

ANÁLISIS ESTRUCTURAL de ALEACIONES LIGERAS de BORO y As_2Te_3 a ALTAS PRESIONES

Ainhoa Suarez Alcubilla

2016



 **CSIC**
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

eman te zabal azu

Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

“La mente es como un paracaídas, sólo funciona si la abres.”

Albert Einstein

Índice general

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	5
1. MODELO TEÓRICO	11
1.1. Predicción de estructuras vía algoritmos evolutivos	11
1.2. Energía de la estructura cristalina	13
1.3. Aproximación de Born-Oppenheimer	14
1.4. Teoría del funcional de la densidad, DFT	15
1.5. Aproximación del pseudo-potencial	17
1.6. Detalles computacionales	17
2. FASES DE ALTA PRESIÓN EN HIDRUROS DE BORO	21
2.1. Introducción	21
2.2. Detalles computacionales	22
2.3. Búsqueda de estructuras y entalpías	23
2.3.1. B_4H_{10}	23
2.3.2. B_4H_8	27
2.3.3. B_4H_6	31
2.3.4. Estudio de la disociación del B_4H_{10}	33
2.4. Conclusiones	35
2.5. Tablas	37
3. FASES DE ALTA PRESIÓN EN BORUROS DE LITIO	41
3.1. Introducción	41
3.2. Detalles computacionales	44
3.3. LiB: Búsqueda de estructuras y entalpías	44

3.4.	Estequiometrías deficientes en boro: $\text{LiB}_{0.9}$ y $\text{LiB}_{0.8}$	48
3.4.1.	$\text{LiB}_{0.9}$	49
3.4.2.	$\text{LiB}_{0.8}$	52
3.4.3.	Análisis y comparación de las estequiometrías LiB , $\text{LiB}_{0.9}$ y $\text{LiB}_{0.8}$	53
3.5.	Estequiometrías enriquecidas en litio	58
3.6.	Comparación entre estructuras con cadenas deficientes en boro y estructuras con capas intercaladas de litio	60
3.7.	Conclusiones	65
3.8.	Tablas	67
4.	ESTUDIO ESTRUCTURAL DEL $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ BAJO PRESIÓN	71
4.1.	Introducción	71
4.2.	Detalles computacionales	74
4.3.	Detalles experimentales	75
4.4.	Resultados	75
4.5.	Conclusiones	87
4.6.	Tablas	89
	PUBLICACIONES	93
	BIBLIOGRAFÍA	104
	AGRADECIMIENTOS	105

RESUMEN

Uno de los aspectos más apasionantes de la predicción y caracterización de estructuras cristalinas bajo condiciones extremas es el reto interdisciplinar que representa. La física de materiales y la química inorgánica coexisten para simular y caracterizar nuevos materiales, que bajo condiciones de alta presión, originan estructuras cristalinas con comportamientos y propiedades singulares. Además, hoy en día, la búsqueda de aplicaciones tecnológicas cada vez más sofisticadas hace necesaria la investigación y el estudio de nuevos materiales que amplíen sus fronteras.

A lo largo de las páginas de esta tesis se presenta el estudio teórico de las estructuras cristalinas de tres grupos de compuestos a altas presiones. Concretamente, la predicción de estructuras cristalinas a distintas presiones ha sido realizada mediante los algoritmos evolutivos implementados en el código de CALYPSO, combinada con optimizaciones, utilizando cálculos *ab-initio* basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés) implementada en VASP. La descripción de esta maquinaria teórica constituye el capítulo 2 de esta memoria. Los tres capítulos siguientes están dedicados al estudio estructural de los hidruros de boro, boruros de litio y telururo de arsénico.

El primer grupo de compuestos analizado ha sido el de los hidruros de boro B_4H_{10} , B_4H_8 y B_4H_6 , un gran reto sabiendo que el boro es uno de los elementos químicos más complejos y reactivos de la Tabla Periódica. Es precisamente esta complejidad la que hace que los hidruros de boro constituyan una de las familias más extensa y variada. El principal atractivo de estos compuestos es que son ricos en hidrógeno y la compresión de este tipo de materiales puede revelar nuevas formas de conseguir hidrógeno metálico a altas presiones. El estudio de las fases de alta presión (en el rango de 50-300 GPa) de estos hidruros y su estabilidad fren-

te a la disociación en H y unidades B-H más pequeñas constituyen el capítulo 3. Los resultados obtenidos revelan que a bajas presiones todos ellos tienden a disociarse en unidades estructurales más pequeñas, mientras que a altas presiones se estabilizan formando redes tridimensionales. Por otra parte, el análisis de posibles disociaciones refleja la tendencia del B_4H_{10} a disociarse en B_4H_8 y H_2 en todo el rango de presiones estudiado. Sin embargo, el B_4H_8 no parece disociarse y el B_4H_6 si lo hiciera, sería a partir de 150 GPa.

El segundo grupo de compuestos estudiado ha sido el de los boruros de litio. Al hilo de lo comentado anteriormente, estos compuestos están constituidos por el singular boro y litio que, tras el hidrógeno y el apenas reactivo helio, es uno de los elementos más ligeros de la Tabla Periódica. Sin embargo, las características del boro y litio son muy diferentes, por ello, los boruros de litio están despertando un gran interés en el campo de las altas presiones.

