



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**ESTRUCTURA CRISTALINA Y PROPIEDADES ELÁSTICAS DE LOS
TRIBORUROS DE TUNGSTENO Y MOLIBDENO DOPADOS CON
HIERRO**

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

PRESENTA:
JESÚS ALBERTO LEÓN FLORES

TUTOR PRINCIPAL
DR. RAÚL ESCAMILLA GUERRERO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR:
DR. MARTÍN ROMERO MARTÍNEZ
FACULTAD DE CIENCIAS
DR. JESÚS ANGEL ARENAS ALATORRE
INSTITUTO DE FISICA

CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO. 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Agradecimientos

Quiero agradecer al Dr. Raúl Escamilla Guerrero por todo el apoyo brindado durante el desarrollo del presente proyecto, por todos sus comentarios y consejos. Muchas gracias por su tiempo, aun cuando le mandaba mis reportes a altas horas de la madrugada. Sinceramente, gracias.

A los miembros de mi comité tutor Dr. Martín Romero y Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre por su apoyo, comentarios y todas las facilidades que me proporcionaron.

Al profe Raúl Gómez y a José Luis por su invaluable apoyo en el desarrollo del presente proyecto doctoral, por todos sus valiosos comentarios y observaciones.

Un especial agradecimiento a José Luis Rosas Huerta, estimado compañero, muchas gracias por toda tu ayuda y apoyo.

Al personal del laboratorio de Física Atómica y Molecular (FAM), muchas gracias por mantener siempre las puertas abiertas: Marily, José Luis, Profe Raúl, Manolo, Pepe, Paola y Roberto.

A todos los miembros del jurado por sus comentarios y observaciones que ayudaron a enriquecer el presente proyecto doctoral. Dr. Carlos Quintanar, Dr. Federico González, Dr. Roberto Sato, Dr. Luis Antonio Pérez.

Agradezco el apoyo por parte de M. en C. Adriana Tejeda, Fis. Lazaro Huerta y Samuel Tehuacanero por su apoyo en la adquisición de rayos x, espectros XPS y microscopía.

Agradezco los apoyos otorgados via proyectos PAEP-PCeIM y los proyectos UNAM-DGAPA-PAPIIT programas IN109718/30, IN115219 y IN114416, además del apoyo por la beca de manutención de CONACYT en el marco de PNPC.

Gracias mi querida UNAM, mi universidad, por otorgarme nuevamente la oportunidad de crecer académicamente y personalmente.

Dedicatorias

Emmy Sofía y Anna Carolina.

Mis hermosas hijas, mis dos bellos astros del firmamento. Este proyecto no sería absolutamente nada de no haber sido por ustedes dos y sus valiosas enseñanzas, son y siempre serán mi mayor fuente de fortaleza, nunca dejen de sorprenderse ante la vida; las amo.

Shirley

Mii hermosa física, mi compañera de vida. Sin tu indiscutible apoyo y soporte jamás lo habría logrado, te amo.

...si te quiero es porque sos mi amor mi cómplice y todo y en la calle codo a codo somos mucho más que dos....

-M. Benedetti-

-

A mis padres: Maria Elena y Gregorio

Hay hombres que luchan un día y son buenos.

Hay otros que luchan un año y son mejores.

Hay quienes luchan muchos años, y son muy buenos.

Pero los hay que luchan toda la vida: esos son los imprescindibles.

-Bertolt Brecht-

Los amo mucho, gracias por todo.

A mi hermano: Temoc

Gracias por incrementar mi pasión hacia la ciencia, gracias por contagiar ciencia. Te quiero mucho.

Suegro Carlos, Suegra Grace y Pariz

Muchas gracias por su apoyo, gran parte de su ayuda esta en este trabajo.

”Nos movemos en nuestro ambiente diario sin entender casi nada acerca del mundo. Dedicamos poco tiempo a pensar en el mecanismo que genera la luz solar que hace posible la vida, en la gravedad que nos ata a la Tierra y que de otra forma nos lanzaría al espacio, o en los átomos de los que estamos constituidos y de cuya estabilidad dependemos de manera fundamental. Excepto los niños...”

”...Hay incluso niños, y yo he conocido algunos, que quieren saber a qué se parece un agujero negro, o cuál es el trozo más pequeño de la materia, o por qué recordamos el pasado y no el futuro, o cómo es que, si hubo caos antes, existe, aparentemente, orden hoy, y, en definitiva, por qué hay un universo...”

Fragmento: Breve historia del tiempo. S. Hawking. Introducción: C. Sagan.

Of. PCeIM/1107/19

M en C. JESÚS ALBERTO LEÓN FLORES.
P R E S E N T E

De acuerdo a su solicitud, para presentar su examen de grado de Doctor correspondiente al Programa de Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, en el que defenderá su tesis titulada **"Estructura cristalina y propiedades elásticas de los triboruros de tungsteno y molibdeno dopados con hierro"**, le informo que el Comité Académico en su sesión del 27 de noviembre de 2019, acordó nombrar al siguiente jurado:

CARGO	NOMBRE	ADSCRIPCION	RECIBÍ OFICIO Y TESIS FIRMA Y FECHA
Presidente	Dr. José de Jesús Carlos Quintanar Sierra	Facultad de Ciencias.	
Primer Vocal	Dr. Raúl Escamilla Guerrero	Instituto de Investigaciones en Materiales.	
Segundo Vocal	Dr. Federico González García	Universidad Autónoma Metropolitana-Izt.	
Tercer Vocal	Dr. Roberto Ysacc Sato Berrú	Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología.	
Secretario	Dr. Luis Antonio Pérez López	Instituto de Física.	

Se le informa al jurado que cuenta con un plazo de 20 días hábiles para evaluar la tesis y emitir su dictamen. Y por acuerdo del Comité Académico del 27 de agosto de 2014, la validez de este jurado será de seis meses.

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un saludo cordial.

Atentamente

Cd. Universitaria, Cd.Mx., a 29 de noviembre de 2019.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"


DR. LUIS ENRIQUE SANORES CUEVAS.
COORDINADOR

c.c.p.-Integrantes del Jurado.

Índice general

Resumen	I
Abstract	III
Motivación	V
Objetivos	VI
Hipótesis	VII
1. Introducción	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Estructura cristalina WB_3 y MoB_3	8
2. Técnicas de caracterización y cálculos computacionales	15
2.1. Difracción de rayos X y Refinamiento Rietveld	15
2.2. Espectroscopia Mössbauer	20
2.2.1. Absorción nuclear resonante	20
2.2.2. Efecto Mössbauer en el isótopo ^{57}Fe	23
2.2.3. Parámetros Mössbauer: Interacciones hiperfinas	24
2.3. Espectroscopía de foto-electrones emitidos por rayos X - XPS	26
2.4. Metodología experimental	30
2.5. Teoría de los Funcionales de la Densidad - DFT	32

2.5.1.	Energía del estado base: Un funcional de la densidad	32
2.5.2.	Ecuación de Kohn-Sham	35
2.5.3.	Ecuaciones Auto-consistentes	38
2.6.	Metodología computacional	41
3.	Resultados y discusión: triboruro de tungsteno	46
3.1.	Difracción de rayos X	46
3.2.	Espectroscopia Mössbauer	54
3.3.	Espectroscopía XPS y DOS	58
3.4.	Cálculos computacionales bajo presión: $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$	65
4.	Resultados y discusión: triboruro de molibdeno	75
4.1.	Difracción de rayos X	76
4.2.	XPS y DOS	79
4.3.	Cálculos computacionales bajo presión: $Mo_{0.86}B_3$	83
5.	Conclusiones	96
6.	Publicaciones y congresos	97

Índice de figuras

1.1. Comparación de la dureza reportada en diferentes compuestos. Se destaca la comparación entre WC y el compuesto WB_4/WB_3	3
1.2. Estructura cristalina del tetraboruro de tungsteno de acuerdo a lo descrito por Romans y Krug en 1966.	4
1.3. Se muestra los cálculos computacionales de Zhang [22]. Se pueden observar frecuencias negativas en la gráfica de dispersión referente al compuesto WB_4	5
1.4. Estructuras propuestas por Lech (1.4a) y Gonzalez (1.4b).	6
1.5. Se puede observar que hay pocos trabajos referentes a estructura electrónica de los compuestos WB_3 y MoB_3	8
1.6. Estructura cristalina del triboruro de tungsteno	9
2.1. Radiación continua y discreta de rayos X	16
2.2. Esquema difracción de Bragg	17
3.1. Difractograma de rayos X de las muestras sin hierro y con sustitución de hierro por tungsteno. Se observa un desplazamiento de los picos de difracción a bajos ángulos de la muestra con hierro, respecto a la muestra sin hierro.	47
3.2. Refinamiento Rietveld del compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$. En el recuadro se observa la estructura cristalina de la celda unitaria.	47

3.3.	Imagen representativa de la distorsión en el arreglo hexagonal de los átomos de boro en el compuesto $W_{0.86}B_3$. En acuerdo al refinamiento Rietveld, esta distorsión disminuye cuando se sustituye hierro en sitios de tungsteno. . . .	49
3.4.	a. Red hexagonal formada por los átomos de boro, se muestran los enlaces tipo σ . Figura 3.4: b. Corte perpendicular de un hexágono de boros.	50
3.5.	Imagen SEM de la muestra $W_{0.86}B_3$ evidenciando la presencia de la fase β -Boro romboedral.	51
3.6.	Mapeo de elementos boro y tungsteno en una partícula.	51
3.7.	Difractogramas presentados por Kim et al en su trabajo [8].	52
3.8.	Imagen adquirida por microscopía de transmisión de alta resolución del compuesto $W_{0.86}B_3$. El recuadro muestra la FFT y el eje de zona.	53
3.9.	En el espectro Mössbauer se observa la contribución de tres dobletes, cada uno relacionado con un sitio de hierro no equivalente al interior de la estructura cristalina	54
3.10.	Imagen esquemática de los alrededores de los átomos de hierro en el sitio 2c. Bajo esta aproximación, se asume la presencia de una interacción débil entre los átomos de boro y hierro (Fe1) en comparación con los átomos de hierro (Fe2) y Boro.	56
3.11.	Figura 3.11.a Espectro de barrido XPS del compuesto $W_{0.86}Fe_{0.15}B_3$. Figura 3.11.b muestra la región Fe 2p. Figura 3.11.c - d muestra los espectros de alta resolución XPS de las regiones B 2p y W 4f cuando no hay hierro . Figure 3.11.e – f muestra los espectros de alta resolución XPS de las regiones B 2p y W 4f cuando hay sustitución de hierro por tungsteno.	58
3.12.	Espectro de identificación de elementos mediante XPS reportado por Lech et al, PNAS 112 (11) (2015): 3223-3228. Se observa que están presentes C, N, O.	59
3.13.	XPS de alta resolución en region de Tungsteno reportada por Tao et al, Chem. Mater. 26 (18) (2014): 5297-5302.	60

3.14. En el compuesto $W_{0.86}B_3$, se muestra la presencia de enlaces tipo σ distorsionados (resaltados por los círculos blancos) alrededor de los sitios 2c. . . .	62
3.15. Las figuras 3.15.a y 3.15.b muestran la Densidad de Estados totales y parciales de los compuestos $W_{0.86}B_3$ y $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$. Figura 3.15.c se observa un incremento de los estados al nivel de Fermi.	64
3.16. Parámetros de red como función de la presión del compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$.	66
3.17. Imagen representativa de las tensiones σ_{ij}	67
3.18. Gráfica de los módulos elásticos como función de la presión. Se observa que el módulo de corte (G) se mantienen casi invariante comparado contra los módulos de bulto (B) y de Young (E)	70
3.19. Variación de la razón de Poisson (ν) y el parámetro de Pugh (G/B) bajo efectos de la presión.	71
3.20. Presión de Cauchy calculada para el compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$. La línea punteada referencia la transición entre el carácter covalente y el carácter metálico.	72
3.21. Comportamiento del índice de anisotropía universal en función de la presión. Se observan variaciones abruptas alrededor de dos mínimos, localizados a 15 GPa y 40 GPa.	73
3.22. Gráfica presentada por Xiong et al. En su trabajo experimental muestra que el compuesto WB_3 comienza a deformarse plásticamente a los 40 GPa de presión.	74
4.1. Difractograma del compuesto $Mo_{0.86}B_3$ y los intentos con sustitución de hierro. Se puede observar que no hay una incorporación de hierro a la estructura.	76
4.2. Refinamiento Rietveld del compuesto $Mo_{0.86}B_3$	77
4.3. Figura a, muestra el espectro de barrido XPS del compuesto $Mo_{0.86}B_3$. La figura b - d muestra los espectros de alta resolución XPS de las regiones correspondientes a los orbitales Mo 3d, B 1s y O 1s.	80
4.4. Densidad de estados total y parcial del compuesto $Mo_{0.86}B_3$	82

4.5. Parámetros de red normalizados: a/a_0 , c/c_0 y V/V_0 ; y (b) distancia de enlace normalizada Mo – B bajo presión. En el recuadro se muestra la distancia de enlace normalizada B–B.	83
4.6. Gráfica de los módulos elásticos como función de la presión. Se observa que el módulo de corte (G) se mantienen casi invariante comparado contra los módulos de bulto (B) y de Young (E)	86
4.7. Variación del parámetro razón de Poisson ν y el parámetro de Pugh (G/B) bajo efectos de la presión.	86
4.8. Presión de Cauchy calculada para el compuesto $Mo_{0.86}B_3$	87
4.9. Imagen del trabajo experimental de Xiong y colaboradores [46]. Se puede observar que en este caso no hay una tendencia marcada a la deformación plástica hasta los 80 GPa de presión	88

Índice de tablas

1.1. Estructura cristalina de los compuestos WB_3 y MoB_3 con estructura hexagonal perteneciente al grupo espacial P_{63}/mmc	10
3.1. Parámetros obtenidos mediante refinamiento Rietveld de los compuestos $W_{0.86}B_3$ y $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$	48
3.2. Parámetros de red de los compuestos $W_{0.86}B_3$ y $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$	50
3.3. Parámetros Mössbauer del compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$. δ rel. a hierro metálico	54
3.4. Energías de enlace obtenidas mediante análisis por XPS	63
3.5. Constantes elásticas C_{ij} y dureza H_v del compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$. Los parámetros elásticos C_{ij} y H_v están en GPa	68
4.1. Parámetros obtenidos mediante refinamiento Rietveld del compuesto $Mo_{0.86}B_3$	78
4.2. Parámetros de red del compuesto $Mo_{0.86}B_3$	79
4.3. Energías de enlace obtenidas mediante análisis por XPS.	81
4.4. Constantes elásticas C_{ij} y dureza H_v del compuesto $Mo_{0.86}B_3$. Los parámetros elásticos C_{ij} y H_v están en GPa.	84

Resumen

Se presenta por primera vez la síntesis del Triboruro de tungsteno dopado con hierro; sintetizado mediante fundición en horno de arco eléctrico en atmósfera de argón. Los compuestos se caracterizaron mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica, espectroscopía Mössbauer y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X. Adicionalmente, se realizaron cálculos bajo el esquema de la Teoría del Funcional de la Densidad.

Mediante difracción de rayos X se observa una ligera reducción en los parámetros de red cuando se sustituye Hierro por tungsteno. El análisis por refinamiento Rietveld y microscopía electrónica se sugiere la presencia de vacancias de tungsteno. La espectroscopía Mössbauer muestra la contribución de tres dobletes al espectro de transmisión. Un doblete asociado con núcleos de hierro con una coordinación de alta simetría, mientras que los otros dos dobletes están asociados con la presencia de Fe^{2+} en una coordinación altamente asimétrica. La espectroscopía XPS detectó la presencia de oxígeno y energías de enlace de los orbitales $W4f$ asociados con la típica interacción de enlaces $W - O$. Además, se observó un corrimiento en las energías de enlace sugiriendo transferencia de carga de los átomos de hierro y tungsteno hacia los átomos de boro. Los cálculos computacionales sugieren la presencia de un cierto grado de carácter iónico entre los átomos de tungsteno y los átomos de boro; también, se sugiere la presencia de enlaces covalentes entre los átomos de boro.

Mediante la combinación entre los resultados experimentales determinó la presencia de vacancias en los sitios de tungsteno, proponiendo una modificación sobre la estequiometría del compuesto a la forma $W_{0.86}B_3$, para el compuesto sin hierro y a una estequiometría de $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$ cuando los átomos de hierro substituyen a los de tungsteno. Adicionalmente, se propone un mecanismo responsable de la formación de las vacancias; se plantea para este compuesto la presencia de una interacción covalente - iónico entre las capas de boro y tungsteno en la dirección c junto con la existencia de una interacción predominantemente metálica con un grado de carácter covalente en las direcciones a y b.

Finalmente, una vez que se caracterizó la estructura cristalina y el arreglo electrónico del compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$, se presentan cálculos sobre el comportamiento de las propiedades elásticas del material como función de la presión en un rango de presión simulada comprendido entre 0 GPa y 100 GPa. Bajo estas condiciones, se determinó que el compuesto cede a deformaciones plásticas alrededor de los 40 GPa, en forma muy similar a como se reportó experimentalmente para el compuesto WB_3 ^I.

Respecto al compuesto triboruro de molibdeno se reporta que es inestable la sustitución de hierro en sitios de molibdeno, consecuentemente, fue imposible analizar la coordinación atómica de los sitios de hierro mediante el uso de la espectroscopía Mössbauer (en analogía a como se realizó para el triboruro de tungsteno). Mediante espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X se pudo observar las contribuciones de los orbitales Mo 4d y B 1s. Se observó la presencia de oxígeno en el espectro de barrido de XPS y consecuentemente se infiere la presencia de óxido de molibdeno y óxido de boro. Se presentan los cálculos computacionales sobre las propiedades elásticas del compuesto $Mo_{0.86}B_3$ como función de la presión en un rango de presión simulada comprendido desde 0 GPa hasta 50 GPa. Bajo estas condiciones, se observó que no hay una tendencia a la presencia de deformaciones plásticas, en buena coincidencia con los datos experimentales previamente reportados.

^ISe escribe WB_3 debido a que así fue como se reportó en el trabajo experimental de Xiong y colaboradores

Abstract

It is reported for the first time the synthesis of the tungsten triboride compound doped with iron; the material was prepared by arc melting under argon atmosphere. The materials were characterized by X ray diffraction, electron microscopy, Mössbauer spectroscopy and X ray photo-electron spectroscopy. Additionally, it was implemented computational calculations under the DFT scheme.

Through X ray diffraction it was observed a small decrement of the lattice parameters when iron substitutes tungsten atoms. The Rietveld analysis together with the electron microscopy results suggests the presence of tungsten vacancies. The Mössbauer spectroscopy shows the contribution of three doublets to the transmission spectra. One doublet it would be related with iron nucleus at high symmetric coordination while the other two doublets it would be related with the Fe^{2+} presence into a high asymmetric coordination. The XPS detected the presence of oxygen and binding energies of the $W4f$ orbitals related with the typical interaction between $W - O$. Moreover, it was observed a shift in the binding energy suggesting a charge transfer from the iron and tungsten atoms to the boron atoms. The computational calculations suggests the presence of a certain degree of ionic character between the tungsten and boron atoms; besides, it is suggested the presence of a covalent bonding between the boron atoms.

The combination of the experimental results determined the presence of vacancies at tungsten sites, proposing a modification into the stoichiometry to the form $W_{0.86}B_3$ for the compound without iron and a stoichiometry of $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$ when iron atoms are substituting tungsten. Additionally, it is proposed a mechanism responsible of the vacancies formation; it is proposed the presence of a covalent - ionic interaction between the boron and tungsten layers in the c direction together with the existence of a predominantly metallic interaction with some degree of covalence character in the a and b directions.

Finally, once the crystalline structure and the electronic distribution of the $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$ compound was characterized, it was presented the computational calculations of the elastic properties of the material as a function of pressure in a range of simulated pressure between 0 GPa and 100 GPa. Under this conditions, it was determined that the material starts to yields into plastic deformations at around 40 GPa, very similar as it was reported experimentally for the WB_3 compound.

Related with the molybdenum triboride compound it is reported that it is inestable the substitution of iron into molybdenum sites, consequently, it was impossible to analyze the atomic coordination of the iron sites by means of the Mössbauer spectroscopy (in a similar way as it was done for the tungsten triboride compound). Through XPS it could be seen the Mo 4d and B 1s orbital contributions. It also observed the presence of oxygen and consequently it was inferred the presence of molybdenum oxide and boron oxide. It was presented the computational calculations of the elastic properties of the $Mo_{0.86}B_3$ compound in a range of simulated pressure between 0 Gpa and 50 GPa. Under this conditions, it was observed that there is not a tendency to yields into plastic deformation, in good agreement with previously experimental reported data.

Motivación

La obtención de materiales cada vez más funcionales ha marcado las diferentes etapas del desarrollo histórico de la humanidad. Una línea de investigación en creciente desarrollo es la búsqueda de materiales con elevada dureza; para su potencial uso tecnológico como herramientas de corte, pulido y abrasión. En este sentido, se están dedicando muchos esfuerzos al diseño de materiales con durezas superiores a los 25 GPa, en escala de Vickers. Entre los principales candidatos se encuentran los materiales binarios intermetálicos, los cuales están formados por un metal de transición (MT) y un elemento ligero (boro, carbono, nitrógeno y oxígeno). Los Triboruros de tungsteno (WB_3) y molibdeno (MoB_3) han despertado gran interés debido a su alta dureza, con módulos elásticos comparables con aquellos que presenta el carburo de tungsteno (WC). Sin embargo, desde el punto de vista de ciencia básica, la síntesis del compuesto WB_3 es un proceso mucho más fácil que aquellos métodos desarrollados para la obtención de carburo de tungsteno. No obstante, hoy en día existe controversia respecto a la estructura cristalina con la que se describe a los compuestos WB_3 y MoB_3 . Consecuentemente, si se pretende que se dirija hacia el ámbito de la ciencia aplicada y la formación de nueva tecnología, es importante el poder comprender los mecanismos que rigen su estructura cristalina y consecuentemente su comportamiento elástico. El presente trabajo doctoral pretende ser una aportación en este rubro.

Objetivos

General

Estudiar la estructura cristalina y las propiedades elásticas de los compuestos WB_3 y MoB_3 cuando son dopados con hierro.

Particular

- Sustituir hierro por W y Mo en los materiales WB_3 y MoB_3
- Determinar el número de sitios no equivalentes que ocupan los átomos de hierro al interior de la estructura en los triboruros.
- Caracterizar la estructura cristalina de los triboruros dopados con hierro y sin dopar.
- Calcular, mediante DFT, las propiedades elásticas de las estructuras cristalinas previamente caracterizadas

Hipótesis

Se plantea realizar la sustitución de átomos de tungsteno por hierro en los compuestos WB_3 y MoB_3 con la finalidad de estudiar a los átomos de hierro al interior de la estructura cristalina mediante una técnica nuclear, espectroscopía Mössbauer, que permita identificar el número de sitios de hierro no equivalentes al interior de la estructura y la coordinación electrónica de los sitios de hierro. Se plantea una correlación entre el comportamiento electrónico y estructural de los materiales sin sustitución de hierro y con sustitución de hierro. La complementación de esta información con XRD, XPS y cálculos DFT permitirá caracterizar la estructura cristalina y las propiedades elásticas de los compuestos.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Antecedentes

La búsqueda de materiales de alta dureza con potenciales aplicaciones como herramientas de corte ó pulido responde a las limitaciones tecnológicas que se han encontrado en dicho campo de aplicación. Estas limitaciones comprenden desde el proceso de obtención del material de alta dureza hasta el resultado de la interacción del material duro con otros materiales, una vez que se encuentran empleado directamente en procesos industriales.

El material más duro hasta ahora encontrado es el diamante, una de las formas alotrópicas del carbono, el cual tiene una estructura cristalina con simetría cúbica representada por el grupo espacial $Fd\bar{3}m$ No 227 con enlaces covalentes que presentan una hibridación sp^3 . El valor de su dureza, en escala de Vickers (H_v), es de 80 GPa con valores para su módulo de bulto (B) y módulo de corte (G) de 560 GPa y 514 GPa, respectivamente [1–3]. Sin embargo, el alto costo económico y tecnológico que implica la extracción de diamante natural ó la fabricación artificial de diamante, aunado a las limitantes técnicas que presenta; como por ejemplo, su contaminación con materiales ferrosos cuando se da un proceso de mecanizado, promovieron la investigación hacia nuevos materiales que presentaran un

comportamiento elástico similar. En este contexto, fue sintetizado el material denominado nitruro de boro en fase cúbica (c-BN), el segundo material con mayor dureza hasta ahora encontrado, $H_v = 60$ GPa [2]. Sin embargo, la obtención del material c-BN requiere condiciones de síntesis de alta presión (alrededor de 6 GPa) con tratamientos térmicos por arriba de los 1900 K, y en donde generalmente es necesario un catalizador como mediador de la reacción de formación [3, 4]. Consecuentemente, debido a las condiciones tan rigurosas de síntesis para el diamante y el c-BN, en años recientes ha existido un constante desarrollo de investigación con el objetivo de encontrar nuevos materiales con propiedades de alta dureza y condiciones de obtención menos complejas.

En la búsqueda de nuevos materiales con potenciales propiedades de alta dureza se ha establecido como una condición necesaria la presencia, al interior de su estructura cristalina, de un enlace altamente direccional que soporte las deformaciones plásticas y elásticas a las cuales será sometido el material. No obstante, se puede permitir la presencia de un cierto grado de carácter metálico ó iónico sin que comprometa completamente el comportamiento elástico. Bajo esta aproximación, se ha propuesto que elementos ligeros como nitrógeno, boro, carbono ó incluso oxígeno; todos ellos elementos con la capacidad de formar enlaces covalentes, se combinen con materiales de alta densidad ó alto valor en sus módulos elásticos, como los metales de transición [5, 6]. Bajo este esquema se han obtenido una gran cantidad de nuevos materiales compuestos por un metal de transición (MT) y un elemento ligero como por ejemplo: carburo de tungsteno (WC - experimental), Diboruro de Renio (ReB_2 - experimental), Diboruro de Osmio (OsB_2 - experimental), Tetraboruro de Hierro (FeB_4 - experimental), Tetraboruro de Manganeso (MnB_4 - experimental), Tetraboruro de Tantalio (TaB_4 - teórico), Triboruro de Tungsteno (WB_3 - experimental), Triboruro de Circonio (ZrB_3 - teórico) [5, 7–14, 16, 17].

Debido a que el método de síntesis del WB_3 es relativamente fácil y en condiciones de presión atmosférica, comparado con la síntesis de otros materiales de alta dureza, el triboruro de tungsteno es uno de los materiales sobre el cual se ha desarrollado mayor investigación; en forma similar a como sucedió con el carburo de tungsteno (WC).

Ademas, las propiedades elásticas del triboruro de tungsteno como su módulo de bulo ($B = 315 - 339$ GPa), módulo de corte ($G = 166 - 266$ GPa) y su dureza ($H_v = 25 - 43$ GPa) [16–18] están dentro del rango de aquellos valores reportados para el carburo de tungsteno ($B = 439$ GPa, $G = 282$ GPa, $H_v = 26$ GPa) [19–21], el cual es uno de los materiales más explorados y con aplicaciones directas en la actividad industrial, figura 1.1.

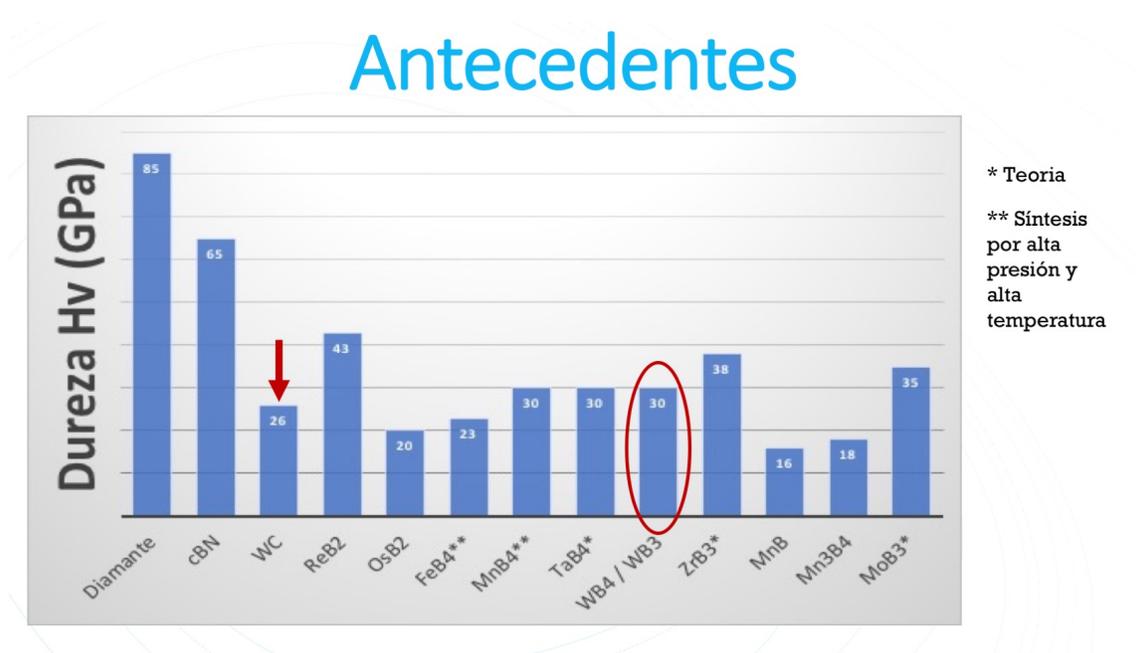


Figura 1.1: Comparación de la dureza reportada en diferentes compuestos. Se destaca la comparación entre WC y el compuesto WB_4/WB_3 .

La composición binaria tungsteno - boro tiene seis fases diferentes: $\alpha - WB$, $\beta - WB$, W_2B , WB_2 , W_2B_5 y WB_3 . En el año de 1966, Romans y Krug [14], fueron los primeros en describir la estructura cristalina del entonces denominado tetraboruro de tungsteno WB_4 . En ese entonces, se determinó una estructura hexagonal perteneciente al grupo espacial P_{63}/mmc con $Z=4$ por celda unitaria con dos posiciones cristalográficas no equivalentes para los átomos de tungsteno y boro [$W1$ 2b (0, 0, 1/4); $W2$ 2c (1/3, 2/3, 1/4); $B1$ 12i (x, 0, 0); $B2$ 4f (1/3, 2/3, z)].

Dichas posiciones cristalográficas describen en su totalidad un arreglo de red planar de hexágonos de los átomos de boro separados por planos formados por átomos de tungsteno con la presencia de dímeros de boro entre las capas de átomos de tungsteno (figura 1.2).

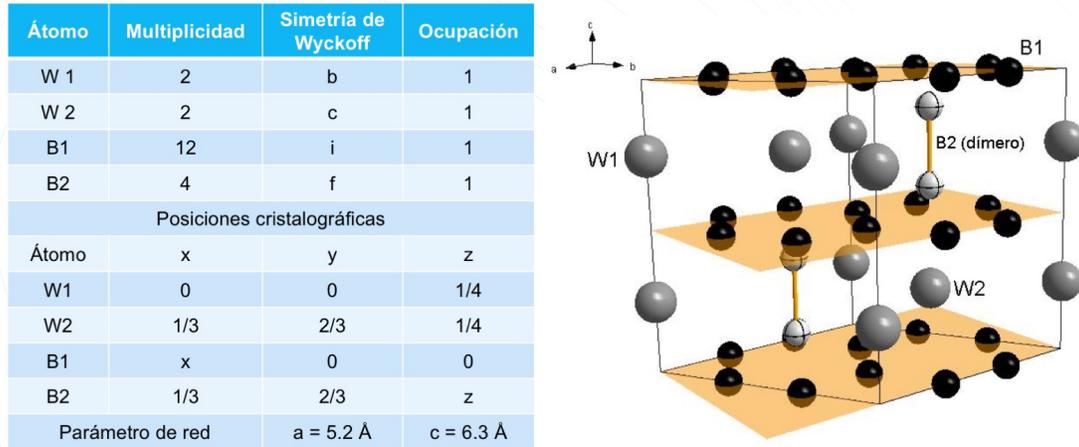


Figura 1.2: Estructura cristalina del tetraboruro de tungsteno de acuerdo a lo descrito por Romans y Krug en 1966.

