tabla 3.2.2.1 se muestran los valores calculados para la relación de Pugh ( $G/K$ ), de acuerdo con ellos nuestro material se comporta como un material dúctil bajo presión. En la tabla 3.2.2.1 se muestra el valor citado por la referencia [16] de la relación de Pugh.

La ductilidad y la baja dureza es resultado de las propiedades elásticas anisotrópicas y la presencia de enlaces débiles formados por el traslape de orbitales perpendiculares dentro del octaedro de Boro, ya que estos enlaces perpendiculares (enlaces Bent) son enlaces débiles en comparación de los enlaces sigma, pero principalmente la ductilidad del YB<sub>6</sub>, es por la presencia de que la constante elástica  $C_{44}$  disminuye conforme aumentamos la presión, por lo tanto decimos que en el YB<sub>6</sub> existen planos de deslizamiento o de dislocación de la familia (101) cuando se le aplica carga (ejemplo: presión hidrostática).

El factor de anisotropía se calcula con la siguiente formula:

$$A = \frac{2c_{44}}{(c_{11} - c_{12})}$$

Si el valor de A es uno, este parámetro indica que el material es isotrópico, si es diferente de uno el material es anisotrópico. Se muestra en la tabla 3.2.2.1 el factor de anisotropía A.

**Tabla 3.2.2.1. Se muestra la relación de Pugh, la dureza y el factor de anisotropía A.**

<b><i>P (GPa)</i></b>	<b><i>(G/K)</i></b>	<b><i>H<sub>v</sub> (Vickers)</i></b>	<b><i>A</i></b>	<b><i>Ref.</i></b>
<b><i>0</i></b>	<b><i>0.361</i></b>	<b><i>3.925</i></b>	<b><i>0.099</i></b>	<b><i>Calculado</i></b>
	<b><i>0.296</i></b>	<b><i>3.02</i></b>	<b><i>0.067</i></b>	<b><i>[16]</i></b>
<b><i>10</i></b>	<b><i>0.3</i></b>	<b><i>2.5</i></b>	<b><i>0.064</i></b>	<b><i>Calculado</i></b>
<b><i>20</i></b>	<b><i>0.253</i></b>	<b><i>1.473</i></b>	<b><i>0.04</i></b>	<b><i>Calculado</i></b>
<b><i>30</i></b>	<b><i>0.222</i></b>	<b><i>0.831</i></b>	<b><i>0.024</i></b>	<b><i>Calculado</i></b>
<b><i>40</i></b>	<b><i>0.199</i></b>	<b><i>0.333</i></b>	<b><i>0.01</i></b>	<b><i>Calculado</i></b>
<b><i>50</i></b>	<b><i>0.182</i></b>	<b><i>0.063</i></b>	<b><i>0.003</i></b>	<b><i>Calculado</i></b>

A continuación, se muestra la gráfica de la relación de Pugh y dureza  $H_v$  en función de la presión.

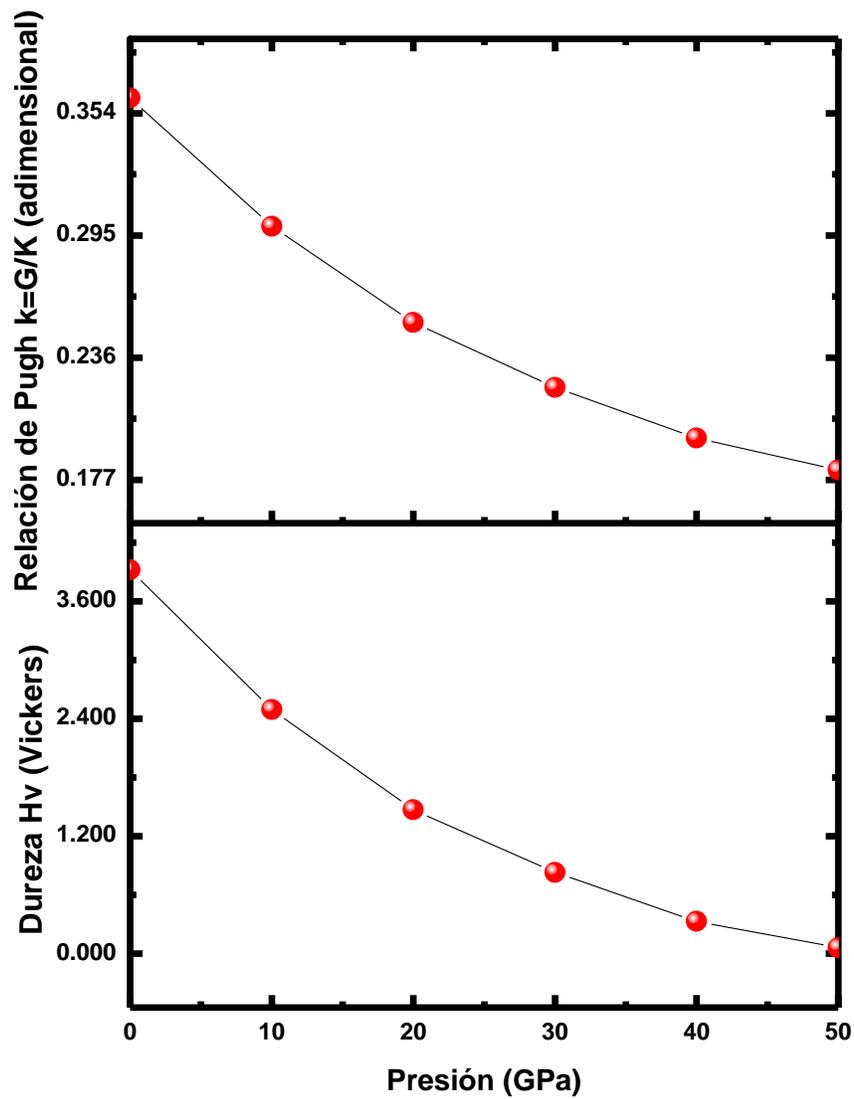


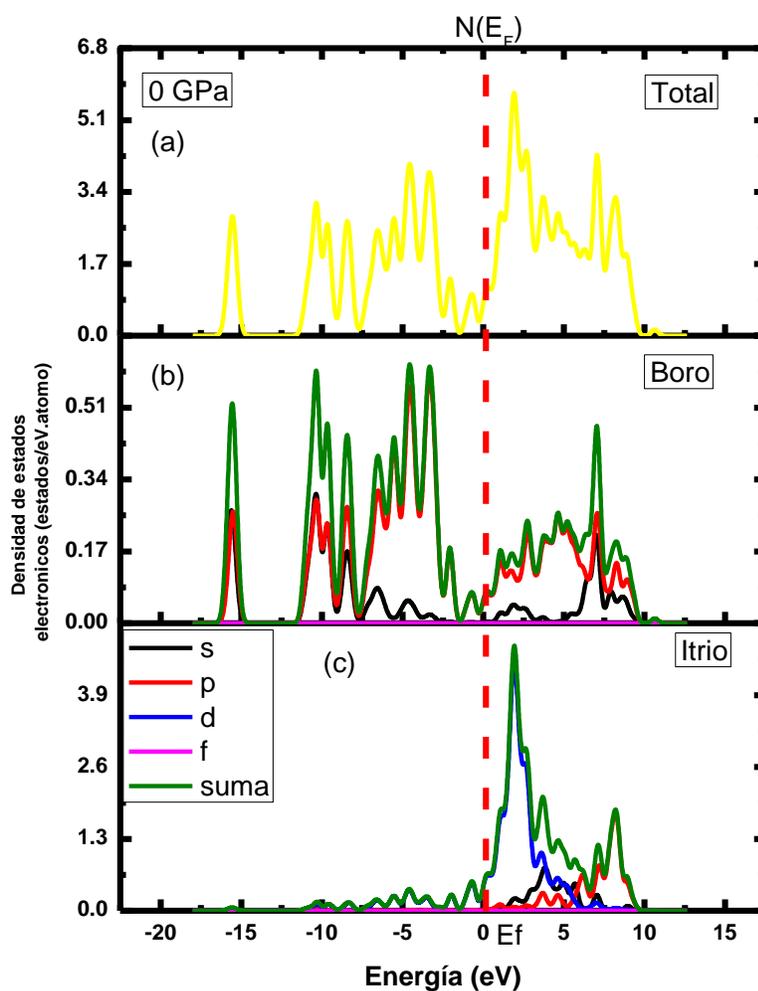
Figura. 3.2.2.1 a) Relación de Pugh,  $G/K$ , se muestra que esta relación disminuye conforme aumenta la presión dando entender que el material es dúctil o suave y b). Se muestra la dureza en función de la presión, también tiene una disminución indicando que el material pierde dureza.

Esta relación de Pugh nos garantiza que el material es suave, ya que podemos verlo en la gráfica de la figura 3.2.2.1, esta disminuye en función de la presión y de igual manera podemos verlo con la dureza, donde nos indica que el material es menos duro, comparando estos dos parámetros con el módulo de Poisson concluimos que nuestro material sometido a presión se deforma con facilidad, lo que es equivalente a decir que es un material dúctil. Es decir que el material tiene planos de deslizamiento de la familia (101) en su estructura cristalina con respecto a la disminución de la constante elástica  $C_{44}$ , por lo que es fácil deformarlo plásticamente.