El capítulo 4 recoge los resultados obtenidos del análisis computacional de las propiedades del LiB y de fases boro deficientes a altas presiones. El estudio revela que el LiB 1:1 en el rango de bajas presiones sufre varias transiciones de fase, para estabilizarse finalmente en una estructura tipo diamante a partir de 70 GPa. Sin embargo, la estructura 1:1-LiB propuesta experimentalmente a $P = 1$ atm no es la estructura de mínima energía. Por ello, se ha continuado con el análisis a altas presiones de estequiometrías con una proporción Li:B cercana al 1:1. Para ello se han seguido dos vías distintas. Por una parte, se han utilizado estructuras deficientes de boro obtenidas a partir de la 1:1-LiB y, por otra parte, estructuras en las que se ha aumentado el contenido de litio intercalando láminas de litio en una estructura en capas denominada "metal-sandwich". Finalmente, lo que se observa, es que el rango de composición donde las estructuras deficientes en boros obtenidas a partir de la 1:1 se reduce con la presión y desaparece por encima de 40 GPa.

Finalmente, el último capítulo está dedicado a la caracterización estructural del compuesto As_2Te_3 . Este compuesto pertenece a la familia de sesquicalcogenuros que forman los elementos de Grupo 15, una familia ampliamente estudiada por sus propiedades termoeléctricas y por el reciente descubrimiento de aislantes topológicos en compuestos de esta familia cuando adquieren una simetría romboé-

drica ($R-3m$). El As_2Te_3 cristaliza en una estructura monoclnica de grupo espacial $C2/m$ en condiciones normales, sin embargo, se conoce una fase metaestable de simetría $R-3m$, como la observada en sus anlogos, a altas presiones. No obstante, ambas fases del As_2Te_3 apenas han sido exploradas bajo presin y ese es nuestro objetivo en esta ltima parte. Para ello se ha realizado un estudio terico de la fase monoclnica con el objetivo de observar posibles transiciones. Los resultados obtenidos se han comparado con los datos determinados experimentalmente. Todo parece indicar que la transicin entre ambas fases del As_2Te_3 es complicada energticamente por tratarse de una transicin de fase altamente reconstructiva. Esto abre la barrera a nuevas vfas de investigacin donde tal vez tengan que considerarse temperaturas ms elevadas.

INTRODUCCIÓN

Las estructuras cristalinas ocupan un papel fundamental en el campo de la Ciencia de Materiales, particularmente a la hora de establecer la relación existente entre el comportamiento y la composición de un material, puesto que las propiedades que éste presenta están estrechamente relacionadas con la estructura cristalina del mismo.

Las propiedades físico-químicas de los materiales son extraordinariamente dependientes de su estructura y de las distancias interatómicas de sus átomos, por lo que bajo presión, estas propiedades pueden verse afectadas de forma significativa. Los avances experimentales basados en el desarrollo de las celdas de diamante han permitido alcanzar en el laboratorio presiones de varios millones de atmósferas (aproximadamente 300 GPa) y, al mismo tiempo, realizar medidas de gran precisión sobre los materiales sometidos a presión, mediante la aplicación de técnicas muy variadas: difracción de rayos X, neutrones, dispersión Raman e infrarroja, resistividad, etc.

Si bien la naturaleza que nos rodea ya resulta fascinante a presión ambiente, los experimentos realizados a presiones elevadas permiten observar fenómenos físicos y químicos de gran interés y que en absoluto resultan fácilmente predecibles a priori. Por ejemplo, la presión convierte los líquidos cotidianos en cristales, transforma gases como el O_2 en exóticos metales, puede convertir el carbón en diamante y, como recientemente se ha observado, el aumento de la presión también favorece la superconductividad y en determinados compuestos induce un comportamiento como aislante topológico.

La superconductividad inducida por la presión observada en el litio [1], el calcio [2] y otros elementos sencillos [3], ha aumentado la confianza en conseguir

que el hidrógeno metálico bajo presión o las aleaciones con alto contenido de hidrógeno, puedan ser superconductores con una temperatura de transición elevada. Cálculos *ab-initio* predecían que ésta podría elevarse hasta 242 K [4] y, de hecho, un reciente experimento llevado a cabo por Eremets *et al* ha revelado que el SH₂ es superconductor a 190 K [5].

A diferencia de los metales alcalinos, el hidrógeno cristaliza como un sólido molecular con un fuerte carácter aislante. Esta circunstancia y la situación privilegiada del hidrógeno en la tabla periódica han motivado que la obtención de su transición al estado metálico al aumentar la presión sea uno de los problemas de gran interés en Ciencia de Materiales que aún está por resolver. Aunque las primeras estimaciones indicaban que la metalización del hidrógeno se podría producir a presiones experimentalmente accesibles, aproximadamente a 25 GPa [6], las extrapolaciones realizadas a partir de recientes experimentos concluyen que dicha transición se encontraría a presiones muy superiores, por encima de 450 GPa, y aún no accesibles experimentalmente [7]. La obtención de dicha metalización resulta especialmente interesante ya que consistiría en el primer paso de una posible transición a un estado superconductor.