Sin embargo, cálculos computacionales realizados en el año 2012, demostraron que el arreglo cristalino propuesto por Romans y Krug presenta modos fonónicos negativos, figura 1.3. Estos resultados fueron suficientes para suponer que la estructura planteada es termodinámicamente inestable [22,23]. Considerando estos criterios, Zhang [22], planteó una modificación en la que supone mantener la misma estructura tipo hexagonal (P_{63}/mmc) pero esta vez considerando la desaparición de cuatro átomos de boro al interior de la estructura - todos ellos - relacionados con la formación de los dímeros de boro, B2 4f (1/3, 2/3, z). Este cambio conlleva a una modificación en la fórmula estequiométrica de WB_4 a WB_3 . Más recientemente Zeiringer [24] (2014), Tao [17] (2014), Lech [25] (2015) y Gonzalez [18] (2017) han planteado la presencia de vacancias de tungsteno, vacancias de boro ó incluso ambos tipos de vacancias en el triboruro de tungsteno.

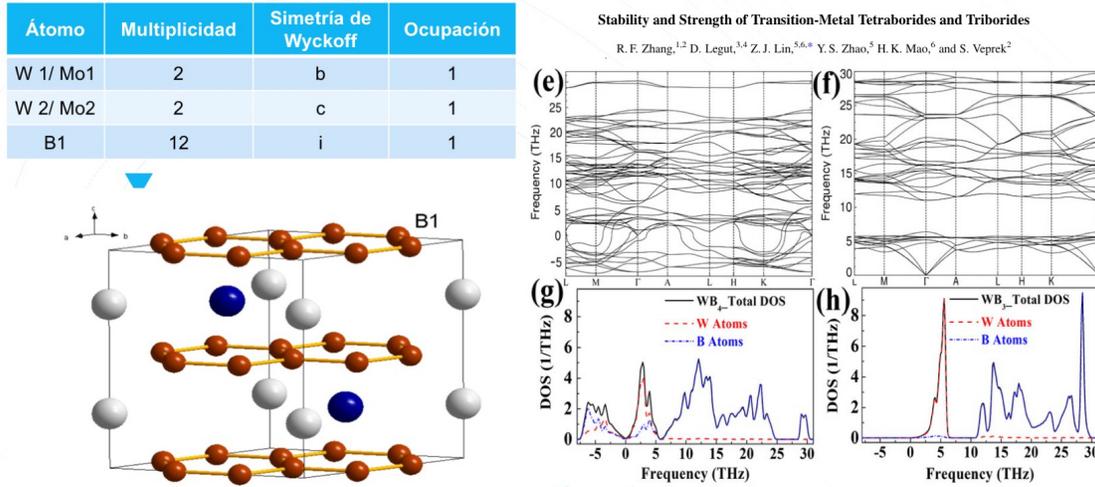
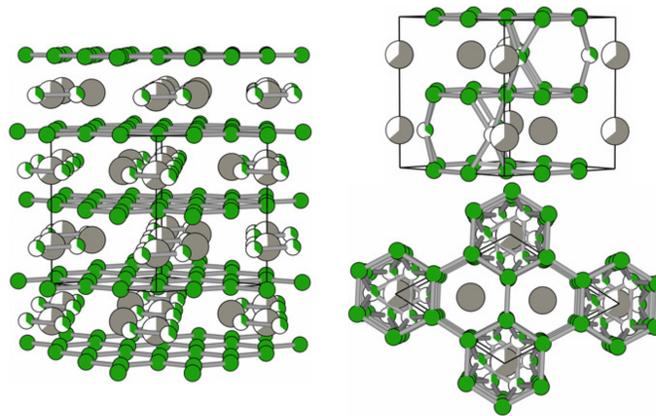


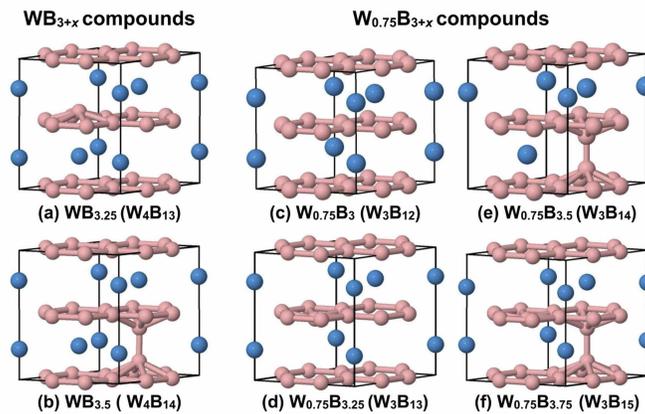
Figura 1.3: Se muestra los cálculos computacionales de Zhang [22]. Se pueden observar frecuencias negativas en la gráfica de dispersión referente al compuesto WB_4 .

Zeiringer en su trabajo plantea la presencia de vacancias via Refinamiento Rietveld y se deja establecido que el patron de vacancias es aleatorio sin indicar su origen. Por otro lado, Tao plantea, también mediante método de Rietveld, que la presencia de las vacancias en sitios de tungsteno es debido a la coexistencia aleatoria de dos fases al momento de síntesis: una fase que denomina estable (WB_3) y otra metaestable ($W_{1-x}B_3$). Lech en su trabajo, presenta congruencia en sus resultados con aquellos presentados por Zeiringer y Tao en cuanto el orden de las vacancias presentadas en sitios de tungsteno.

Mas aun, mediante difracción de neutrones, Lech plantea la posibilidad de trimeros de boro al interior de la estructura ocupando los sitios de tungsteno, y así presenta una posible explicación en las vacancias de tungsteno. Finalmente, Gonzalez presenta cálculos de primeros principios en los cuales plantea la presencia de boro en sitios de tungsteno, en forma similar a lo expuesto por Lech, junto con vacancias de tungsteno, determinando que la inserción de átomos de boro en la estructura del compuesto WB_3 es energéticamente desfavorable [18], contradiciendo el planteamiento de trimeros de boro presentado por Lech. Estableciendo así, una controversia respecto a la estructura del compuesto WB_3 .



(a) Estructura propuesta por Lech y colaboradores [25]. Se proponen trímeros de boro en sitios de tungsteno.



(b) Diferentes estructuras propuestas por Gonzalez [18].

Figura 1.4: Estructuras propuestas por Lech (1.4a) y Gonzalez (1.4b).

Entre los estudios previamente reportados solo dos presentan resultados de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). En uno de ellos, Lech y colaboradores [25], únicamente reportan el espectro de identificación de elementos, el cual es presentando como material suplementario, sin mencionar detalle alguno. En el segundo trabajo, Tao y colaboradores [17] presenta un estudio con mayor detalle en la región de energía correspondiente a los niveles 4f del tungsteno y 1s del átomo de boro, sin presentar un espectro de identificación de elementos como lo hace Lech.

Desafortunadamente, en el reporte de Tao, los espectros son interpretados de forma inadecuada pues asignan regiones de energía para los estados 4f de los átomos de tungsteno, con valores que están en el rango de energía de aquellos típicamente asociados con enlaces W-O en óxido de tungsteno (WO_3); lejos de aquellos valores reportados para otros boruros de tungsteno.

Existe una cantidad mínima de reportes previos referentes a la sustitución de otros elementos en el sitio de tungsteno dentro del compuesto WB_3 . En un trabajo se reporta el equilibrio de fase logrado en la familia de compuestos $W-(Ru, Os, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt)-B_3$ sin mencionar detalles respecto a propiedades elásticas ó de otra índole [24]. Dos reportes previos están relacionados con mejorar las propiedades de dureza mediante la sustitución de los elementos Re, Mo, Ta, Cr y Mn, en estos trabajos, se encontró un incremento en la dureza del material en aproximadamente un 15 % cuando se sustituyó Mo por tungsteno y una mezcla de Ta-Cr por tungsteno [26, 27]. Existe un solo reporte intentando alcanzar una fase superconductor mediante la sustitución de un 15 % de titanio por tungsteno sin lograr exitosamente el objetivo. En ese mismo trabajo se reporta la transición al estado superconductor del compuesto $Mo_{1-x}M_xB_3$ con M= Nb y Ti en concentraciones $x=0.15$ reportando una T_c cercana a 7 K [28].

Finalmente, uno de los propósitos de explorar el comportamiento elástico de los materiales bajo presión es proveer información oportuna para los posibles procesos de manufactura. En este sentido, también existen pocos trabajos de investigación respecto al triboruro de tungsteno (WB_3). Dos reportes previos mediante trabajo experimental mientras que solo uno bajo cálculos de primeros principios [29–31]. Desafortunadamente, el trabajo de cálculos a primeros principios realizado por Li y colaboradores [31] toma como base la estructura cristalina descrita para el compuesto WB_4 , la cual toma en consideración la aparición de dímeros de boro al interior de la estructura. En este trabajo se reporta una transición de fase alrededor de los 70 GPa. Sin embargo, este comportamiento no es verificado experimentalmente por Xiong y colaboradores [30] quienes someten al triboruro de tungsteno a presiones de hasta 86 GPa.

No hay registro de trabajos de investigación donde estudien al compuesto WB_3 bajo condiciones de alta presión cuando se realiza sustitución de los átomos de tungsteno por algún otro elemento y que considere la presencia de vacancias.

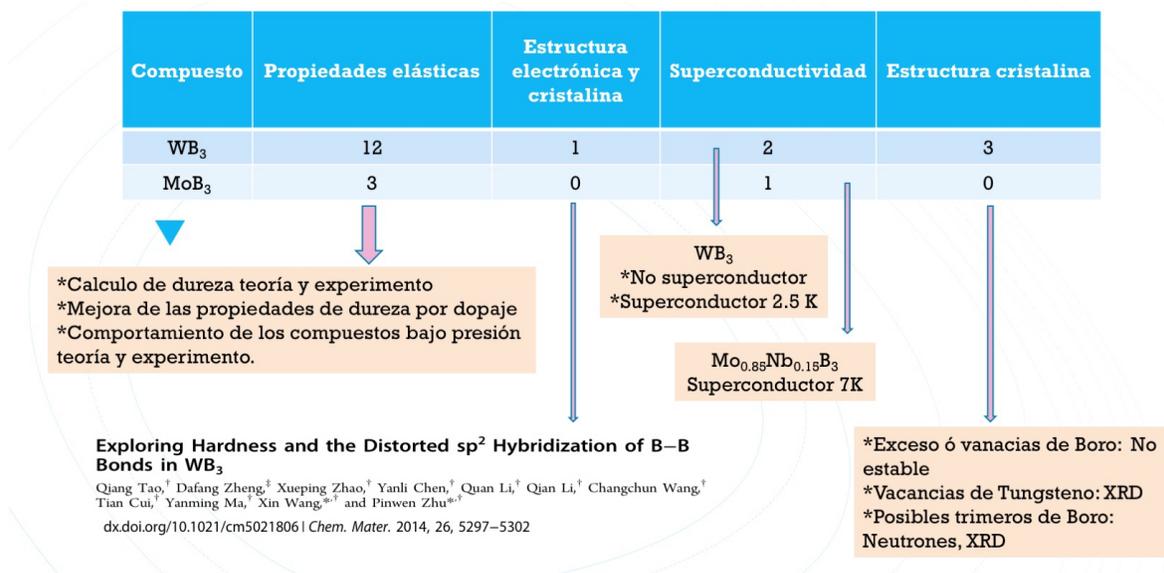


Figura 1.5: Se puede observar que hay pocos trabajos referentes a estructura electrónica de los compuestos WB_3 y MoB_3 .

1.2. Estructura cristalina WB_3 y MoB_3

Aunque todavía existe cierto grado de controversia alrededor de la estructura cristalina de los compuestos triboruro de tungsteno y triboruro de molibdeno, como se mencionó en la sección de antecedentes, para efecto práctico del presente trabajo doctoral se adoptará la estructura descrita del WB_3 como punto de partida; debido a que es mayoritariamente aceptado que los compuestos WB_3 y MoB_3 son isoestructurales. El compuesto WB_3 posee una celda unitaria tipo hexagonal perteneciente al grupo espacial P_{63}/mmc con cuatro formulas por celda unitaria con parámetros de red $a = 5.2 \text{ \AA}$ y $c = 6.3 \text{ \AA}$ con tres posiciones cristalográficas no equivalentes al interior de la celda unitaria: [W1 2b (0, 0, 1/4); W2 2c (1/3, 2/3, 1/4)] y B1 12i (x, 0, 0)].

Debido a la simetría determinada por las posiciones de Wyckoff, como punto de partida, la ocupación será considerada como unitaria para todos los elementos. Esto indica que la estequiometría asignada a los compuestos triboruro de tungsteno sería de la forma: $\frac{1}{4}W_4B_{12} = WB_3$. Adicionalmente, la periodicidad de la celda unitaria hexagonal da origen a un acomodo de capas de boro y tungsteno alternadas entre ellas, cuando se observa desde la dirección a ó b. Los átomos de boro, que dan origen a las capas de boro, mantienen un arreglo de hexágonos entre ellos; en una forma muy análoga a lo que pudiera verse como un panal de abejas ó capas de grafeno (figura 1.6).

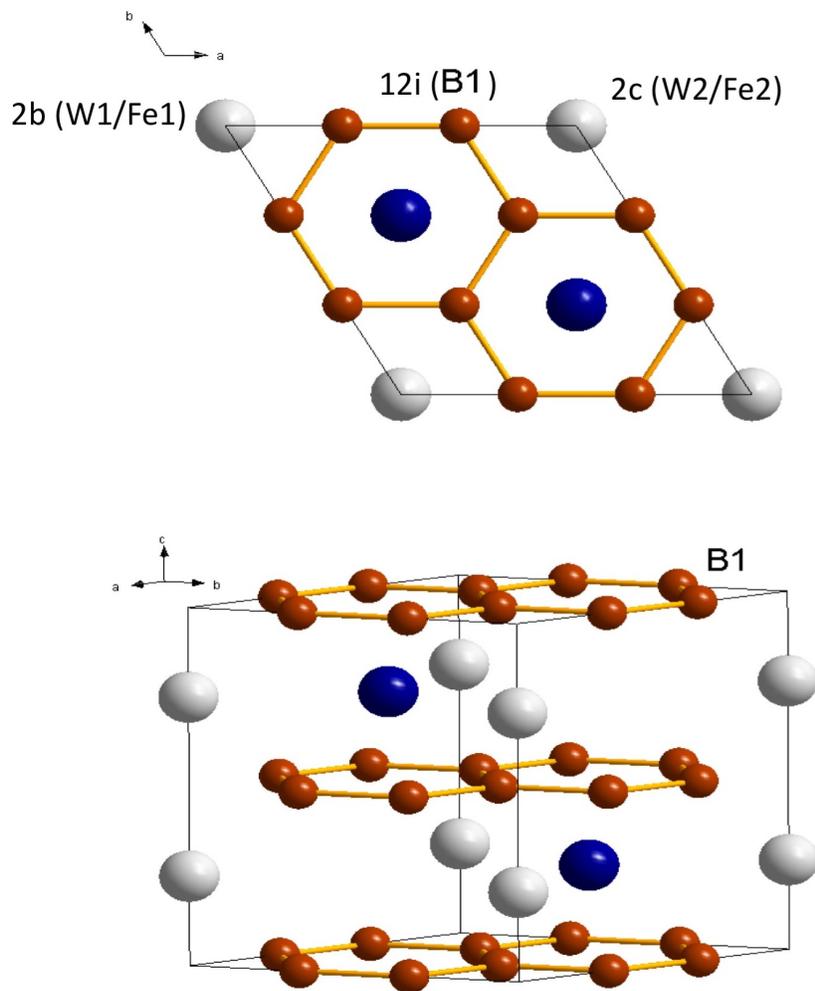


Figura 1.6: Estructura cristalina del triboruro de tungsteno

Con base en este hecho se considera como una hipótesis del presente trabajo doctoral, tomando en consideración a los electrones de valencia del boro ($2s^2 2p^1$), la existencia de un enlace covalente mediado por enlaces tipo σ entre los átomos de boro con una hibridación sp^2 ($sp_x p_y$) con orbitales p_z vacantes de electrones.

Tabla 1.1: Estructura cristalina de los compuestos WB_3 y MoB_3 con estructura hexagonal perteneciente al grupo espacial P_{63}/mmc

Átomo	Multiplicidad	Simetría de Wyckoff	Ocupación
W1 / Mo1	2	b	1
W2 / Mo2	2	c	1
B1	12	i	1
Posiciones cristalográficas			
Átomo	x	y	z
W1 / Mo1	0	0	1/4
W2 / Mo2	1/3	2/3	1/4
B1	x	0	0
Parámetro de red		a = 5.2 Å	c = 6.3 Å

Referencias

- [1] O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz. Diamond (C) bulk modulus. Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter 41A1a. (Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part a - Lattice Properties.) SpringerMaterials, Berlin.
https://doi.org/10.1007/10551045_189
- [2] Sergey Dub, Petro Lytvyn, Viktor Strelchuk, Andrii Nikolenko, Yurii Stubrov, Igor Petruscha, Takashi Taniguchi, Sergey Ivakhnenko. Crystals 2017, 7(12), 369.
<https://doi.org/10.3390/cryst7120369>
- [3] A. Rabinkin, A. E. Shapiro, M. Boretius. Advances in Brazing: Science, Technology and Applications. Woodhead Publishing Series in Welding and Other Joining Technologies 2013, pp 160-193.
<https://doi.org/10.1533/9780857096500.2.160>
- [4] J. Haines, J. M. Léger, G. Bocquillon. Annu. Rev. Mater. Res. 2001. 31: 1–23
- [5] Vadim V. Brazhkin, Alexander G. Lyapin, Russell J. Hemley. Philos. Mag. A., 82 (2) (2002) pp 231-253.
<https://doi.org/10.1080/01418610208239596>
- [6] Richard B. Kaner, John J. Gilman and Sarah H. Tolbert. Science, 308 (5726) 2005 pp 1268-1269.
<https://doi.org/10.1126/science.1109830>

- [7] A. L. Ivanovskii. *J. Superhard Mater.*, 33 (2) 2011 pp 73-87.
<https://doi.org/10.3103/S1063457612020013>
- [8] V. P. Bondarenko, E. G. Pavlotskaya. *Powder Metall. Met. Ceram.*, 34 (1996) pp 508.
<https://doi.org/10.1007/BF00559958>
- [9] H. Y. Chung, M. B. Weinberger, J. B. Levine, A. Kavner, J. Yang, S. H. Tolbert, R. B. Kaner. *Science*, 316 (5823) 2007 pp 436-439.
<https://doi.org/10.1126/science.1139322>
- [10] R. W. Cumberland, M. B. Weinberger, J. J. Gilman, S. M. Clark, S. H. Tolbert, R. B. Kaner. *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (20) 2005 pp 7264-7265.
<https://doi.org/10.1021/ja043806y>
- [11] H. Gou, N. Dubrovinskaia, E. Bykova, A. A. Tsirlin, D. Kasinathan, et al. *PRL* 111 (157002) 2013.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.157002>
- [12] H. Gou, A. A. Tsirlin, E. Bykova, A. M. Abakumov, G. Van Tendeloo et al. *Phys. Rev. B* 89 (064108) 2014.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.064108>
- [13] S. Wei, D. Li, Y. Lv, Z. Liu, C. Xu, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (18074) 2016.
<https://doi.org/10.1039/C6CP01649A>
- [14] P. A. Romans, M. P. Krug. *Acta Cryst.* 20 (1966) pp 313-315.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X6600063X>
- [15] G. Zhang, T. Bai, Y. Zhao, Y. Hu. *Materials* 9 (8) (2016) pp 703
<https://doi.org/10.3390/ma9080703>
- [16] R. Mohammadi, A. T. Lech, M. Xie, B. E. Weaver, M. T. Yeung, S. H. Tolbert, R. B. Kaner. *PNAS*. 108 (27) (2011) pp 10958-10962.

<https://doi.org/10.1073/pnas.1102636108>

- [17] Q. Tao, D. Zheng, X. Zhao, Y. Chen, Quan Li, Qian Li, C. Wang, T. Cui, Y. Ma, X. Wang, P. Zhu. *Chem. Mater.* 26 (18) 2014 pp 5297-5302.
<https://doi.org/10.1021/cm5021806>
- [18] N. Gonzalez Szwacki. *Sci. Rep.* 7 (4082) 2017.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-04394-1>
- [19] F. Gao, J. He, E. Wu, S. Liu, D. Yu, D. Li, S. Zhang, Y. Tian. *PRL* 91 (015502) 2003.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.015502>
- [20] Xing-Qiu Chen, H. Niu, D. Li, Y. Li. *Intermetallics* 19 (9) 2011 pp 1275-1281.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.03.026>
- [21] S. Ma, K. Bao, Q. Tao, X. Huang, P. Zhu, T. Cui. *RSC Adv.* 2014 (4) pp 63544-63548.
<https://doi.org/10.1039/c4ra13193b>
- [22] R. F. Zhang, D. Legut, Z. J. Lin, Y. S. Zhao, H. K. Mao, S. Veprek. *PRL* 108 (255502) 2012.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.255502>
- [23] Y. Liang, X. Yuan, W. Zhang. *Phys. Rev. B* 83 (220102R) 2011.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.220102>
- [24] I. Zeiringer, P. Rogl, A. Grytsiv, J. Polt, E. Bauer, G. Giester. *J. Phase Equilib. Diffus.* 35 (4) 2014 pp 384-395.
<https://doi.org/10.1007/s11669-014-0291-0>
- [25] A. T. Lech, C. L. Turner, R. Mohammadi, S. H. Tolbert, R. B. Kaner. *PNAS* 112 (11) 2015 pp 3223-3228.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1415018112>
- [26] Reza Mohammadi, Christopher L. Turner, Miao Xie, Michael T. Yeung, Andrew T.

- Lech, Sarah H. Tolbert, Richard B. Kaner. *Chem. Mater.* 2016 (28) 2 pp 632-637.
https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04410
- [27] Reza Mohammadi, Miao Xie, Andrew T. Lech, Christopher L. Turner, Abby Kavner, Sarah H. Tolbert, Richard B. Kaner. *J. Am. Chem. Soc.* 2012 (134) 51 pp 20660-20668.
https://doi.org/10.1021/ja308219r
- [28] J.W. Simonson, D. Wu, S.J. Poon, S.A. Wolf. *J. Supercond. Nov. Magn.* (2010) 23 pp 417-422.
https://doi.org/10.1007/s10948-009-0593-3
- [29] Chenji Liu, Fang Peng, Ning Tan, Jing Liu, Fengjiao Li, Jiaqian Qin, Jianghua Wang, Qiming Wang, Duanwei He. *High Pressure Research* 31(2) 2011 pp 275-282.
https://doi.org/10.1080/08957959.2011.582871
- [30] Lun Xiong, Jing Liu, Ligang Bai, Chuanlong Lin, Duanwei He, Xinxin Zhang, Jung-Fu Lin. *J. Alloys. Compd.* 621 (2015) pp 116-120.
https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.076
- [31] Xiaofeng Li, Yaping Tao, Feng Peng. *J. Alloys. Compd.* 687 (2016) pp 579-585.
https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.146

Capítulo 2

Técnicas de caracterización y cálculos computacionales

2.1. Difracción de rayos X y Refinamiento Rietveld

Un espectro continuo de rayos X es producido cuando un electrón con suficiente energía cinética es desacelerado de forma súbita. Cuando el voltaje de un tubo de rayos X supera cierto valor crítico aparecerán, dentro del espectro continuo, ciertos picos estrechos y agudos con valores específicos de longitud de onda (λ) que estarán relacionados directamente con el metal que compone al filamento del tubo de rayos X (figura 2.1). Por tal motivo dichos picos con valores específicos de λ se denominan líneas características; correspondientes a transiciones atómicas de estados excitados, y el voltaje de excitación estará relacionado con los niveles energéticos definidos en los átomos. Las líneas características se agrupan en conjuntos denominados K, L, M, etc y todas juntas forman el espectro característico. Para un blanco de tubo de rayos X con filamento de cobre (Cu) las líneas características K_α tienen una longitud de onda de aproximadamente 1.5418 Å. Típicamente las líneas K son las de mayor utilidad en difracción debido a que las longitudes de onda más largas son absorbidas con facilidad.

Espectro de emisión de un tubo de Rayos X

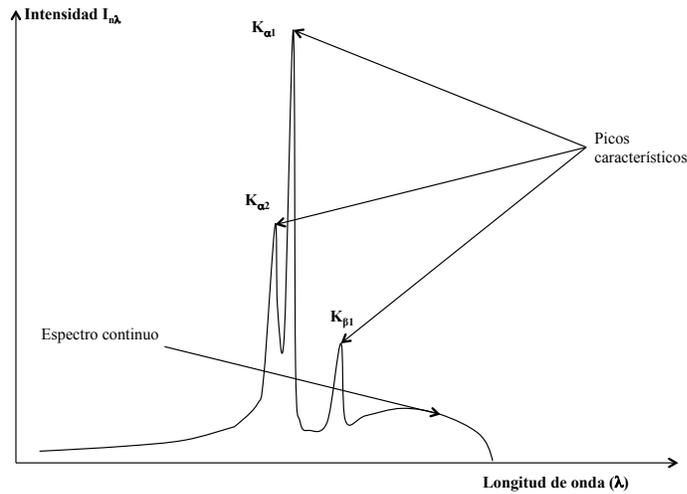


Figura 2.1: Imagen representativa de un espectro continuo y discreto de rayos X

En un material cristalino, los átomos poseen un ordenamiento periódico de largo alcance, esta propiedad permite la formación de arreglos atómicos que dan origen a planos cristalográficos, figura 2.2. Cuando un haz de rayos X monocromático de longitud de onda λ incide sobre los planos cristalográficos; separados por una cierta distancia interplanar, los rayos incidentes y reflejados darán lugar a un proceso de interferencia constructiva. Si la diferencia de camino óptico entre los rayos incidentes y dispersados es igual a un número entero de longitudes de onda, de tal forma que se cumpla la condición de difracción, conocida como Ley de Bragg,

$$\lambda = 2d \sin \theta,$$

donde d es la distancia interplanar, λ la longitud de onda de los rayos incidentes, y θ es el ángulo que se forma entre el haz incidente y la normal al plano cristalográfico de incidencia. La relación entre el espaciado d y los parámetros de red puede determinarse y dependen de la simetría en el sistema cristalino.

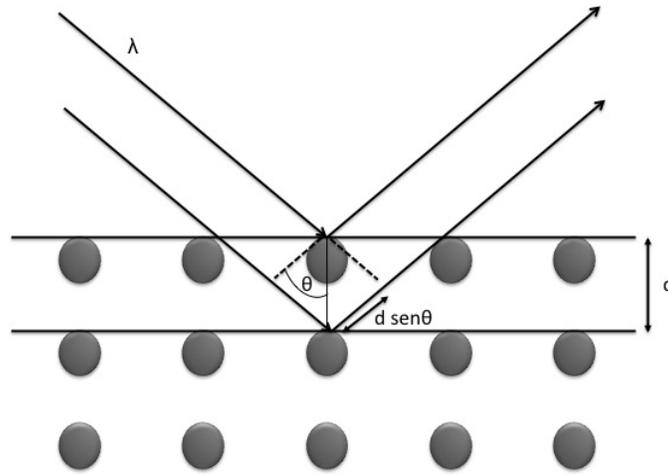


Figura 2.2: Imagen representativa de la difracción de rayos X

La información que se puede obtener de un material cristalino mediante la caracterización por difracción de rayos X es: identificación de fases cristalinas, análisis cualitativo y cuantitativo de mezcla de fases y constituyentes menores, distinción entre fases cristalinas y fases amorfas, seguimiento y mapeo en procesos de formación de compuestos cristalinos, identificación de soluciones sólidas, construcción de diagramas de fases, determinación de parámetros de red.

Generalmente, para realizar un mejor análisis se emplea la técnica desarrollada por Hugo Rietveld y que desde el año de 1969 se ha aplicado satisfactoriamente en la caracterización estructural de materiales cristalinos. El método de Rietveld tiene la capacidad para determinar con mayor precisión parámetros estructurales de un cristal a partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental, mediante diferencia por mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. En el modelo teórico se incluyen aspectos tales como: estructura cristalina, grupo espacial, posición de los átomos en la celda unitaria, factores microestructurales que contemplan la concentración de las fases presentes, tamaño de cristal y microdeformaciones. Por último, también se puede incluir el factor instrumental, el cual contempla el efecto de la óptica del equipo de difracción sobre la medición.

La función que es minimizada mediante el ajuste por mínimos cuadrados se denomina función residuo (S_y):

$$S_y = \sum_i W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2 \quad (2.1)$$

Donde, $y_{i(obs)}$ y $y_{i(calc)}$ es la intensidad experimental y calculada, respectivamente, en el punto i del patrón de difracción; W_i es el peso respectivo de las intensidades.

El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de tal forma que S_y alcance el valor mínimo posible mediante el ajuste por mínimos cuadrados. La intensidad de un pico de difracción de rayos X se modela empleando la ecuación:

$$y_{i(calc)} = \sum_j y_{i,j} = \sum_j S_j \sum_k L_{k,j} F_{k,j}^2 \phi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A + y_{b,i} \quad (2.2)$$

Donde: $y_{i,j}$ es la intensidad en el punto i del patrón de difracción debido a la fase j ; S_j es el factor de escala correspondiente a la fase j ; k_j representa los índices de Miller que producen la difracción para la reflexión de Bragg de la fase j ; $L_{k,j}$ representa los factores de Lorentz, polarización y factor de multiplicidad; $F_{k,j}^2$ es el factor de estructura de la fase j ; $\phi_{k,l}(2\theta_i - 2\theta_k)$ es la función que describe el perfil del pico de difracción centrado en el ángulo de Bragg $2\theta_k$ de la fase j ; $P_{k,j}$ es la función que describe la orientación preferencial cuando los cristales de la fase j no se encuentran en forma aleatoria; A es el factor de absorción el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría del equipo de difracción; y $y_{b,i}$ es la intensidad del fondo en el punto $2\theta_i$ del patrón de difracción.

Los criterios de ajuste durante el refinamiento ayudan a decidir si el modelo propuesto es correcto y también si se ha caído en un falso mínimo, en consecuencia, el usuario puede juzgar si el proceso de refinamiento es satisfactorio.

Residuo del patrón pesado (R_w). Muestra el progreso del ajuste, el numerador contiene la función residuo que está siendo minimizada durante el refinamiento Rietveld.

$$R_w = \left(\frac{S_y}{\sum w_i (y_{i(obs)})^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

Valor esperado (R_{exp}). Dicho criterio refleja la calidad de los datos obtenidos experimentalmente en la medición del patrón de difracción (conteos estadísticos).

$$R_{exp} = \left(\frac{N - P}{\sum w_i (y_{iobs})^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

Donde: N es el número de datos observados; P el número de parámetros a refinar; w_i el peso asignado y y_{iobs} es la intensidad observada en el paso i.