## 3.3 Propiedades electrónicas de $\text{YB}_6$

### 3.3.1 Densidad de estados electrónicos.

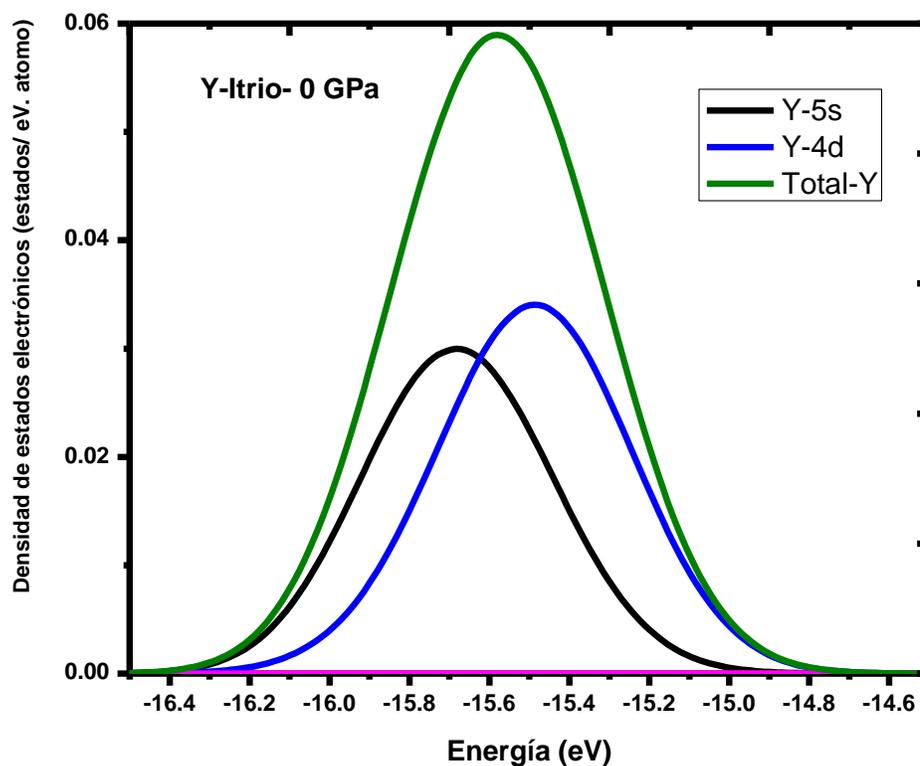
En la figura 3.3.1.1 se muestra la densidad de estados parcial y total del  $\text{YB}_6$  a una presión de 0 GPa. En la figura 3.3.1.1 (a) se observa la densidad de estados total, (b) densidad de estados parcial del Boro y (c) densidad de estados parcial del itrio.



**Figura. 3.3.1.1. Densidad de estados electrónicos parciales a 0 GPa proyectada sobre los orbitales atómicos de los átomos de Y y B y del compuesto.**

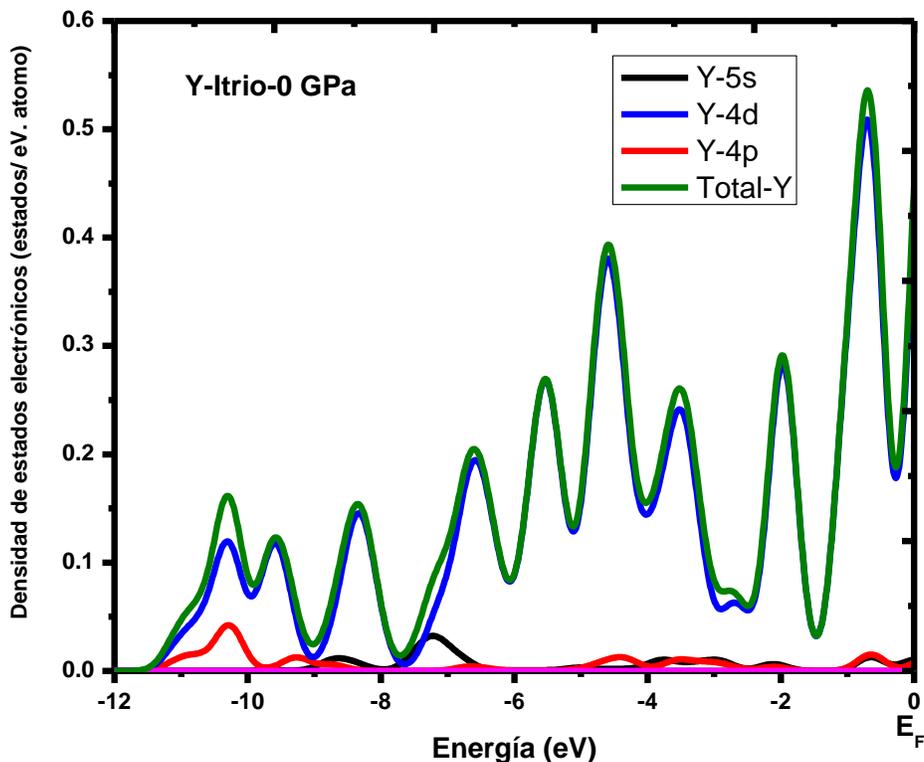
En la figura 3.3.1.1 se describe como son los orbitales del Itrio y Boro en el compuesto, esto es; de -17.5 eV a -15 eV se puede ver que la contribución del orbital 2p del Boro predomina en la densidad de estados total. De -12.5 eV a -2.5 eV predomina el orbital 2p del Boro y el orbital s. Además, el orbital d del Itrio contribuye en la densidad total. De -2.5 eV al nivel de Fermi, predomina el orbital 2p del Boro y también el orbital d del Itrio en la densidad de estados total. Después del nivel de Fermi predominan los orbitales s y p del Boro y los s, p y d del itrio en la densidad de estado total.

Se muestra en la figura 3.3.1.2 la densidad de estados parcial del Y del orbital 5s y 4d.



**Figura. 3.3.1.2. Densidad de estados electrónicos parcial del Y de -16.4 eV a -14.6 eV a 0 GPa.**

Se muestra en la figura 3.3.1.3 la densidad de estados parcial del Y del orbital 5s, 4d y 4p.



**Figura. 3.3.1.3. Densidad de estados electrónicos parcial del Y de -12 eV a 0 eV a 0 GPa.**

En las siguientes dos figuras 3.3.1.4 y 3.3.1.5 se muestra la densidad de estados para una presión de 10 GPa y 50 GPa respectivamente. Para estas presiones se observa un desplazamiento de la banda de valencia a valores negativos y después del nivel de Fermi la densidad de estados o banda de conducción tiene un pequeño corrimiento hacia la derecha con respecto a la calculada para 0 GPa. En el apéndice se muestra la densidad de estados parcial y total para las presiones 20 GPa, 30 GPa y 40 GPa. Se puede ver que la densidad de estados a 0 GPa es similar a la densidad de estados reportada por la referencia [15].

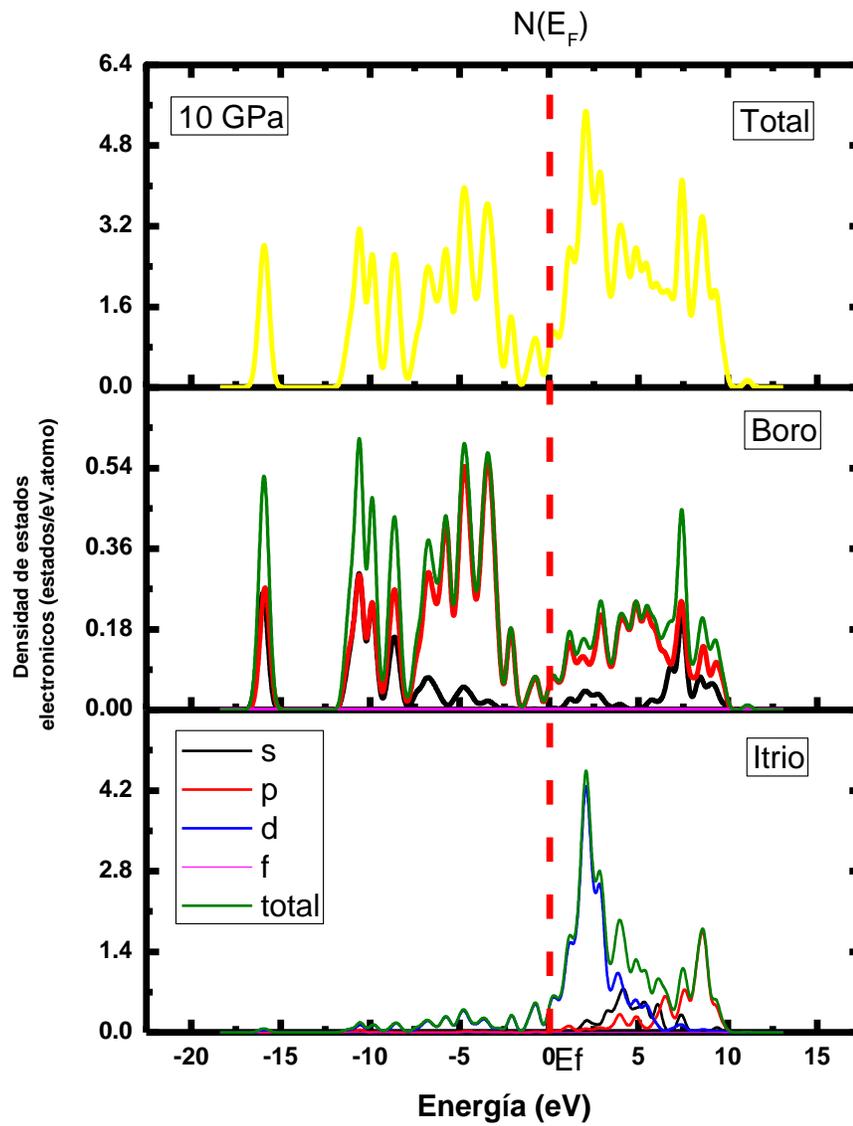
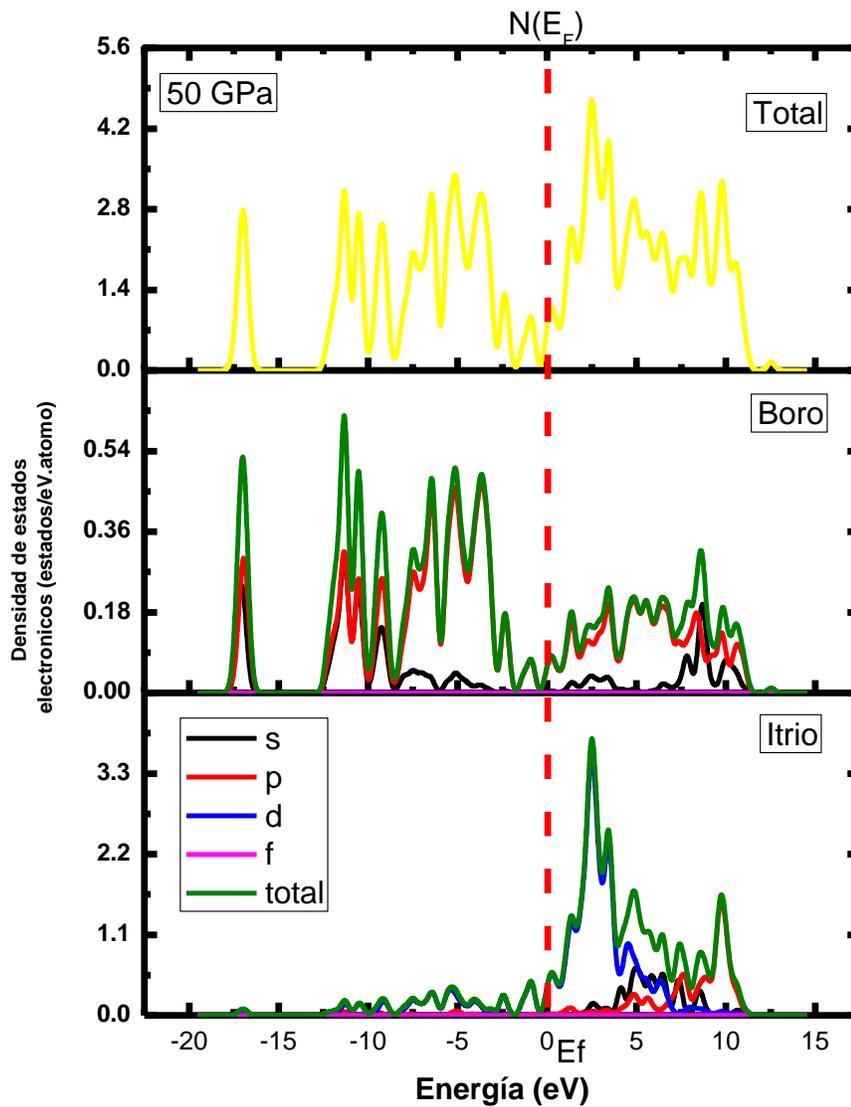