La característica fundamental para considerar al hidrógeno metálico como un excelente candidato a ser un superconductor de elevada temperatura reside, fundamentalmente, en la elevada energía asociada al movimiento atómico y en una elevada interacción de los electrones con la red cristalina. Estas características también pueden estar presentes en aleaciones en las que el hidrógeno sea su principal componente, por lo que recientemente se han convertido en una alternativa al hidrógeno puro en la búsqueda de la superconductividad de alta temperatura basada en el hidrógeno [8]. Cuando estas aleaciones cristalizan, el hidrógeno presente en ellas ya se encuentra en un estado de pre-compresión química, por lo que es previsible que se necesite ejercer una presión considerablemente inferior para conseguir la transición metálica requerida.

Considerando estas propuestas, recientemente se ha iniciado un intenso trabajo teórico y experimental basado en los hidruros del grupo IV [9–12]. Los primeros resultados sobre el metano resultaron desalentadores, ya que tanto los resul-

tados experimentales como teóricos predecían una presión de transición metálica superior a 500 GPa [13]. Debido a su potencial aplicación como material para el almacenamiento de hidrógeno, el alano, AlH_3 , ha sido recientemente objeto de numerosos estudios tanto teóricos como experimentales, los cuales han revelado que presenta una presión de metalización de 100 GPa [14] para la estructura cúbica $Pm\bar{3}n$ [15].

Estos resultados han activado una intensa investigación tanto teórica como experimental para analizar otros hidruros. Siguiendo este camino, en este trabajo se lleva a cabo el estudio de estructuras cristalinas de los hidruros de boro a altas presiones, un gran reto sabiendo que el boro es uno de los elementos químicos más complejos y reactivos, debido a la deficiencia electrónica que presenta [16]. Y es esta característica, la que hace que los compuestos resultantes de la combinación de boro y otros elementos ligeros estén despertando curiosidad entre la comunidad científica. Si a ello se le suma el efecto de la presión, los materiales resultantes pueden revelar propiedades fascinantes. Es por esto que los compuestos formados por Li y B bajo presión constituyen el segundo grupo de compuestos que se han analizado. Concretamente, el análisis se ha llevado a cabo en el rango de presiones de 0 a 300 GPa,

- HIDRUROS DE BORO

Los hidruros de boro se denominan comúnmente boranos. Existen numerosas clases de boranos, aunque el más simple y el más importante es el diborano B_2H_6 . La configuración electrónica del boro es $1s^2 2s^1$ y hay un total de 12 electrones de valencia en el diborano, 3 de cada átomo de boro y 6 de los átomos de hidrógeno. Mediante el concepto del enlace de tres centros se puede dar una representación simple de la estructura electrónica del B_2H_6 . Se puede considerar que los átomos de boro se encuentran en una hibridación sp^3 y que cada uno de ellos forma con los átomos de H enlaces de dos centros y dos electrones. Utilizando orbitales moleculares se puede considerar que los enlaces B-H-B de tres centros resultan de la combinación de un orbital sp^3 de cada boro con el s de un H puente. Los dos orbitales enlazantes quedan ocupados por los cuatro electrones restantes.

El estudio teórico del diborano a altas presiones fue examinado por otro grupo de investigación [17]. Por esta razón, en este trabajo se comenzó analizando el B_4H_{10} , por ser de entre todos los boranos, aquel con menor número de átomos de boro después del diborano.

- BORUROS DE LITIO

Después del hidrógeno, el siguiente elemento más ligero de la Tabla Periódica con el que el boro puede unirse es el litio. El boro y el litio son dos de los elementos más ligeros de la Tabla Periódica y muestran, además, características muy diferentes. Por un lado, el litio es un metal sencillo a presión ambiente, que bajo presión, sin embargo, adquiere estructuras complejas y compactas [18–24]. Por otro lado, el boro, como ya hemos comentado, es un elemento deficiente en electrones, lo que hace que forme compuestos complejos tanto estructural como electrónicamente. El peculiar comportamiento que exhiben ambos elementos bajo condiciones de alta presión, hace que resulte interesante explorar compuestos formados por ambos elementos bajo condiciones extremas.

Estudios anteriores sobre el LiB ponen de manifiesto la controversia que existe sobre la proporción en la que se encuentran ambos elementos. De hecho, el rango de estabilidad experimental excede la proporción 1:1, inclinándose hacia un mayor contenido en litio: contenido atómico de litio 55 % o proporción 11:9 de Li:B. Por ello, en este trabajo se ha estudiado no sólo el compuesto 1:1, sino también otras estequiometrías cercanas a esta composición.

- As_2Te_3

Al margen de lo visto hasta ahora, la presión, además de favorecer la superconductividad, puede ser la responsable de que ciertos compuestos muestren un comportamiento como aislantes topológicos. Los aislantes topológicos son materiales que se caracterizan por ser aislantes en el interior y conductores en la superficie. Esta propiedad se debe a la separación de bandas generada por un fuerte acoplamiento entre el movimiento del electrón con su espín, denominada interacción espín-órbita, y a que los estados metálicos de superficie se encuentran topológicamente protegidos. Un material que se comporte como aislante topológico es

fácilmente reconocible ya que únicamente debe cumplir unas pocas reglas: interacción espín-órbita, un número impar de bandas de inversión entre la banda de valencia y la banda de conducción y, un cambio en la simetría de los orbitales moleculares. Estas características de la estructura electrónica hacen que los aislante topológicos sean excelentes materiales termoeléctricos [25], ya que las mismas características en las estructuras de bandas favorecen ambas propiedades.