Bondad de Refinamiento (χ^2 ó GoF). Define el cociente entre el valor residuo R_w y el valor esperado R_{exp} . típicamente el valor debe estar entre 1 y 2 para considerar un buen análisis de refinamiento.

$$GoF = \chi^2 = \frac{R_w}{R_{exp}} \quad (2.5)$$

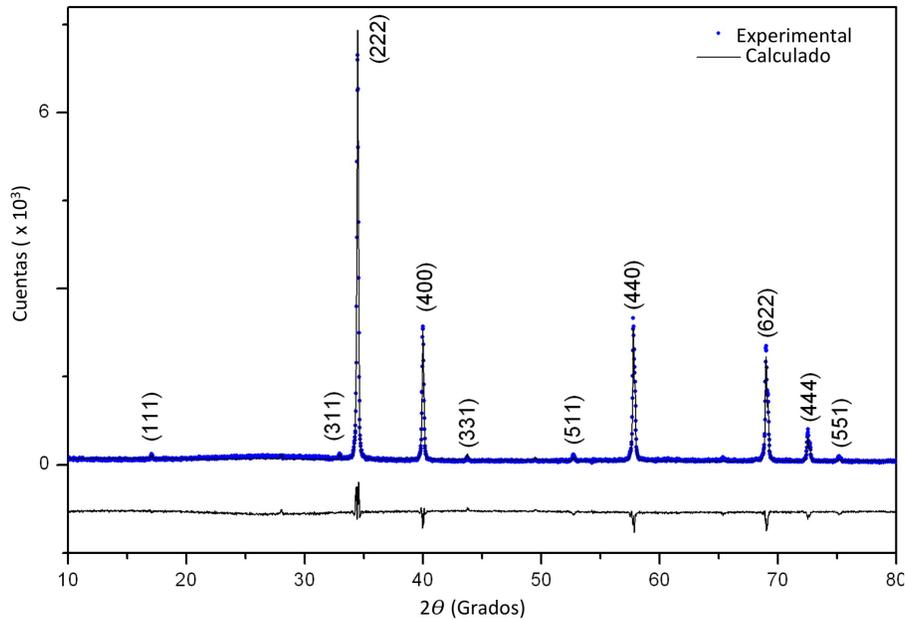


Figura 2.3: Imagen representativa del refinamiento de un difractograma de rayos X

Finalmente, para poder aplicar correctamente el método de Rietveld se deben de tomar en cuenta las siguientes consideraciones, tener una muestra cristalina, identificación de las fases cristalinas presentes en la muestra, contar con los datos cristalográficos de cada una

de las fases presentes en el compuesto como son: grupo espacial, posiciones atómicas, tipo de estructura cristalina (grupo espacial y operaciones de simetría asociadas), parámetros de red; además de realizar la adquisición de un difractograma con suficiente estadística, normalmente con tamaño de paso de 0.02° en 2θ .

2.2. Espectroscopia Mössbauer

2.2.1. Absorción nuclear resonante

Cuando se considera la situación ideal de dos núcleos idénticos aislados y en el cual uno de ellos se encuentra en un estado excitado -denominado núcleo emisor- al momento de realizar la transición del estado excitado al estado base, el núcleo emisor radiará un rayo γ . El rayo γ emitido provocará, por efecto de conservación de momento lineal, un recule del núcleo emisor. Este mismo efecto de recule sucederá en el núcleo absorbedor de la radiación induciendo un corrimiento entre las líneas de absorción y emisión de los núcleos; promoviendo una disminución de la zona de traslape en la que ocurre el efecto de resonancia (figura 2.4). La energía de recule del núcleo E_r esta descrita en acuerdo a la ecuación 2.6, donde, M es la masa del núcleo emisor y E_γ es la energía del rayo γ emitido.

$$E_r = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}, \quad (2.6)$$

Un mecanismo que se ideó para evitar el recule del núcleo emisor al momento de radiar un rayo γ ; y consecuentemente producir un mayor traslape de la zona de resonancia, fue anclar el núcleo emisor dentro de una red cristalina. A través de este mecanismo, la masa efectiva (M) sería la del cristal en su totalidad y la energía de recule sería aproximadamente cero (ec. 2.6) promoviendo que la energía del fotón γ emitido sea prácticamente la energía de la transición nuclear.

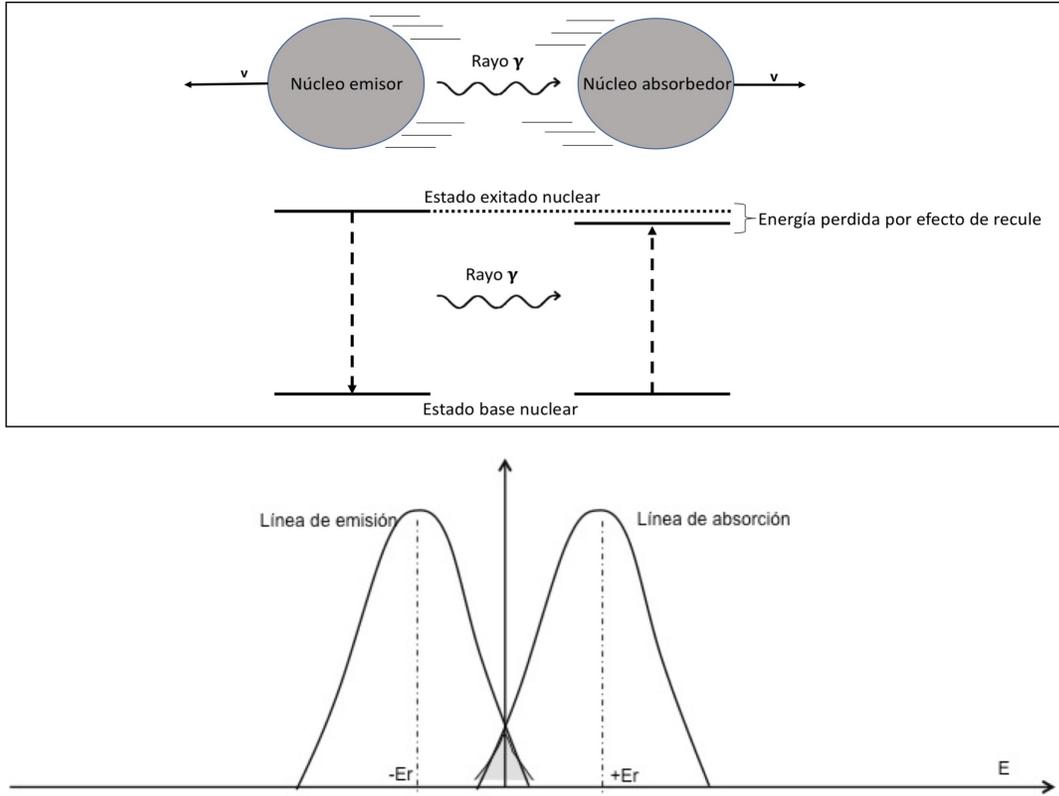


Figura 2.4: La zona de resonancia disminuye en las líneas de absorción-emisión por efecto de la pérdida de energía debido el recule de los núcleos emisor y absorbedor.

Sin embargo, ahora habría que considerar la posibilidad de producir excitación fonónica en la red cristalina. Consecuentemente, se debe considerar la fracción de eventos para los cuales no ocurre excitación fonónica, conocida como *fracción Mössbauer* (f). En general, podría decirse que el efecto Mössbauer no es más que la absorción nuclear resonante de la radiación emitida por un núcleo sin que exista pérdida de energía por efectos de recule ni excitación fonónica.

Para propósitos espectroscópicos, la energía del rayo γ debe policromarse. Para tal finalidad, la fuente y el absorbedor se colocan en movimiento relativo uno respecto del otro, de tal forma que la energía del rayo (E) difiere de E_γ por un corrimiento Doppler $E = (v/c)E_\gamma$.

Si los valores entre la energía del rayo γ de la fuente y del absorbedor coinciden a una velocidad específica, la absorción nuclear resonante será máxima y el número de cuentas detectadas serán mínimas; por otra parte, para velocidades fuera del intervalo de resonancia las cuentas detectadas serán máximas.

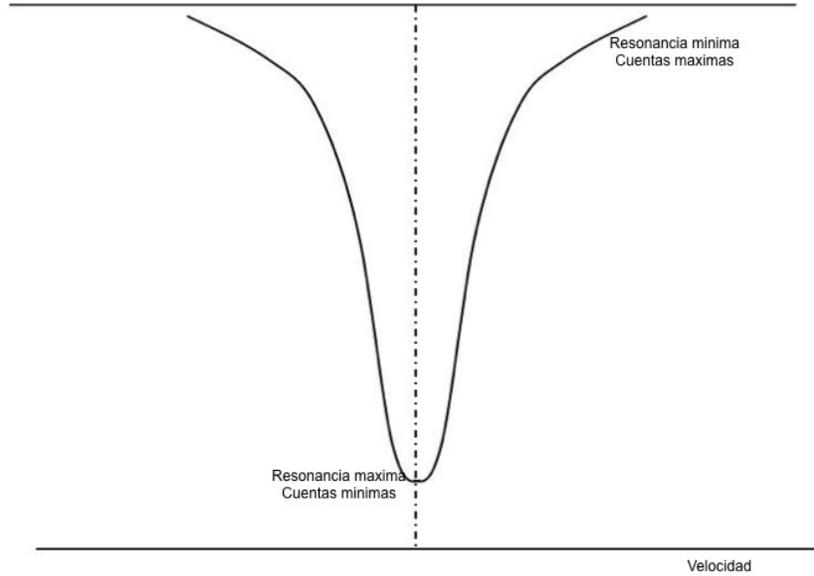


Figura 2.5: Mínimo de absorción cuando el efecto resonante es máximo.

Consecuentemente, un espectro Mössbauer es una gráfica de transmisión relativa contra la velocidad Doppler entre fuente y absorbedor. y el perfil de la línea de absorción experimental será la convolución entre la emisión y la absorción; en donde el resultado es una lorentziana de ancho Γ , figura 2.5.

$$N(E)dE = \frac{f_f}{\pi} \frac{\frac{\Gamma}{2}}{(E - E_\gamma)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} dE, \quad (2.7)$$

$$\sigma(E)dE = \sigma_0 \frac{\frac{\Gamma}{2}}{(E - E_\gamma)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} dE, \quad (2.8)$$

Donde $N(E)$ es el número de transiciones con una energía entre E y $E + dE$, f_f la probabilidad de emisión sin retroceso de la fuente, Γ el ancho de línea de la radiación, E_γ la energía de los fotones emitidos, $\sigma(E)$ es la probabilidad de absorción resonante y σ_0 la sección transversal de absorción.

2.2.2. Efecto Mössbauer en el isótopo ^{57}Fe

Para obtener efecto Mössbauer hay una serie de requisitos técnicos y experimentales que se deben considerar. Primero, la energía del rayo E_γ debe estar en un intervalo de entre 10 keV y 150 keV ; pues se debe tomar en cuenta que la fracción Mössbauer f y la sección transversal resonante σ_0 decrecen cuando E_γ crece. Se debe considerar el tiempo de vida media (τ) del primer estado excitado del núcleo Mössbauer, pues éste determina el ancho de línea (Γ). Se ha encontrado experimentalmente que un valor óptimo para el tiempo de vida media es entre 1 y 100 ns ; ya que si τ es más grande, el ancho de línea será muy angosto y cualquier vibración mecánica podría impedir la resonancia. Por el contrario, si τ es pequeña, el ancho de línea sería tan extenso que podría ocultar información. Desde el punto de vista práctico, el isótopo en su estado base debe ser abundante en la naturaleza y su vida media debe ser larga. Finalmente, el isótopo empleado debe tener la capacidad de ser difundido en una matriz cristalina para evitar el efecto de recule.

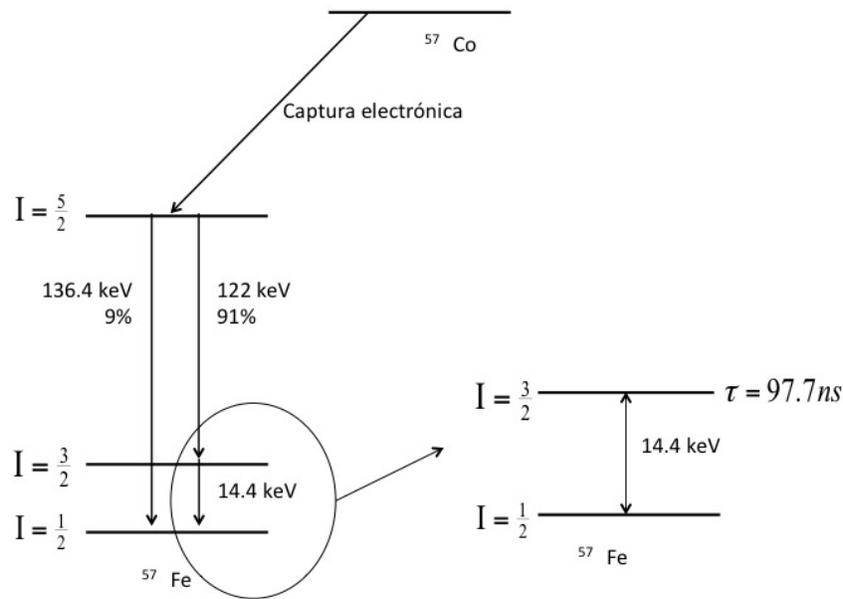


Figura 2.6: Se muestra el decaimiento del isótopo ^{57}Co en ^{57}Fe y el proceso de emisión del rayo γ de 14.4 keV .

Se han encontrado cerca de 90 isótopos Mössbauer, sin embargo, el isótopo ^{57}Fe es el que presenta las mejores condiciones técnicas y experimentales. Su precursor, el ^{57}Co , decae por captura electrónica al estado excitado ^{57}Fe ($I = \frac{5}{2}$). Este estado excitado, a su vez tiene dos posibilidades de decaimiento. La primera es decaer al estado base ($I = \frac{1}{2}$) liberando un rayo γ de 136.4 keV . La otra posibilidad consiste en un decaimiento al estado excitado ($I = \frac{3}{2}$) para posteriormente decaer al estado base ($I = \frac{1}{2}$) emitiendo un rayo γ de 14.4 keV , figura 2.6. Es este rayo γ de 14.4 keV , con vida media de $\tau = 97.7 \text{ ns}$, el que presenta las condiciones idóneas para la espectroscopia Mössbauer.

Considerando $\tau = 97.7 \text{ ns}$, mediante el principio de incertidumbre de Heisenberg se puede determinar el ancho de línea $\Gamma_H = 4.67 \times 10^{-9} \text{ eV}$, tomando en cuenta que las líneas de absorción y emisión se superponen, el ancho de línea experimental del ^{57}Fe será $\Gamma = 2\Gamma_H$. En términos de la velocidad Doppler, $v/c = \Gamma/E_\gamma = 0.192 \text{ mm/s}$. Si se considera que un cambio fraccional en la energía es proporcional a la mitad del ancho de línea respecto a la energía del rayo γ emitido, tenemos que la técnica permite detectar cambios fraccionales de energía del orden de 10^{-12} .

$$\frac{\Delta E}{E_\gamma} = \frac{\Gamma/2}{E_\gamma} = \frac{4.67 \times 10^{-9} \text{ eV}}{14.4 \times 10^3 \text{ eV}} = 0.32 \times 10^{-12} \quad (2.9)$$

2.2.3. Parámetros Mössbauer: Interacciones hiperfinas

A continuación se describen cada una de las interacciones que suceden alrededor del núcleo Mössbauer y que son mejor conocidas como interacciones hiperfinas.

- *Corrimiento isomérico* (δ). Es la interacción electrónica que se presenta entre la densidad electrónica que rodea al núcleo y la carga nuclear. Considerando que el núcleo tiene un tamaño finito y que la probabilidad de las funciones de onda de los electrones s y $p_{\frac{1}{2}}$ son distintas de cero en el origen nuclear, entonces, puede existir un cambio fraccional en la energía durante la transición del estado excitado al estado base. Ya que la espectroscopia Mössbauer compara las diferencia energéticas entre las transiciones nucleares del emisor y el absorbedor, esto provoca una diferencia

entre las energías electrostáticas de los electrones s y $p_{\frac{1}{2}}$ en el origen nuclear. Consecuentemente, el corrimiento isomérico permite estimar el estado de oxidación de los átomos de hierro correspondientes al absorbedor.

$$\delta = \frac{1}{5\epsilon_0} Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} \left(|\Psi_s(0)_A|^2 - |\Psi_s(0)_E|^2 \right) \quad (2.10)$$

Donde $\Psi_s(0)_A$ y $\Psi_s(0)_E$ son las funciones de onda en el centro de carga del absorbedor y emisor, respectivamente.

- *Desdoblamiento cuadrupolar* (Δ). Se denomina así a la interacción entre el momento cuadrupolar nuclear y el tensor gradiente de campo eléctrico generado por los iones alrededor del núcleo Mössbauer. El efecto que tiene esta interacción es el de romper parcialmente la degeneración de los niveles de energía nucleares.

En el caso del ^{57}Fe el rompimiento en la degeneración de la energía, causado por el *desdoblamiento cuadrupolar* (Δ), origina un doblete en el espectro Mössbauer.

$$\Delta Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (1 + \eta^2/3), \quad (2.11)$$

Donde I es el espín nuclear, Q es el momento cuadrupolar nuclear y η es el parámetro de asimetría determinado por las componentes del tensor gradiente de campo eléctrico alrededor del núcleo Mössbauer $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$.

- *Interacción magnética hiperfina*. Es la interacción entre el momento magnético del núcleo y un campo magnético que puede ser externo o interno.

Considerando que el hamiltoniano que describe la interacción entre el momento dipolar magnético del núcleo y un campo externo está dado por la expresión,

$$H = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -g\mu_N \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}, \quad (2.12)$$

donde $\boldsymbol{\mu}$ es el momento magnético nuclear, \mathbf{I} es el espín nuclear, g el factor de Landé nuclear y μ_N el magnetón nuclear de Bohr. Si suponemos que el campo magnético se encuentra en la dirección z , los valores propios del hamiltoniano estarán determinados

de acuerdo a la ecuación (2.13), donde m_z es el valor propio de \mathbf{I}_z .

$$E_m = -\frac{\mu H m_z}{I} = -g\mu_N H m_z \quad (2.13)$$

La interacción con el campo magnético rompe totalmente la degeneración en $(2I + 1)$ subniveles, en donde el número de líneas resonantes observadas queda determinado por conservación del momento angular nuclear. En el caso del núcleo de ^{57}Fe sólo hay seis transiciones permitidas de las ocho posibles. Así el desdoblamiento de las líneas de resonancia dará origen a un sexteto en el espectro Mössbauer.

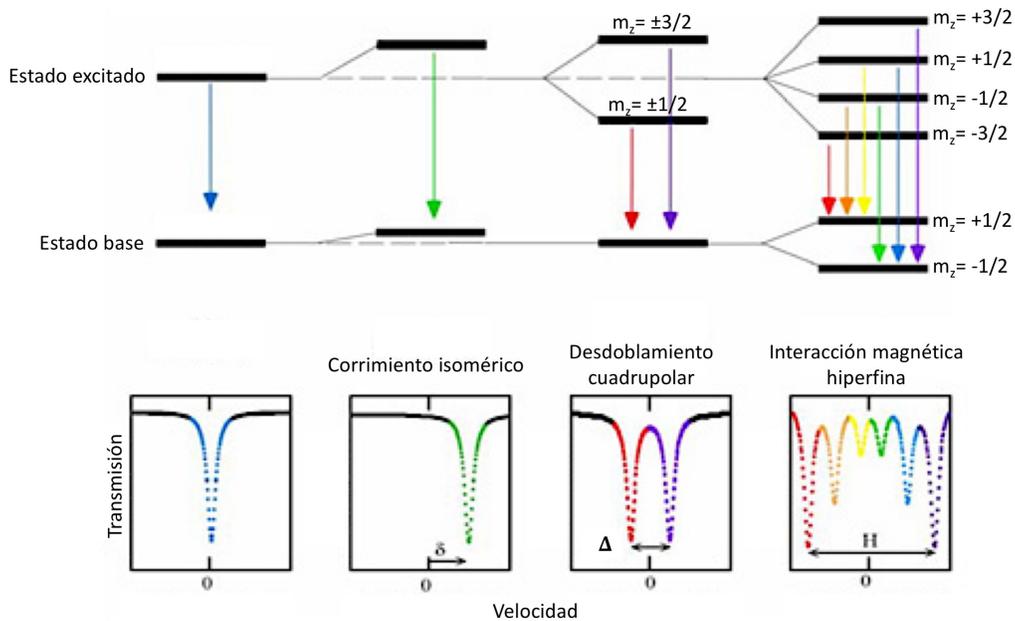


Figura 2.7: Diagrama representativo que muestra los diferentes parámetros Mössbauer.

2.3. Espectroscopía de foto-electrones emitidos por rayos X - XPS

El principio físico de la espectroscopía de foto-electrones emitidos por rayos X (XPS) consiste en la emisión de un electrón, por parte de un nivel electrónico de un átomo, como consecuencia de la incidencia de un fotón de rayos X con energía $h\nu$.

Los datos obtenidos son presentados en una gráfica de la intensidad, que sera proporcional al número de cuentas (fotones por segundo), contra la energía de enlace de los electrones. Tal que se cumpla la relación:

$$E_B = h\nu - E_k - \phi \quad (2.14)$$

Donde E_B es la energía de enlace de los electrones emitidos, $h\nu$ es la energía del fotón, $h = 6.026 \times 10^{-34} Js$ es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón, E_k es la energía cinética del electrón y ϕ_A es la función de trabajo del analizador del espectrómetro. Generalmente, la fuente de la radiación primaria esta compuesta por rayos X de Al K_α (1487 eV) ó Mg K_α (1254 eV).

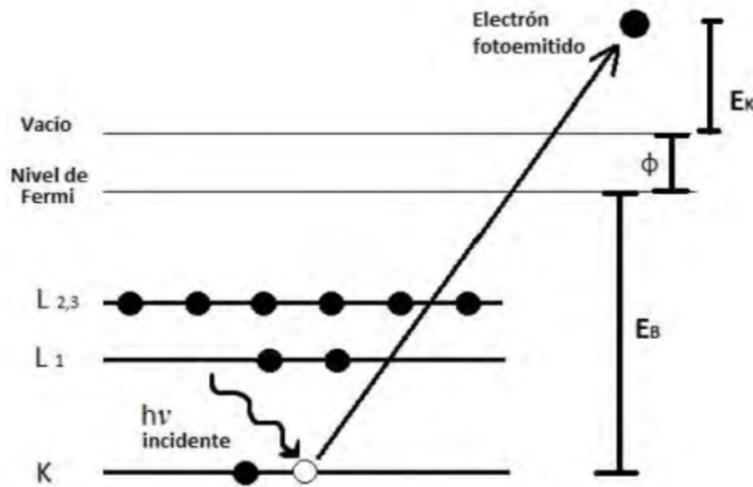


Figura 2.8: Proceso de formación de foto-electrones mediante incidencia de radiación de rayos X.

Es importante mencionar que los átomos ionizados, debido a la emisión de un foto-electrón, deben de regresar a su estado base mediante algún mecanismo; lo cual puede suceder a través de la emisión de un fotón de rayos X, proceso conocido como fluorescencia de rayos X. Otro posible mecanismo de relajación es la eyección de un electrón Auger, frecuentemente denominados como X-AES. El proceso de emisión de electrones X-AES se inicia

por la creación de un hueco en los niveles energéticos más internos del átomo, como consecuencia de exponer la muestra a un haz de alta energía. Posteriormente, un electrón de las capas superiores ocupa la vacancia creada por el foto-electrón emitido, mediante este proceso, hay un exceso de energía que da lugar a una segunda emisión (figura 2.9).

Un espectro XPS tiene la capacidad de proporcionar información respecto la estructura electrónica de un átomo, debido a que todos aquellos electrones que son excitados y escapan sin pérdidas de energía contribuyen a la formación de los picos característicos correlacionados con la densidad electrónica de los niveles energéticos del átomo; por otra parte, los electrones que sufren una dispersión inelástica y tienen pérdidas de energía contribuyen a la base del espectro XPS. Los picos característicos en el espectro XPS, que se derivan de orbitales cuyo número cuántico del momento angular es mayor que cero son usualmente divididos en dos, debido a la interacción del momento angular del electrón y su espín con el momento angular orbital, es decir, mediante el acoplamiento espín-órbita.

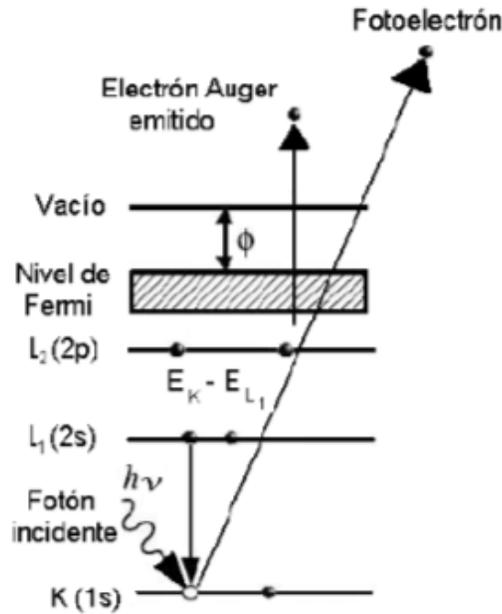


Figura 2.9: Proceso de emisión de electrones Auger

Cualquier cambio de la energía de enlace de un átomo producirá una modificación en las características espectrales observables; energía de enlace, anchura de los picos característicos, forma de los picos, así como cambios en la banda de valencia. El cambio en la energía de enlace de los electrones y el desplazamiento químico, debido a la formación de diferentes enlaces al interior de los compuestos; es la característica esencial de la espectroscopía de XPS y su mayor aplicación. Sobre todo cuando se compara con elementos en estado puro. Por ejemplo, el desplazamiento químico, puede ser explicado por la carga efectiva que cambia en un átomo cuando existe la presencia de un enlace con otro átomo de mayor electronegatividad; entonces, habrá un proceso de transferencia de carga entre los átomos enlazados reflejado en un incremento de la energía de enlace.

Un espectro XPS viene dado por la intensidad (cuentas por segundo) como función de la energía de enlace. Debido a que la energía de enlace y la energía cinética tienen diferente signo, la escala de la energía de enlace es graficada con la energía aumentando de derecha a izquierda, figura 2.10.

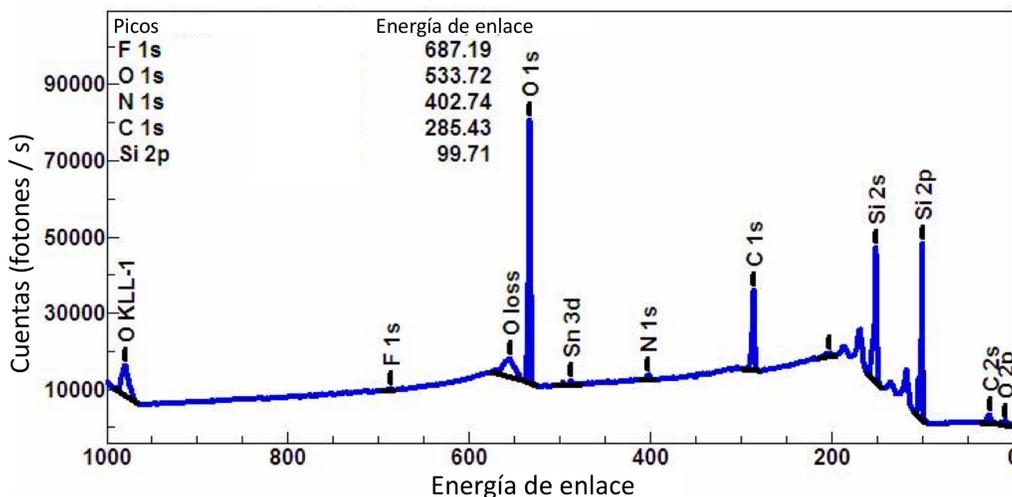


Figura 2.10: Imagen representativa de un espectro de identificación de fases obtenido mediante XPS. Fuente: Wikipedia: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/36/Wide.jpg>

Los orbitales atómicos en la espectroscopía XPS están escritos en la nomenclatura nl_j , donde n es el número cuántico principal, l el número cuántico del asociado con el momento angular, $j = l + s$ es el momento angular total y $s = \pm 1/2$ es el número cuántico de espín. Todos los orbitales con momento angular diferente de cero (s , p , d y f) dan lugar a la generación de dobletes con diferente energía de enlace para los posibles estados debido al acoplamiento espín - órbita. La forma del pico asociado a un elemento, dependerá de las diferentes densidades electrónicas no equivalentes del elemento presentes dentro de un compuesto 2.11.

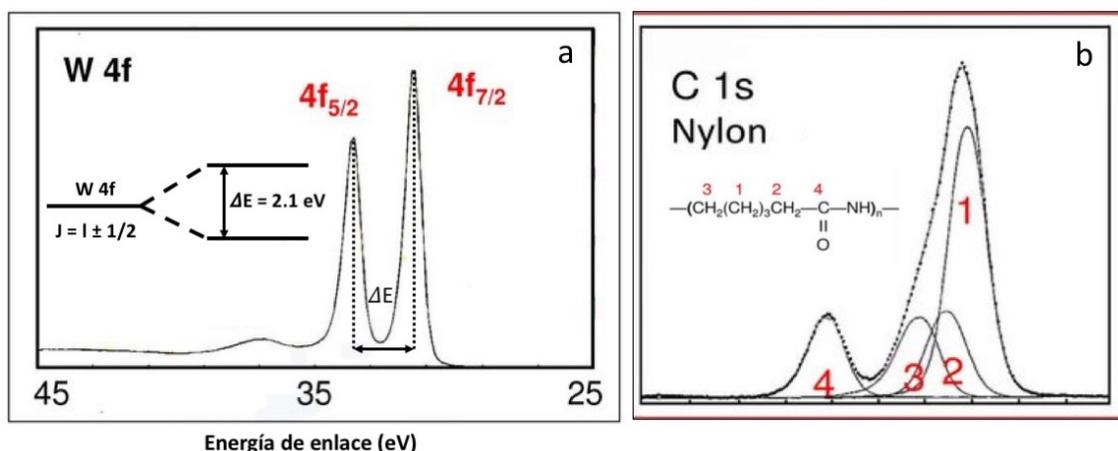


Figura 2.11: a Imagen representativa del acoplamiento espín - órbita y su comparación con la señal obtenida por XPS. 2.11.b representación esquemática de 4 átomos de carbono en diferente ambiente químico. Lucia Aballe et al, CIRCE: Photoelectron Spectroscopy, <https://slideplayer.com/slide/12104918/>

2.4. Metodología experimental

La síntesis de los compuestos $W_{1-x}Fe_xB_3$ ($x = 0.00, 0.15$) se realizó mediante fundición por horno de arco eléctrico en atmósfera de Argón con una corriente de 75 A, aplicada a pequeños comprimidos cilíndricos de aproximadamente 5 mm de diámetro x 5 mm de altura compactados a 2 toneladas de presión.

La mezcla de polvos precursores WB (Alfa-aesar 99.9 %), FeB (Alfa-aesar 99.5 %) y Boro (Sigma-aldrich 99.9999 %) fue en proporción 1:12 molar debido a la alta volatilidad del boro. El balín metálico producto de la fundición se trituró mediante compactación mecánica de alto impacto. Las pequeñas piezas metálicas, producto de la compactación, se embebieron en propanona y se molieron con la ayuda de un mortero de acero inoxidable. La adquisición del difractograma de rayos X se realizó con un difractómetro Bruker D8 Advance a temperatura ambiente con radiación $Cu - K_{\alpha}$ en un rango de 10° a 90° con pasos de 0.02° en 2θ . Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión se obtuvieron mediante un microscopio electrónico de barrido de ultra-alta resolución JSM- 7800F con un voltaje de aceleración de 15 KV y una magnificación x950 mientras que para los estudios de Microscopía electrónica de transmisión se utilizó un microscopio electrónico TEM-JEM2010 FEG. Para el refinamiento por el método de Rietveld se utilizó el software MAUD [1] mientras que para el análisis de las imágenes de microscopía electrónica se usó el software Digital Micrograph - GATAN. El compuesto se caracterizó por espectroscopia Mössbauer en geometría de transmisión mediante un espectrómetro de aceleración constante con una fuente de ^{57}Co embebido en una matriz de Rh. Los espectros Mössbauer obtenidos se ajustaron con el software Recoil V. 1.05 [2]. El espectro XPS se adquirió utilizando un sistema UHV de VG Microtech ESCA 2000 Multilab, con una fuente de rayos X de aluminio ($h\nu = 1486.6$ eV) y un analizador CLAM4 MCD.

2.5. Teoría de los Funcionales de la Densidad - DFT

2.5.1. Energía del estado base: Un funcional de la densidad

La energía total E de un sistema cuántico se puede determinar mediante la expresión:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \int_{\text{espacio}} \Psi^* H \Psi dr_1, \dots, dr_N \quad (2.15)$$

Donde el operador Hamiltoniano está descrito mediante la expresión:

$$H(r_1, r_2, \dots, r_N) = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i V_n(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.16)$$

Donde:

- $-\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2$ representa la energía cinética de los electrones.
- V_n Es la energía potencial externa debido a la presencia colectiva de los núcleos bajo la aproximación de núcleos fijos en una red cristalina (interacción núcleo - electrón).
- $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|}$ Es la energía potencial debido a la interacción electrón-electrón.