Figura. 3.3.1.4. Densidad de estados electrónicos total y parcial a 10 GPa, se observan las contribuciones de los orbitales atómicos.



**Figura. 3.3.1.5. Densidad de estados electrónicos total y parcial a 50 GPa, se muestra las contribuciones de los orbitales atómicos de Boro e Itrio que participan en el compuesto  $YB_6$ .**

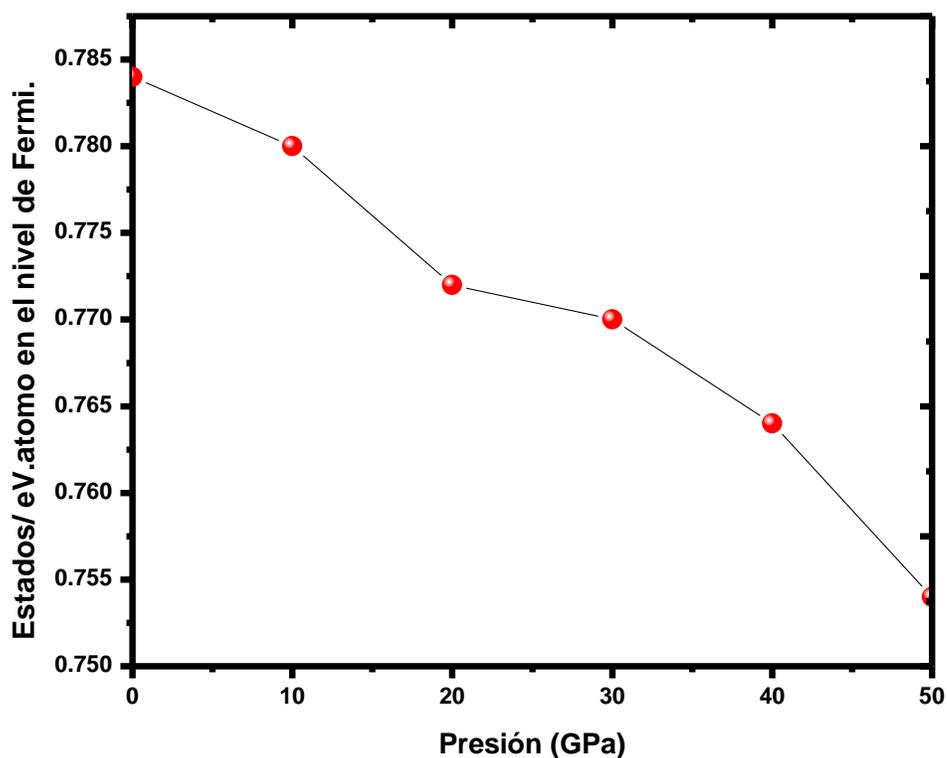
En la siguiente figura 3.3.1.6 se puede observar la densidad de estados electrónicos de 0 GPa hasta 50 GPa, se puede mostrar que hay un desplazamiento de la densidad de estados electrónicos del nivel de Fermi hacia valores de energías negativas, después del nivel de

Fermi hay también un desplazamiento o corrimiento de la densidad hacia niveles de energía positivos. Como se mencionó anteriormente en esta gráfica se puede ver, además, como va disminuye el valor de la densidad de estados en el nivel de Fermi (Zoom) lo que muestra que el material tiende a ser aislante.

**Figura. 3.3.1.6. Densidad de estados electrónicos de 0 GPa a 50 GPa, indicando un desplazamiento de estas densidades hacia la izquierda tomando valores de energía más negativos y un deslizamiento hacia la derecha tomando valores de energía más positivos.**

Se puede ver que en el nivel de Fermi, en las densidades de estados electrónicos, los estados disminuyen con el aumento de la presión de 0.784 a 0.754 estados/eV. El boro tiene mayor electronegatividad que el itrio por lo tanto la transferencia de carga va de Y a B. Átomo, con esto se entiende que el material de YB<sub>6</sub> sigue siendo conductor pero tiende a ser aislante.

En la siguiente figura 3.3.1.7 se puede observar mejor, que la densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi disminuye conforme aumenta la presión, que representa que el material YB<sub>6</sub> tiene menos electrones en éste nivel, pero decimos que el material se hace más aislante.



**Figura. 3.3.1.7. Densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi a presiones de 0 GPa a 50 GPa.**

## 3.3.2 Estructura de bandas

En las siguientes figuras se muestran las bandas de energía del  $\text{YB}_6$  a diferentes presiones las cuales son 0 GPa, 10 GPa y 50 GPa. En el intervalo de -20 eV a 0 eV hay varias bandas de energía que son características de los estados del Itrio 5s, 4d y 4p y los estados del Boro 2s y 2p. Se puede notar que las bandas de energía debajo del nivel de Fermi toman energías menores conforme aumenta la presión, esto también tiene relación con la densidad de estados electrónicos, ya que la densidad de estados es una proyección de las bandas de energía. Después del nivel de Fermi las bandas de conducción suben tomando valores mayores.

A continuación se hace una descripción de las bandas de energía con respecto a la densidad de estados a 0 GPa:

- La banda de energía del intervalo entre -20 eV a -15 eV está conformada de orbitales B 2p y B 2s e Y 4d e Y 5s.
- Las bandas que están entre -15 eV a 0 eV están conformadas por orbitales B 2s y B 2p y una pequeña contribución de Y 4d, Y 4p y también de Y 5s.
- De 0 eV en adelante la bandas están constituidas de orbitales Y 4d, Y 5s e Y 4p además de orbitales B 2s y B 2p.

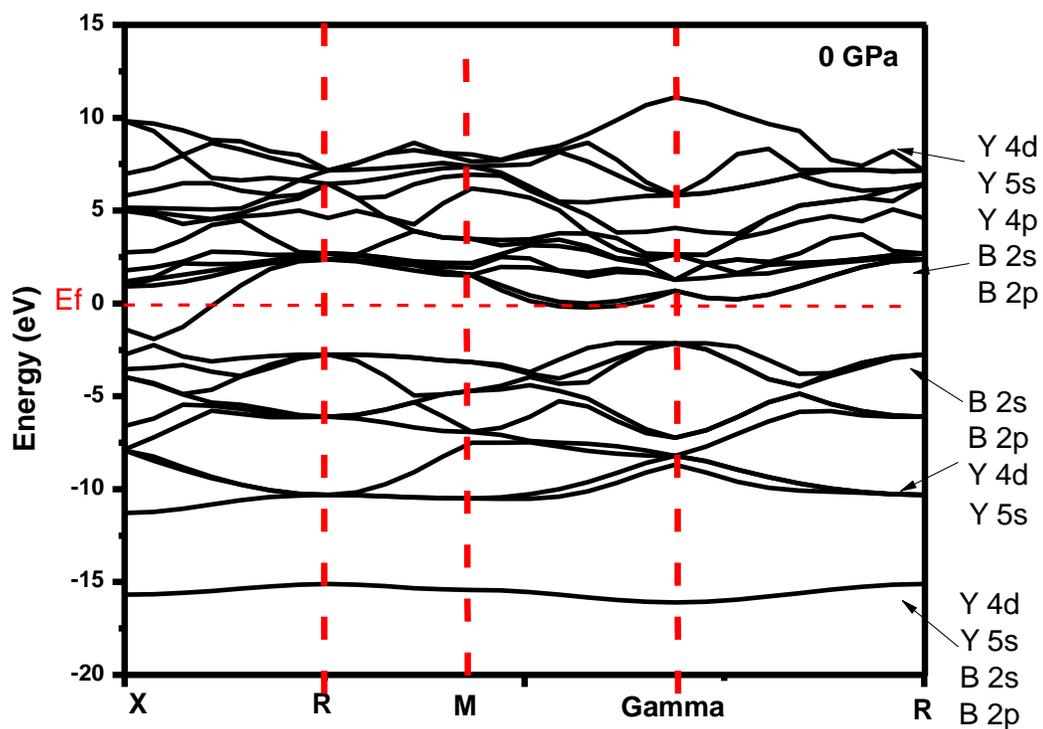
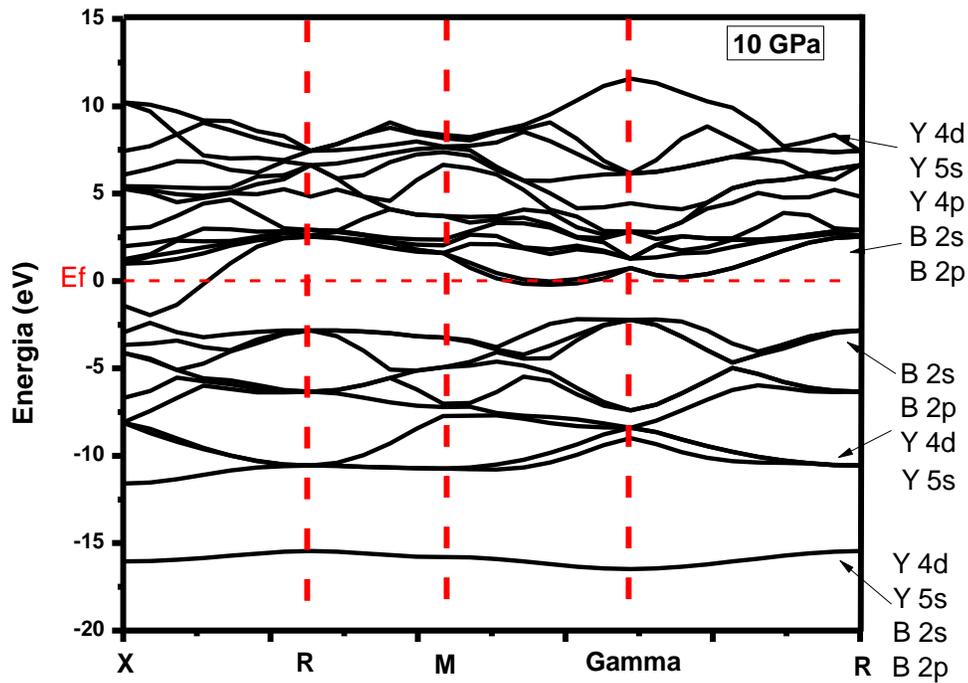