Una de las familias de aislantes topológicos más investigada en los últimos años es la formada por los sesquicalcogenuros de los elementos del Grupo 15 y con fórmula general A_2X_3 ($A= \text{As, Sb, Bi}$; $X= \text{S, Se, Te}$) [26, 27], siendo el Bi_2Te_3 el primero en ser descubierto. Estos compuestos están en su mayoría bien caracterizados [28] en condiciones normales debido a sus propiedades termoeléctricas [29–31]. Sin embargo, algunos de ellos se comportan como aislantes topológicos cuando adoptan una estructura en capas similar a la tetradimita de simetría $R-3m$, si bien en algunos casos las transiciones a esta fase suelen producirse a altas presiones y/o altas temperaturas.

Uno de los componentes de esta familia que menos ha sido estudiado en el régimen de altas presiones es el As_2Te_3 . Este compuesto presenta una fase monoclinica estable en condiciones normales, pero desde hace años se conoce una fase metaestable que cristaliza en la estructura de la tetradimita. El objetivo propuesto en este trabajo es analizar estructuralmente la fase monoclinica a altas presiones mediante cálculos *ab-initio* y comparar los resultados con los obtenidos experimentalmente. De esta forma, se intentará comprobar si es posible una transición entre la fase monoclinica y la hexagonal.

Capítulo 1

MODELO TEÓRICO

1.1. Predicción de estructuras vía algoritmos evolutivos

El interés de este trabajo se centra en la predicción de estructuras cristalinas que presentan ciertas clases de compuestos en el rango de las altas presiones, para eventualmente poder predecir sus posibles propiedades físico-químicas.

Aunque la mayoría de los cristales presentan estructuras simétricas, la predicción de estructuras no es un problema sencillo. Al asumir que el sistema adopta una estructura periódica se podría pensar que representa una gran simplificación, aunque esto no siempre se cumple, como puede observarse en las fases incommensurables que presentan los hidruros de metales alcalinos bajo presión [32]. Para ilustrar esta complejidad se propone el siguiente ejemplo: dos átomos en una celda cúbica. Se supone un parámetro de celda de 6 \AA y la simetría traslacional permite fijar un átomo en el origen. Si se presume que las distancias interatómicas son inferiores a 2 \AA y que las posiciones atómicas van variando en pasos de 0.1 \AA con el fin de obtener un número finito de combinaciones, existen 1.8×10^5 posibilidades diferentes de situar el segundo. Si se añade un nuevo tipo de átomo las posibilidades aumentan hasta 6.6×10^5 sin incrementar el volumen. Es fácil darse cuenta por qué Sir John Maddox afirmó en 1988 que “...todavía es imposible predecir la estructura

incluso del sólido más simple, únicamente conociendo la composición química” [33].

Sin embargo, gracias al continuo avance computacional, actualmente es posible aplicar la mecánica cuántica en la predicción de estructuras bajo diferentes condiciones externas. Entre las diversas herramientas disponibles hoy en día para la realización de este trabajo, se ha recurrido a aquellos métodos que implementan algoritmos evolutivos. Un algoritmo evolutivo es una aproximación heurística, es decir, no trata de probar todas las soluciones posibles, sino que busca soluciones allí donde ha hallado una mayor densidad de buenas soluciones previas. Es un método basado en múltiples etapas que conlleva un aprendizaje de los anteriores intentos: cada etapa usa la información de pasos anteriores para obtener mejores soluciones.

El algoritmo evolutivo utilizado para la realización de los cálculos que se presentan en este trabajo es el algoritmo PSO, *Particle Swarm Optimization*. La PSO, traducida como “optimización de enjambre de partículas”, es una técnica desarrollada en 1995 por Kennedy y Eberhart [34] y, a diferencia de otros algoritmos, elimina etapas como la mutación o el entrecruzamiento, reduciendo así el coste computacional. Al igual que los métodos estocásticos de optimización, la técnica PSO se inspira en la coreografía que los pájaros adoptan durante el vuelo en una bandada. El comportamiento de cada individuo se ve afectado bien por el mejor local (pájaro mejor situado en su entorno más cercano) o bien por el mejor global (pájaro mejor situado en la bandada) con el fin de ayudarlo a volar en el espacio. Por lo tanto, esta técnica puede ser entendida como un algoritmo que dentro de un comportamiento aleatorio conlleva una optimización multidimensional. Además, un individuo puede aprender de su propia experiencia para ajustar la dirección y velocidad de su vuelo. Por lo tanto, todos los individuos dentro del “desorden” pueden rápidamente converger a su posición global y a la posición óptima vecina. En nuestro caso los individuos son estructuras cristalinas.

CALYPSO, *Crystal structure AnaLYsis by Particle Swarm Optimization* [35], es un software para la predicción de estructuras cristalinas basada en la utilización del algoritmo evolutivo PSO. Esta metodología es capaz de predecir estructuras estables y meta-estables bajo determinadas condiciones externas (P, T, ...), requi-

riendo únicamente la composición química del compuesto a estudiar, sin necesidad de ninguna información experimental previa.