Se puede observar, por la estructura del Hamiltoniano, que cualquier cambio en la energía E del estado base está relacionado directamente con variaciones de la función de onda $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$. Es decir, la energía total del estado base es una función de la función de onda ó en términos más estrictos la energía total E es un funcional de Ψ . Más aun, es posible establecer que si E es la energía más baja posible del sistema, entonces E es también un funcional de la densidad electrónica.

La aseveración respecto a que la energía total de un sistema multielectrónico es un funcional de la densidad electrónica recae sobre el teorema de Hohenberg-Kohn [3], y cuya demostración está basada en tres premisas principales.

1. En el estado base, la densidad electrónica determina de forma única el potencial externo de los núcleos.

$$n \rightarrow V_n(r_i) = - \sum_l \frac{Z_l}{|r - R_l|}$$

2. En cualquier estado cuántico, el potencial V_n determina de forma única la función de onda multielectrónica.

$$V_n \rightarrow \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$$

3. En cualquier estado cuántico la energía total E , es un funcional de la función de onda Ψ (ecuación 2.15).

$$\Psi \rightarrow E$$

Mediante combinación directa de las tres premisas mencionadas anteriormente, se infiere que en el estado base, la densidad electrónica permitiría determinar de forma única la energía total E .

$$n \rightarrow V_n \rightarrow \Psi \rightarrow E$$

Las últimas dos premisas son pilares fundamentales de la mecánica cuántica, y no son propiedades que requieran mayor demostración. Por lo tanto, Hohenberg y Kohn dedicaron sus esfuerzos a la demostración de la premisa número uno, mediante el planteamiento descrito en las siguientes líneas.

Sea $T = \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2$ la energía cinética, $W = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|}$ la energía de Coulomb y $H(r_1, r_2, \dots, r_N)$ el hamiltoniano descrito como en la ecuación 2.16, entonces:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \left\langle \Psi \left| \sum_i V_n(r_i) \right| \Psi \right\rangle + \langle \Psi | T + W | \Psi \rangle$$

Donde,

$$\left\langle \Psi \left| \sum_i V_n(r_i) \right| \Psi \right\rangle = \int \Psi_i^* V_n(r_i) \Psi_i dr_i = \int n(r) V_n(r) dr$$

Pues se esta considerando para la densidad electrónica:

$$n(r) = \int |\Psi_i^* \Psi_i| dr_i$$

Consecuentemente, es posible escribir la energía total E como:

$$E = \int n(r)V_n(r)dr + \langle \Psi | T + W | \Psi \rangle \quad (2.17)$$

Hohenberg y Kohn asumieron que Ψ es la función de onda que describe al estado base para un potencial V_n , con energía E y densidad n . Posteriormente, postularon que existía otro potencial $V'_n \neq V_n$ tal que genera la misma densidad electrónica $n(r)$. Sean H' , Ψ' y E' al hamiltoniano, la función de onda del estado base y la energía del estado base, correspondientes a el nuevo potencial V'_n . Entonces, bajo esta suposición, Ψ no es la función de onda del estado base para V'_n y consecuentemente:

$$\langle \Psi | H' | \Psi \rangle > E'$$

Que se puede reescribir mediante la contribución de energía cinética, potencial coulombiano y potencial externo, en acuerdo a la ecuación 2.17 como:

$$\langle \Psi | T + W | \Psi \rangle + \int V'_n(r)n(r)dr > E' \quad (2.18)$$

Por otro lado, para la energía E asociada al potencial $V_n(r)$ también se puede obtener una expresión equivalente a la mostrada en la ecuación 2.18, de tal forma que en términos de la energía E y el potencial V_n es posible escribir:

$$\langle \Psi | T + W | \Psi \rangle = E - \int V_n(r)n(r)dr \quad (2.19)$$

Mediante relación directa entre las ecuaciones 2.18 y 2.19 se obtiene:

$$\begin{aligned} E - \int V_n(r)n(r)dr + \int V'_n(r)n(r)dr &> E' \\ \therefore E - E' &> \int [V_n(r) - V'_n(r)] n(r)dr \end{aligned} \quad (2.20)$$

Como no se ha realizado una mayor suposición respecto al potencial externo, se puede repetir el proceso pero ahora comenzando con el potencial V_n en lugar de V'_n . Para tal situación, se obtendría:

$$E' - E > \int [V'_n(r) - V_n(r)] n(r)dr$$

Consecuentemente, el considerar la premisa de dos potenciales diferentes $V_n(r) \neq V'_n(r)$ para el estado base llevan a la misma distribución $n(r)$, y eso solo sería posible si $V_n(r) = V'_n(r)$.

Este resultado esta fundamentado en asumir que la energía del estado base es la energía más baja posible de un sistema y que en cualquier otro estado diferente tendrá una energía mayor. Mas aun, la consecuencia preponderante del análisis anterior destaca que lo único necesario para calcular la energía total del estado base E es la densidad electrónica $n(r)$. El análisis anterior es destacable por que mientras que la energía de cualquier estado cuántico es un funcional de la función de onda Ψ , la cual contiene $3N$ variables, la energía del estado base que depende solo de $n(r)$, es una función de solo 3 variables. Sin embargo, aunque el teorema de Hohenberg - Kohn indica que la energía de muchos electrones en su estado base es un funcional de la densidad electrónica, no establece nada respecto a la forma operativa de dicho funcional.

2.5.2. Ecuación de Kohn-Sham

En el año de 1965, Kohn y Sham, plantearon la forma funcional de la energía en términos implícitos y explícitos de la densidad $n(r)$ bajo la aproximación de electrones independientes mas un término adicional que incluiría la información entre el esquema de electrones libres y el esquema de electrones interactuantes [4]. Esto es, bajo el planteamiento de Kohn y Sham, escribiendo explícitamente los términos que contribuyen a la energía de un sistema (ecuación 2.17):

$$E[n] = \int V_n(r)n(r)dr - \sum_i \int \Psi_i^*(r) \frac{\nabla^2}{2} \Psi_i(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n'(r)}{|r-r'|}drdr' + E_{XC}[n(r)] \quad (2.21)$$

Donde:

- Los primeros tres términos representan la energía total en la aproximación de electrones independientes.
- El primer término describe la interacción de los electrones con el núcleo.

- El segundo término representa la energía cinética de los electrones
- El tercer término, denominado energía de Hartree, es consecuencia de considerar que bajo la aproximación de electrones no interactuantes, una distribución electrónica de carga $n(r)$ generará un potencial electrostático $V_H(r)$ que estaría descrito mediante la ecuación de Poisson.

$$\nabla^2 V_H(r) = -4\pi n(r)$$

$$V_H(r) = \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n'(r)}{|r-r'|} dr dr'$$

Donde la densidad $n(r)$ se expresa en términos de las funciones de onda $\Psi_i(r)$, tal que $n(r) = \sum_i^N \Psi_i^* \Psi_i$ considerando $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$ como una condición de ortonormalidad de $n(r)$ para N electrones.

- El último término (E_{XC}), denominado energía de correlación e intercambio, contendrá toda aquella información que se dejó afuera como consecuencia de considerar la descripción de electrones independientes.

El teorema de Hohenberg-Kohn establece que la energía total E alcanza su valor mínimo en correspondencia con la densidad electrónica del estado base tal que $n(r)$ es precisamente la función que minimiza dicha energía, entonces en términos de la derivada funcional δ :

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n} = 0$$

Mediante la aplicación directa de la regla de la cadena sobre la derivada funcional de E respecto a cualquiera de las funciones de onda, se puede observar con mayor claridad que el proceso de minimización queda restringido a un problema de optimización de los orbitales propuestos por Kohn y Sham. Tal que si $\frac{\delta E[n]}{\delta n} \rightarrow 0$ entonces $\frac{\delta E[n]}{\delta \Psi_i^*} \rightarrow 0$ con $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$

$$\frac{\delta E[n]}{\delta \Psi_i^*} = \frac{\delta E[n]}{\delta n} \frac{\delta n}{\delta \Psi_i^*} = \frac{\delta E[n]}{\delta n} \frac{\delta}{\delta \Psi_i^*} \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \frac{\delta E[n]}{\delta n} \Psi_i \quad (2.22)$$

Con la idea de obtener un resultado consistente y que tome en cuenta las restricciones, Kohn y Sham abordaron el problema mediante el método de multiplicadores de Lagrange [5]. En este método uno introduce un nuevo funcional que automáticamente incorpore las restricciones de la optimización.

Sea L , el funcional de Lagrange, y λ_{ij} los multiplicadores de Lagrange asociados; entonces en el proceso de optimización ($\frac{\delta L}{\delta \Psi_i^*} = 0$):

$$L = E[n] - \sum_{ij} \lambda_{ij} [\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij}]$$

$$\frac{\delta E[n]}{\delta \Psi_i^*} = \sum_i \lambda_{ij} \Psi_j \quad (2.23)$$

Mediante sustitución directa en las expresiones 2.21, 2.22 y 2.23 se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E[n]}{\delta \Psi_i^*} = \frac{\delta E[n]}{\delta n} \Psi_i &= \frac{\delta}{\delta n} \int n(r) V_n(r) dr \Psi_i - \sum_i \frac{\delta}{\delta n} \int (\Psi_i^* \Psi_i) \frac{\nabla^2}{2} \Psi_i \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\delta}{\delta n} \int \frac{n(r') n(r) \Psi_i dr dr'}{|r - r'|} + \frac{\delta}{\delta n} E_{XC}[n] \Psi_i \\ &= \sum_i \lambda_{ij} \Psi_j \quad (2.24) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} -\frac{\nabla^2}{2} \Psi_i(r) + \frac{\delta}{\delta n} \left(\int n(r) V_n(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{n(r') n(r) \Psi_i dr dr'}{|r - r'|} + E_{XC}[n] \right) \Psi_i(r) \\ = \sum_i \lambda_{ij} \Psi_j \quad (2.25) \end{aligned}$$

Recordando la definición de la derivada funcional,

- Sea F , un funcional de una función arbitraria $g(r)$, una función arbitraria $h(r)$ y un parámetro real ϵ . La derivada funcional de F con respecto a $g(r)$ ($\frac{\delta F}{\delta g}$) será una función que satisfaga la siguiente propiedad:

$$\int \frac{\delta F}{\delta g} h(r) dr = \frac{d}{d\epsilon} F[g(r) + \epsilon h(r)] |_{\epsilon=0}$$

Entonces, la expresión 2.25 se puede reescribir:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_n(r) + \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n} \right] \Psi_i(r) = \sum_i \lambda_{ij} \Psi_j$$

Finalmente, considerando funciones de onda (ψ) tales que la matriz λ_{ij} correspondiente a los multiplicadores de Lagrange puedan sean diagonales; y en donde $V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n}$ es denominado el potencial de correlación e intercambio, se obtiene:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_n(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i \quad (2.26)$$

La expresión 2.26 es conocida como la ecuación de Kohn - Sham y es una base importante de la teoría de los funcionales de la densidad.

- «The Kohn-Sham theory may be regarded as the formal exactification of Hartree theory. With the exact E_{XC} and V_{XC} all many-body effects are in principle included. Clearly this directs attention to the functional $E_{XC}[n]$. The practical usefulness of ground-state DFT depends entirely on whether approximations for the functional $E_{XC}[n]$ could be found,...»

-Kohn, 1999. Nobel Prize lecture [6].-

En otras palabras, sabemos que debe haber un funcional $E_{XC}[n]$ que otorgue la energía y la densidad electrónica del estado base de manera exacta. Sin embargo, se desconoce como es este funcional y el problema consiste en construir aproximaciones útiles de E_{XC} .

2.5.3. Ecuaciones Auto-consistentes

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{tot} \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i \quad (2.27)$$

$$V_{tot}(r) = V_n(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (2.28)$$

$$V_n(r) = - \sum_l \frac{Z_l}{|r - R_l|} \quad (2.29)$$

$$\nabla^2 V_H(r) = -4\pi n(r) \quad (2.30)$$

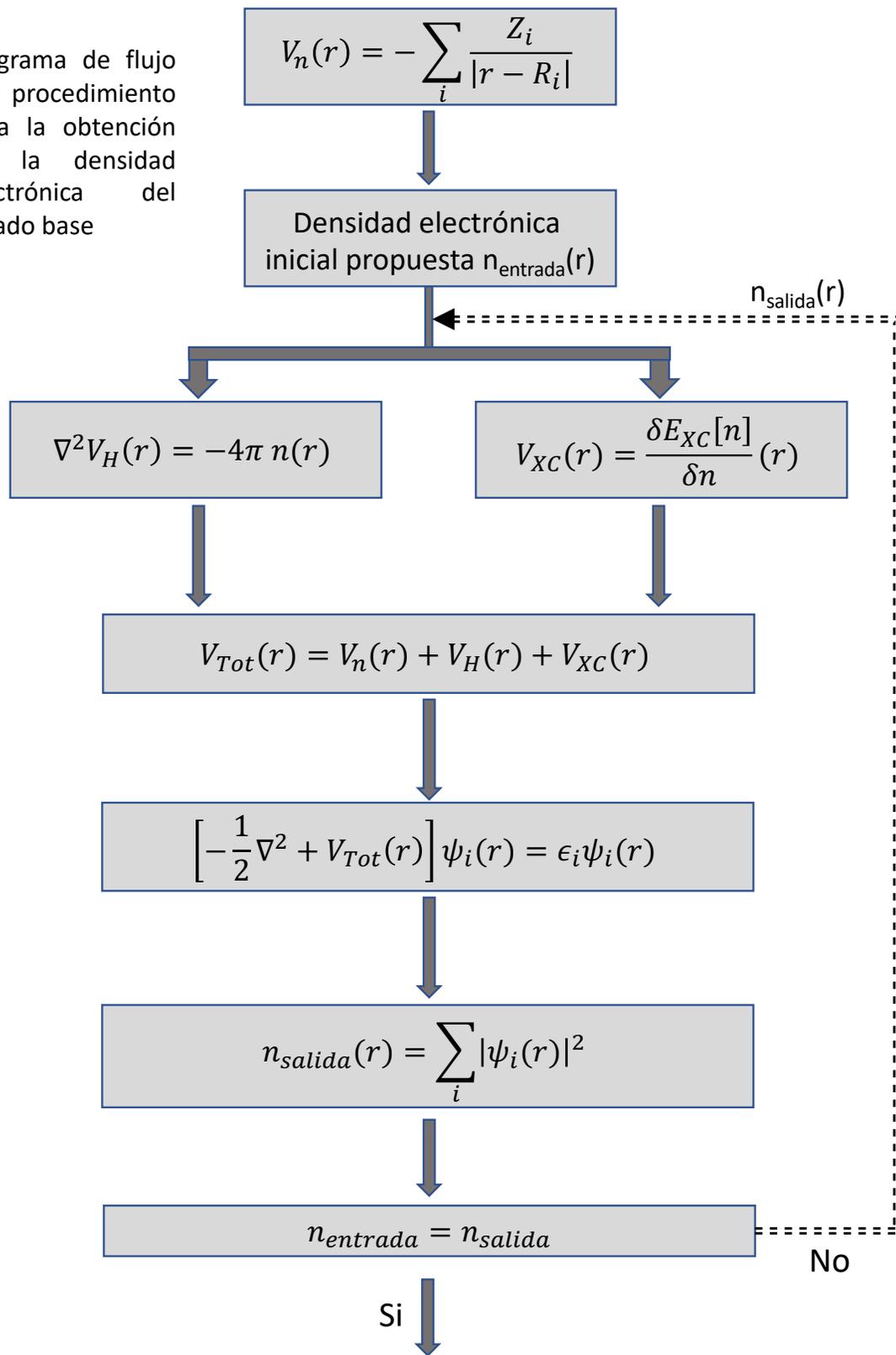
$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n}(r) \quad (2.31)$$

$$n(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad (2.32)$$

Como se puede observar la ecuación 2.27, denominada ecuación de Kohn-Sham, tiene la estructura de la ecuación de Schrödinger, la cual puede ser resuelta mediante un procedimiento de eigenvalores. Sin embargo, para determinar las funciones propias ψ_i y los valores propios ϵ_i , sería necesario en primera instancia conocer la forma funcional del potencial total V_{tot} (ecuación 2.28). No obstante, una complicación de trabajar bajo este esquema es consecuencia de que los potenciales V_H y V_{XC} dependen de la densidad electrónica n (ecuaciones 2.30, 2.31) pero que a su vez el valor esperado de la densidad n depende directamente de las funciones propias desconocidas ψ_i (ecuación 2.32). Que cada una de las funciones solución ψ_i este conectada con cualquiera de los otros valores a determinar implica que es posible calcular dichas funciones de forma auto-consistente.

El procedimiento típico para solucionar la ecuación de Kohn-Sham es el planteado a partir del siguiente mecanismo. Se comienza por especificar las coordenadas nucleares de tal forma que se pueda calcular el potencial nuclear, V_n ; esta información esta disponible mediante datos cristalográficos (actas cristalográficas). En principio, se podría tratar de resolver la ecuación 2.27 usando únicamente el valor del potencial V_n como primera aproximación de V_{tot} . Sin embargo, esta aproximación es muy burda, de tal forma que es mucho mas conveniente proponer un valor para la densidad electrónica $n(r)$ con la intención de estimar los potenciales de Hartree V_H y de correlación e intercambio V_{XC} .

Diagrama de flujo del procedimiento para la obtención de la densidad electrónica del estado base



Una aproximación muy simple pero de bastante utilidad consiste en construir una distribución de las densidades electrónicas correspondientes con átomos completamente aislados pero que se encuentren colocados en las posiciones nucleares que describen al material en consideración. Mediante este primer valor de densidad electrónica propuesto $n_{entrada}(r)$, es posible obtener una estimación inicial de los potenciales V_H , V_{XC} y V_{tot} . Una vez estimado el valor para el potencial total se puede proceder a la solución numérica de las ecuaciones de Kohn-Sham, y consecuentemente, a la obtención de nuevas funciones propias ψ_i que permitan calcular un nuevo valor para la densidad electrónica $n_{salida}(r)$. El proceso se repite hasta que el valor para la densidad electrónica de salida y el valor de la densidad electrónica de entrada inmediata anterior coincidan, dentro de un margen de certidumbre. Una vez obtenido el valor de la densidad electrónica del estado base, es posible calcular la energía total del sistema en el estado base, en acuerdo a la ecuación 2.21.

2.6. Metodología computacional

Los cálculos computacionales se realizaron en el marco de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) bajo la aproximación GGA con el funcional de correlación e intercambio como fue propuesto por Perdew y Wang (PW91) [7] mediante el código -Cambridge Serial Total Energy Package- [8] bajo la aproximación de un pseudopotencial optimizado tipo norm-conserving propuesto por Varderbilt. Se utilizó una malla de $6 \times 6 \times 4$ y 350 eV como energía de corte. El modelo de la sustitución de átomos de hierro por tungsteno se realizó mediante la aproximación del cristal virtual [9, 10] (VCA por sus siglas en ingles). Los parámetros de convergencia se ajustaron de acuerdo a lo siguiente: 1.0×10^{-6} eV/átomo para la energía, 0.001 eV/Å para la fuerza máxima entre los átomos, 1×10^{-4} Å para el máximo desplazamiento atómico y 0.02 GPa para el estrés máximo.

Referencias

- [1] L. Lutterotti, D. Chateigner, S. Ferrari and J. Ricote, Texture, Residual Stress and Structural Analysis of Thin Films using a Combined X-Ray Analysis, Thin Solid Films, 450, 34-41, 2004.
https : //doi.org/10.1016/j.tsf.2003.10.150
- [2] K. Lagarec, D.G. Rancourt, Mössbauer Spectral Analysis Software, Version 1.0., Department of Physics, University of Ottawa, 1998.
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev. 136, B864.
https : //doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864
- [4] W. Kohn, L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Phys. Rev. 140, A1133.
https : //doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133
- [5] J. Nocedal, S. J. Wright. Numerical optimization. Springer, Berlin (1999).
https : //doi.org/10.1007/978 - 0 - 387 - 40065 - 5
- [6] W. Kohn. Electronic structure of matter: Wave functions and density functionals. Review of Modern Physics, 71, 1253. Nobel Lecture 1999.
- [7] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244-13249.
https : //doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244

- [8] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne. First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift fuer Kristallographie* 220(5-6) pp. 567-570 (2005)
https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075
- [9] L. Nordheim, Zur Elektronentheorie der Metalle. I, *Ann. Phys.* 401 (1931), 607-640.
https://doi.org/10.1002/andp.19314010507
- [10] L. Bellaiche, D. Vanderbilt, Virtual crystal approximation revisited: Application to dielectric and piezoelectric properties of perovskites. *Phys.Rev. B* 61 (2000) 7877-7882.
https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.7877
- [11] B. D. Cullity. *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [12] Ma. L. Ramón-Gracia. *Introducción al Método de Rietveld*. CIE-UNAM. *http://xml.cie.unam.mx/xml/ms/Doctos/ManualRietveldML1.pdf* (Visitado 7-junio-2019)
- [13] W. Parrish, J. I. Langford. *Powder and related techniques: X-ray techniques*. *International Tables for Crystallography, Vol. C*, (2006) Chapter 2.3, 42-79.
- [14] J. León-Flores. *Tesis de Maestría: Síntesis del compuesto (BiSb)Fe₂O₇ por el método de sales fundidas y su caracterización por rayos X y espectroscopía Mössbauer*. UNAM, 2015.
- [15] J. Arreguín-Zavala. *Tesis de Maestría: Síntesis y Caracterización del Titanato de Bismuto en Solución Sólida con Nd y La*. UNAM, 2009.
- [16] J. A. Arenas-Alatorre. *Tesis de Maestría: Estudio por microscopía electrónica de transmisión de partículas pequeñas monometálicas y bimetálicas crecidas por pulverización (El sistema Ni-Pt)*. UNAM 1994.

- [17] N. N. Greenwood, T. C. Gibb. Mössbauer Spectroscopy. Springer Netherlands, 1971.
- [18] Y. L. Chen, D. P. Yang. Mössbauer effect in lattice dynamics -Experimental techniques and applications. Wiley-VHC 2007.
- [19] V. Marquina. Tesis Doctoral: Estudio del campo magnético hiperfino, en una aleación amorfa de METGLAS, por medio de espectroscopía Mössbauer. CIMAV, 1999.
- [20] Página Web: serc.carleton.edu/NAGTWorkshops/mineralogy/mineral_physics/mossbauer.html (Consultada 17-Sep-2019)
- [21] D. Briggs, J. T. Grant. Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. IM Publications and SurfaceSpectra, 2003.
- [22] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder. HandBook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corp. 1979.
- [23] E. Bernal-García. Tesis de Licenciatura: Estudio comparativo de la banda de Valencia de los óxidos de metales de transición Fe, Co, Ni y Zn por XPS y cálculos teóricos. UNAM 2017.
- [24] Página Web: R. Smart, S. McIntyre, M. Bancroft, I. Bello. X-ray Photoelectron Spectroscopy. [https : //mmrc.caltech.edu/SSXPS/XPS_PPT/XPS_Slides.pdf](https://mmrc.caltech.edu/SSXPS/XPS_PPT/XPS_Slides.pdf) (Consultada: 15-junio-2019)
- [25] Página Web: M. Ammann. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) -As part of the course Characterization of Catalysts and Surfaces. [https : //www.ethz.ch/content/dam/ethz/special - interest/chab/icb/van - bokhoven - group - dam/coursework/Characterization - Techniques/2015/xps2015.pdf](https://www.ethz.ch/content/dam/ethz/special_interest/chab/icb/van_bokhoven_group-dam/coursework/Characterization-Techniques/2015/xps2015.pdf) (Consultada 15-junio 2019)
- [26] Página Web: <http://www.xpsfitting.com/2012/08/spin-orbit-splitting.html> (Consultada 20-junio-2019)

- [27] F. Giustino. Materials Modelling using Density Functional Theory -Properties and Predictions-. Oxford University Press, 2014.

Capítulo 3

Resultados y discusión: triboruro de tungsteno

3.1. Difracción de rayos X

La figura 3.1 muestra el difractograma de rayos X de los compuestos $W_{1-x}Fe_xB_3$ con concentraciones de $x=0.00$ y $x=0.15$. Se puede observar la presencia de un pequeño desplazamiento, a bajos ángulos, de los picos asociados entre las concentraciones $x = 0.00$ y $x = 0.15$; sugiriendo una modificación de los parámetros de red debido a la sustitución de átomos de tungsteno por hierro en la estructura cristalina. Para el refinamiento Rietveld se supuso una proporción 50 %-50 % en la distribución de la ocupación relacionada con los átomos de hierro. En acuerdo con el análisis de Rietveld (figura 3.2) se sugiere la presencia de vacancias en los sitios de Wyckoff 2b (0,0,1/4). Las vacancias estimadas repercuten en la estequiometría del compuesto cambiando de WB_3 a $W_{0.86}B_3$ para la concentración $x = 0.00$ y consecuentemente a $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$ para la concentración $x = 0.15$, tabla 3.1. La estimación del número de vacancias en los sitios asociados con tungsteno esta en acuerdo con aquellos valores reportados en trabajos previos [1-4].

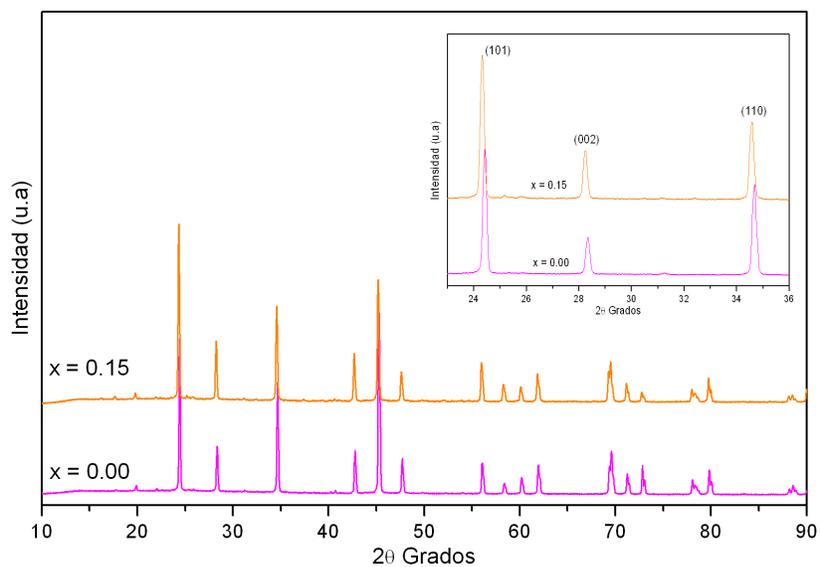


Figura 3.1: Difractograma de rayos X de las muestras sin hierro y con sustitución de hierro por tungsteno. Se observa un desplazamiento de los picos de difracción a bajos ángulos de la muestra con hierro, respecto a la muestra sin hierro.

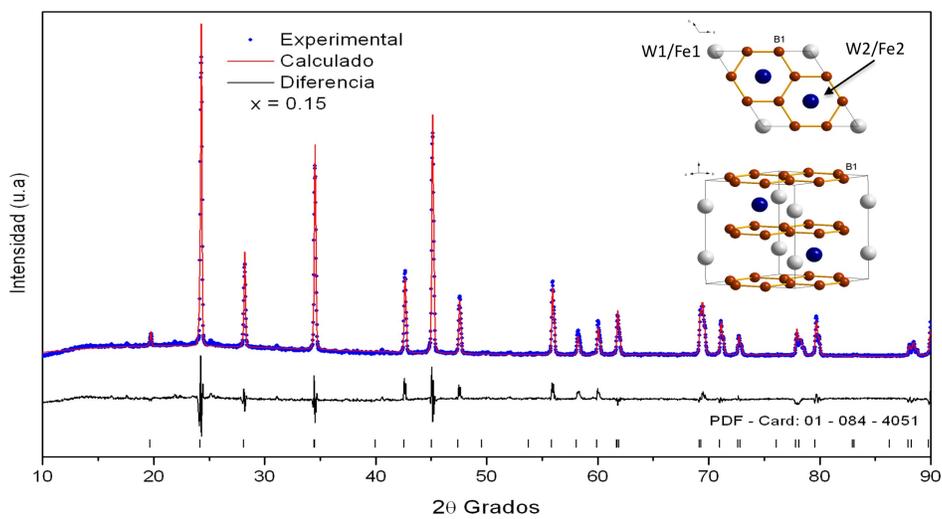


Figura 3.2: Refinamiento Rietveld del compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$. En el recuadro se observa la estructura cristalina de la celda unitaria.

El refinamiento de la posición cristalográfica correspondiente a los átomos de boro 12i sugiere la presencia de diferentes distancias de enlace entre los átomos de boro, este resultado reflejaría una distorsión del arreglo hexagonal formado entre los átomos de boro, recuadro de la figura 3.3; esta distorsión decrece cuando el hierro sustituye a tungsteno en el compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$, tabla 3.1.

Tabla 3.1: Parámetros obtenidos mediante refinamiento Rietveld de los compuestos $W_{0.86}B_3$ y $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$

Sitio	x/a	y/b	z/c	Ocupación	
				x=0.00	x=0.15
W1/Fe1 - 2b	0	0	1/4	0.730(2)	0.692(1) [W1]
					0.036(1) [Fe1]
W2/Fe2 - 2c	1/3	2/3	1/4	1.00	0.964(2) [W2]
					0.036(2) [Fe2]
B - 12i	0.3466(2) [$W_{0.86}B_3$]	0	0	1.00	1.00
	0.3316(4) [$W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$]				
GoF				3.26	3.24
Longitud de enlace		x=0.00 (Å)		x=0.15 (Å)	
W1/Fe1-B		2.4013(2)		2.3428(2)	
W2/Fe2-B		2.3253(2)		2.3526(2)	
B-B		1.5965(2)		1.7250(1)	
B-B		1.8036(1)		1.7521(2)	

Adicionalmente se realizaron cálculos computacionales por DFT con la idea de reforzar los resultados obtenidos por difracción de rayos. Como se puede observar en la tabla 3.2, se obtuvo un comportamiento similar entre los parámetros de red obtenidos experimentalmente y aquellos calculados con una diferencia máxima entre ellos del 2.5 %.

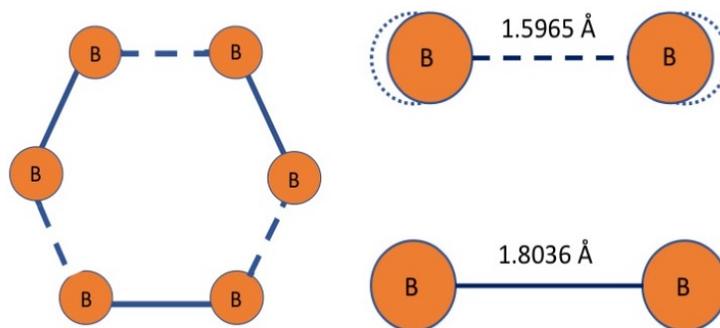


Figura 3.3: Imagen representativa de la distorsión en el arreglo hexagonal de los átomos de boro en el compuesto $W_{0.86}B_3$. En acuerdo al refinamiento Rietveld, esta distorsión disminuye cuando se sustituye hierro en sitios de tungsteno.

En la misma tabla 3.2 y por propósitos comparativos, se colocaron los resultados para los parámetros de red de trabajos realizados por Zhang [5] y Tao [1]; se observa que existe una diferencia de aproximadamente el 0.8% entre los parámetros obtenidos en el presente trabajo doctoral y aquellos previamente reportados. Mediante la conjunción de los resultados experimentales y teóricos obtenidos se puede elucidar el efecto de la presión química sobre la estructura cristalina, provocado por la sustitución de átomos de tungsteno por hierro. Se puede observar que mientras la dirección *-c-* registra un cambio significativo, la dirección *-a-* permanece casi inalterada.

Se puede decir que este efecto está en acuerdo con la anisotropía asociada a las celdas tipo hexagonal, y es plausible suponer que la interacción de los enlaces presentes entre las capas formadas por los átomos de boro y las capas compuestas por los metales de transición son más débiles comparadas contra los enlaces presentes entre metales de transición ó entre átomos de boro. Esta suposición estaría correlacionada con el hecho de que las capas tipo panal de abeja formadas por los átomos de Boro pueden estar compuestas por una red de enlaces tipo σ con origen en la hibridación tipo sp^2 de los átomos de Boro [1, 6].