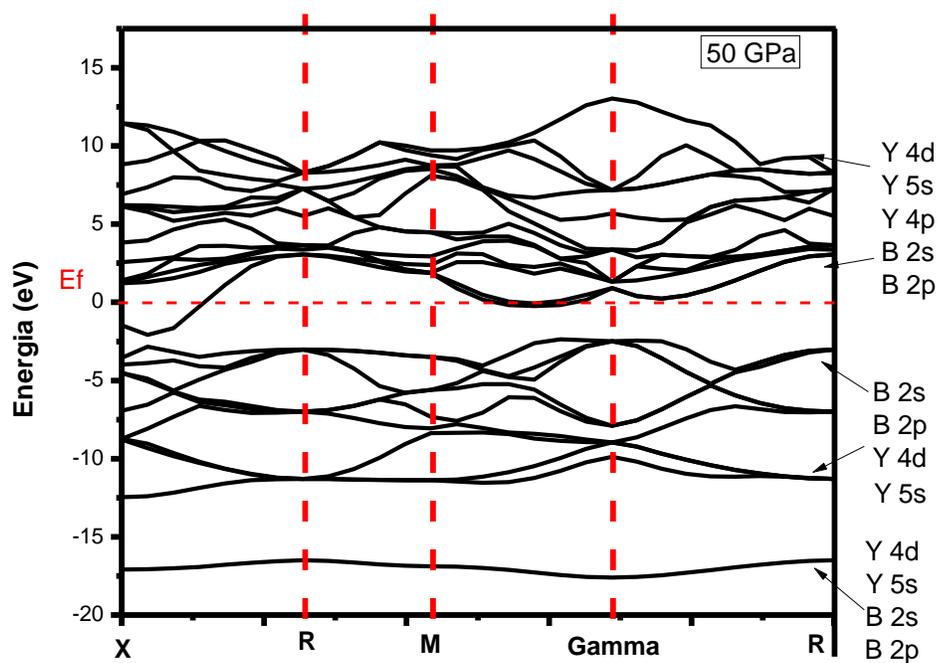
Figura. 3.3.2.1. Estructura de bandas del  $\text{YB}_6$  a 0 GPa.

A continuación se muestra las bandas de energía de 10 GPa y 50 GPa. En el apéndice se muestra las bandas de energía a presiones de 20 GPa, 30 GPa y 40 GPa.



**Figura. 3.3.2.2. Estructura de bandas del YB<sub>6</sub> a 10 GPa.**

En la estructura de bandas anterior, se muestra las bandas de valencia toma valores de energía más negativos desplazándose hacia abajo indicando que los electrones están más cercanos a los núcleos atómicos. Se puede notar que en el nivel de Fermi, una banda lo corta indicando que es conductor o hay estados allí que pueden desplazarse a la banda de conducción. Por eso se dice metálico.



**Figura. 4.3.2.3. Estructura de bandas del YB<sub>6</sub> a 50 GPa.**

En la estructura de bandas de la figura 4.3.2.3 pasa lo mismo que en la estructura anterior, donde se puede notar que estas bandas toman valores de energía más negativos, indicando que los electrones están más aun amarrados a los núcleos, otra forma equivalente de verlo es que la densidad de estados electrónicos se desplazan hacia la izquierda antes del nivel de Fermi indicando lo mismo.

En estas bandas se observa que de 0 GPa a 50 GPa se recorren hacia abajo tomando valores de energía más negativas, equivalentemente se puede ver en la densidad de estados electrónicos se desplazan hacia valores negativos, esto se puede explicar que en el sistema de YB<sub>6</sub>, al someterlo a altas presiones los electrones están amarrados a los núcleos con mayor fuerza, haciendo que en el nivel de Fermi haya menos estados por estar atados a los núcleos, como consecuencia, la conductividad de YB<sub>6</sub> disminuye. Por eso las bandas bajan hacia valores de menor energía. Los enlaces sigma se hacen más rígidos por ésta consecuencia y los enlaces Bent llegan a tener poca rigidez de tal forma que en general decimos que el enlace

Bent es débil con respecto a los enlaces sigma. Pero decimos que el material sigue siendo conductor pero tiende a ser aislante.

En la siguiente figura 4.3.2.4 se muestra las bandas de energía de 0 GPa (línea continua) y 50 GPa (línea punteada) sobre-puestas, para notar que las bandas de mayor presión (50 GPa) se van recorriendo hacia abajo tomando valores de energía más negativas, por lo tanto decimos que el  $YB_6$  tiende a ser aislante.

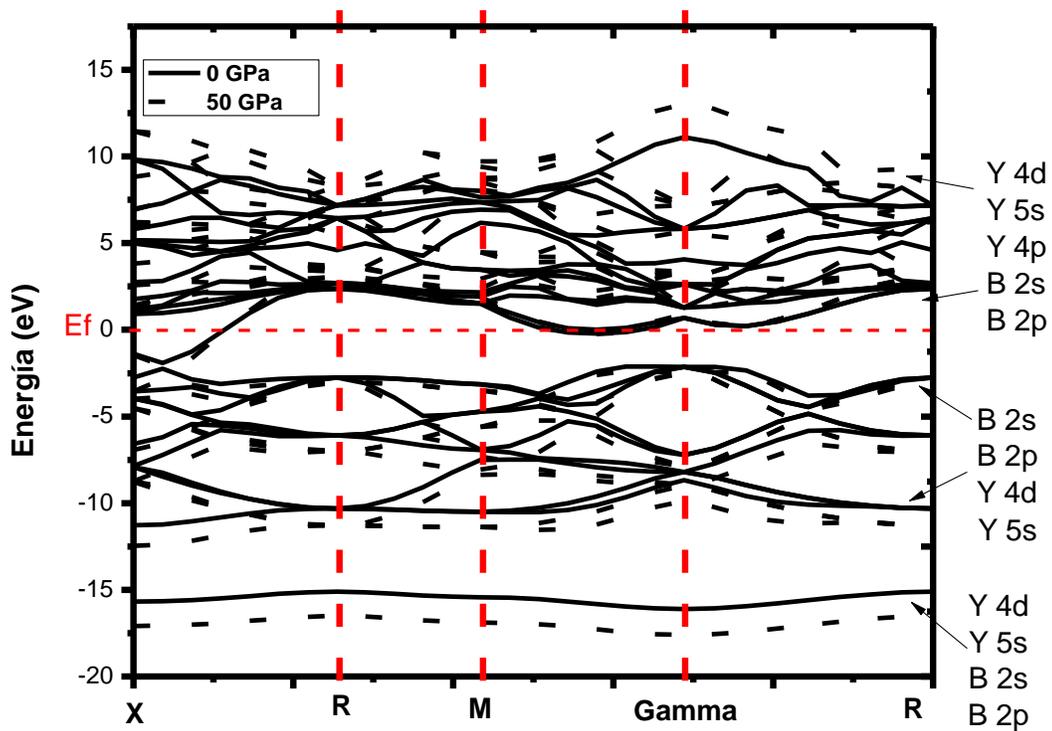


Figura. 4.3.2.4. Estructura de bandas del  $YB_6$  de 0 GPa y 50 GPa sobre-puestas.