Una vez que CALYPSO genera una posible estructura cristalina, esta debe ser optimizada y así calcular su energía (posición del individuo en el enjambre en el algoritmo PSO). Para ello, se debe resolver el Hamiltoniano del sistema cristalino (ver apartado 1.2).

1.2. Energía de la estructura cristalina

La física de la materia condensada estudia y trata de predecir el comportamiento y las propiedades de átomos, moléculas, sólidos y líquidos en un régimen de baja energía. Estos sistemas están formados por núcleos atómicos y electrones, por lo que pueden ser estudiados a través de las interacciones que se establecen entre ellos.

El sistema completo de electrones (posición \mathbf{r} , momento \mathbf{p} , masa m_e y carga $-e$) e iones (posición \mathbf{R} , momento \mathbf{P} , masa M_I y carga $Z_I e$) viene descrito por el siguiente Hamiltoniano:

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} + \sum_I \frac{\mathbf{P}_I^2}{2M_I} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \\
 &+ \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \\
 &= T_e + T_N + V_{e-N} + V_{e-e} + V_{N-N}.
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

Los dos primeros términos corresponden a la energía cinética de electrones (T_e) y núcleos (T_N), mientras que los demás representan las energías potenciales de atracción electrón-núcleo (V_{e-N}) y las correspondientes a la repulsión entre ellos (V_{e-e}) y (V_{N-N}), respectivamente. Nótese que los términos magnéticos y de espín se han obviado para simplificar.

Sin embargo, debido a las grandes dificultades matemáticas para resolver el Hamiltoniano de la ecuación (1.1) (únicamente puede resolverse analíticamente para el átomo de hidrógeno), es necesario la utilización de aproximaciones.

1.3. Aproximación de Born-Oppenheimer

La primera aproximación interesante que permite simplificar el Hamiltoniano es la aproximación de Born-Oppenheimer [36]. Afortunadamente, el hecho de que los núcleos sean mucho más pesados que los electrones hace que éstos se muevan más lentos que los electrones. Como consecuencia, los electrones ven a los núcleos pesados y torpes, casi como cargas puntuales estacionarias, mientras que los núcleos ven a los electrones como una distribución de carga tridimensional. Con esta aproximación, el movimiento de los iones puede expresarse como:

$$H_{ion} = - \sum_I \frac{\mathbf{p}_I^2}{2M_I} + E(R), \quad (1.2)$$

donde $E(R)$ es la superficie de energía potencial Born-Oppenheimer y corresponde al estado fundamental del sistema electrónico para una configuración iónica fija. Para obtener $E(R)$ es necesario resolver el siguiente Hamiltoniano para la parte electrónica:

$$H_e = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (1.3)$$

Aunque el problema parece haberse simplificado, resolver el hamiltoniano electrónico sigue siendo un reto, ya que se trata de un sistema de múltiples cuerpos dependiente de las coordenadas de todos los electrones del sistema. Esto hace que no sea factible su desacoplamiento debido a la mutua interacción que existe entre ellos (V_{e-e}). Este problema fue resuelto por Kohn y Sham con la aplicación de la Teoría del Funcional de la Densidad (ver sección 1.4).

Por otra parte, se sabe que las funciones de onda de los electrones de las capas más internas son fuertemente oscilatorias, lo que significa que el cálculo de dichas funciones de onda es muy costoso computacionalmente. Sin embargo, sabemos que son los electrones de valencia los que juegan un papel más importante en las propiedades tanto físicas como químicas, lo cual nos conduce al concepto de pseudo-potencial. La aproximación del pseudo-potencial se verá en la sección 1.5.

1.4. Teoría del funcional de la densidad, DFT

La teoría del funcional de la densidad se basa en la premisa de que la energía de un sistema puede ser calculada a través de la densidad electrónica en lugar de usar las funciones de onda. Esta teoría, basada en los teoremas de Hohenberg y Khom [37] y la hipótesis de Kohn y Sham [38], establece que un sistema cuántico de electrones puede ser estudiado no sólo en términos de funciones de onda, sino también utilizando la densidad de electrones, $n(\mathbf{r})$, como una variable fundamental del sistema, permitiéndolo así estudiar un sistema de una forma mucho más simple.

Como resultado de estos teoremas, un sistema de N electrones que interactúan entre sí puede ser sustituido por otro problema equivalente de electrones no interactuantes. Es decir, se sustituye el sistema inicial de densidad $n(\mathbf{r})$ por un sistema ficticio de densidad $n_{KS}(\mathbf{r})$, en el cual los electrones no interactúan entre sí y debido a esto, la única interacción que experimenta cada uno de ellos es una energía potencial efectiva, $V_{ef}(\mathbf{r})$, donde V_{ef} es la misma función para cada electrón y es tal que hace que la densidad electrónica $n_{KS}(\mathbf{r})$ en el sistema ficticio sea exactamente igual a la densidad $n(\mathbf{r})$ del sistema real interactuante.