Sin embargo, algún mecanismo de interacción deberá estar presente como mediador de enlace entre capas de boro y metales de transición, pues de la configuración electrónica del Boro, se puede identificar que una hibridación sp^2 dejaría sin ocupación electrónica algún orbital perpendicular al plano de los enlaces tipo σ , figura 3.4.

Tabla 3.2: Parámetros de red de los compuestos $W_{0.86}B_3$ y $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$.

Parámetros de red Å	x=0.00	x=0.15	Diferencia
a (Exp)	5.2037(2)	5.2022(1)	0.37 %
a (DFT)	5.193	5.183	
c (Exp)	6.3411(3)	6.3383(2)	2.5 %
c (DFT)	6.290	6.183	
a^I (DFT)	5.2		
a^{II} (Exp)	5.2012		
c^I (DFT)	6.34		0.8 %
c^{II} (Exp)	6.3406		

I Ref. [5], II Ref. [1].

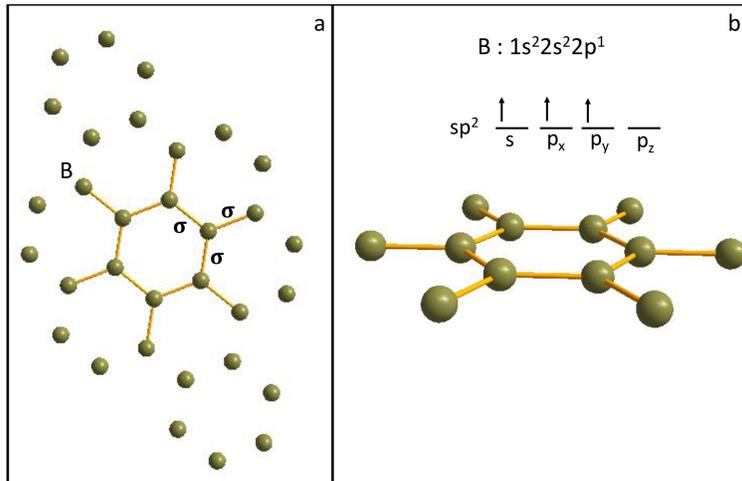


Figura 3.4: a. Red hexagonal formada por los átomos de boro, se muestran los enlaces tipo σ . Figura 3.4: b. Corte perpendicular de un hexágono de boros.

Las figuras 3.5 y 3.6 muestra el resultado del análisis por microscopía electrónica de barrido realizada a la muestra $W_{0.86}B_3$. El análisis por contraste muestra la presencia de dos fases, la zona brillante relacionada con materiales cuya densidad es mayor (tungsteno) y consecuentemente con el compuesto $W_{0.86}B_3$; mientras que las zonas oscuras están asociadas con materiales más ligeros, en este caso, con el exceso de boro necesario para el proceso de síntesis; que cristalizó en la fase β -boro romboedral en acuerdo a lo reportado cuando el boro se somete a fundición por horno de arco eléctrico [1, 4, 7].

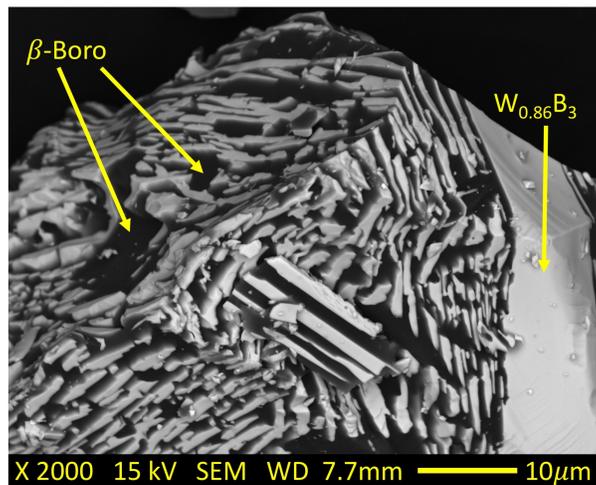


Figura 3.5: Imagen SEM de la muestra $W_{0.86}B_3$ evidenciando la presencia de la fase β -Boro romboedral.

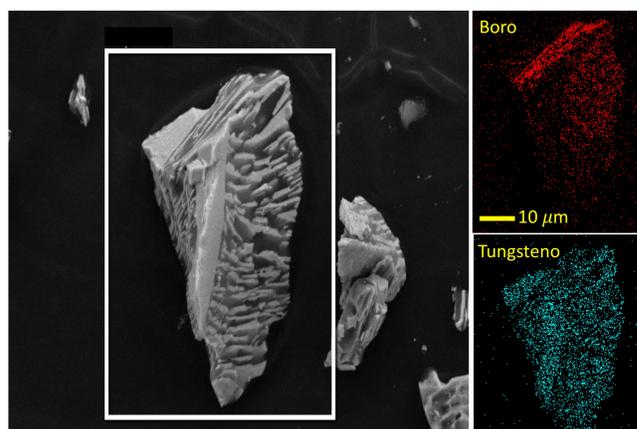


Figura 3.6: Mapeo de elementos boro y tungsteno en una partícula.

La identificación de fases por el método de Rietveld no fue capaz de detectar la presencia de la fase β -boro observada por microscopía electrónica debido principalmente a que la sección eficaz de los átomos de boro es mucho más pequeña respecto a los átomos de tungsteno provocando un dominio de los picos de difracción del compuesto $W_{0.86}B_3$. En el año 2008, Kim et al [8], reportaron las repercusiones sobre las propiedades termoeléctricas como consecuencia de dopar a la fase β -boro con metales de transición. En dicho trabajo, Kim et al, reportan que al dopar con tungsteno en una cantidad igual ó menor al 1 %, se forma predominantemente la fase $W_{0.86}B_3$.¹

Estos resultados, están correlacionados con el hecho de obtener un parámetro de refinamiento relativamente alto ($GoF > 3$), tabla 3.1.

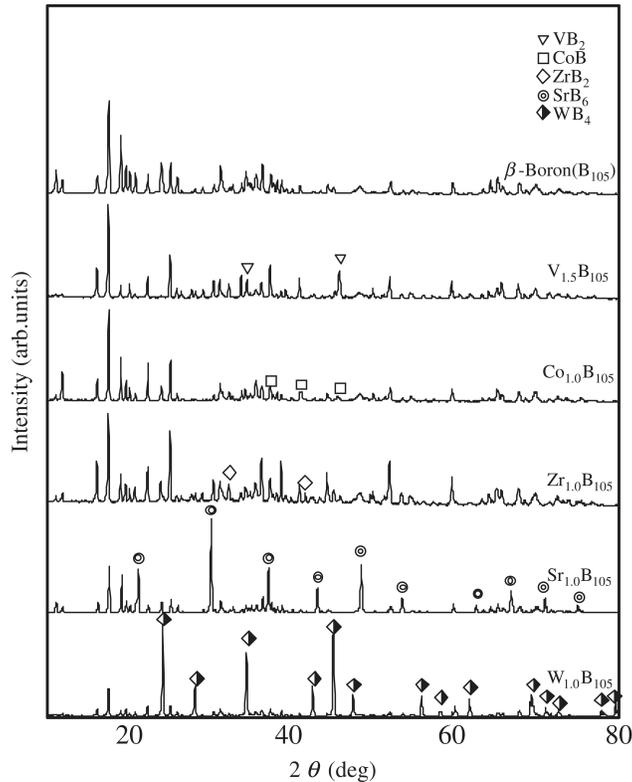


Figura 3.7: Difractogramas presentados por Kim et al en su trabajo [8].

¹En realidad se reporta la fase WB_4 . Sin embargo, en el año 2008, había controversia entre WB_3 y WB_4 como se describe en la sección de introducción del presente trabajo de tesis.

La figura 3.8 muestra la región analizada por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, indexada en acuerdo con la carta cristalográfica PDF No 01-084-4051 relacionada con el grupo espacial P_{63}/mmc (No 194). De acuerdo con la transformada rápida de Fourier (recuadro de la figura 3.8) el eje de zona está localizado en la dirección $[00\bar{1}]$. Mediante la comparación entre la imagen adquirida por microscopía de alta resolución y el modelo de la estructura cristalina del compuesto $W_{0.86}B_3$, situada en la dirección correspondiente al eje de zona, es posible localizar los sitios asociados con los átomos de tungsteno; y más aun, en la imagen son perceptibles la presencia de regiones con vacantes de tungsteno. Este resultado estaría en acuerdo a la presencia de vacancias estimadas por el método de Rietveld. A través de analizar la imagen con el software GATAN se estimó un valor para los parámetros de red de $a = 5.19 \text{ \AA}$ y $c = 6.29 \text{ \AA}$.

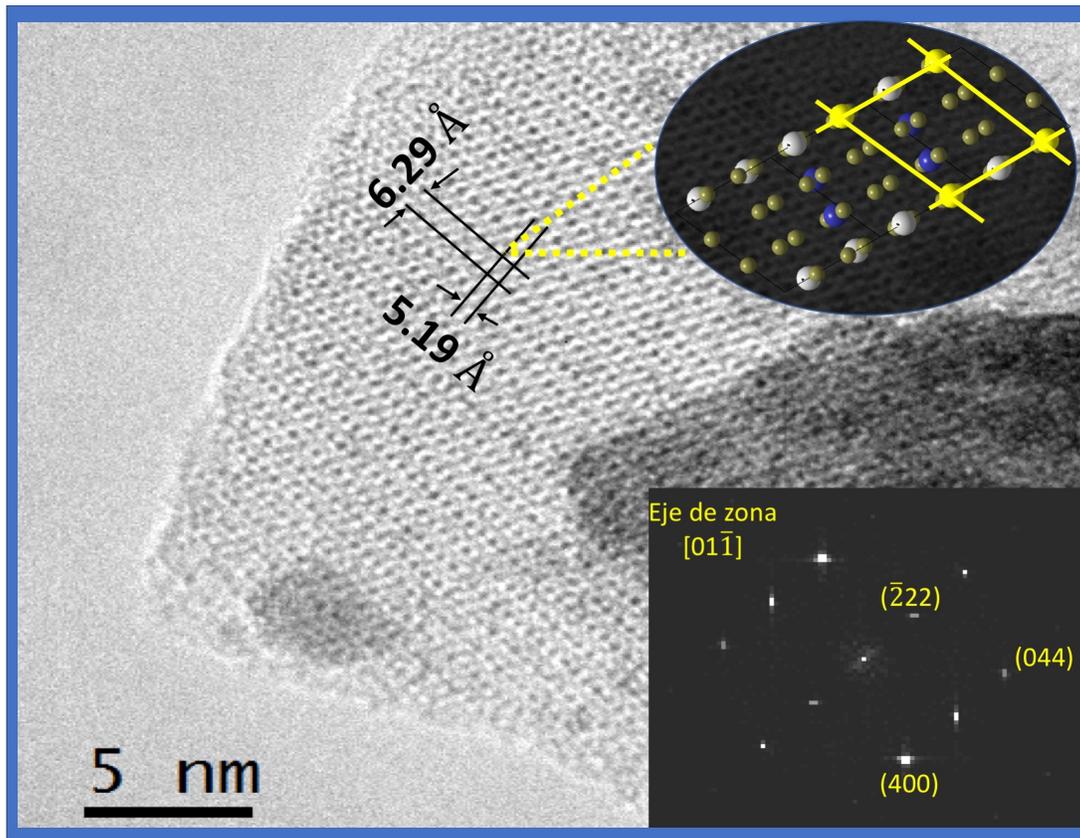


Figura 3.8: Imagen adquirida por microscopía de transmisión de alta resolución del compuesto $W_{0.86}B_3$. El recuadro muestra la FFT y el eje de zona.

3.2. Espectroscopia Mössbauer

El espectro Mössbauer del compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$, figura 3.9, muestra la contribución de tres dobletes con una distribución en la concentración de hierro de aproximadamente 50 % para el sitio 2b y 50 % para el sitio 2c, tabla 3.3. Este resultado experimental sustenta la aproximación realizada para el refinamiento Rietveld y los cálculos computacionales.

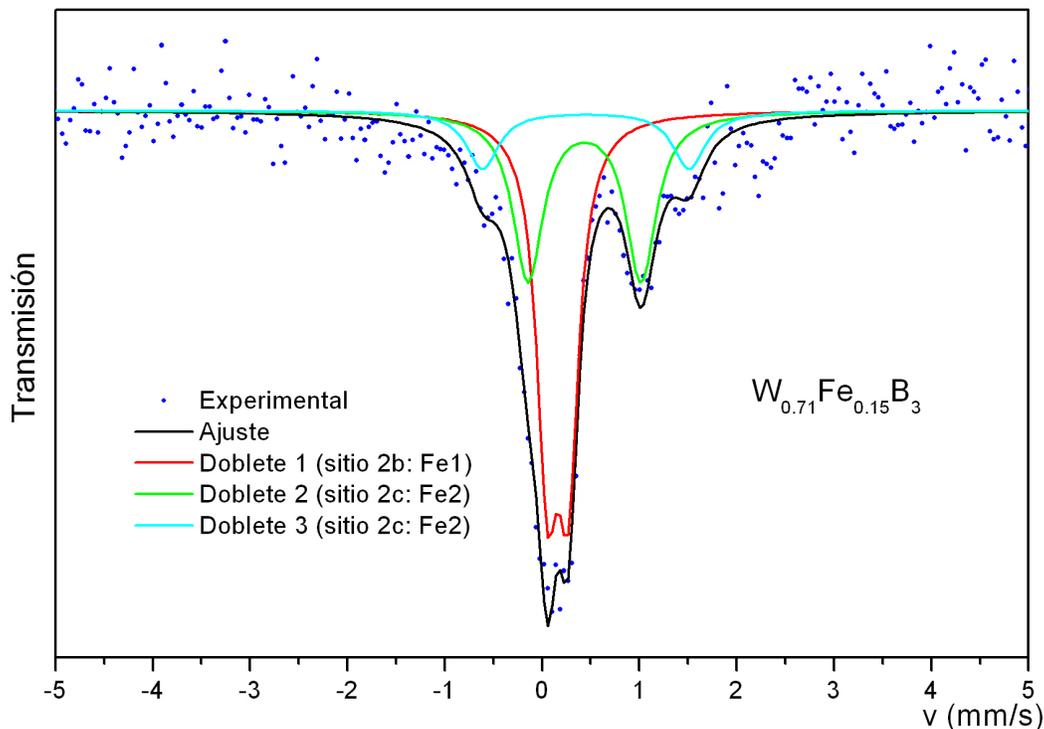


Figura 3.9: En el espectro Mössbauer se observa la contribución de tres dobletes, cada uno relacionado con un sitio de hierro no equivalente al interior de la estructura cristalina

Tabla 3.3: Parámetros Mössbauer del compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$. δ rel. a hierro metálico

Sitio Mössbauer	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Contribución %	Γ (mm/s)
Doblete 1 (sitio 2b : Fe1)	0.28(1)	0.21(2)	50.3(6)	0.26(1)
Doblete 2 (sitio 2c : Fe2)	0.55(3)	1.16(1)	36.4(1)	0.38(2)
Doblete 3 (sitio 2c : Fe2)	0.57(1)	2.12(2)	13.3(6)	0.40(1)

El Doblete 1 se ajustó con un corrimiento isomérico (δ) de 0.28 mm/s y con un desdoblamiento cuadrupolar eléctrico (Δ) de 0.21 mm/s. El valor obtenido para el desdoblamiento cuadrupolar asociado con el doblete 1 es relativamente pequeño y es un indicio de la poca contribución de un gradiente de campo eléctrico en los alrededores de los átomos de hierro colocados en el sitio 2b; y consecuentemente, es indicativo de una coordinación altamente simétrica.

El Doblete 2 se ajustó con un valor de corrimiento isomérico $\delta = 0.55$ mm/s y un valor para el desdoblamiento cuadrupolar eléctrico de $\Delta = 1.16$ mm/s. El valor tan alto para el desdoblamiento cuadrupolar eléctrico, comparado con respecto al valor $\Delta = 0.21$ mm/s asociado con el Doblete 1, es indicativo de una gran asimetría en la coordinación de los sitios de hierro asociados con el sitio de Wyckoff 2c y que estaría relacionado con la presencia de un gradiente de campo eléctrico. La evidencia obtenida experimentalmente con respecto al valor para δ asociado con el Doblete 2; y que es casi el doble comparado con el valor del corrimiento isomérico correspondiente al Doblete 1, implica que existe una diferencia en la valencia entre los átomos de hierro para cada sitio, debido a que el corrimiento isomérico es proporcional a la diferencia de la densidad electrónica en el núcleo entre el absorbedor y la fuente, ecuación 3.1; donde ΔR es el cambio en el promedio del valor del radio nuclear entre el estado excitado y el estado base, $|\Psi_s(0)_A|^2$ y $|\Psi_s(0)_E|^2$ son las densidades electrónicas del absorbedor y del emisor, y $F(Z)$ solo depende de parámetros nucleares.

$$\delta = F(Z) \frac{\Delta R}{R} \left(|\Psi_s(0)_A|^2 - |\Psi_s(0)_E|^2 \right) \quad (3.1)$$

Si la fuente no es alterada, una diferencia entre los valores de corrimiento isomérico para los diferentes sitios de hierro dentro de un compuesto, implica que está presente una diferencia en los estados de valencia, debido a que el efecto de apantallamiento de los electrones $3s$ y $3p_{1/2}$ cambia. Consecuentemente, los valores para δ y Δ asociados con el Doblete 1 son típicos de Fe(III) mientras que aquellos valores asociados con el Doblete 2 son indicativos de Fe(II) [9] .

Para que se pueda formar la capa tipo panal de abeja es necesaria una hibridación tipo sp^2 (sp_xp_y) por parte de los átomos de boro, dejando desocupado a un orbital p_z perpendicular a la capa formada por los átomos de boro, como se ejemplificó en la figura 3.4. Considerando que las capas de átomos de boro tienen deficiencia de electrones, entonces; es viable que se presenten dos mecanismos de interacción entre los átomos de boro y hierro. En primera instancia puede estar presente una interacción tipo π entre los electrones d de los átomos de hierro y los orbitales con deficiencia de electrones p_z de los átomos de boro; este mecanismo, esta en correlación con los valores $\delta = 0.28$ mm/s y $\Delta = 0.21$ mm/s obtenidos para el sitio 2b (Fe1). Por otro lado, es también viable una transferencia total de carga de los átomos de hierro hacia los orbitales p_z de los átomos de boro [10–12], otorgando un cierto grado de enlace tipo iónico, y en donde los electrones transferidos estarían totalmente des-localizados en forma similar a como se ha reportado para capas de borofeno [6]; este mecanismo de interacción está en acuerdo con la aparente presencia de Fe(II) en los sitios 2c (Fe2).

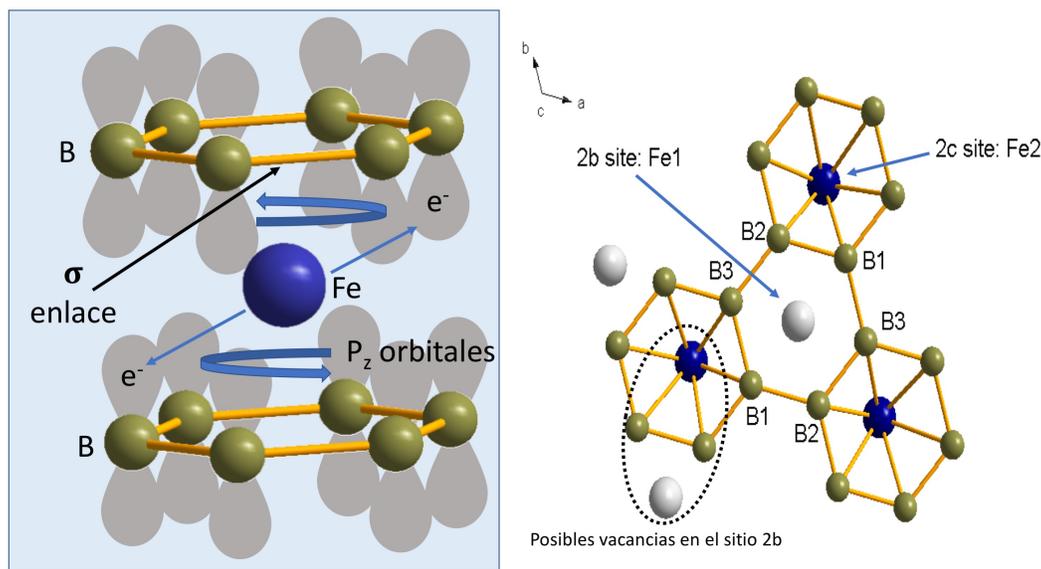


Figura 3.10: Imagen esquemática de los alrededores de los átomos de hierro en el sitio 2c. Bajo esta aproximación, se asume la presencia de una interacción débil entre los átomos de boro y hierro (Fe1) en comparación con los átomos de hierro (Fe2) y Boro.

Consecuentemente, la presencia de electrones itinerantes en los orbitales p_z promueven una mayor fuerza de enlace entre los átomos Fe2 y los átomos de boro. Bajo esta misma argumentación, los átomos de hierro Fe1 estarían limitados a una interacción tipo π con los átomos boro y a una interacción entre metales de transición (W, Fe), figura 3.10. Debido a la intensidad en la fuerza de enlace relacionado con los dos tipos de mecanismos propuestos, habrá una mayor probabilidad de encontrar vacancias en los sitios asociados con las posiciones de Wyckoff 2b comparado contra los sitios 2c.

El Doblete 3, ajustado con un valor para el corrimiento isomérico de 0.57 mm/s y un valor $\Delta = 2.12$ mm/s, provee una pista indirecta de la presencia de vacancias en los sitio 2b. Observemos que el valor $\delta = 0.57$ mm/s es bastante similar al valor $\delta = 0.55$ mm/s del Doblete 2, entonces es plausible suponer que se preserva el mismo estado de valencia entre los sitios de hierro. Sin embargo, también se observa que el valor del desdoblamiento cuadrupolar eléctrico obtenido para el Doblete 3 es mucho mayor que el valor $\Delta = 1.16$ mm/s obtenido para el Doblete 2. Esto podría entenderse si asumimos que existe una alta asimetría alrededor de los átomos de hierro, asociados con el Doblete 3, debido a la presencia de vacancias en las posiciones 2b en la vecindad de los átomos Fe2; promoviendo la contribución hacia un gradiente de campo eléctrico ya existente ($\Delta = 1.16$ mm/s) alrededor de los sitios 2c. Más aun, se puede ver en la tabla 3.3 la contribución en la señal Mössbauer del Doblete 3, asociado con la presencia de vacancias, es del 13.3%. Este porcentaje de contribución está en concordancia con el 14% de vacancias estimadas por difracción de rayos X mediante el método de Rietveld.

3.3. Espectroscopía XPS y DOS

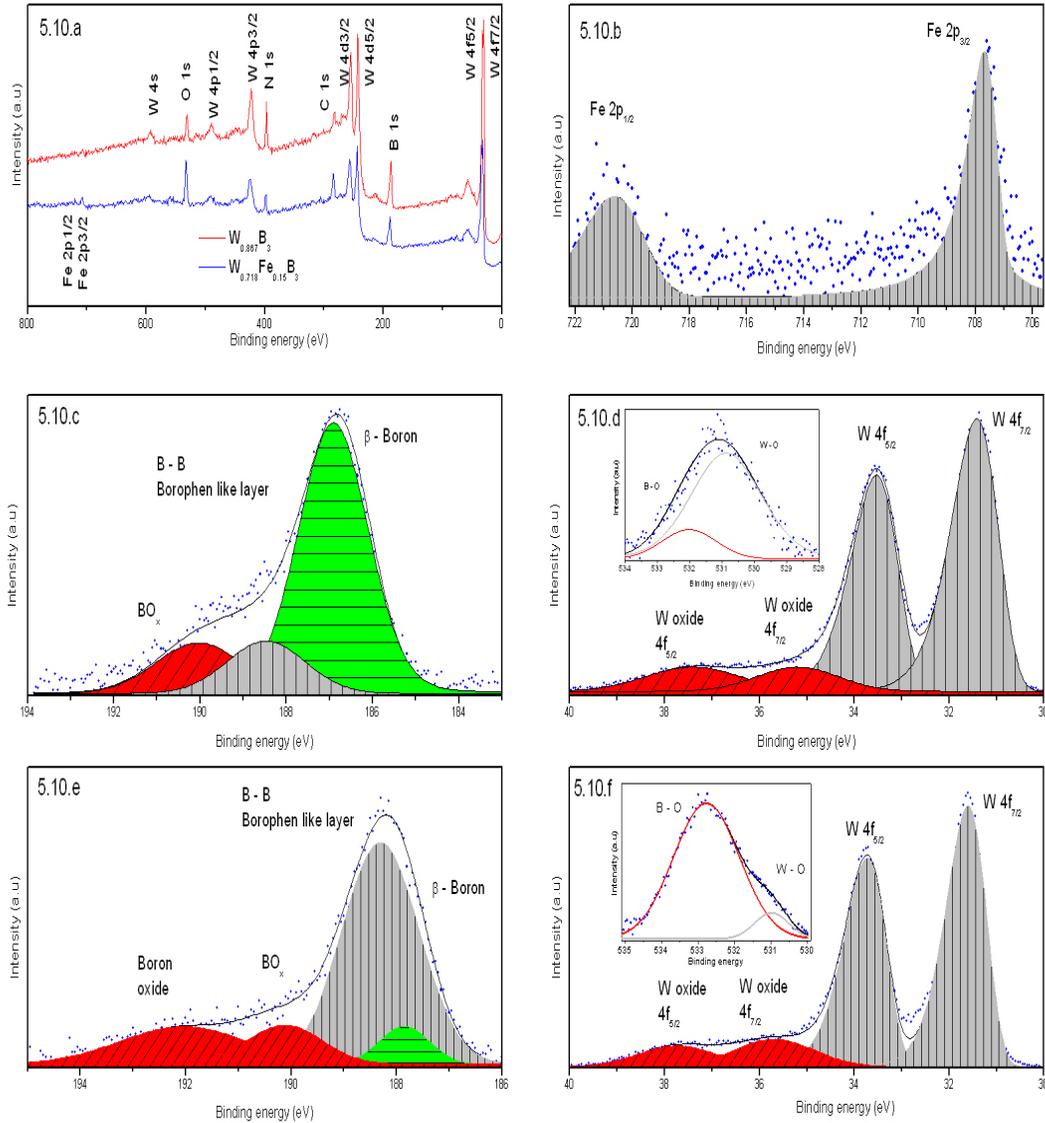


Figura 3.11: Figura 3.11.a Espectro de barrido XPS del compuesto $W_{0.86}Fe_{0.15}B_3$. Figura 3.11.b muestra la región Fe 2p. Figura 3.11.c - d muestra los espectros de alta resolución XPS de las regiones B 2p y W 4f cuando no hay hierro. Figure 3.11.e - f muestra los espectros de alta resolución XPS de las regiones B 2p y W 4f cuando hay sustitución de hierro por tungsteno.

El espectro de barrido para identificación de elementos de los compuestos $W_{0.86}B_3$ y $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$, figura 3.11.a, muestra la presencia de los elementos carbono, oxígeno y nitrógeno; en forma similar a como reporto Lech [4] (figura 3.12). La figura 3.11.b muestra la contribución en energía de enlace relacionada con los átomos de Hierro; para Fe $2p_{1/2}$ con una energía de enlace de 720.99 eV y Fe $2p_{3/2}$ con una energía de enlace de 707.62 eV, ambos resultados dentro del rango de aquellos reportados para hierro elemental [13].

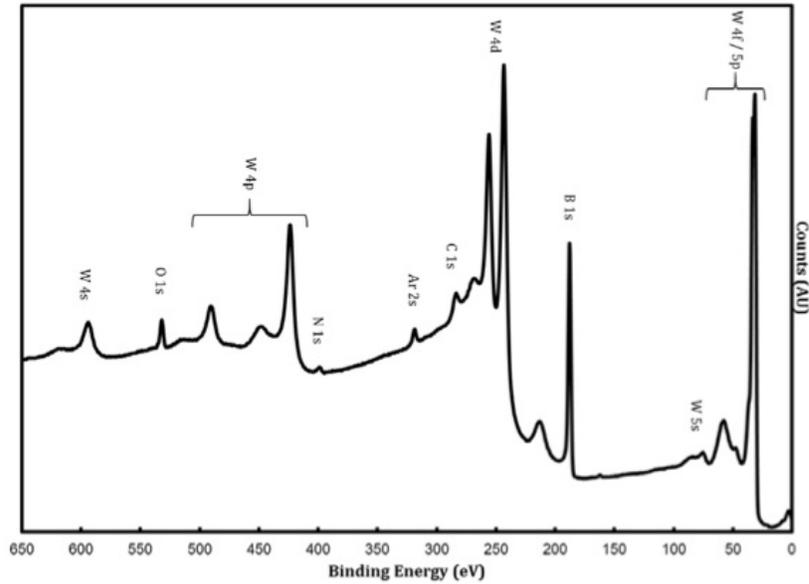


Figura 3.12: Espectro de identificación de elementos mediante XPS reportado por Lech et al, PNAS 112 (11) (2015): 3223-3228. Se observa que están presentes C, N, O.

Las figuras 3.11.c - 3.11.d y 3.11.e - 3.11.f muestran los espectros XPS de alta resolución en las regiones de energía de enlace correspondientes a tungsteno y boro. Se observan dos contribuciones diferentes para los orbitales W $4f_{5/2}$ con energía de enlace entre 37.35 eV - 37.73 eV y con energías de enlace entre 35.15 eV - 35.69 eV para los orbitales W $4f_{7/2}$ (tabla 3.4), estos valores se encuentran dentro del rango de aquellos típicamente reportados para óxido de tungsteno [14-16]; y consecuentemente, no deberían asociarse con el compuesto $W_{0.86}B_3$ como desafortunadamente Tao [1] interpretó, figura 3.13.

En acuerdo a la interpretación realizada por Tao, las contribuciones con valores en la energía de enlace de 37.82 eV y 35.71 eV estarían asociadas con el compuesto $W_{0.86}B_3$; sin embargo, estos valores corresponden más con la presencia de enlaces entre tungsteno y oxígeno.

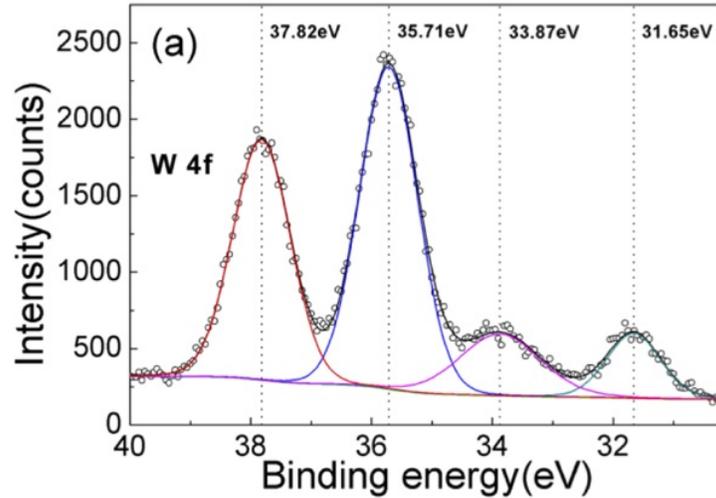


Figura 3.13: XPS de alta resolución en region de Tungsteno reportada por Tao et al, Chem. Mater. 26 (18) (2014): 5297-5302.

La presencia de óxido de tungsteno estaría en acuerdo con la identificación de oxígeno en la señal XPS en la región alrededor de la energía de enlace de 530 eV, asociada con la presencia de enlaces entre átomos de tungsteno y átomos de oxígeno [16] (W - O), recuadros de las figuras 3.11.d y 3.11.f. Más aun, la proporción relativa entre las contribuciones asociadas a los orbitales W 4f de los triboruros es del 84% comparado con un 16% para aquellos orbitales asociados con óxido de tungsteno.

Ademas, la suposición de que hay óxido de tungsteno, estaría complementada mediante el hecho de que debería haber una pequeña fracción de tungsteno metálico sin reaccionar. Estos resultados complementan la suposición respecto a la presencia de vacancias, en acuerdo a lo estimado por difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer.