# Conclusiones

En este trabajo se estudió la estructura cristalina, propiedades elásticas y electrónicas del  $\text{YB}_6$ . Los principales resultados fueron:

- a) El análisis de la estructura cristalina bajo presión muestra una disminución del parámetro de red  $a$  y como consecuencia del volumen de la celda unitaria. Los principales efectos se ven reflejados en la disminución de las distancias de enlace Y-B y B-B.
- b) El estudio de las propiedades elásticas muestra un incremento de las constantes elásticas  $C_{11}$  y  $C_{12}$  y una disminución en la constante elástica  $C_{44}$ , conforme aumenta la presión. El incremento de la constante elástica  $C_{11}$  y  $C_{12}$  es debido a un fortalecimiento de los enlaces sigma. La disminución de la constante elástica  $C_{44}$  es debido a que existe un plano de deslizamiento en la dirección (101) y este plano de deslizamiento no pasa por en medio del octaedro (ver figura A.1 en apéndice) pero principalmente se da ésta debilidad porque tenemos enlaces débiles (enlaces Bent) en el compuesto  $\text{YB}_6$ .
- c) El análisis de los módulos elásticos bajo presión muestra que de acuerdo a la relación de Pugh ( $G/K < 0.57$  es dúctil) nuestro material se clasifica de manera suave (0.361 a 0.0 GPa - 0.182 a 50.0 GPa), es decir es dúctil por efecto de la constante elástica  $C_{44}$ , también tiene la característica de que se deforma plásticamente con facilidad y no es tan elástica.
- d) El cálculo de la dureza del material muestra que el  $\text{YB}_6$  pierde dureza bajo presión, de 3.925 a 0.063 Vickers.
- e) El factor de anisotropía cambia de 0.099 a 0.003, lo que sugiere que las propiedades mecánicas cambian de forma muy repentina bajo presión, pero también podemos concluir que la celda cúbica es más rígida en las direcciones [100] porque se cumple que  $A < 1$  para cada presión.
- f) El estudio de las propiedades electrónicas bajo alta presión mostró que las contribuciones de B 2p, B 2s, Y 4d e Y 5s tienden a desplazarse a niveles energéticos

más negativos (desplazamiento a la izquierda del nivel de Fermi) desde el nivel de Fermi (banda de valencia), por otro lado en los valores positivos a partir del nivel de Fermi (banda de conducción) ocurre lo contrario, hay un desplazamiento hacia energías más positivas (desplazamiento a la derecha del nivel de Fermi).

- g) Al nivel de Fermi la densidad de estados disminuye de 0.784 a 0.754 estados/eV. Para entender este dato numérico, el nivel de Fermi son los estados ocupados en el último nivel energético en una estructura atómica.
- h) En el caso de la estructura de bandas sucede lo mismo hay un desplazamiento de bandas hacia energías negativas antes del nivel de Fermi y después del nivel de Fermi las bandas se recorren hacia valores positivos. El efecto importante de este corrimiento es que podemos concluir que el material tiende a ser aislante.
- i) En la densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi hay valores diferentes para cada presión y cada vez menores indicando que el YB<sub>6</sub> es aislante, en las bandas de energía, en la banda que corta el nivel de Fermi existen estados ocupados, el YB<sub>6</sub> siempre conduce electrones pero conforme aumenta la presión tiende a ser aislante y hay un enlace metálico entre el orbital Y 4d y B 2p por la contribución en la densidad de estados parciales en el nivel de Fermi.
- j) Como conclusión general se dice que el YB<sub>6</sub> es un material dúctil bajo el aumento de la presión de 0 a 50 GPa y menos conductor también.

# Referencias

- [1]. Jesús González Hernández y Francisco Javier Espinoza Beltrán, *Materiales Superduros*, Ciencia, 2003, 10:17.
- [2] Tesis: Ensayo Mecánico en Metales. Felipe Fuentes Espinoza. Universidad Autónoma de Nuevo León. 1982. <http://eprints.uanl.mx/5993/1/1020070566.PDF>
- [3]. La síntesis industrial para crear un material más duro que el diamante. Ingenet Bitácora. 2015.
- [4] Boron Rich Solids (Sensors, Ultra High Temperature Ceramics, Thermoelectrics, Armor). Nina Orlovska, Mykola Lugovy. Springer. 2011.
- [5] M. Romero, R. Escamilla, V. Marquina and R. Gomez. Structural and Mechanic Properties of RFeO<sub>3</sub> with R=Y, Eu and La perovskites: a first-principles calculation. *The European Physical Journal D*. 69: 177. 2015.
- [6] Haiyang Niu, Xing-Qiu Chen, Peitao Liu, Weiwei Xing, Xiyue Cheng, Dianzhong Li & Yiyi Li. Extra-electron Induced Covalent Strengthening and Generalization of Intrinsic Ductile-to-Brittle Criterion. *Scientific Reports*. 2:718. 2012.
- [7] Nuevo Material Superduro. Química. Solo ciencia. <https://www.solociencia.com/quimica/07052801.htm>.
- [8] Richard B. Kaner, John J. Gilman, Sarah H. Tolbert. Designing Superhard Materials. *Materials Science*. Vol. 308. 2005. 1268-9. <http://www.sciencemag.org/>
- [9] Diamante para Pulido. Direct Indutry. diprotex. <http://www.directindustry.es/prod/diprotex/product-19465-245047.html>.

- [10] Chun-Hua Chen, Yi Xuan, Shigeki Otani. Temperature and Loading Time Dependence of Hardness of LaB<sub>6</sub>, YB<sub>6</sub> and TiC Single Crystals. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 350. 2003. L4-L5.
- [11] Introducción a la cristalografía. Donald E. Sands. Reverte 1993.
- [12] H. Ozisik, E. Deligoz, K. Colakoglu, Y.O. Ciftci. Structural, Elastic, and Lattice Dynamical Properties of YB<sub>2</sub> Compound. *ELSEIVER*. Vol. 50. 2011. 1057-1063.
- [13] Nobuaki Sekidoa, Takahito Ohmurab, John H. Perepezko. Mechanical Properties and Dislocation Character of YB<sub>4</sub> and YB<sub>6</sub>. *ELSEIVER*. Vol. 89. 2017. 86-91.
- [14] Nurettin Korozlu, Kemal Colakoglu, Engin Deligoz, Sezgin Aydin. The Elastic and Mechanical Properties of MB<sub>12</sub> (M = Zr, Hf, Y, Lu) as a Function of Pressure. *ELSEIVER*. Vol. 546. 2012. 157-164.
- [15] Boron Rich Solids. Nina Orlovska, Mykola Lugovy (Sensors, Ultra High Temperature Ceramics, Thermoelectrics, Armor). Springer. 2011.
- [16] Yanchun Zhou, Bin Liu, Huimin Xiang, Zhihai Feng & Zhongping Li. YB<sub>6</sub>: A ‘Ductile’ and Soft Ceramic with Strong Heterogeneous Chemical Bonding for Ultrahigh-Temperature Applications. *Materials Research Letters*. 3:4. 2015. 210-215.
- [17] Chun-Hua Chen, Takashi Aizawa, Nobuo Iyi, Akira Sato, Shigeki Otani. Structural Refinement and Thermal Expansion of Hexaborides. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 366. 2004. L6-L8.
- [18] Alex Guemez, Aaron Aguayo, Gabriel Murrieta. Estudio de las Constantes de Rigidez Elástica en Elementos Cúbicos. Facultad de Matemáticas de la Universidad Autónoma de Yucatán. 2008. 1-8.

- [19] Carlos M. Ruiz<sup>1</sup> y Jorge M. Osorio-Guillen. Estudio Teórico de las Propiedades Elásticas de los Minerales  $\text{Cu}_3\text{TMSe}_4$  (TM = V, Nb, Ta) por medio de Cálculos Atomísticos de primeros-principios. *Ingeniería y Ciencia*. Vol. 7. 2011. 131–150.
- [20] *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*. W. Smith, Javad Hashemi. Mc Graw Hill. Cuarta edición. 2006.
- [21] S. Boucetta. Theoretical study of Elastic, Mechanical and Thermodynamic Properties of MgRh Intermetallic Compound. *Science Direct*. Vol. 2. 2014. 59-63.
- [22] Grechnev G E, Baranovskiy A E, Fil V D, Ignatova T V, Kolobov I G, Logosha A V, Shitsevalova N Y, Filippov V B and Eriksson O.. Electronic Structure and Bulk Properties of  $\text{MB}_6$  and  $\text{MB}_{12}$  Borides. *Low Temperature Physics*. Vol. 34. 2008. 921-929.
- [23] Takegahara K, Kasaya M, Goto T and Kasuya T. Lattice Dynamics in  $\text{LaB}_6$  and  $\text{YbB}_6$ . *ELSEIVER*. Vol. 130. 1985. 49-51.
- [24] Nakamura S, Goto T, Kunii S, Iwashita K and Tamaki. *The Physical Society of Japan*. 1994. 623-636
- [25] Gurel T and Eryigit R., Ab initio Lattice Dynamics and Thermodynamics of Rare-Earth Hexaborides  $\text{LaB}_6$  and  $\text{CeB}_6$ . *APS Physics*. Rev. B 82. 2010.
- [26] Singh N, Saini S M, Nautiyal T and Auluck S. *Journal of Physics: Condensed Matter*. Vol. 19. 19346226. 2007.
- [27] Walker H C, McEwen K A and McMorro D F. *Phys. Rev. B* 79054402. 2009.
- [28] Zhang M F, Wang X Q, Zhang X W, Wang P F, Xiong S L, Shi L and Qian Y T J. *Solid State Chem*. 182 3098. 2009.

- [29] Takahashi K and Kunii S. Single Crystal Growth and Properties of Incongruently Melting TbB<sub>6</sub>, DyB<sub>6</sub>, HoB<sub>6</sub>, and YB<sub>6</sub>. *J. Solid State Chem.* Vol. 133. 1997. 198-200.
- [30] Blomberg M K, Merisalo M J, Korsukova M M and Gurin V N. Single-crystal X-ray diffraction study of NdB<sub>6</sub>, EuB<sub>6</sub> and YbB<sub>6</sub>. *J. Alloys Compd.* 123-127. 1995.
- [31] Zherlitsyn S, Wolf B, Luthi B, Lang M, Hinze P, Uhrig E, Assmus W, Ott H R, Young D P and Fisk Z. Elastic Properties of Ferromagnetic EuB<sub>6</sub>. *Eur. Phys. J. B* 322-327. 2001.
- [32] Tanaka T, Yoshimoto J, Ishii M, Bannai E and Kawai S. Elastic Constants of LaB<sub>6</sub> at Room Temperature. *Solid State Commun.* Vol. 22. 1977. 203-205.
- [33] Lundstrom T, Lonnberg B, Torma B, Etourneau J and Tarascon J M. An Investigation of the Compressibility of LaB<sub>6</sub> and EuB<sub>6</sub> Using a High Pressure X-ray Power Diffraction Technique. *Phys. Scr.* Vol. 26. 1982. 414-416.
- [34] Massidda S, Continenza A, Pascale T M de and Monnier R. Electronic Structure of Divalent Hexaborides. *Z. Phys. B* 102. 1996. 83-89.
- [35] Cooper A S, Corenzwit E, Longinotti L D, Matthias B T and Zachariasen W H. Superconductivity: The Transition Temperature Peak Below Four Electrons per Atom. *Proc. Natl Acad. Sci.* 67. 1970. 313-3319.
- [36] T. Mori, "Higher Borides", in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-earths*, Vol. 38, ed. K. A. Gschneidner Jr., J.-C. Bunzli, and V. Pecharsky, North-Holland, Amsterdam. pp. 105-173. 2008.
- [37] T. Mori, "Rare Earth Borides, Carbides and Nitrides", in: *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Application*, ed. D. Atwood, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, pp. 263-279, 2012.