Debido a que los electrones en el sistema ficticio no interactúan unos con otros, el hamiltoniano, H_{KS} , del sistema virtual es la suma de los hamiltonianos de los electrones individuales, h_i^{KS} :

$$H_{KS} = \sum_i h_i^{KS} = -\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} + \sum_i V_{ef}(r_i). \quad (1.4)$$

Este hamiltoniano recibe el nombre de Hamiltoniano de Kohn-Sham, H_{KS} , y el potencial efectivo que hace posible la resolución del problema de muchos cuerpos de manera exacta mediante el sistema de Kohn-Sham se escribe:

$$V_{ef} = V_{e-N} + V_{e-e} + V_{XC}, \quad (1.5)$$

donde el término V_{XC} engloba todas las interacciones que faltan al pasar del sistema interactuante al no interactuante. Sin embargo, la forma general de esta función es desconocida y es necesario hacer aproximaciones.

Funcional de intercambio y correlación

El funcional de intercambio y correlación engloba a las interacciones interelectrónicas, la primera debido al Principio de Exclusión de Pauli (“la función de onda completa de un sistema de electrones idénticos debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de todas las coordenadas (espaciales y de espín de dos partículas”) y la segunda debido a la parte cuántica de la repulsión coulombiana.

Aunque no se conozca la forma exacta del funcional de intercambio y correlación, existen resultados muy precisos para un sistema que se usa habitualmente como referencia: el gas de electrones homogéneo. Debido a que el único parámetro del gas de electrones homogéneo es su densidad, una primera aproximación es tomar el funcional de intercambio y correlación como la densidad de energía que tiene el gas homogéneo de electrones de una densidad igual a la del sistema de interés en cada punto del espacio. Esta aproximación se llama *Aproximación de la Densidad Local* (LDA) [38]. Si bien la aproximación es considerable, se obtienen resultados sorprendentemente precisos para algunas propiedades, y precisamente en ello reside el éxito de la DFT.

Existen aproximaciones más sofisticadas para el funcional de intercambio y correlación, como por ejemplo las *Aproximaciones de Gradiente Generalizado* (GGA) [39, 40]. Sin embargo, a diferencia de las anteriores, estas son semilocales, ya que se consideran en cada punto el valor de la densidad y sus gradientes.

Sin embargo, ni la LDA ni la GGA son capaces de tratar correctamente las interacciones no locales, como son los enlaces de hidrógeno o las interacciones de Van der Waals. Por esta razón, los hidruros de boro sólo se estudian a presiones superiores a 50 GPa, donde las fuerzas de Van der Waals no son relevantes, ya que la distancia entre átomos disminuye y las interacciones entre ellos son más intensas. Sin embargo, las estructuras del LiB, LiB_x y As₂Te₃ se estudian desde presiones inferiores ya que no predominan este tipo de fuerzas. Así mismo es importante indicar que una de las estructuras del As₂Te₃ analizada presenta este tipo de interacción entre grupos formados por cinco capas, sin embargo, esta fuerza es lo suficientemente débil para que esta estructura pueda ser estudiada a bajas presiones. Concretamente, los compuestos formados por Li-B se analizan en un rango

de presiones de 0 a 300 GPa, mientras que el As_2Te_3 se analiza desde 0 GPa hasta 14 GPa para hacer coincidir la presión con el rango de presiones estudiado experimentalmente.

1.5. Aproximación del pseudo-potencial

Puesto que los electrones internos de un sistema son una fuente habitual de errores numéricos y conllevan un gran costo computacional, se hace necesario el intentar separar estos electrones de los de valencia. Además, tanto los resultados experimentales como los teóricos justifican la disposición de los elementos en la Tabla Periódica: el comportamiento químico de los elementos viene determinado por sus electrones de valencia.

Por otra parte, que la energía de los electrones internos sea varios órdenes de magnitud más grande que la de los electrones externos y que sea la región más cercana a los núcleos donde la densidad electrónica varía más rápidamente, avalan la utilización de la aproximación del pseudo-potencial.

En esta aproximación [41] se sustituye el potencial divergente creado por el núcleo (línea azul discontinua inferior de la Fig. 1.1 con etiqueta V) por un potencial más suave (línea roja V_{pseudo}) dentro de un radio de corte, r_c , que separa los electrones internos de los externos. En consecuencia, la función de onda electrónica original (línea azul superior de la Fig. 1.1) se ve suavizada (línea roja Ψ_{pseudo}) para $r < r_c$. Más allá de r_c , el pseudo-potencial y la función de onda resultante no difieren de las funciones de onda originales y, por lo tanto, las propiedades físico-químicas relacionadas con los electrones de valencia no se ven alteradas.