La contribución en los picos orbitales W $4f$ relacionados con el compuesto $W_{0.86}B_3$ están localizados a energías de enlace con valores de 33.48 eV para los orbitales W $4f_{5/2}$ y de 31.37 eV para los orbitales W $4f_{7/2}$. Estos valores para la energía de enlace son ligeramente menores que aquellos reportados para el carburo de tungsteno WC (W $4f_{7/2}$ 31.5 eV - 31.8 eV) [17, 18] y el material compuesto $B_4C - W_2B_5$ (W $4f_{7/2}$ 31.7 eV) [15]; pero se encuentran dentro del rango de aquellos valores de energía para el compuesto WB_2 con grupo espacial P_{63}/mmc (W $4f_{7/2}$ 31.7 eV) [19]. Adicionalmente, el valor para la energía de 31.37 eV para el pico orbital W $4f_{7/2}$ es más alto que la energía típicamente asociada con Tungsteno metálico (W $4f_{7/2}$ 31 eV) [13, 14]. Este resultado estaría indicando la presencia de un mecanismo de transferencia de carga de los átomos de Tungsteno hacia los átomos de Boro en forma similar a como se planteó para los átomos de Hierro mediante espectroscopía Mössbauer.

Sin embargo, debido a que la espectroscopía XPS no tiene la misma resolución que una técnica nuclear como la espectroscopía Mössbauer, la hipótesis sobre la existencia de un proceso de transferencia de carga de los átomos de tungsteno hacia los átomos de boro se reforzó mediante la estimación de la carga de Mulliken y el cálculo de la función de localización electrónica para el compuesto $W_{0.86}B_3$, en acuerdo al código CASTEP. El valor de la carga de Mulliken obtenido para los átomos de tungsteno es de $1.32e^-$ mientras que para los átomos de boro se obtuvo un valor de $-0.44e^-$; este resultado pone en evidencia el comportamiento de una polarización de la carga entre los átomos de boro y tungsteno. El análisis mediante función de localización electrónica, figura 3.14, muestra como los valores mínimos se encuentran en los alrededores de los átomos de Tungsteno, interpretado como regiones de alta deslocalización electrónica, mientras que la localización electrónica se incrementa alrededor de los átomos de boro. Adicionalmente, se puede observar que el mayor carácter de localización electrónica se encuentra entre las interacciones boro - boro; y consecuentemente, este resultado apoya la hipótesis de enlaces covalentes tipo σ para formar las capas de boro. Además, se puede observar la presencia de enlaces σ distorsionados (círculos blancos en la figura 3.14) alrededor de los sitios 2c y que consecuentemente pueden provocar una modificación de las distancias interatómicas.

Este resultado correlaciona bien con las distancias interatómicas estimadas por el Método de Rietveld para los átomos de boro, tabla 3.1.

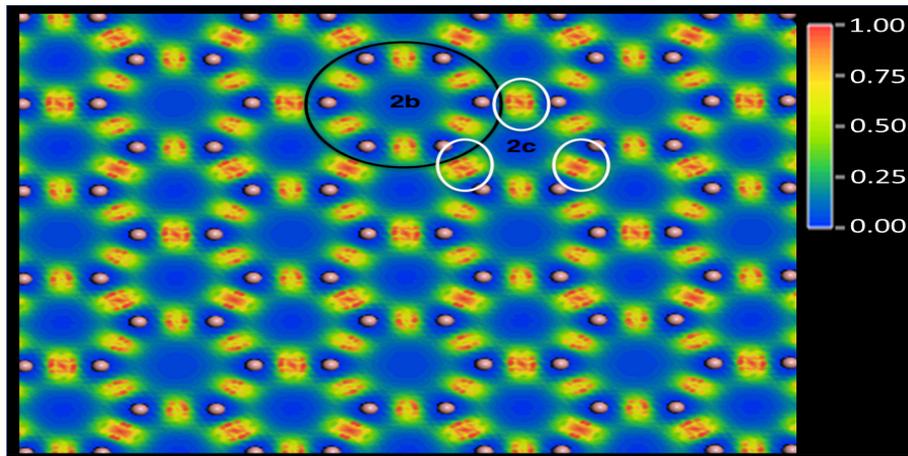


Figura 3.14: En el compuesto $W_{0.86}B_3$, se muestra la presencia de enlaces tipo σ distorsionados (resaltados por los círculos blancos) alrededor de los sitios 2c.

Este mecanismo de enlace se puede extrapolar al compuesto $W_{0.86}Fe_{0.15}B_3$ desde que la propuesta de enlaces distorsionados ajusta bien con la presencia de un valor elevado para el desdoblamiento cuadrupolar eléctrico, indicador de una alta asimetría alrededor de los átomos de hierro en el sitio 2c, tabla 3.3. Más aun, se observa un incremento de energía para el orbital W $4f_{7/2}$ de 31.37 eV a 31.60 eV conforme se substituyó hierro por tungsteno; sugiriendo que la sustitución promueve aun más el mecanismo de transferencia de carga hacia los átomos de boro.

La deconvolución para el orbital B 1s muestra tres contribuciones. Aquellas localizadas hacia bajas energías alrededor de los 187 eV estarán relacionadas con la presencia de la fase boro romboedral [20]. Las energías por arriba de 190 eV estarán relacionadas con las contribuciones provenientes de la formación de óxidos de boro y consecuentemente de los enlaces entre átomos de boro y átomos de oxígeno, formados principalmente por el exceso de boro requerido para la síntesis de los compuestos $W_{0.86}B_3$ y $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$; y por la presencia de oxígeno, detectada mediante XPS.

La contribución en la región de los 188 eV estará asociada con las capas tipo borofeno como ha sido reportado para arreglos similares [19,21], sin embargo, como se puede observar existe un pequeño corrimiento hacia bajas energías conforme se sustituye hierro por tungsteno; una vez más, relacionado con la transferencia de carga del metal de transición hacia las capas de boro.

Tabla 3.4: Energías de enlace obtenidas mediante análisis por XPS

Región	$W_{0.86}B_3$		$W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$	
	EE (eV)	ΔE (eV)	EE (eV)	ΔE (eV)
Fe $2p_{1/2}$	-	-	720.99	13.37
Fe $2p_{3/2}$	-	-	707.62	
W $4f_{5/2}$	33.48	2.11	33.73	2.13
W $4f_{7/2}$	31.37		31.60	
W $4f_{5/2}$ (Óxido)	37.35	2.20	37.73	2.04
W $4f_{7/2}$ (Óxido)	35.15		35.69	
B $1s$ (β -Boro)	186.91	-	187.87	-
B $1s$ (Capa tipo borofeno)	188.47	-	188.30	-
B $1s$ (Subóxido)	190.04	-	190.12	-
B $1s$ (Óxido)	-	-	192.04	-
O $1s$ (W - O)	530.70	-	530.88	-
O $1s$ (B - O)	532.02	-	532.44	-

Las figuras 3.15.a y 3.15.b muestran la Densidad de Estados total y parcial de los compuestos $W_{0.86}B_3$ y $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$. Se pueden observar tres resultados principales: a) el perfil de la Densidad de Estados total del compuesto $W_{0.86}B_3$ no muestra un cambio significativo cuando los átomos de hierro sustituyen a los átomos de tungsteno, sugiriendo que existe una distribución muy similar de la densidad de carga electrónica entre los metales de transición (W, Fe) y el Boro; b) la sustitución de hierro por tungsteno produce un incremento en la Densidad de estados al nivel de Fermi de 5.3 estados/eV en comparación

con el compuesto $W_{0.86}B_3$ que tiene 1.67 estados/eV al nivel de Fermi, figura 3.15.c, indicando que existe un incremento en la población electrónica comparado con el compuesto $W_{0.86}B_3$; y c) está presente una pequeña modificación al perfil de la Densidad de Estados cerca del valor -2 eV como resultado de sustituir hierro.

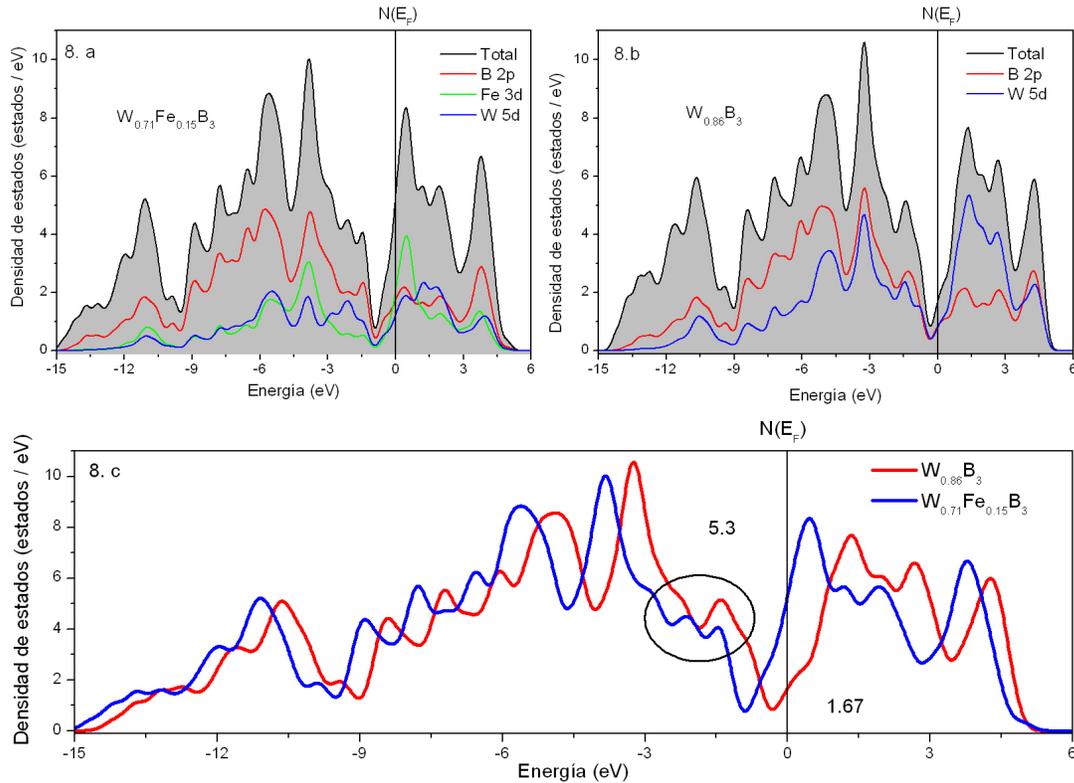


Figura 3.15: Las figuras 3.15.a y 3.15.b muestran la Densidad de Estados totales y parciales de los compuestos $W_{0.86}B_3$ y $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$. Figura 3.15.c se observa un incremento de los estados al nivel de Fermi.

Una característica común presente en el perfil de la Densidad de Estados en compuestos formados por metales de transición - boro es la aparición de un valle alrededor de la energía de Fermi [22]. Se ha justificado que la formación del valle en el perfil de la Densidad de Estados para aleaciones binarias metal de transición - boro tiene cuatro posibles orígenes. Un proceso de formación explica que puede estar relacionado al carácter iónico entre los componentes; otro posible mecanismo de formación es debido a la presencia de enlaces

entre los orbitales $p - d$; un proceso alternativo para la formación del valle en la Densidad de Estados, esta relacionado con la hibridación de los orbitales p , como fue evidenciado en el compuesto AlB_2 donde no hay orbitales d presentes que interaccionen con los orbitales p de los átomos de boro; finalmente, una posibilidad es que este presente un mecanismo de resonancia entre orbitales d [12]. El hecho de que el perfil en la Densidad de Estados del compuesto $W_{0.86}B_3$ se mantiene prácticamente sin cambios significativos comparado con el compuesto donde se sustituye hierro, indica que el principal mecanismo de formación del valle presente en las aleaciones $W_{0.86}B_3$ y $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$ es debido a la hibridación sp^2 presente en la capa tipo borofeno formada por los átomos de boro. Sin embargo, la pequeña modificación presente el perfil de la Densidad de Estados cerca de la region de energía -2 eV, es consecuencia de un aumento en la interacción de los orbitales d de los átomos de hierro con los orbitales p_z de los átomos de boro, en comparación con los átomos de tungsteno. Esto sugiere que el principal mecanismo de enlace entre capa metal de transición - capa de boro es debido a la interacción de los orbitales d y los p_z deficientes de carga. Este resultado es totalmente congruente con los valores de corrimiento isomérico $\delta = 0.28$ mm/s y de desdoblamiento cuadrupolar eléctrico $\Delta = 0.21$ mm/s obtenidos para el compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$ y que son representativos de Fe(III) con interacción tipo π en sus orbitales d .

3.4. Cálculos computacionales bajo presión: $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$

Considerando que experimentalmente se ha reportado que el compuesto $W_{0.86}B_3$ mantiene estabilidad estructural hasta 86 GPa de presión [23]. Los cálculos teóricos se realizaron en pasos de 5 GPa hasta alcanzar los 50 GPa de presión. Subsecuentemente, los cálculos se realizaron con valores de presión en pasos de 25 GPa hasta llegar a 100 GPa. En la figura 3.16 se muestra la variación en los parámetros de red (a y c) y el volumen de la celda unitaria (V) como función de la presión. Se observa un decremento monótono para todos los parámetros de red sin observar de alguna variación abrupta.

Este resultado es un primer indicador de la no existencia de una transición de fase del compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$ por estar sometido a una presión externa de hasta 100 GPa. La reducción en los parámetros de red es casi de la misma magnitud; para la dirección c hay una disminución del 8.5 % mientras que en la dirección paralela al parámetro de red -a- esta presente una reducción de aproximadamente 6.3 %. En el caso del volumen de la celda unitaria hay una reducción total del 20 %.

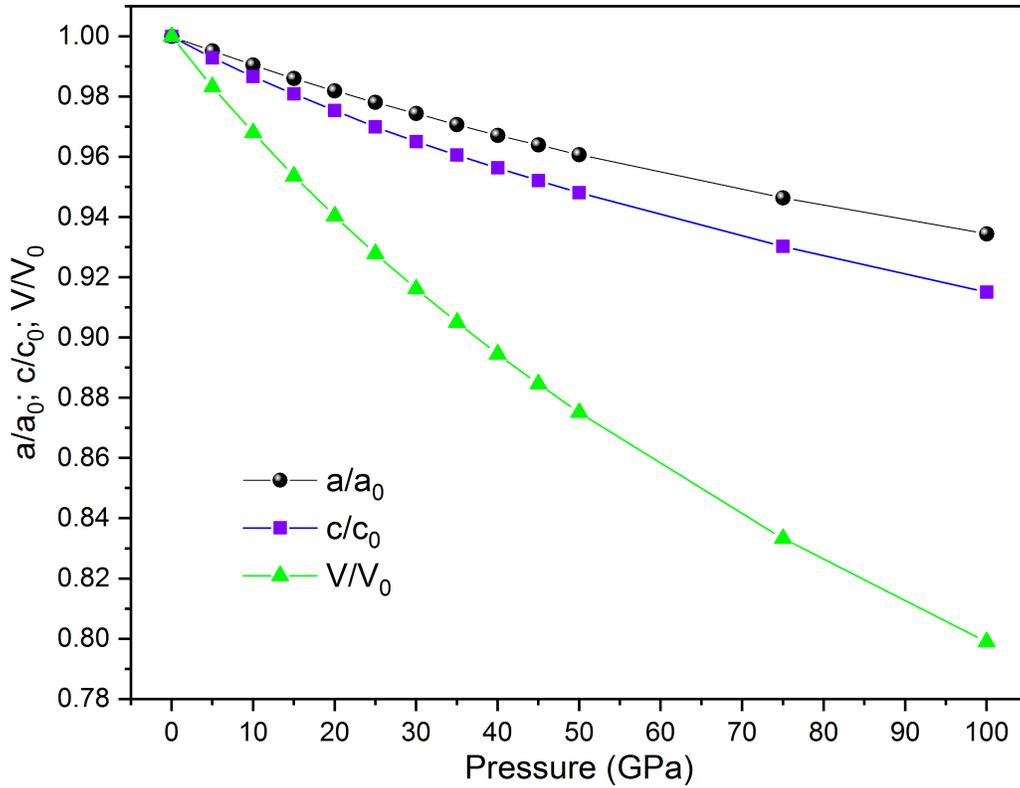


Figura 3.16: Parámetros de red como función de la presión del compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$.

Para describir el comportamiento elástico del compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$ se consideran cinco constantes elásticas (C_{ij}) independientes, como resultado de las operaciones de simetría presentes en una celda tipo hexagonal. Los cálculos se desarrollaron mediante el método de aproximación lineal de tensión-esfuerzo $\sigma_{ij} = \sum C_{ijkl}\epsilon_{kl}$, donde σ_{ij} y ϵ_{kl} son los tensores de segundo rango de tensión y esfuerzo, respectivamente.

Donde σ_{ij} es la tensión que actúa en la dirección x_i sobre el plano perpendicular a la dirección x_j , de tal forma que $\sigma_{i \neq j}$ son tensiones cortantes, figura 3.17. Así por ejemplo, la notación $C_{1111} \rightarrow C_{11}$ hace referencia a la relación de σ_{11} con ϵ_{11} . Y en general, $11 \rightarrow 1$; $22 \rightarrow 2$; $33 \rightarrow 3$; $23 = 32 \rightarrow 4$

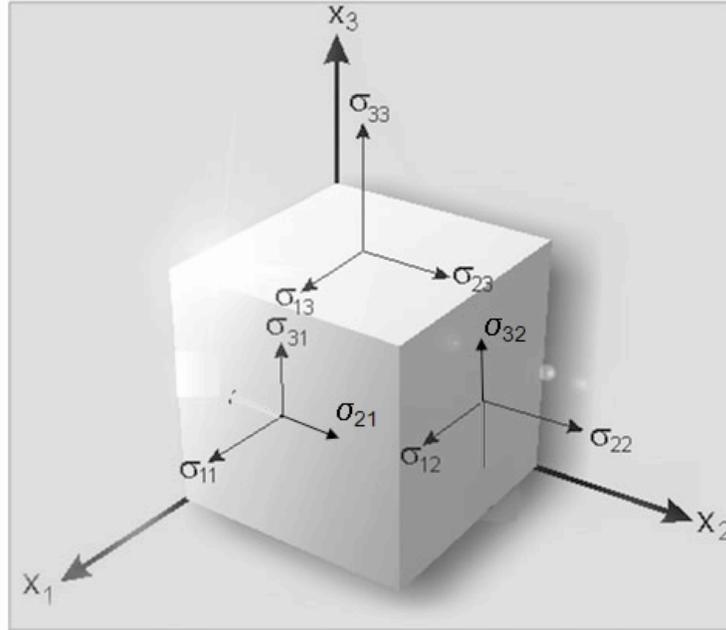


Figura 3.17: Imagen representativa de las tensiones σ_{ij}

Se comprobó la estabilidad mecánica del compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$ mediante los criterios de estabilidad estructural de Born [24], que para celdas hexagonales debe cumplir con las relaciones presentadas en la ecuación 3.2.

$$C_{11} > 0 \quad C_{44} > 0 \quad 2C_{66} > 0; C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0 \quad (3.2)$$

Los valores obtenidos para las constantes elásticas C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{12} , y C_{13} se muestran en la tabla 3.5. Como se puede observar, todas las constantes elásticas son positivas; y consecuentemente, se puede inferir que la estructura hexagonal del compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$ es elásticamente estable en el rango de presiones: 0 - 100 GPa.

Tabla 3.5: Constantes elásticas C_{ij} y dureza H_v del compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$. Los parámetros elásticos C_{ij} y H_v estan en GPa

Presión (GPa)	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{12}	C_{13}	H_{vChen}	H_{vTian}
0	545	404	206	134	178	24.30	24.19
5	564	434	213	146	199	23.18	23.31
10	584	460	218	160	217	22.23	22.54
15	629	487	229	178	229	22.87	23.29
20	659	508	233	191	247	22.28	22.86
25	675	529	242	200	262	22.01	22.69
30	692	547	250	212	276	21.65	22.43
35	707	587	252	226	290	21.18	22.07
40	740	609	258	239	303	21.35	22.33
45	772	626	267	254	317	21.42	22.49
50	798	648	277	270	337	21.21	22.37
75	898	752	294	343	409	19.10	20.65
100	990	833	321	404	485	18.04	19.84
0	-	-	-	-	-	25.5 ^a	
0	-	-	-	-	-	27 ^b	
0	-	-	-	-	-	~26 ^c	

^aExp $W_{0.86}B_3$ [1], ^bExp $W_{0.66}Mo_{0.2}B_3$ [25], ^cExp $W_{0.66}A_{0.2}B_3$ con A = Y, Dy, Gd, Tb, Er [26].

El módulo de Bulto (B) y el módulo de corte (G), referentes al compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$, se calcularon mediante las constantes elásticas en la aproximación de Hill [28]. Bajo esta aproximación, los módulos B y G son el promedio aritmético de los módulos bajo las aproximaciones de *Voigt* (B_V , G_V) y *Reuss* (B_R , G_R); $B = \frac{B_V+B_R}{2}$ y $G = \frac{G_V+G_R}{2}$.

De acuerdo a las expresiones definidas para una celda hexagonal.

$$B_V = \frac{1}{9}[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] \quad (3.3)$$

$$B_R = \frac{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (3.4)$$

$$G_V = \frac{1}{15}(2C_{11} - C_{12} + C_{33} - 2C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66}) \quad (3.5)$$

$$G_R = \frac{5}{2} \frac{C_{44}C_{66}[C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2]}{3B_VC_{44}C_{66} + (C_{44} + C_{66})[C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2]} \quad (3.6)$$

El módulo de Young (E) y la razón de *Poisson* (ν) se calcularon considerando su relación mediante las constantes elásticas (C_{ij}) [29, 30]. La dureza Vickers (H_v) se estimó mediante la aproximación semi - empírica propuesta por Chen [31] y el modelo microscópico propuesto por Tian [32].

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (3.7)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (3.8)$$

$$H_{vChen} = 2 \left(\frac{G^3}{B^2} \right)^{0.585} - 3 \quad (3.9)$$

$$H_{vTian} = 0.92 \left(\frac{G}{B} \right)^{1.137} G^{0.708} \quad (3.10)$$

Los valores calculados para la dureza H_{vChen} y H_{vTian} muestran un decrecimiento desde 24.3 GPa y 24.2 GPa a cero presión hasta alcanzar valores de 18.0 GPa y 19.8 GPa para presiones externas de 100 GPa, tabla 3.5. Los valores de dureza obtenidos se compararon con los valores experimentales previamente reportados de compuestos similares debido a que no hay trabajos experimentales previos, ni trabajos teóricos, para el compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$. Derivado de esta comparación, se determinó una diferencia máxima de aproximadamente el 10 %.

De la figura 3.18 se puede observar que G no presenta un cambio significativo conforme se aumenta la presión, variando de $G = 180$ GPa a presión cero hasta alcanzar $G = 275$

GPa cuando se aplica una presión hidrostática de 100 GPa, este resultado sugiere que el compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$ posee una elevada resistencia a cambiar su forma por efecto de esfuerzos cortantes.

Por otro lado, el módulo de bulto y el módulo de Young muestran una variación considerable por efecto de la presión aplicada, elucidando que el compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$ tiende a ceder bajo esfuerzos de compresión por cambio de volumen.

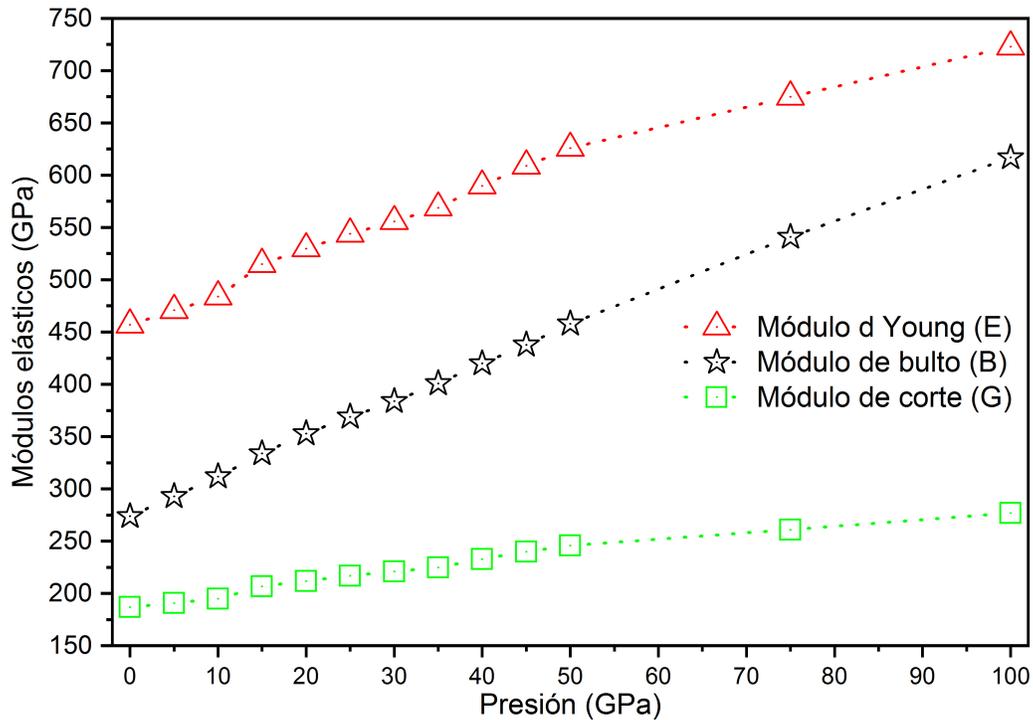


Figura 3.18: Gráfica de los módulos elásticos como función de la presión. Se observa que el módulo de corte (G) se mantienen casi invariante comparado contra los módulos de bulto (B) y de Young (E)

La razón de Poisson ν y el criterio de Pugh (G/B) son dos parámetros auxiliares para describir el comportamiento entre un material quebradizo y un material dúctil. Valores por debajo de 0.3 para ν es indicativo de un material quebradizo, por el contrario, para materiales dúctiles el valor de ν estará por arriba de 0.3 [33]. Además, para materiales

dúctiles el valor del parámetro de Pugh estará por debajo de 0.5, caso contrario el material se comportará con una naturaleza quebradiza [29]. En la figura 3.19 se puede observar un incremento del parámetro de Poisson desde un valor de 0.22 hasta casi alcanzar 0.31, indicando que podría haber un comportamiento del material $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$ de quebradizo hacia dúctil para presiones superiores a 75 GPa. Un resultado similar se obtiene mediante el parámetro de Pugh, quien varía desde un valor de 0.68 a presión cero hasta casi alcanzar 0.45 a 100 GPa.

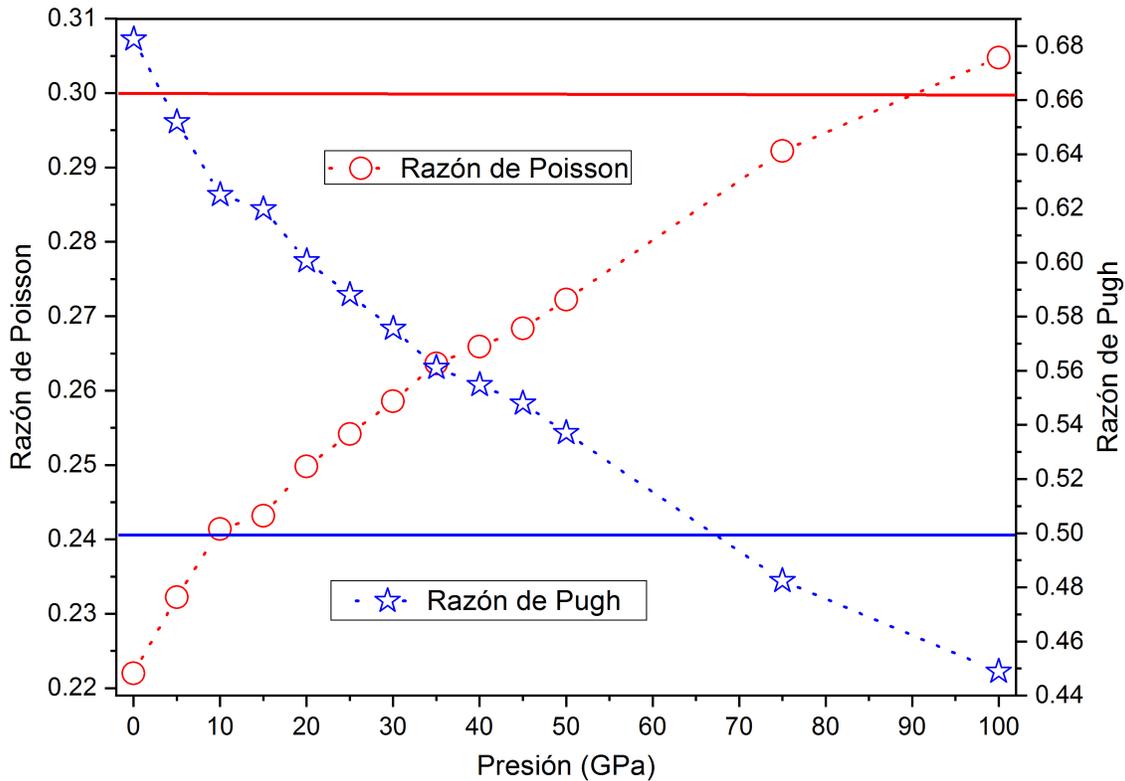


Figura 3.19: Variación de la razón de Poisson (ν) y el parámetro de Pugh (G/B) bajo efectos de la presión.

Se calcularon los parámetros de presión de Cauchy perpendiculares (dirección -a-) $P_{(100)}$ y paralelos (dirección -c-) $P_{(001)}$; para una celda con estructura hexagonal, en acuerdo a su relación con las constantes elásticas [30]. En un rango de presión desde 0 GPa hasta 100 GPa. Sin embargo, los resultados más interesantes se obtuvieron para presiones por

debajo de los 50 GPa, figura 3.20. En acuerdo a lo establecido por Pettifor [39], un material con valores positivos en la presión de Cauchy tiene una mayor contribución de enlace metálico y tenderá a presentar una mayor ductilidad mientras que valores negativos para la presión de Cauchy están asociados para compuestos con un mayor carácter covalente; y consecuentemente, el material tendera a presentar un comportamiento quebradizo.

$$P_{(100)} = C_{13} - C_{44} \qquad P_{(001)} = C_{12} - C_{66} \qquad (3.11)$$

En primera instancia se puede observar que a presión cero, la dirección c tiene un mayor carácter covalente comparado contra la dirección a, en el mismo rango de presiones. Estos resultados están de acuerdo con los resultados presentados mediante difracción de rayos X, XPS y espectroscopía Mössbauer para el compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$. En la gráfica 3.20 se puede observar, a 10 GPa de presión, la presencia de una transición de un mayor carácter covalente hacia un mayor carácter metálico. Más aun, se puede observar la presencia de una segunda transición alrededor de 45 GPa.

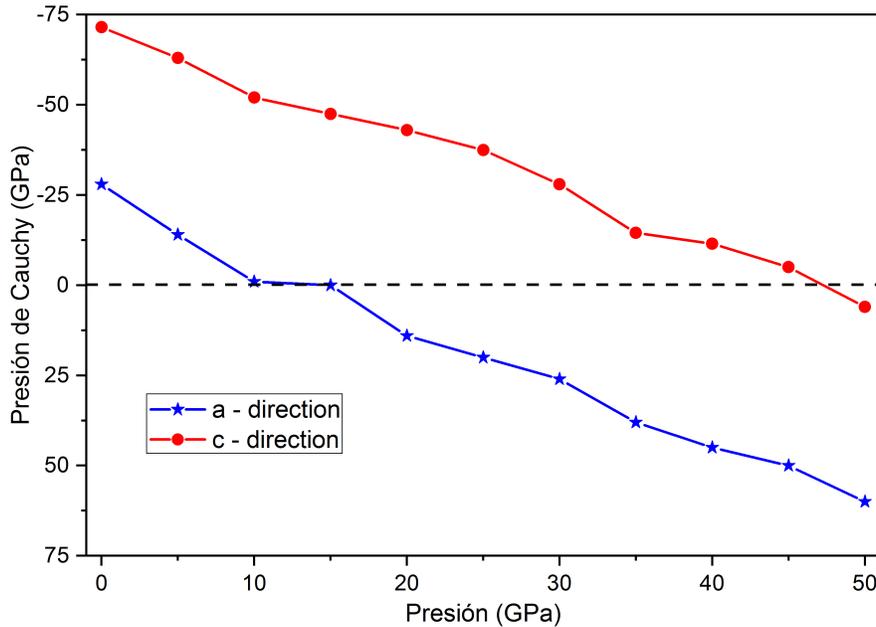


Figura 3.20: Presión de Cauchy calculada para el compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$. La línea punteada referencia la transición entre el carácter covalente y el carácter metálico.