- [38] B.T. Matthias, T.H. Geballe, K. Andres, E. Corenzwit, G.W. Hull, and J.P. Maita, Superconductivity and Antiferromagnetism in Boron-Rich Lattices. *Science*. Vol. 159. 1968. pp. 530.
- [39] C. Buzea and T. Yamashita. Review of the superconducting properties of MgB<sub>2</sub>. *Supercond. Sci. Technol.* Vol. 14. R115. 2001.
- [40] R. Lortz, Y. Wang, U. Tutsch, S. Abe, C. Meingast, P. Popovich, W. Knafo, N. Shitsevalova, Yu.B. Paderno, and J. Junod, *Phys. Rev. B* 73, 024512. 2006.
- [41] P. Vajeeston, P. Ravindran, C. Ravi and R. Asokamani. Electronic structure, bonding, and ground-state properties of AlB<sub>2</sub>-type transition-metal diborides. *Phys. Rev. B* 63 045115. 2001.
- [42] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature*. Vol. 410. 2001. 63-64.
- [43] B. Jäger, S. Paluch, W. Wolf, P. Herzig, O.J. Zogał, N. Shitsevalova, Y. Paderno. *Journal of Alloys and Compounds* 383. 2004. 232–238
- [44] B Jager, S Paluch, O J Zogał, W Wolf, P Herzig, V B Filippov, N Shitsevalova and Y Paderno. *J. Phys.: Condens. Matter* 18. 2006. 2525–2535.
- [45] Kauer, E. Optical and electrical properties of LaB<sub>6</sub>. *Phys. Lett.* 7 171. 1963.
- [46] Vandenberg J M, Matthias B T, Corenzwit E and Barz H., High superconducting transition temperatures of new rare earth ternary borides. *Mater. Res. Bull.* 10 889. 1975.
- [47] Luthi B, Blumenröder S, Hillebrands B, Zirngiebl E, Guntherodt E and Winzer K Z. *Phys. B Condens. Matter* 58 31. 1984.

[48] Xu N, Shi X, Biswas P K, Matt C E, Dhaka R S, Huang Y, Plumb N C, Radovi M, Dil J H, Pomjakushina E, Conder K, Amato A, Salman Z, Paul D M, Mesot J, Ding H and Shi M. Phys. Rev. B 88 121102. 2013.

[49] Wolgast S, Kurdak C, Sun K, Allen J W, Kim D J and Fisk Z., Low Temperature surface conduction in the Kondo insulator SmB<sub>6</sub>. Phys. Rev. B 88 180405(R). 2013.

[50] Duan Jie, Zhou Tong, Zhang Li, Du Ji-Guang, Jiang Gang, and Wang Hong-Bin. Elastic properties and electronic structures of lanthanide hexaborides. Chin. Phys. B Vol. 24, No. 9. 2015. 096201

[51] Lihua Xiao, Yuchang Su, Hongyang Chen, Min Jiang, Sainan Liu, Zexing Hu, Ruifeng Liu, Ping Peng, Yuanlong Mu and Diya Zhu: Study on the Electronic Structure and The Optical Performance of YB<sub>6</sub> by the First-Principles Calculation. American Institute of Physics. 2011. 022140-1-022140-7.

[52] R.B. Kaner, J.J. Gilman, S.H. Tolbert. Materials science. Designing superhard materials. Science 308. 2005. 1268.

[53] R.W. Cumberland, M.B. Weinberger, J.J. Gilman, S.M. Clark, S.H. Tolbert, R.B. Kaner, J. Osmium Diboride, an Ultra-Incompressible, Hard Material. American Chemical Society 127. 2005. 7264.

[54] H.Y. Chung, M.B. Weinberger, J.B. Levine, A. Kavner, J.M. Yang, S.H. Tolbert, R.B. Kaner, Synthesis of Ultra-Incompressible Superhard Rhenium Diboride at Ambient Pressure, Science 316. 2007. 436.

[55] H.Y. Chung, M.B. Weinberger, J.M. Yang, S.H. Tolbert, R.B. Kaner. Correlation between Hardness and Elastic Moduli of the Ultraincompressible Transition Metal Diborides RuB<sub>2</sub>RuB<sub>2</sub>, OsB<sub>2</sub>OsB<sub>2</sub>, and ReB<sub>2</sub>. Appl. Phys. Lett. 92. 2008. 261904.

[56] W. Chen, J.Z. Jiang, Elastic and electronic properties of low compressible 4d transition metal diborides: First principles calculations. *Solid State Communications* 150. 2010. 2093-2096.

[57] FU Yuan-Yuan, LI Yin-Wei, HUANG Hong-Mei. Elastic and Dynamical Properties of YB4: First-Principles Study. *Chinese Physics Letters*. Vol. 31. 2014. 116201-1; 116201-4.

[58] Nurettin Korozlu, Kemal Colakoglu, Engin Deligoz, Sezgin Aydin. The Elastic and Mechanical Properties of MB12 (M = Zr,Hf, Y, Lu) as a function of pressure. *ELSEIVER*. 2012. 157-164.

[59] <http://www.fis.cinvestav.mx/~daniel/thELA.pdf>. (CINVESTAV). Teoría del funcional de la densidad electrónica. Tesis: cálculo de las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de los compuestos AlN, GaN, InN y sus aleaciones Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N y Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub> como función de la concentración x, realizamos el cálculo de la energía total por medio de cálculos ab initio utilizando el método de ondas planas aumentadas linearizadas (FP-LAPW).

[60] Química Teórica y Modelización Computacional. Tesis Doctoral: Estudio DFT de la reactividad sobre superficies aminofosfolipídicas mecanismos de reacciones relacionadas con la generación de productos de glicación avanzada (AGEs). Universitat de les Illes Balears. Christian Solis Calero. 2013.

[61] Tesis: Uso de la teoría del funcional densidad (DFT) en la caracterización estructural y electrónica de la perovskita triple Sr<sub>3</sub>CoSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> sintetizada en el laboratorio. Universidad Nacional de Colombia Facultad de Ciencias, Departamento de Física Ciudad, Colombia. Walther Leonardo Gonzalez Olaya. 2013. <http://www.bdigital.unal.edu.co/12904/1/1835338.2014.pdf>

[62] Andrew C. Scheiner, Jon Baker, and Jan W. Andzelm. Molecular Energies and Properties from Density Functional Theory: Exploring Basis Set Dependence of Kohn-Sham Equation Using Several Density Functionals. 775-795. 1996.

- [63] Electronic Structure of Materials, Adrian P. Sutton. Oxford.
- [64] Tesis de licenciatura: “Adsorción de átomos metálicos sobre superficies de fosforo de boro”. Téllez García Bibiana. Benemerita Universidad Autonoma de Puebla Facultad de Ciencias Físico-Matematicas.  
<https://www.fcfm.buap.mx/assets/docs/docencia/tesis/fisica/2015/TellezGarciaBibiana.pdf>.
- [65] Madrid Blogs, La teoría Del Funcional de la Densidad (DFT) y su relación con la electrocatálisis. Fundación para el Conocimiento Madrid.  
<http://www.madrimasd.org/blogs/energiasalternativas/2011/05/09/131192>
- [66] Química teórica Vol. III, Coordinador: Serafín Fraga. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid 1991.
- [67]<http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep/documentation/WebHelp/content/modules/caste/thcastepultrapseudo.htm> (CASTEP).
- [68] Handbook of Computational Chemistry. Second Edition. Leszczynski, J., Kaczmarek-Kedziera, A., Puzyn, T., G. Papadopoulos, M., Reis, H., K. Shukla, M.K., SPRINGER. 2017.
- [69] Introduction to Solid State Physics. Charles Kittel. Nueva York: Wiley. 1996.
- [70] <http://www.castep.org/CASTEP/GettingCASTEP>. (CASTEP).
- [71] [https://www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep/Geom\\_Opt/GEOM\\_OPT.html](https://www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep/Geom_Opt/GEOM_OPT.html). (CASTEP).
- [72] Bernd G. Pfrommer, Michel Cote, Steven G. Louie, and Marvin L. Cohen: Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method. Journal of Computational Physics. Vol. 131. 1997. 233-240.

[73]<http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep/documentation/WebHelp/content/modules/castep/tskcastepdispdos.htm>. (CASTEP).

[74]<http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep/documentation/WebHelp/content/modules/castep/tskcastepdispband.htm>. (CASTEP).

[75] Química Física, Peter Atkins, Julio de Paula, Editorial Medica panamericana. 2008.

[76] N.N. Zhuravlev, I.A. Belousova, R.M. Manelis, N.A. Belousova, Sov. Phys. Crystallogr. 15 (1971) 723 [Kristallografiya 15 (1970) 836].