1.6. Detalles computacionales

Como se ha citado anteriormente, la predicción de las estructuras cristalinas más favorables ha sido llevada a cabo mediante la aplicación de cálculos *ab-initio* a través de la técnica PSO, implementada en el código de CALYPSO [35]. Esta metodología ha sido aplicada de forma satisfactoria en el régimen de altas presiones [42–44]. La única información previa que CALYPSO requiere es el número de áto-

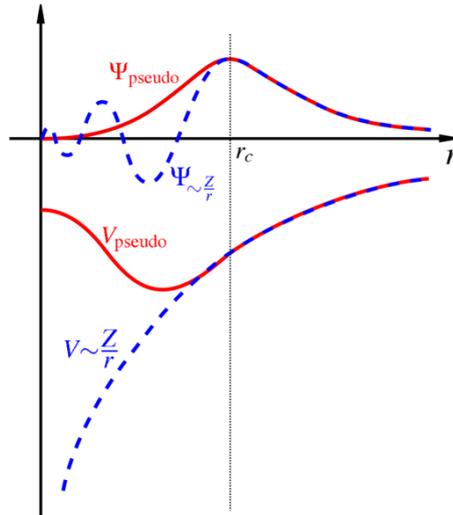


FIGURA 1.1: Comparación entre la función de onda del potencial del núcleo (azul) y la del pseudo-potencial (rojo). La función de onda real y la pseudo, así como los potenciales, coinciden para $r > r_c$, donde r_c es el radio de corte.

mos de cada especie, así como su número atómico, un volumen aproximado por fórmula unidad y el número de individuos de cada generación.

La figura 1.2 representa el diagrama de flujo de CALYPSO. De forma aleatoria, CALYPSO origina una primera generación con una población específica de individuos, en nuestro caso 30 estructuras cristalinas que a continuación se optimizan. Seguidamente, estas estructuras son listadas de forma ascendente en energía para la obtención de una segunda generación. Esta nueva promoción está constituida de nuevo por una población de 30 individuos, de los cuales el 60 % proviene de las mejores estructuras de la primera generación y el 40 % restante las genera de nuevo CALYPSO de forma aleatoria. Estas nuevas estructuras son optimizadas y el proceso se repite hasta que se observa una convergencia en las energías, lo cual generalmente requiere entre ocho y diez etapas, obteniéndose finalmente alrededor de 300 estructuras candidatas, aproximadamente.

A continuación son analizadas las 30 o 40 mejores estructuras de estas 300 generadas. Las optimizaciones se llevan a cabo mediante el programa VASP [45] que resuelve el hamiltoniano del sistema en el marco de la DFT y para ello se utilizan

pseudopotenciales PAW-PBE [46].

El hamiltoniano es resuelto en el espacio recíproco (transformada de Fourier del espacio real formado por la red cristalina). Para ello, es necesario definir una malla de puntos- k en la que se resuelve la transformada de Fourier de la ecuación (1.4). La densidad de esta malla es uno de los parámetros de convergencia que debe ser controlado, ya que en un principio la solución exacta requiere de una malla infinita de puntos, lo cual en la práctica es imposible.

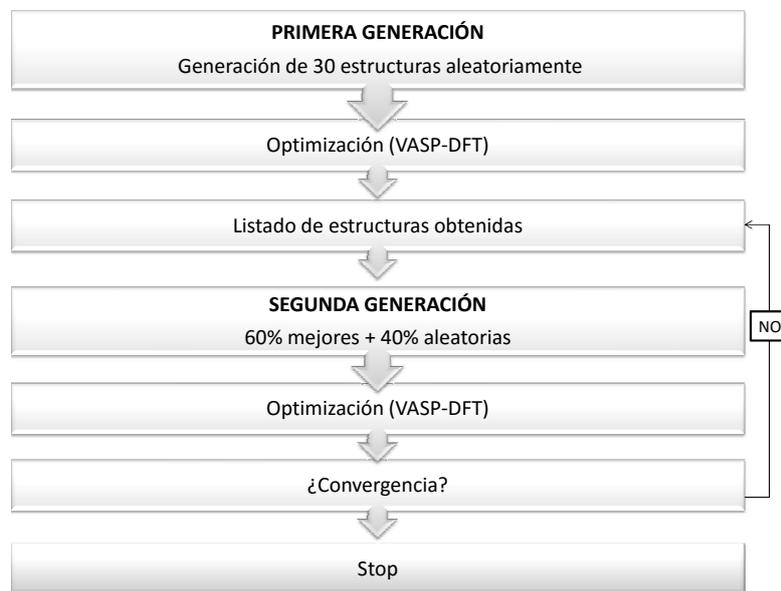


FIGURA 1.2: Diagrama de flujo de CALYPSO.

Las funciones de onda se escriben como una suma de ondas planas. De nuevo, el número de ondas planas para escribir exactamente la función de onda debería ser infinito. En la práctica, se utiliza un número finito de términos en la suma. Este número está determinado por la energía de corte (*cut-off energy*) en el término de la energía cinética.

En los cálculos presentados en esta memoria se han realizado tests de convergencia para los dos parámetros descritos anteriormente con el fin de asegurar la fiabilidad de los resultados obtenidos.

Capítulo 2

FASES DE ALTA PRESIÓN EN HIDRUIROS DE BORO

2.1. Introducción

Durante los últimos años el interés por los hidruros de boro ha crecido notablemente. Una de las principales razones es la singularidad de los elementos constituyentes. En primer lugar: el boro. Este elemento se encuentra situado en el segundo periodo del Grupo 13 de la Tabla Periódica, haciendo frontera entre los metales y los no metales. Se trata además de un elemento electro-deficiente, ya que posee solamente seis electrones de valencia. Ambas características le confieren una química singular y fascinante. Por otro lado, cuando el boro se combina con hidrógeno las posibilidades son inmensas, llegando a formar familias de hidruros de boro extensas y variadas. El reciente atractivo de estos sistemas reside en el hecho de que son compuestos con un alto contenido en hidrógeno y, la compresión de este tipo de materiales puede ser una vía más efectiva para conseguir hidrógeno metálico a altas presiones [47–49].