Las dos transiciones observadas mediante los parámetros de Cauchy se manifestaron en el comportamiento del índice de anisotropía universal A_u como función de la presión [30, 38, 40].

$$A_u = 5\frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \geq 0 \quad (3.12)$$

Se puede observar, figura 3.21, variaciones abruptas en el índice universal de anisotropía alrededor de dos valores mínimos. El primero registrado a 15 GPa, relacionado con la transición de un comportamiento predominantemente covalente hacia un comportamiento con mayor carácter metálico en la dirección -a- de la celda unitaria hexagonal del compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$. El segundo mínimo se localiza a 40 GPa y está relacionado con la transición en la dirección -c-. Con base en lo anterior, es posible proponer que el compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$ tiene su límite de estabilidad mecánica alrededor de los 40 GPa de presión externa antes de que sus propiedades elásticas comiencen a cambiar drásticamente, pues como sugieren los cálculos por arriba de 40 GPa el material en su totalidad tendrá un comportamiento predominantemente dúctil, dicho de otra forma, el material comenzaría a ceder a deformaciones plásticas.

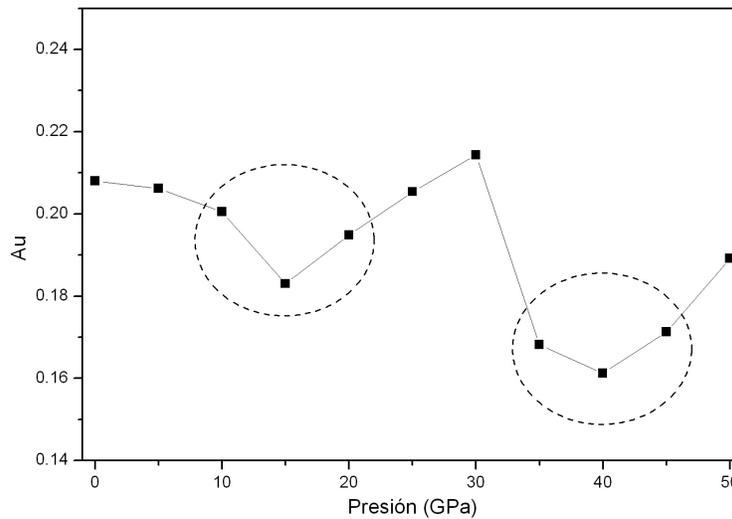


Figura 3.21: Comportamiento del índice de anisotropía universal en función de la presión. Se observan variaciones abruptas alrededor de dos mínimos, localizados a 15 GPa y 40 GPa.

La figura 3.22 corresponde a los resultados experimentales referentes al compuesto $W_{0.86}B_3$ reportados por Xiong y colaboradores [23], reimpresos en el presente trabajo doctoral para propósitos de comparación. Xiong estudió el compuesto $W_{0.86}B_3$ desde 0 GPa hasta 86 GPa; y mostró que el material comienza a ceder ante deformaciones plásticas a 40 GPa de presión. En ese sentido, los cálculos presentados para el compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$ muestran un cierto grado de coincidencia.

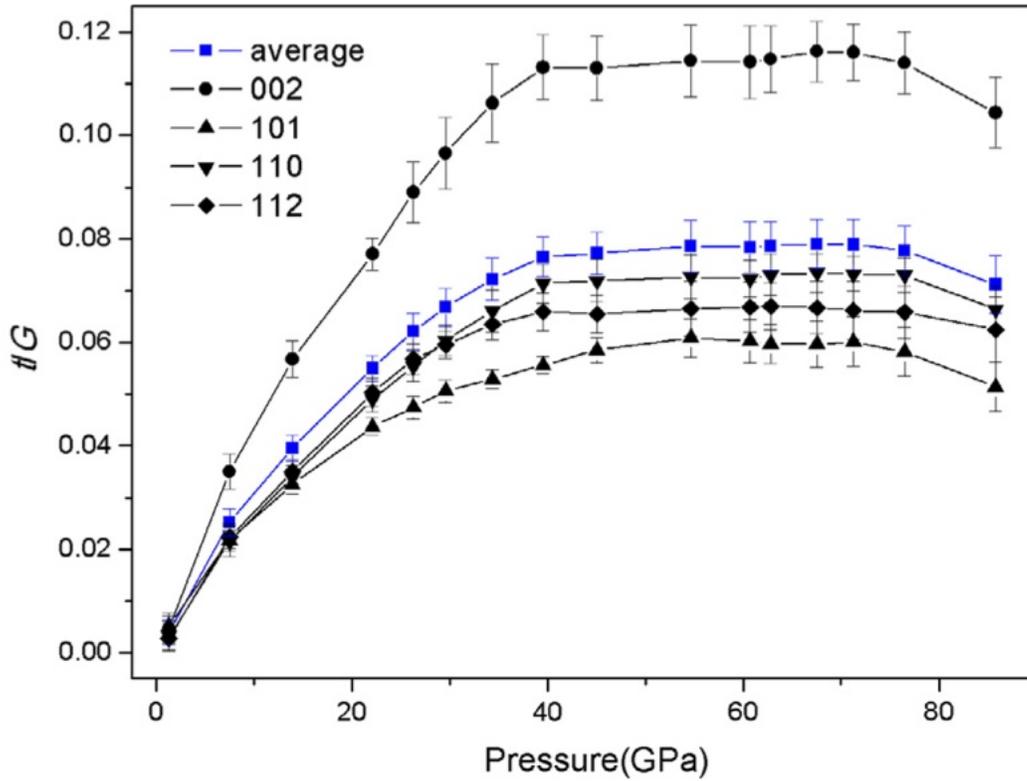


Figura 3.22: Gráfica presentada por Xiong et al. En su trabajo experimental muestra que el compuesto WB_3 comienza a deformarse plásticamente a los 40 GPa de presión.

Capítulo 4

Resultados y discusión: triboruro de molibdeno

4.1. Difracción de rayos X

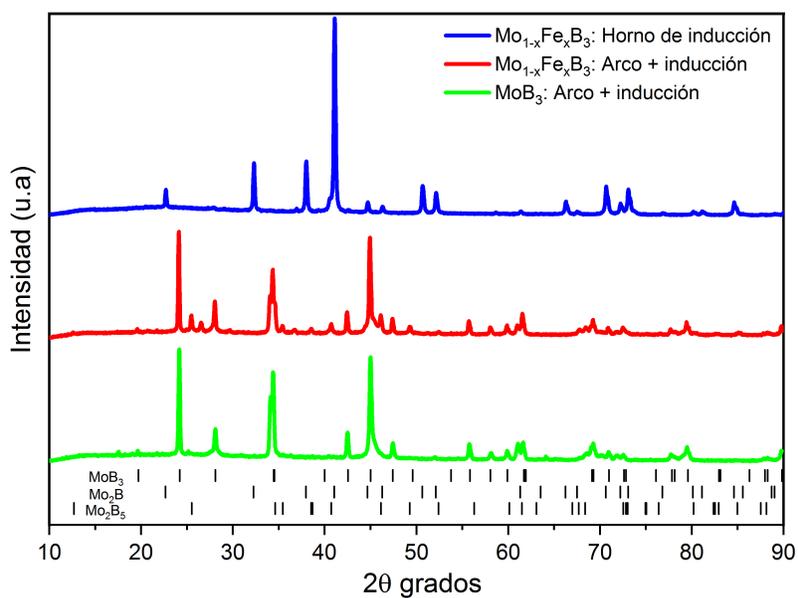


Figura 4.1: Difractograma del compuesto $\text{Mo}_{0.86}\text{B}_3$ y los intentos con sustitución de hierro.

Se puede observar que no hay una incorporación de hierro a la estructura.

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos para el compuesto triboruro de molibdeno. En esta ocasión, a diferencia del compuesto con tungsteno, no se alcanzó el objetivo de dopar al compuesto con hierro pues al intentar realizar la reacción el único resultado que se obtenía era la segregación de los componentes en fases secundarias, figura 4.1.

Consecuentemente, se procedió a estudiar al compuesto MoB_3 sin dopaje de hierro. A diferencia de los compuesto $W_{0.86}B_3$ y $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$ cuyo proceso de formación es inmediato en el horno de arco, el proceso de síntesis para el triboruro de molibdeno necesitó de por lo menos seis tratamientos en el horno de arco para alcanzar la formación de la fase en acuerdo a los picos de difracción que deberían estar presentes en el grupo espacial $P6_3/mmc$, figura 4.2.

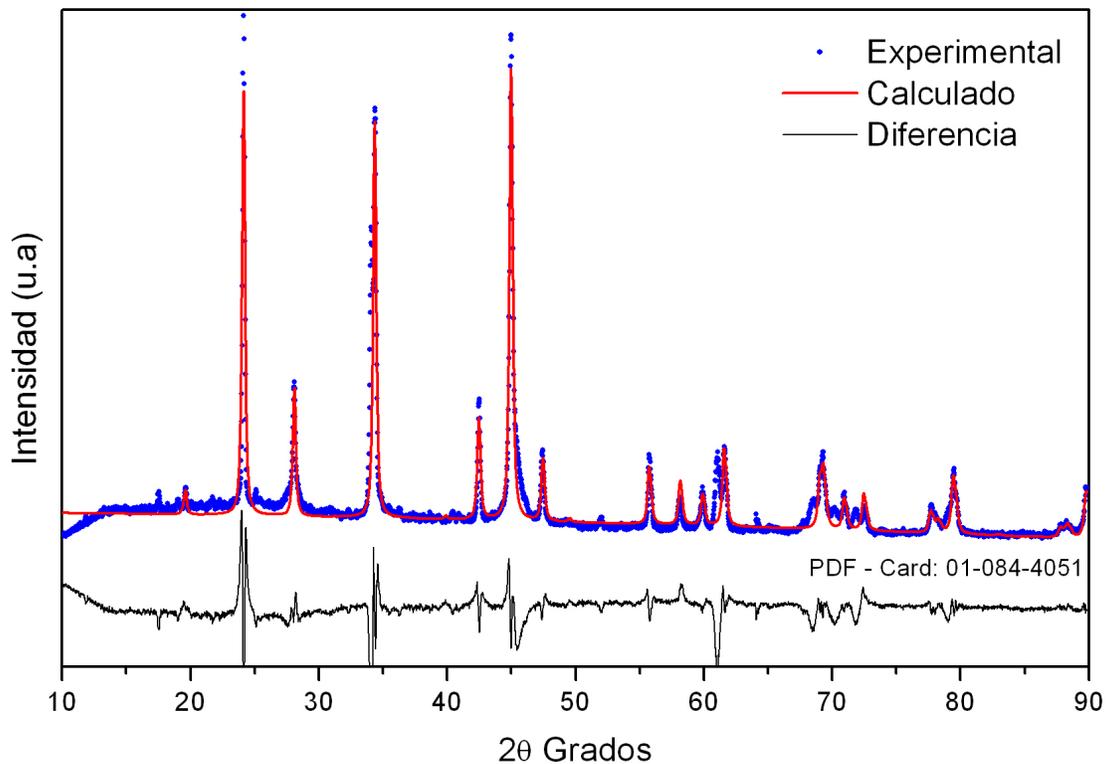


Figura 4.2: Refinamiento Rietveld del compuesto $Mo_{0.86}B_3$.

Tabla 4.1: Parámetros obtenidos mediante refinamiento Rietveld del compuesto $Mo_{0.86}B_3$

Sitio	x/a	y/b	z/c	Ocupación x=0.00
Mo1 - 2b	0	0	1/4	0.73
Mo2 - 2c	1/3	2/3	1/4	1.00
B - 12i	0.3316	0	0	1.00
GoF				6.4
Longitud de enlace			x=0.00 (Å)	
B - Mo1			2.3453	
B - Mo2			2.3552	
B - B			1.7287	
B - B			1.7558	

En acuerdo a los resultados obtenidos mediante el método de Rietveld, tabla 4.1, se obtuvo que el mejor ajuste correlaciona con la presencia de aproximadamente el 14 % de vacancias en los sitios de molibdeno, en forma muy similar a como se obtuvo para el compuesto $W_{0.86}B_3$. Mas aun, nuevamente se vuelve a obtener dos diferentes distancias interatómicas entre los átomos de boro. Sugiriendo nuevamente, en analogía a lo presentado en el capítulo anterior para el compuesto $W_{0.86}B_3$, la presencia de una distorsión en la coordinación de la red hexagonal compuesta por los átomos de boro. Mediante cálculos de optimización geométrica se realizó la comparación entre los parámetros de red calculados y aquellos obtenidos experimentalmente; en donde se observa una desviación por debajo del 1 % en todos los casos, tabla 4.2.

También se comparan los resultados obtenidos para los parámetros de red con aquellos previamente reportados [33,41], obteniendo una desviación de aproximadamente el 0.8%. Debido a que no se pudo sustituir átomos de hierro por molibdeno, en esta ocasión no fue posible estimar en efecto de la presión química que la sustitución ejerce sobre la estructura, en una forma similar a aquella planteada entre los compuestos $W_{0.86}B_3$ y $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$.

Tabla 4.2: Parámetros de red del compuesto $Mo_{0.86}B_3$.

Parámetros de red Å	x=0.00	Diferencia
a (Exp)	5.2133(4)	
a (DFT)	5.194	0.37 %
c (Exp)	6.3399(8)	
c (DFT)	6.309	0.48 %
a^I (DFT)	5.21	
a^{II} (Exp)	5.2033	
c^I (DFT)	6.31	0.6 %
c^{II} (Exp)	6.3498	

I Ref. [33], II Ref. [41].

4.2. XPS y DOS

Se muestran los espectros XPS de alta resolución en las regiones de energía de enlace correspondientes a molibdeno, boro y oxígeno, figura 4.3. Se observa una contribución para los orbitales Mo 3d3/2, con energía de enlace de 230.03 eV; y otra contribución con energía de enlace de 233.29 eV para los orbitales Mo 3d5/2 (Tabla 4.3). Estos valores se encuentran dentro del rango de aquellos reportados para óxido de Molibdeno [NIST data base].

La presencia de óxido de molibdeno estaría en acuerdo con la identificación de oxígeno en la señal XPS en la región alrededor de la energía de enlace de 530 eV, asociada con la presencia de enlaces entre átomos de molibdeno y átomos de oxígeno (Mo - O). El porcentaje relativo entre la contribución asociada con los orbitales Mo 3d del triboruro de molibdeno es del 83.5% comparado contra un 16.5% asociado con los orbitales 3d referentes a óxido de molibdeno. La existencia de una pequeña fracción de óxido de molibdeno estaría correlacionada con la presencia de una fracción de molibdeno metálico sin reaccionar debido a la aparición de vacancias de átomos de molibdeno, en acuerdo a lo estimado mediante el método de Rietveld.

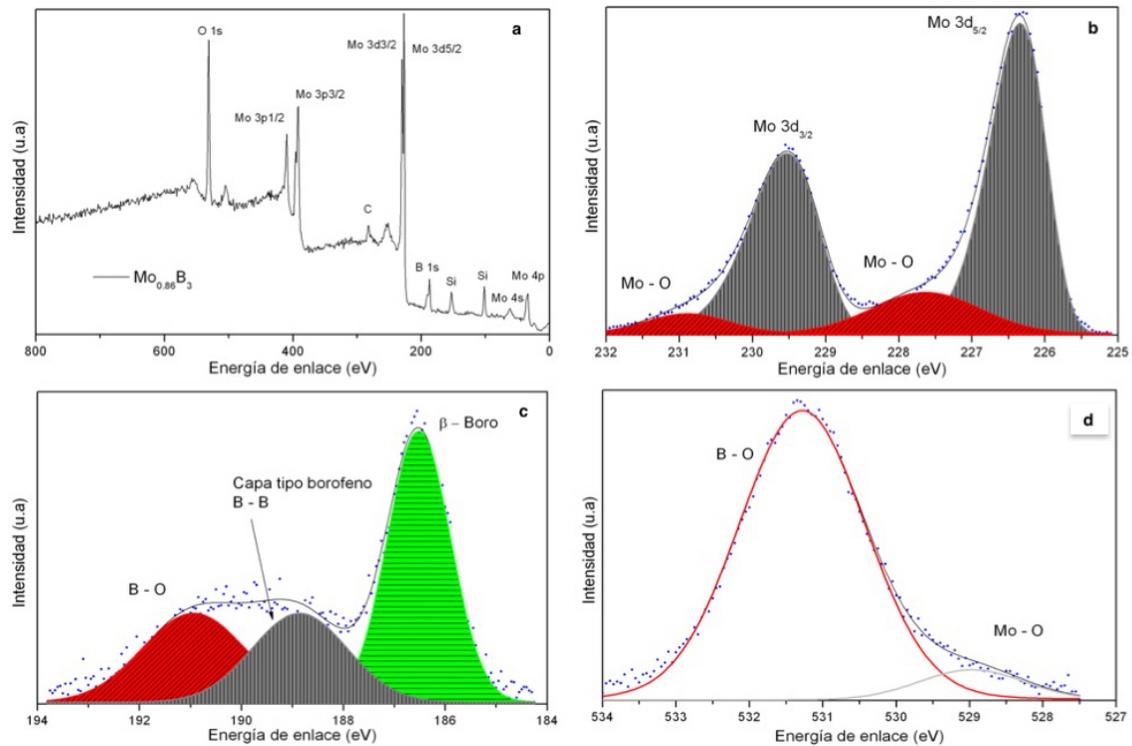


Figura 4.3: Figura a, muestra el espectro de barrido XPS del compuesto $Mo_{0.86}B_3$. La figura b - d muestra los espectros de alta resolución XPS de las regiones correspondientes a los orbitales Mo 3d, B 1s y O 1s.

La contribución de los picos orbitales Mo 3d relacionados con el compuesto $Mo_{0.86}B_3$ están localizados a energías de enlace con valores de 231.93 eV para los orbitales Mo 3d_{3/2} y con valores de energía de enlace de 228.74 eV para los orbitales Mo 3d_{5/2}. Estos valores de la energía de enlace son ligeramente superiores de aquellos reportados para los compuestos Mo_2BC (Mo 3d_{5/2} 227.79 eV), Mo_2B (Mo 3d_{5/2} 228.09 eV) y marcadamente mayor a molibdeno metálico (Mo 3d_{5/2} 227.9 eV) [42]. Este resultado sugiere que existe un proceso de transferencia de carga de los átomos de molibdeno hacia los átomos de boro en forma completamente análoga a como se planteó para los compuestos $W_{0.86}B_3$ y $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$.

Tabla 4.3: Energías de enlace obtenidas mediante análisis por XPS.

Región	$Mo_{0.86}B_3$	
	EE (eV)	ΔE (eV)
Mo 3d _{5/2}	228.74	3.19
Mo 3d _{3/2}	231.93	
Mo 3d _{5/2} (Óxido)	230.03	3.26
Mo 3d _{3/2} (Óxido)	233.29	
B 1s (β -Boro)	186.52	-
B 1s (Capa tipo borofeno)	188.86	-
B 1s (Subóxido)	190.94	-
O 1s (Mo - O)	528.89	-
O 1s (B - O)	531.28	-

La deconvolución para la región correspondiente al orbital B 1s muestra tres contribuciones, la región localizada alrededor de los 187 eV estará relacionada con la presencia de la fase boro romboedral [20], las energías alrededor de los 190 eV estarán relacionadas con las contribuciones provenientes de la formación de óxidos de boro y consecuentemente de los enlaces entre átomos de boro y átomos de oxígeno, formados principalmente por el exceso de boro requerido para la síntesis del compuestos $Mo_{0.86}B_3$; y justificado mediante

la presencia de la contribución O 1s detectado mediante XPS en la región de los 530 eV, figura 4.3. Finalmente, la contribución en la región de los 188 eV estará asociada con las capas tipo borofeno como ha sido reportado para arreglos similares [19,21].

La figura 4.4 muestra el cálculo de la Densidad de Estados (DOS) total y parcial del compuesto $Mo_{0.86}B_3$. Se observa que el perfil de la DOS total es muy similar al perfil de DOS del compuesto $W_{0.86}B_3$, sugiriendo que existe una distribución similar de la densidad de carga entre el metal de transición, en este caso molibdeno, y boro. La contribución de estados al nivel de Fermi es de 2.12 estados/eV; que es prácticamente un 20% mayor comparado con los 1.67 estados/eV obtenidos para el compuesto $W_{0.86}B_3$.

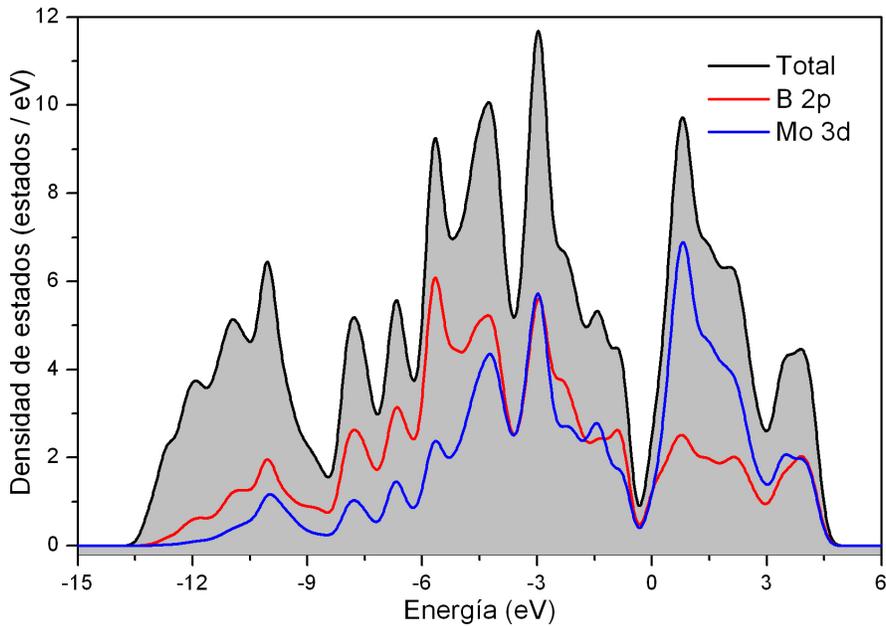


Figura 4.4: Densidad de estados total y parcial del compuesto $Mo_{0.86}B_3$

Finalmente, alrededor de la región de energía -1.5 eV, se puede observar la presencia de aquella contribución que fue asociada a los orbitales 3d de los átomos de hierro en el compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$; ver el perfil de la Densidad de Estados reportado en la figura 3.15. Sin embargo, en esta ocasión esa contribución es debido a los orbitales 3d de los átomos de molibdeno.

Mediante la información obtenida es posible suponer que existe un mayor carácter covalente y un menor carácter iónico entre los átomos de molibdeno y los átomos de boro; en comparación con los átomos de tungsteno/hierro y los átomos de boro. Sin embargo, esta aseveración debe manejarse con cautela debido a que es muy limitada la caracterización del compuesto y sería necesario una técnica de caracterización con mayor resolución, como en su momento lo fue la espectroscopía Mössbauer para el compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$.

4.3. Cálculos computacionales bajo presión: $Mo_{0.86}B_3$

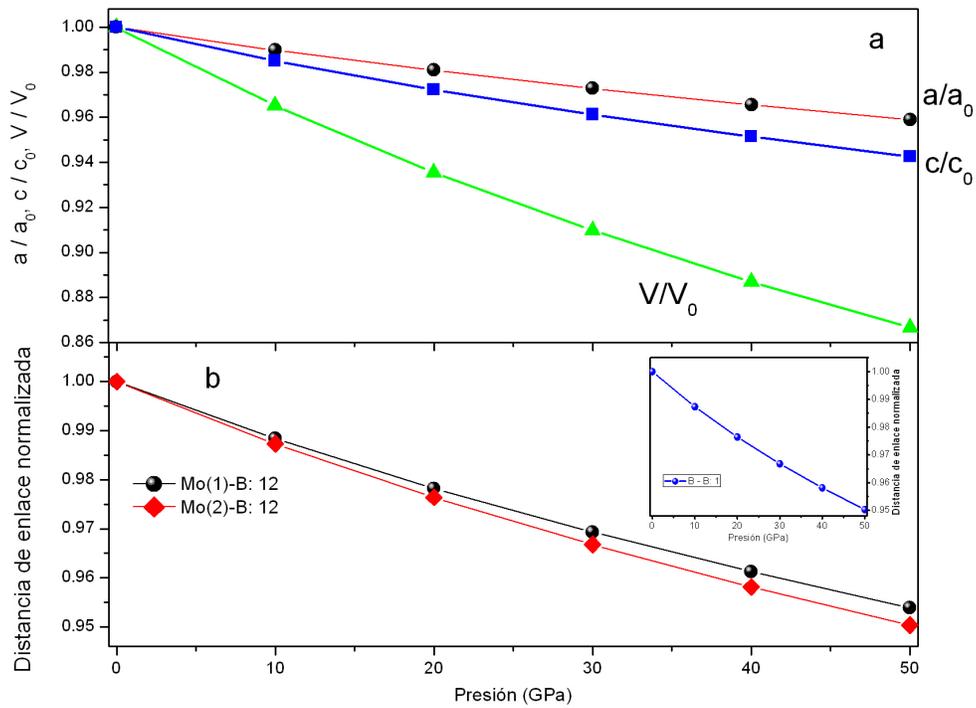


Figura 4.5: Parámetros de red normalizados: a/a_0 , c/c_0 y V/V_0 ; y (b) distancia de enlace normalizada Mo – B bajo presión. En el recuadro se muestra la distancia de enlace normalizada B–B.

Considerando que experimentalmente se ha reportado que el compuesto $Mo_{0.86}B_3$ mantiene estabilidad estructural por arriba de los 86 GPa de presión [46] y complementando con la información obtenida del compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$ en el cual se mostró que tiende a ceder a deformaciones plásticas por debajo de los 40 GPa de presión externa, entonces, los cálculos teóricos se realizaron en un rango de presión externa desde $P = 0$ GPa hasta $P = 50$ GPa en pasos de 10 GPa. En la figura 4.5 se muestra la variación en los parámetros de red (a y c) y el volumen de la celda unitaria (V) como función de la presión. Se observa un decremento monótono para todos los parámetros de red sin observar alguna variación abrupta. Este resultado es un primer indicador de la no existencia de una transición de fase del compuesto $Mo_{0.86}B_3$ por estar sometido a una presión externa de hasta 50 GPa. Se puede observar que la reducción en ambos parámetros de red es casi de la misma magnitud; para la dirección -c- hay una disminución de casi el 4 % mientras que para la dirección -a- hay una reducción de aproximadamente el 2 % mientras que el volumen de la celda unitaria presenta una reducción del 14 %.

Tabla 4.4: Constantes elásticas C_{ij} y dureza H_v del compuesto $Mo_{0.86}B_3$. Los parámetros elásticos C_{ij} y H_v están en GPa.

Presión (GPa)	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{12}	C_{13}	H_{vChen}	H_{vTian}
0	580	408	239	107	149	38.46	38.63
10	564	434	213	146	199	39.24	39.71
20	584	460	218	160	217	40.15	40.45
30	629	487	229	178	229	40.63	40.83
40	659	508	233	191	247	41.06	41.24
50	675	529	242	200	262	41.66	41.97
0	-	-	-	-	-	37.3 ^a	
0	-	-	-	-	-	31.8 ^b	
0	-	-	-	-	-	38.4 ^c	

^aCalc MoB_3 [43], ^bCalc MoB_3 [44], ^cCalc MoB_3 [45].

En la tabla 4.4 se muestran los valores obtenidos de las constantes elásticas C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{12} y C_{13} como función de la presión. Se observa que todos los valores son positivos y cumplen con el criterio de estabilidad mecánica de Born [24], en acuerdo a las ecuaciones 3.2. Además, se advierte un incremento en los valores de las constante elásticas conforme se aumenta la presión, estos resultados correlacionan con la variación en los parámetros de red mostrados en la figura 4.5.

Los valores obtenidos para la dureza muestran que hay un incremento desde 38.46 GPa, calculado a presión cero, hasta alcanzar un valor de 41.66 GPa para una presión externa de 50 GPa (tabla 4.4). Los valores de dureza Vickers obtenidos se compararan con los valores calculados en reportes previos debido a que no hay mediciones experimentales de dureza Hv del compuesto $Mo_{0.86}B_3$. Se determino que existe una diferencia de aproximadamente el 17% entre los valores de dureza Vickers obtenidos en el presente proyecto doctoral respecto a aquellos reportados en otros trabajos de investigación [43–45]. Es notable observar que mientras para el compuesto $Mo_{0.86}B_3$ la dureza Hv aumenta conforme se ejerce presión hidrostática sobre la estructura, para el compuesto $W_{0.86}B_3$ la dureza Vickers disminuye. Este comportamiento estaría en acuerdo con la presencia de un mayor carácter covalente entre los átomos de Mo y B respecto a los átomos de W y B.

En la figura 4.6 se puede observar que G presenta un cambio poco significativo conforme se aumenta la presión, con un valor inicial de $G = 200$ GPa a presión cero hasta alcanzar un valor $G = 275$ GPa cuando se aplica una presión hidrostática de 50 GPa. Este resultado sugiere que el compuesto $Mo_{0.86}B_3$ posee una elevada resistencia a cambiar su forma por efecto de esfuerzos cortantes. Por otro lado, el módulo de bulto (B) y el módulo de Young (E) muestran una variación considerable por efecto de la presión aplicada, elucidando que el compuesto $Mo_{0.86}B_3$ tenderá a ceder bajo esfuerzos de compresión por cambio de volumen.

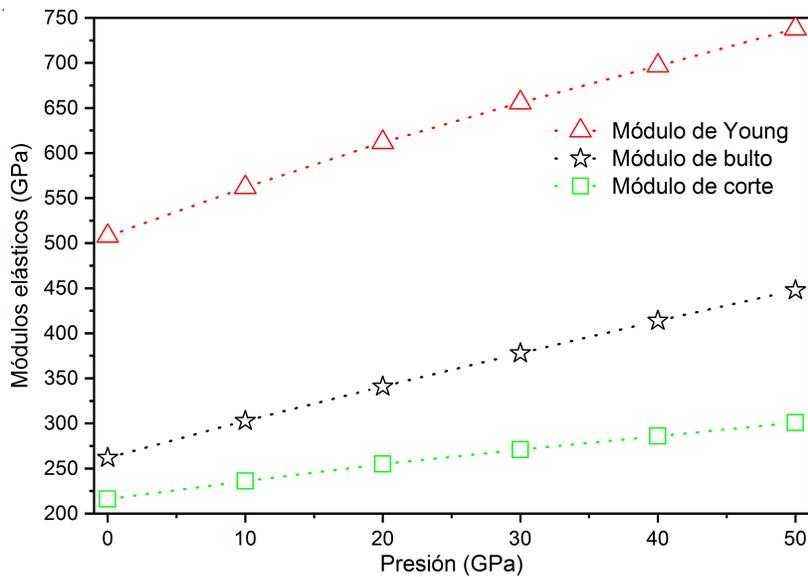


Figura 4.6: Gráfica de los módulos elásticos como función de la presión. Se observa que el módulo de corte (G) se mantienen casi invariante comparado contra los módulos de bulto (B) y de Young (E)

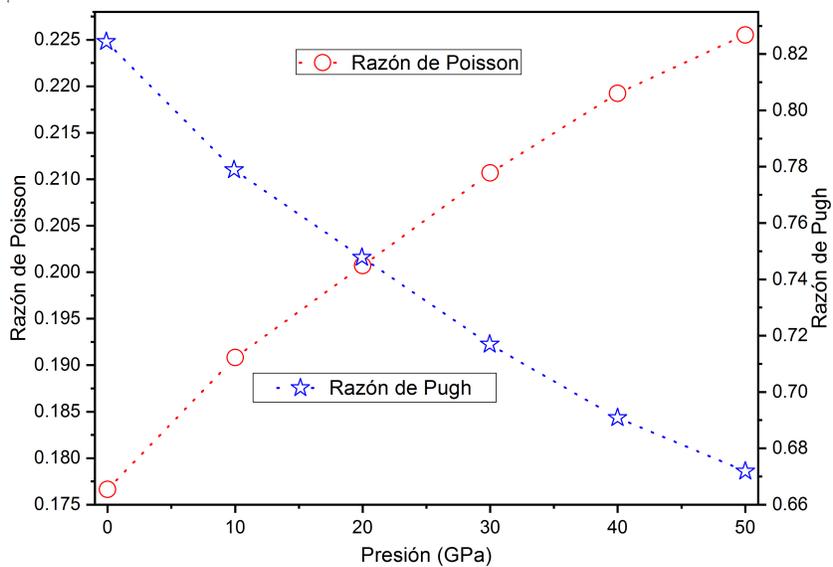


Figura 4.7: Variación del parámetro razón de Poisson ν y el parámetro de Pugh (G/B) bajo efectos de la presión.