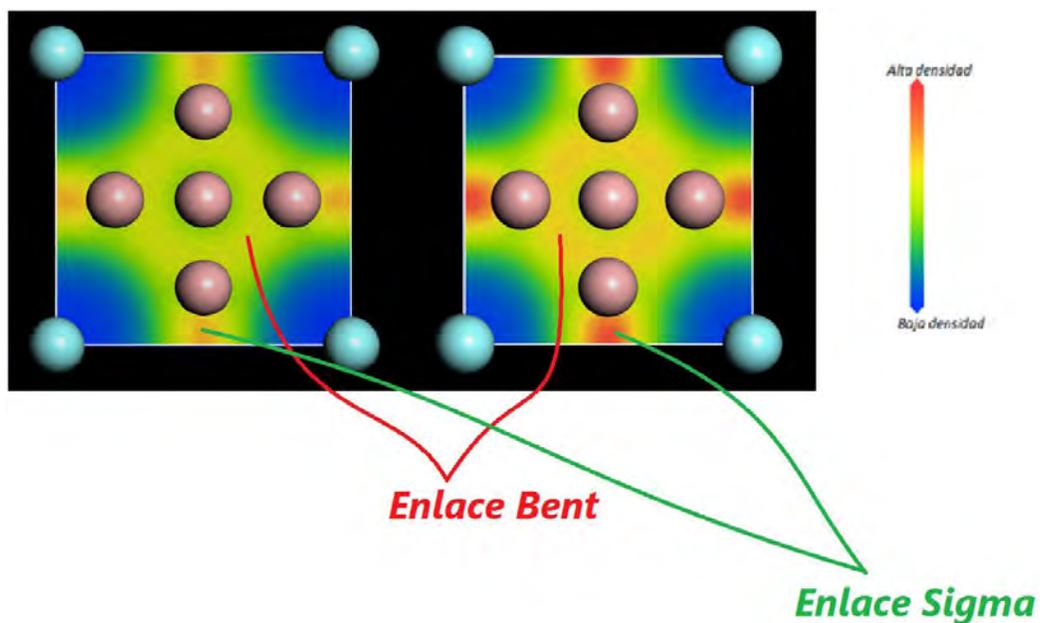
[77] M. Korsukova, in: Proceedings of the 11th International Symposium on Boron, Borides, and Related Compounds, Tsukuba, 1993, JJAP Series 10 (1994) 15.

[78] R.B. Kaner, J.J. Gilman, S.H. Tolbert, Science 308. 2005. 1268.

[79] Chun-Hua Chen, Takashi Aizawa, Nobuo Iyi, Akira Sato, Shigeki Otani. Structural refinement and thermal expansion of hexaborides. ELSEIVER. Vol. 366. 2004. L6-L8.

# Apéndice

En la **figura A.1** se muestra como los enlaces sigma y Bent se fortalecieron conforme aumenta la presión de 0 GPa a 50 GPa.



**Fig. A.1** En la imagen de la izquierda se presenta la densidad de carga a 0 GPa.  
En la imagen de la derecha se muestra la densidad de carga a 50 GPa.

Densidad de estados electrónicos parciales del Itrio y Boro a diferentes presiones, a 20, 30 y 40 GPa.

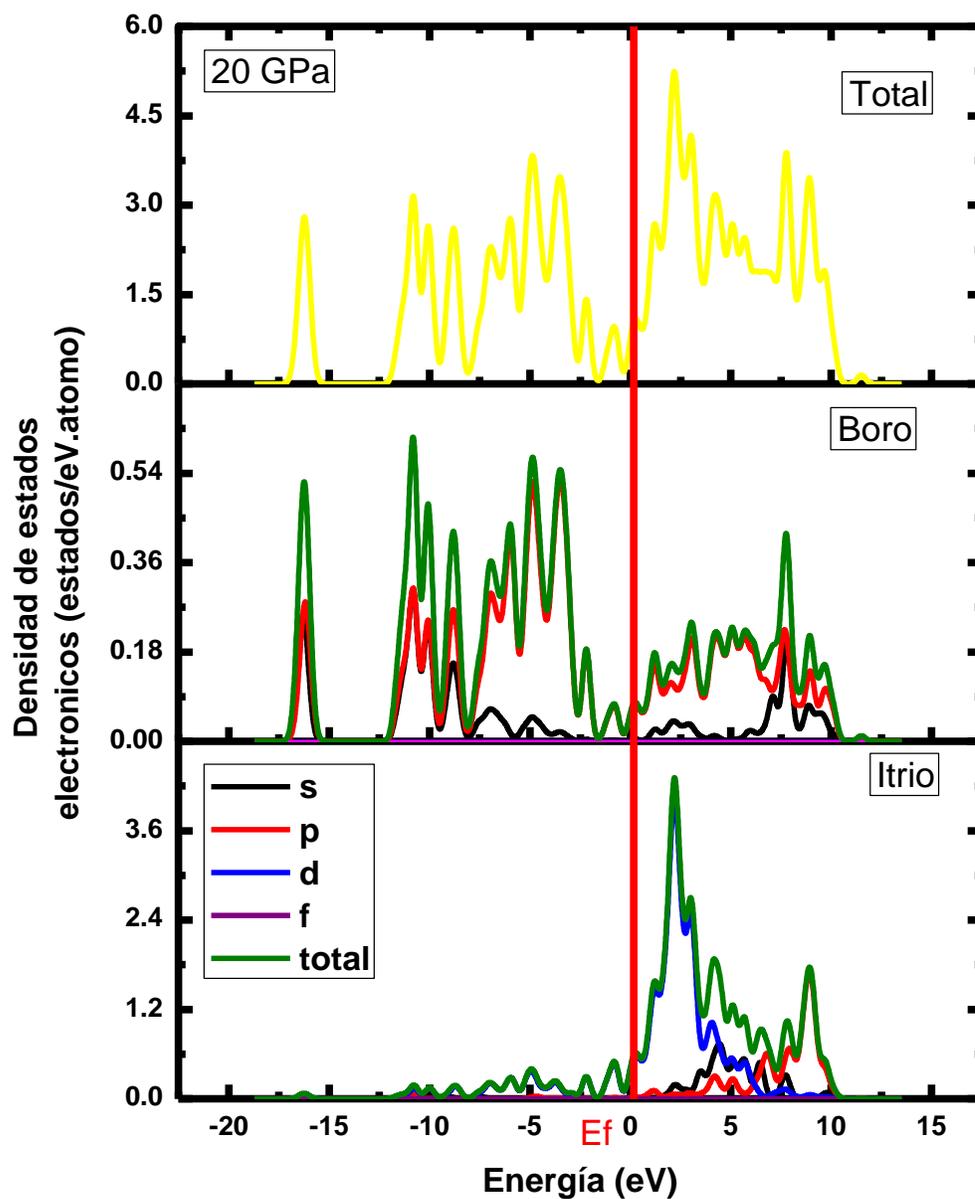


Figura A.2 Densidad de estados electrónicos a 20 GPa

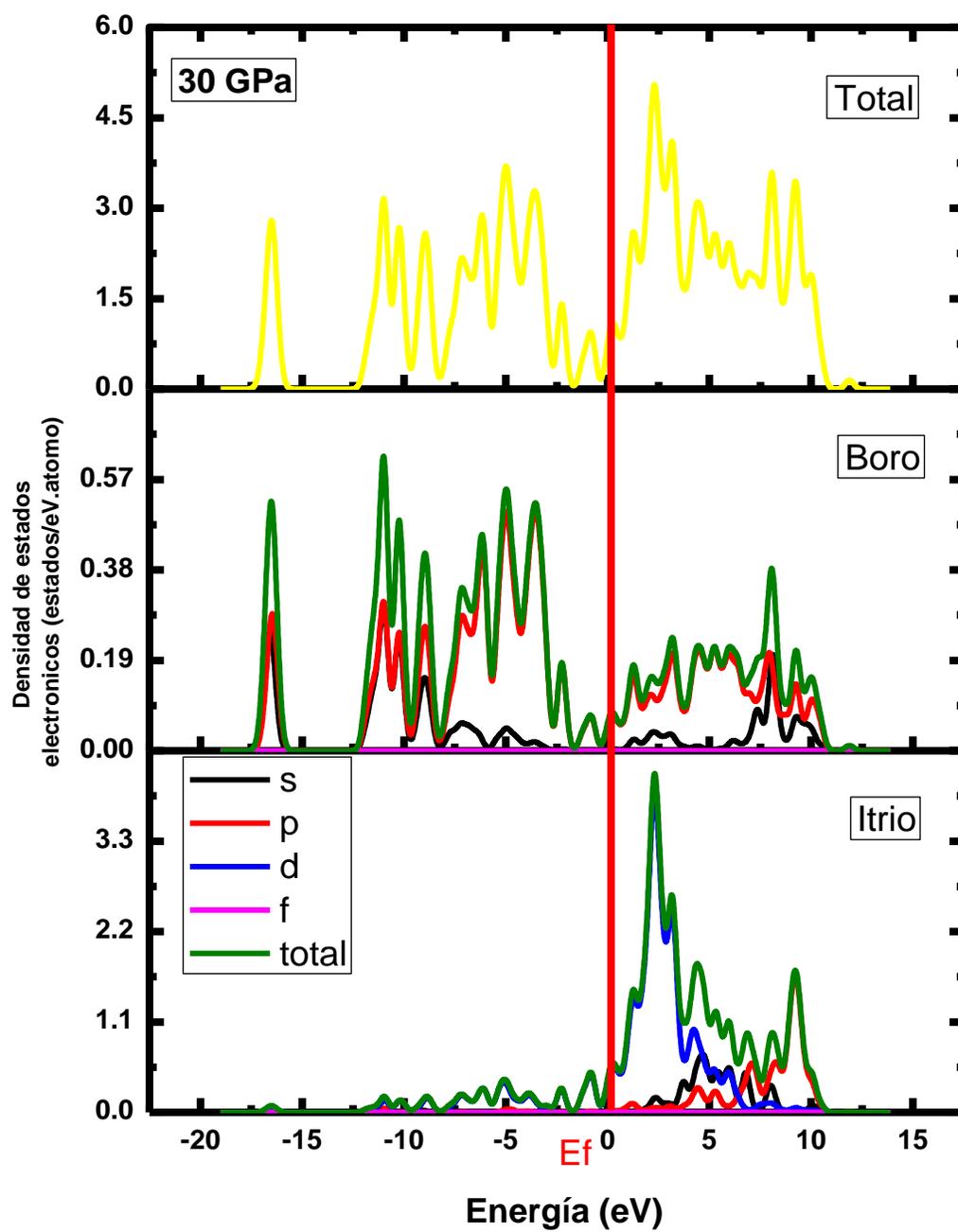


Figura A.3 Densidad de estados electrónicos a 30 GPa

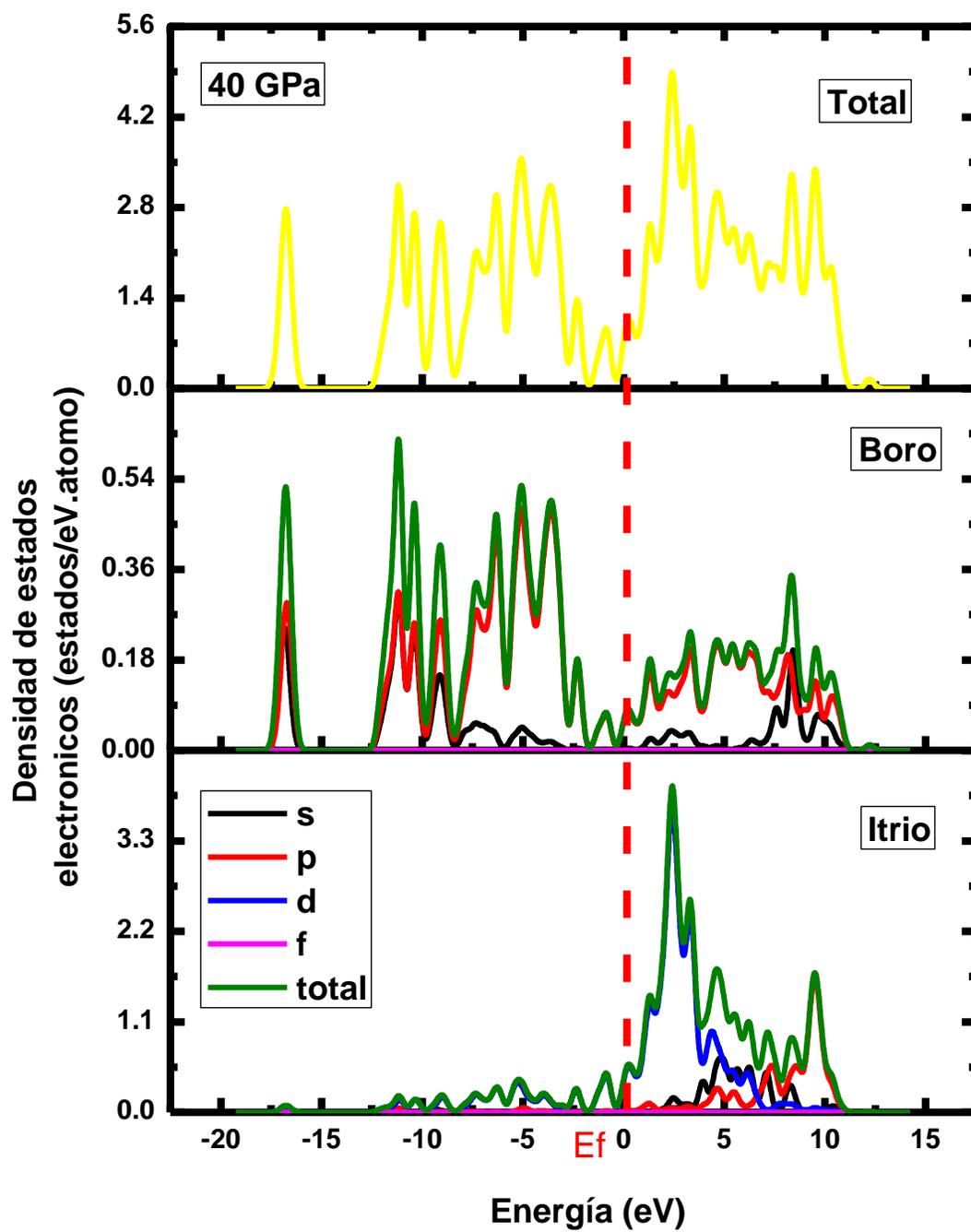


Figura A.4 Densidad de estados electrónicos a 40 GPa

A continuación, se presentan las estructuras de bandas electrónicas a diferentes presiones 20, 30 y 40 GPa.

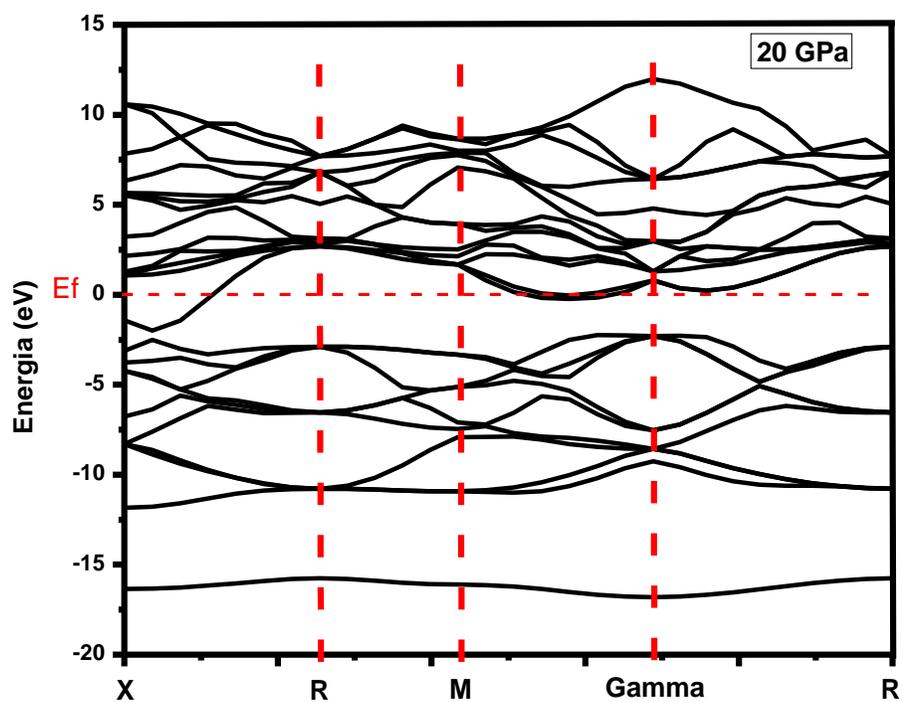


Figura A.5 Estructura de Banda de YB6 a 20 GPa

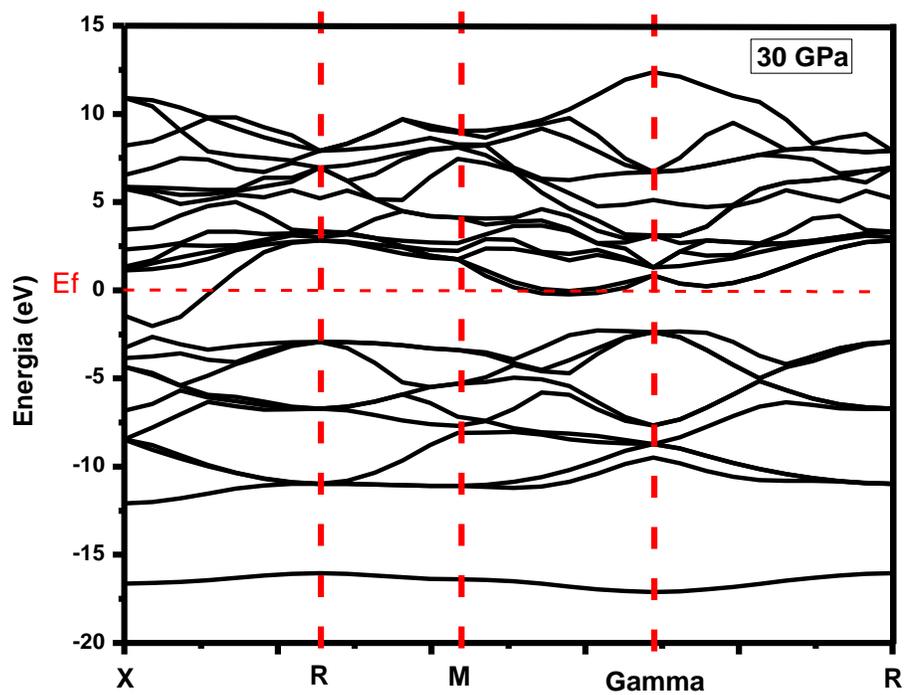


Figura A.6 Estructura de Banda de YB6 a 30 GPa

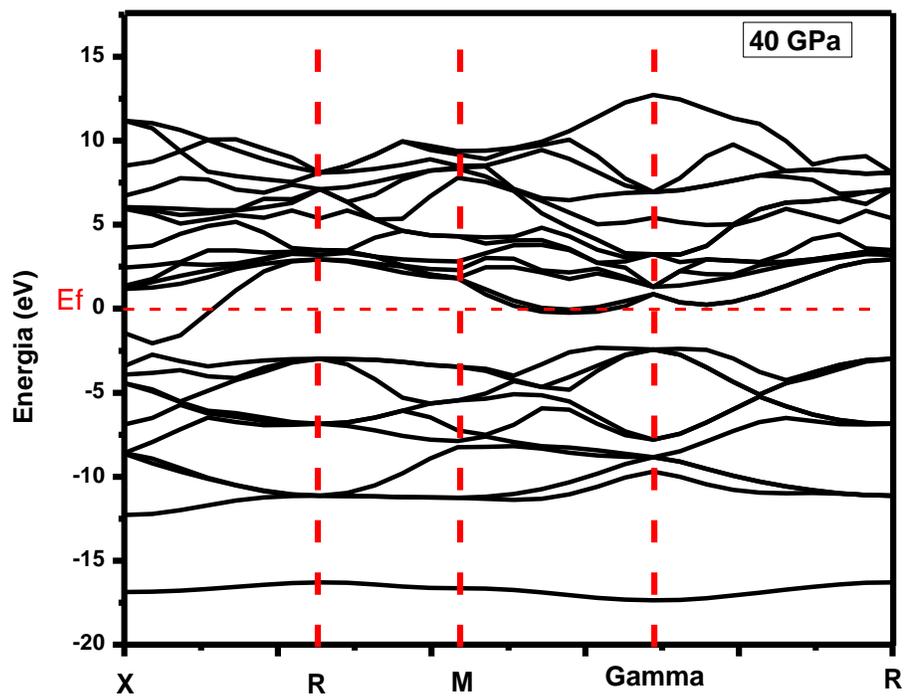


Figura A.7 Estructura de Banda de YB6 a 40 GPa