En acuerdo a los criterios de Poisson y Pugh [29, 33] la variación de los parámetros ν y G/B indican el comportamiento ductil ó quebradizo de un material. En la figura 4.7 se puede observar un incremento en los parámetro de Poisson y de Pugh todos ellos alejados de los límites del comportamiento dúctil de un material; consecuentemente, el material $Mo_{0.86}B_3$ presenta un comportamiento quebradizo en todo el rango de presión.

Finalmente, se calcularon los parámetros de presión de Cauchy perpendiculares (dirección -a-) $P(100)$ y paralelos (dirección -c-) $P(001)$ para una celda con estructura hexagonal mediante la relación que mantienen con las constantes elásticas (ecuación 3.11). Se puede observar, figura 4.8, que no está presente una transición de los valores negativos hacia valores positivos de la presión de cauchy, que de acuerdo a lo establecido por Pettifor [39], ese comportamiento es indicativo de un carácter mayoritariamente covalente; consecuentemente, el material sería resistente a deformaciones plásticas. Ese comportamiento difiere de aquellos resultados presentados para el compuesto $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$ en el cual si se presenta una transición en la presión de Cauchy alrededor de los 40 GPa. Más aun, los resultados obtenidos del compuesto $Mo_{0.86}B_3$ correlaciona con los datos experimentales medidos por Xiong y colaboradores [46].

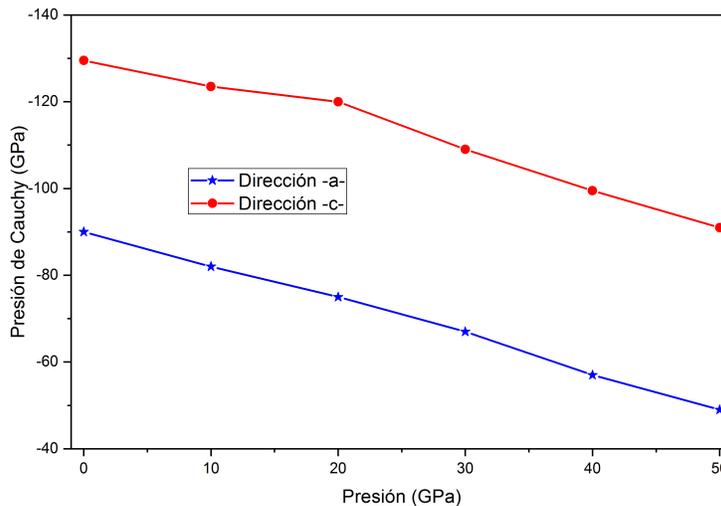


Figura 4.8: Presión de Cauchy calculada para el compuesto $Mo_{0.86}B_3$.

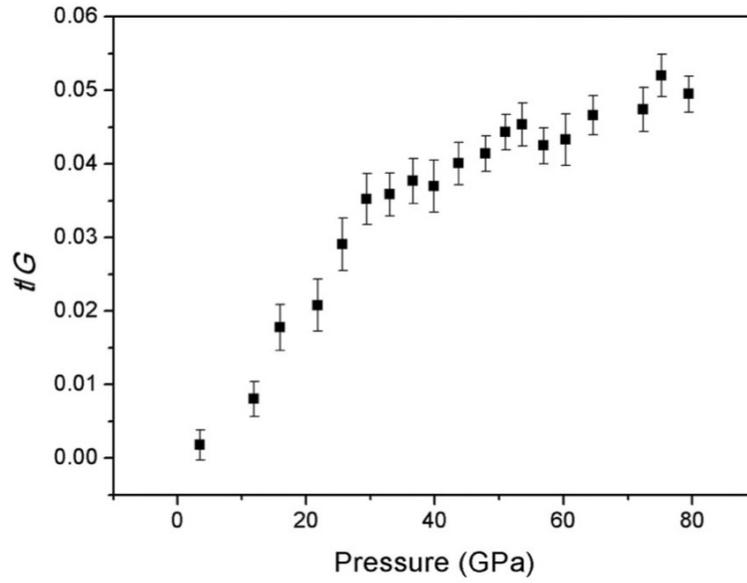


Figura 4.9: Imagen del trabajo experimental de Xiong y colaboradores [46]. Se puede observar que en este caso no hay una tendencia marcada a la deformación plástica hasta los 80 GPa de presión

Referencias

- [1] Q. Tao, D. Zheng, X. Zhao, Y. Chen, Quan Li, Qian Li, C. Wang, T. Cui, Y. Ma, X. Wang, P. Zhu. Exploring Hardness and the Distorted sp^2 Hybridization of B-B Bonds in WB_3 . *Chem. Mater.* 26 (18) (2014): 5297-5302.
<https://doi.org/10.1021/cm5021806>
- [2] N. Gonzalez Szwacki. The structure and hardness of the highest boride of tungsten, a borophene-based compound. *Sci. Rep.* 7 (4082) 2017.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-04394-1>
- [3] I. Zeiringer, P. Rogl, A. Grytsiv, J. Polt, E. Bauer, G. Giester. Crystal Structure of $W_{1-x}B_3$ and Phase Equilibria in the Boron-Rich Part of the Systems Mo-Rh-B and W-Ru,Os,Rh,Ir,Ni,Pd,Pt-BJ. *Phase Equilib. Diffus.* 35 (4) (2014): 384-395
<https://doi.org/10.1007/s11669-014-0291-0>
- [4] A. T. Lech, C. L. Turner, R. Mohammadi, S. H. Tolbert, R. B. Kaner. Structure of superhard tungsten tetraboride: A missing link between MB2 and MB12 higher borides. *PNAS* 112 (11) (2015): 3223-3228.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1415018112>
- [5] R. F. Zhang, D. Legut, Z. J. Lin, Y. S. Zhao, H. K. Mao, S. Veprek. Stability and Strength of Transition-Metal Tetraborides and Triborides. *PRL* 108 (2012) 255502.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.255502>

- [6] L. Kong, K. Wu, L. Chen. Recent progress on borophene: Growth and structures. *Front. Phys.* 13 (3) (2018): 138105
<https://doi.org/10.1007/s11467-018-0752-8>
- [7] G. Parakhonskiy, N. Dubrovinskaia, E. Bykova, R. Wirth, L. Dubrovinsky. Experimental pressure-temperature phase diagram of boron: resolving the long-standing enigma. *Sci. Rep.* 1 (96) (2011)
<https://doi.org/10.1038/srep00096>
- [8] H. K. Kim, T. Nakayama, J. Shimizu, K. Kimura. Effects of Metal Doping on Thermoelectric Properties of Arc-Melted and Hot-Pressed β -Rhombohedral Boron. *Mater. Trans.* 49 (3) (2008): 593-599
<https://doi.org/10.2320/matertrans.E-MRA2007890>
- [9] N. N. Greenwood. *Mössbauer Spectroscopy*. Springer Netherlands 1971.
<https://doi.org/10.1007/978-94-009-5697-1>
- [10] J. D. Cooper, T. C. Gibb, N. N. Greenwood, R. V. Parish. Chemical applications of the Mössbauer effect. Part 1.-The bonding in iron borides. *Trans. Faraday Soc.* 60 (1964): 2097-2104.
<https://doi.org/10.1039/TF9646002097>
- [11] DeYoung, Donald Bouwman. Ph.D. Dissertation: Mössbauer effect study of ^{57}Fe in transition metal borides. Iowa State University (1972).
<https://lib.dr.iastate.edu/rtd/5901> Accessed: 18-02-2019 DOI:
<https://doi.org/10.31274/rtd-180813-3701>
- [12] P. Vajeeston, P. Ravindran, C. Ravi, R. Asokamani. Electronic structure, bonding, and ground-state properties of AlB_2 -type transition-metal diborides. *Phys. Rev. B* 63 (2001): 045115
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.045115>

- [13] J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol, K. Bomben. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation. Ed. ULVAC-PHI, Inc.
- [14] Scott S. Perry, Heather C. Galloway, P. Cao, E. J. R. Mitchell, D. C. Koeck, Christopher L. Smith, Min Soo Lim. The influence of chemical treatments on tungsten films found in integrated circuits. *Appl. Surf. Sci.* 180 (2001): 6-13.
https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00308-7
- [15] D. Radev, I. Avramova, D. Kovacheva, D. Gautam, I. Radev. Synthesis of Boron Carbide by Reactive-Pulsed Electric Current Sintering in the Presence of Tungsten Boride. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 13 (6) (2016): 997-1007
https://doi.org/10.1111/ijac.12575
- [16] Ying P. Xie, G. Liu, G. Qing Lu, Hui-Ming Cheng. Boron oxynitride nanoclusters on tungsten trioxide as a metal-free cocatalyst for photocatalytic oxygen evolution from water splitting. *Nanoscale.* 4 (2012): 1267.
https://doi.org/10.1039/c2nr11846g
- [17] C. B. Rodella, Dean H. Barrett, Silvia F. Moya, Santiago J. A. Figueroa, Maria T. B. Pimenta, Antonio A. S. Curvelo, V. Teixeira da Silva. Physical and chemical studies of tungsten carbide catalysts: effects of Ni promotion and sulphonated carbon. *RSC Adv.* 5 (2015): 23874-23885.
https://doi.org/10.1039/C5RA03252K
- [18] Pavel V. Krasovskii, Olga S. Malinovskaya, Andrey V. Samokhin, Yury V. Blagoveshchenskiy, Valery A. Kazakov, A. A. Ashmarin. XPS study of surface chemistry of tungsten carbides nanopowders produced through DC thermal plasma/hydrogen annealing process. *Appl. Surf. Sci.* 339 (2015): 46-54.
https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.152
- [19] C. Wang, Q. Tao, S. Ma, T. Cui, X. Wang, S. Dong, P. Zhu. WB2: not a superhard material for strong polarization character of interlayer W-B bonding. *Phys. Chem.*

Chem. Phys. 19 (2017): 8919-8924.

<https://doi.org/10.1039/c6cp04287b>

- [20] G. Liu, Li-Chang Yin, P. Niu, W. Jiao, Hui-Ming Cheng. Visible Light Responsive Rhombohedral Boron Photocatalysts. *Angew. Chem.* 52 (2013): 6242 –6245.

<https://doi.org/10.1002/anie.201302238>

- [21] X. Liu, Z. Wei, I. Balla, Andrew J. Mannix, Nathan P. Guisinger, E. Luijten, Mark C. Hersam. Self-assembly of electronically abrupt borophene/organic lateral heterostructures. *Sci. Adv.* 3 (2) (2017).

<https://doi.org/10.1126/sciadv.1602356>

- [22] A. Pasturel, C. Colinet, P. Hicter. Strong chemical interactions in disordered alloys. *Physica B & C* 132(1985): 177-180.

[https://doi.org/10.1016/0378-4363\(85\)90062-2](https://doi.org/10.1016/0378-4363(85)90062-2)

- [23] Lun Xiong, Jing Liu, Ligang Bai, Chuanlong Lin, Duanwei He, Xinxin Zhang, Jung-Fu Lin. Strength of tungsten triboride under pressure up to 86 GPa from radial X-ray diffraction. *J. Alloys Compd.* 621 (2015) 116-120.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.076>

- [24] M. Born, K. Hang, *Dynamical theory and experiments I.* Springer-Verlag Publishers, Berlin 1982.

- [25] Reza Mohammadi, Christopher L. Turner, Miao Xie, Michael T. Yeung, Andrew T. Lech, Sarah H. Tolbert, Richard B. Kaner. Enhancing the Hardness of Superhard Transition-Metal Borides: Molybdenum-Doped Tungsten Tetraboride. *Chem. Mater.* 2016, 28, 632-637

<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04410>

- [26] G. Akopov, M. T. Yeung, I. Roh, Z. C. Sobell, H. Yin, W. H. Mak, S. I. Khan, R. B. Kaner. Effects of Dodecaboride-Forming Metals on the Properties of Superhard

Tungsten Tetraboride. *Chem. Mater.* 2018, 30, 3559-3570

<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01464>

- [27] H. Niu, S. Niu, A. R. Oganov. Simple and accurate model of fracture toughness of solids *J. Appl. Phys.* 125, 065105 (2019).

<https://doi.org/10.1063/1.5066311>

- [28] R. Hill. The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate. *Proc. Phys. Soc.* 65 (1952) 349

<https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307>

- [29] S.F. Pugh. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Philos. Mag.* 45, 823 (1954).

<https://doi.org/10.1080/14786440808520496>

- [30] H. M. Ledbetter. Elastic properties of zinc: A compilation and a review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 6, 1181 (1977).

<https://doi.org/10.1063/1.555564>

- [31] X. Q. Chen, H. Niu, D. Li, Y. Li. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 19, 1275 (2011)

<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.03.026>

- [32] Y. Tian, B. Xu, Z. Zhao. Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 33 (2012) 93-106.

<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.02.021>

- [33] G.V. Samsonov (Ed.) in *Handbook of the physicochemical properties of the elements*, IFI-Plenum, New York, USA, 1968.

- [34] O. L. Anderson. A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants *J. Phys. Chem. Solids.* 24 (1963) 909.

[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(63\)90067-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90067-2)

- [35] G. A. Slack, R. G. Ross. Thermal conductivity under pressure and through phase transitions in solid alkali halides. II. Theory. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 18 3957 (1985).
- [36] David R. Clarke. Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology* 163-164 (2003) 67-74
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00593-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00593-5)
- [37] Xiao Yu Chong, Ye Hua Jiang, Rong Zhou, Jing Feng. Stability, chemical bonding behavior, elastic properties and lattice thermal conductivity of molybdenum and tungsten borides under hydrostatic pressure. *Ceramics International* 42 (2016) 2117-2132.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.105>
- [38] X. Zeng, R. Peng, Y. Yu, Z. Hu, Y. Wen, L. Song. *Materials*, 2015, 11 (2018)
- [39] D. G. Pettifor. Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics. *Materials Science and Technology*, 8 (1992) 345.
<https://doi.org/10.1179/mst.1992.8.4.345>
- [40] S. I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski. Universal Elastic Anisotropy Index. *PRL* 101, 055504 (2008).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.055504>
- [41] T. Lundstrom, I. Rosenberg. The crystal structure of the molybdenum boride $Mo_{1-x}B_3$. *J. Solid State Chem.* 6, 299 (1973).
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(73\)90194-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(73)90194-1)
- [42] R. Escamilla, E. Carvajal, M. Cruz-Irisson, F. Morales, L. Huerta, E. Verdin. XPS study of the electronic density of states in the superconducting Mo_2B and Mo_2BC compounds. *J. Mater. Sci.* (2016) 51:6411.
<https://doi.org/10.1007/s10853-016-9938-z>

- [43] Y. liang, X. Yuan, Z. Fu, Y. Li, Z. Zhong. An unusual variation of stability and hardness in molybdenum borides. *Appl. Phys. Lett.* 101, 181908 (2012)
https : //doi.org/10.1063/1.4764547
- [44] M. Zhang, H. Wang, T. Cui, Y. Ma. Structural Modifications and Mechanical Properties of Molybdenum Borides from First Principles. *Phys. Chem. C* 114 6722 (2010)
https : //doi.org/10.1021/jp100225c
- [45] C. Ying, X. Bai, Y. Du, E. Zhao, L. Lin, Q. Hou. *Int. J. Mod. Phys. B* 30, 1650131 (2016)
- [46] Lun Xiong, Kaimin Fan, Jinxia Zhu, Jiabo Hao, Shiyun Wu, Ligang Bai, Xiaodong Li, Jing Liu, Xinxin Zhang, Qiang Tao, Pinwen Zhu. Strength and equation of state of molybdenum triboride under 80 GPa pressure, using radial X-ray diffraction. *High. Press. Research* 37 (3) 2017, 334 - 344.
https : //doi.org/10.1080/08957959.2017.1340472

Capítulo 5

Conclusiones

- Mediante resultados experimentales y calculos computacionales se caracterizó la estructura cristalina y propiedades elásticas que describe a los compuestos $W_{0.86}B_3$, $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$ y $Mo_{0.86}B_3$.
- Se sintetizó la muestra $W_{0.86}B_3$ y se logró sustituir Fe por W. Identificando 3 sitios no equivalentes de hierro al interior de la estructura.
- Mediante refinamiento Rietveld, XPS y Móssbauer se identifica la presencia de vacancias de MT (MT = W, Mo).
- Mediante espectroscopía Móssbauer y XPS se sugiere la transferencia de carga de los metales de transición a los átomos de boro.
- Se identificaron los orbitales del compuesto W, Mo, B.
- Se calculó el comportamiento elástico de los compuestos $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$ y $Mo_{0.86}B_3$. Se determino que la dureza aumenta en el caso del compuesto Mo y disminuye en el caso del compuesto W.

Capítulo 6

Publicaciones y congresos

Los siguientes artículos son producto del desarrollo del presente proyecto doctoral.

- J. León-Flores, M. Romero, J.L. Rosas, R. Escamilla. Ab initio study of structural, elastic, and electronic properties of $Mo_{3.46}B_{12}$ under high pressure. Eur. Phys. J. B. (2019) 92:26.
- J. León-Flores, M. Romero, J. A. Arenas-Alatorre, J. Rosas-Huerta, J. L. Pérez-Mazariego, R. Gómez, R. Escamilla. Effect of partial substitution of iron by tungsten on the crystal structure and electronic properties of WB₃. Physica B: Condensed Matter, 583 (2020) 412026.
- J. León-Flores, M. Romero, J. Rosas-Huerta, R. Escamilla. Ab Initio study of the crystal structure and the elastic properties of the $Mo_{0.85}Nb_{0.15}B_3$ compound under pressure. MRS Adv. (Aceptado: 6-Noviembre-2019). DOI: 10.1557/adv.2019.420
- J. León-Flores, M. Romero, J. Rosas-Huerta, R. Escamilla. Elastic behavior under pressure of the tungsten triboride doped with iron: a First principles calculation. (Enviado: Eur. Phys. J. B Abril 2020)

Ab initio study of structural, elastic, and electronic properties of $\text{Mo}_{3.46}\text{B}_{12}$ under high pressure

J. León-Flores¹, M. Romero², J.L. Rosas¹, and R. Escamilla^{1,a}

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, Cd. Mex., México, C.P. 04510, Mexico

² Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-399, Cd. Mex., México, C.P. 04510, Mexico

Received 13 November 2018 / Received in final form 26 November 2018

Published online 4 February 2019

© EDP Sciences / Società Italiana di Fisica / Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature, 2019

Abstract. First-principles calculations are performed to investigate the structural, elastic, and electronic properties of the $\text{Mo}_{3.46}\text{B}_{12}$ under pressure based on the generalized gradient approximation (GGA) proposed by Perdew–Wang (PW91). The initial results show that the optimized lattice parameters at a pressure of zero GPa are in good agreement with the experimental and other theoretical results. The effect of high pressure on the crystal structure reveals that the compression along the c-axis is stronger than along the a-axis. We find that the elastic constants, elastic modulus, hardness, and Debye temperature (θ_D) increase and the Grüneisen parameter (γ) decreases due to stiffening of the crystal structure under pressure. Consequently, the structure is mechanically stable, brittle, and elastically anisotropic. Finally, the density of states at Fermi level $N(E_F)$ decreases under pressure due to decreasing of the B $2p$ states.

1 Introduction

Metal borides have been widely studied due to their several physical properties and technological importance, such as low compressibility, high melting point, high hardness, and superconductivity [1–6]. First-principles calculations have predicted new physical properties, associated mainly with their structural stability, elastic, and electronic properties. However, of all the physical properties predicted, those related to hardness have been the most investigated, mainly motivated by their potential applications. For example, it has been shown that in the chromium borides, the hardness decreases in function of boron content $\text{CrB}_4 > \text{CrB}_2 > \text{CrB}$ [7]; nevertheless, in molybdenum borides exists an unexpected change in the hardness that might be related with structural stability [8].

It is known that the Mo–B phase diagram shows six distinct phases: α -MoB, β -MoB, Mo_2B , MoB_2 , Mo_2B_5 , and MoB_4 [9]. Recently, experimental and theoretical studies have been carried out on Mo_2B compound to show its stability and ultra-uncompressible behavior under high pressure [10].

A special case is the MoB_4 phase, which has a space group P63/mmc (No 194) with $Z = 4$ [11]. The crystal structure can be represented as stacks of two-dimensional honeycomb B1 layers intercalated with Mo1, Mo2 layers,

and B2 atoms columns. At the center of each hexagon, there is a projection of Mo1, Mo2, and B2 atoms, like the WB_4 structure, see Figures 1a and 1b [12].

The stabilization of the tetraboride phase has generated much controversy. Recently, first-principles calculations in WB_4 and MoB_4 have yielded information about their structural stability, showing that the structural form could not be physically stable because it has positive formation energy and negative modes [13]. Moreover, it was shown that the MoB_4 structure is $Z = 4$ and MoB_3 is $Z = 1$. The main difference from MoB_4 to MoB_3 is related with the fact that MoB_3 crystal structure does not display B2 atoms columns [14], this structure forms a covalent bond network along the c-axis that favors the high hardness of the MoB_3 with Vickers hardnesses between 38.4 and 37.3 GPa [14–17] (Figs. 1c and 1d). Recently, studies made by Gonzalez [18] showed that a decrement of boron content in the WB_{4-x} compound induces a reduction in the Vickers hardnesses from 40 to 6 GPa, for $x = 1.0$ and $x = 0.0$, respectively.

Concerning the density of electronic states at the Fermi level has been reported values of 1.5 states/eV for MoB_3 [15] and 2.2 electrons/eV for the MoB_2 with rhombohedral structure [17]. For the compound WB_4 Wang et al. [1] calculate 6 electrons/eV emphasizing that it is a superhard metal.

In the present work, the structural, elastic, and electronic properties of the molybdenum triboride $\text{Mo}_{3.46}\text{B}_{12}$ as a function of pressure are studied by first-principles

^a e-mail: rauleg@unam.mx



Effect of partial substitution of iron by tungsten on the crystal structure and electronic properties of WB_3

J. León-Flores^{a,*}, J. Rosas-Huerta^a, M. Romero^b, J.L. Pérez-Mazariego^b, R. Gómez^b, J. A. Arenas-Alatorre^c, R. Escamilla^a

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 70-360, Ciudad de México, 04510, Mexico

^b Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, A. P. 70-399, Ciudad de México, 04510, Mexico

^c Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 20-364, Ciudad de México, 04510, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Tungsten triboride
X-ray diffraction
X-ray photoelectron spectroscopy
Mössbauer spectroscopy
Density functional theory

ABSTRACT

Polycrystalline samples of the $W_{1-x}Fe_xB_3$ ($x = 0.00, 0.15$) were synthesized by the first time by arc melting. The effect of the chemical pressure due to the substitution of tungsten by iron atoms on the crystal structure and electronic properties were studied by X-ray diffraction, electron microscopy, Mössbauer spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and Density Functional Theory calculations. Rietveld refinement analysis indicate the presence of transition metal vacancies in the structure. The Mössbauer spectroscopy shows the presence of two non-equivalent crystallographic sites with different chemical environments, which are symptomatic of a charge density redistribution for one of the two iron sites and suggesting a vacancies formation mechanism. X-ray photoelectron spectroscopy and Density Functional Theory calculations show a similar density charge behavior for the tungsten atoms. Finally, an increment of electronic states at the Fermi level was predicted due to the partial iron substitution in the highest boride of tungsten.

1. Introduction

Diamond and cubic boron nitride (cBN) are the hardest materials with a Vickers hardness around 90 GPa and 60 GPa, respectively. The high price of natural diamond, and difficulties associated with its extraction, together with the fact that carbon goes into solution when machining ferrous metals, are linked to the limited diamond application into the industry. For this reason, a method to produce synthetic materials was developed to find similar hardness and capabilities that could replace diamond, being cubic boron nitride one of the most promising materials [1]. Nevertheless, the extreme synthesis conditions for cBN (high temperature and high-pressure environments) made its production quite expensive, restricting its scalable industrial application. Consequently, in recent years, investigation searching for high hardness new materials has taken place.

It has been established that, in this new kind of compounds, directional covalent bonds are required to support both elastic and plastic deformations, although some small metallic or ionic bonding character is tolerable. Under this approach, light elements like nitrogen, boron, carbon, or even oxygen may combine with transition metals, to modify

the mechanical properties [2,3]. Several materials with high hardness have been obtained, some of them synthesized under extreme conditions while some others were obtained by conventional methods; for example: tungsten carbide (WC - experimental), Rhenium diboride (ReB_2 - experimental), Osmium diboride (OsB_2 - experimental), iron tetraboride (FeB_4 - experimental), manganese tetraboride (MnB_4 - experimental), tungsten triboride (WB_3 - experimental). Also, some high hardness materials have been predicted by means of theoretical calculations as for example: tantalum tetraboride (TaB_4 - theoretical) and zirconium triboride (ZrB_3 - theoretical) [4–12]. In addition to tungsten carbide, the tungsten triboride compound (WB_3) has been one of the most studied compounds due to the relatively simple synthesis method at ambient pressure conditions, compared with other hard materials synthesis. Moreover, the mechanical properties of the mentioned compound, such as the Bulk modulus ($B = 339 - 315$ GPa), Shear modulus ($G = 266 - 126$ GPa) and Vickers hardens ($H_v = 43 - 25$ GPa) [13–15] are in the range of those reported values for WC ($B = 439$ GPa, $G = 282$ GPa, $H_v = 26$ GPa) [16–18], which actually is one of the most explored and exploited material based on a light atom and a transition metal.

In the tungsten – boron binary composition, six different phases have

* Corresponding author.

E-mail address: jleon@ciencias.unam.mx (J. León-Flores).



Ab Initio study of the crystal structure and the elastic properties of the $\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{B}_3$ compound under pressure.

J. León-Flores¹, M. Romero², J. Rosas-Huerta¹, R. Escamilla¹.

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 04510.

² Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 04510.

ABSTRACT

The elastic constants, elastic modulus, anisotropy, Debye temperature, and sound velocity properties of $\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{B}_3$ were investigated by first-principles calculations under pressure based on the generalized gradient approximation (GGA) proposed by Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE). Employing the stress-strain method and the Voigt–Reuss–Hill approximations, were calculated the elastic properties of single and polycrystalline crystals; Bulk modulus (B), Young modulus (E), Poisson ratio (ν), Pugh ratio (G/B), Debye temperature and the Cauchy pressure terms. The calculated ν , Cauchy pressure, and Pugh ratio G/B values indicate that $\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{B}_3$ shows a transition from brittle to ductile under pressure. Finally, the Density of States decreases as pressure increases.

INTRODUCTION

Molybdenum Triboride (MoB_3) has been recently studied because it is a potential hard material. As far as we know, there are few reports on the replacement of transition metals at the Mo sites in the MoB_3 compound. One of them related to the improvement of the hardness of the material through substitution group IV transition metals in the Mo sites with an enhancement of the hardness of the 15 percent approximately [1]. Moreover, it was reported that the Nb 15 percent substitution in the Mo sites induces superconductivity in the $\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{B}_3$ compound [2]. It is remarkable to notice that Simonson et al. in 2009 [2] denotes the MoB_3 compounds as MoB_4 since at

Elastic behavior under pressure of the tungsten triboride doped with iron: a First principles calculation

J. León-Flores^a, M. Romero^b, J. Rosas-Huerta^a and R. Escamilla^a

^aInstituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 045104 ; ^bFacultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 045104

ARTICLE HISTORY

Compiled September 10, 2019

ABSTRACT

The elastic behavior under pressure of the tungsten triboride doped with iron, $W_{0.71}Fe_{0.15}B_3$, was investigated. The computed results shows that the crystal structure remains elastically stable in the range of pressure from 0 GPa to 100 GPa. However, the material tends to yields by means of plastic deformation at 40 GPa; in a similar way as it was observed experimentally for the WB_3 compound.

KEYWORDS

Tungsten triboride; Density Functional Theory; High pressure; Elastic properties

1. Introduction

Tungsten triboride compound (WB_3) has been under continuous exploration since it was established as a hard material with a Vicker hardness (H_v) value between 25 GPa and 35 GPa and with a relative facile synthesis conditions, becoming the WB_3 compound as a potential scalable material [1–3]. In the early years, it was considered that tungsten triboride compound belongs to the P63/mmc crystal structure and being described by four formula units with Wyckoff positions for the tungsten and boron atoms by W1 2c(1/3, 2/3, 1/4); W2 2b(0,0,1/4); B1 12i(x,0,0) and B2 4f(1/3, 2/3, z) [1]. This crystal distribution described a honeycomb-like networks of boron atoms separated by tungsten layers with the presence of boron dimmers between the tungsten layers. However, there had been controversy around the crystal structure of the tungsten triboride compound. By means of first principles calculations a correction was done, establishing just one formula unit for the crystal structure, disappearing the B2 4f(1/3, 2/3, z) Wyckoff positions [4,5] which were the responsible in the formation of the boron dimmers. In recent years some previous works reported the presence of vacancies in tungsten sites meanwhile some others reported boron vacancies, nevertheless those related with transition metal vacancies are in good agreement with recently experimental results [3,6–8], leading to the chemical formula $W_{0.86}B_3$ for the tungsten triboride compound.

To our knowledge, there are few reports about substitution of the tungsten site by another element in the $W_{0.86}B_3$ compound. Two of them related with the enhance-

Presentaciones en congresos

- Caracterización estructural y electrónica del compuesto $W_{1-x}Fe_xB_{3.46}$ ($x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15$). Jesús Alberto León Flores, José Luis Rosas Huerta, José Luis Pérez Mazariego, Martín Romero Martínez, Raúl W. Gómez González, Raúl Escamilla Guerrero. LX Congreso Nacional de Física 2017.
- Pressure Effect on the Structural, Elastic and Electronic Properties of MoB_4 : First Principles Calculations. R. Escamilla Jesús A. León F, J. L- Rosas H, A. A. Castro, L.Huerta, M. Romero. XXVI International Materials Research Congress 2017.
- Calculo *Ab initio* de las propiedades elásticas y electrónicas de los triboruros $MT_{1-x}Fe_xB_3$ ($MT=W,Mo$) sometidos a presiones hidrostáticas externas. J. León-Flores, J. Rosas-Huerta, M. Romero, R. Escamilla. LXI Congreso Nacional de Física 2018.
- Caracterización Mössbauer del triboruro a base de metales de transición $WB_3:Fe$. J. León-Flores, S. Flores-Morales, J. Pérez-Mazariego, M. Marquina, R. Escamilla, R. Gómez. LXI Congreso Nacional de Física 2018.
- Estructura cristalina del compuesto WB_3 cuando se sustituye tungsteno por hierro. J. León-Flores, J. Rosas-Huerta, M. Romero, J. Arenas, R. Escamilla. IX Congreso Nacional de Cristalografía - XII Congreso Nacional de Microscopía 2018.
- Crystal structure study of the $W_{1-x}Fe_xB_3$ compound. Jesus A. León-Flores, J. L. Rosas-Huerta, L. Huerta, M. Romero, J. L. Pérez Mazariego, J. A. Arenas Alatorre, R. Escamilla. XXVII International Materials Research Congress 2018.
- *Ab initio* study of the crystal structure and the elastic properties of the $Mo_{0.85}Nb_{0.15}B_3$ superconductor under pressure. J. León-Flores, M. Romero, J. Rosas-Huerta, R. Escamilla. XXVIII International Materials Research Congress 2019.