El hidruro de boro más simple es el diborano B_2H_6 (dímero del BH_3). Este compuesto se caracteriza por formar un enlace de 3 centros y 2 electrones, lo que le confiere gran capacidad para formar estructuras cristalinas muy diversas. A presión ambiente, el B_2H_6 cristaliza en la estructura β -diborano caracterizada por Smith y Lipscomb [50].

Un estudio reciente revela moléculas metaestables a 1 atm, así como oligómeros de BH_3 , que a medida que aumenta la presión se transforman en dímeros, trímeros y cadenas unidimensionales hasta 100 GPa [51]. Cálculos recientes han revelado una fase metálica estable con estructura *Pbcn* a 350 GPa [52]. Esta fase muestra una alta densidad de estados en el nivel de Fermi y su T_c ha sido estimada sobre 100 K.

Estos precedentes nos han motivado a continuar con el estudio a altas presiones del más pequeño de los *arachno*-boranos, B_4H_{10} . El interés radica en diversos factores: en primer lugar posee una estructura cristalina bien caracterizada a presión ambiente [53]; en segundo lugar, B_4H_{10} posee, tras el diborano B_2H_6 , la mayor proporción entre boro e hidrógeno de los multitudinarios boranos y, finalmente, el número de átomos de este compuesto binario nos ha permitido llevar a cabo cálculos computacionales factibles.

Este estudio revela que el tetraborano B_4H_{10} , en el rango de presiones de 50 a 300 GPa, evoluciona de un cristal molecular a una estructura de cadenas poliméricas, al igual que se observaba en el diborano [51]. Los resultados obtenidos sugieren que estas cadenas están constituidas por unidades estructurales más pequeñas que B_4H_{10} , por lo que se ha ampliado el análisis, en el mismo intervalo de presiones, a otras estequiometrías con un número inferior de átomos de H: B_4H_8 y B_4H_6 .

2.2. Detalles computacionales

Las estructuras más estables y competitivas de los tres compuestos citados anteriormente, B_4H_{10} , B_4H_8 y B_4H_6 , se han obtenido a través de la técnica PSO implementada en el código CALYPSO [35, 54], un método que ha resultado muy satisfactorio en el estudio de otros materiales bajo presión [55–59]. Posteriormente, las estructuras obtenidas se relajaron dentro del marco de *frozen core-all-electron Projected Augmented-Wave* [60] implementado en VASP [61, 62] (versión 5.2) con un funcional de intercambio-correlación PBE [46] con $2s^2 2p^1$ y $1s^1$ como electrones de valencia para el B y H, respectivamente. Para estos cálculos se ha utilizado una energía de corte o *cut-off* en inglés (a partir de ahora se utilizará el término *cut-off*)

de 900 eV y la integración sobre la zona de Brillouin se realizó con una malla de puntos- k MonkhorstPack 12x12x12 [63, 64]. Se realizaron test de convergencia para asegurar que las energías difirieran en menos de 0.01 meV/átomo.

En los cálculos del borano B_4H_{10} , la predicción de estructuras se ha realizado para 50, 150 y 300 GPa utilizando dos unidades de B_2H_5 por celda unidad. En el caso del B_4H_8 y B_4H_6 , se han utilizado dos unidades de B_2H_4 y B_2H_3 , respectivamente. En estas simulaciones, cada generación esta formada por 30 estructuras, siendo la primera aleatoria. Las siguientes generaciones están basadas en un 60 % de las estructuras con menor entalpía procedente de la generaciones anteriores y el 40 % restante fruto del azar. De esta forma, se consigue que las estructuras más competitivas sobrevivan y prevaalezcan en generaciones posteriores.

2.3. Búsqueda de estructuras y entalpías

Como se ha citado anteriormente, han sido tres las estequiometrías estudiadas de los hidruros de boro: B_4H_{10} , B_4H_8 y B_4H_6 . En un primer paso se han estudiado las mejores estructuras predichas por CALYPSO para cada una de las tres estequiometrías a tres presiones diferentes: 50, 150 y 300 GPa. A continuación, con el fin de poder construir curvas de entalpía, se ha analizado la evolución de todas ellas en el rango de presiones 50-300 GPa. Sin embargo, por motivos de claridad, en las figuras sólo se muestran las estructuras con las entalpías más competitivas en el rango de presiones considerado.

2.3.1. B_4H_{10}

El tetraborano es un compuesto que a presión atmosférica presenta una estructura cristalina conocida de simetría monoclinica, formada por cuatro moléculas por celda unidad (Fig. 2.1) [65]. Cada molécula está compuesta por cuatro átomos de boro que ocupan vértices contiguos de un poliedro de seis vértices.

En este trabajo, no se ha analizado la estabilidad del B_4H_{10} a presión ambiente, ya que las principales interacciones (Van der Waals) no están correctamente caracterizadas por los funcionales de intercambio y correlación utilizados. Por esta

2.3. Búsqueda de estructuras y entalpías

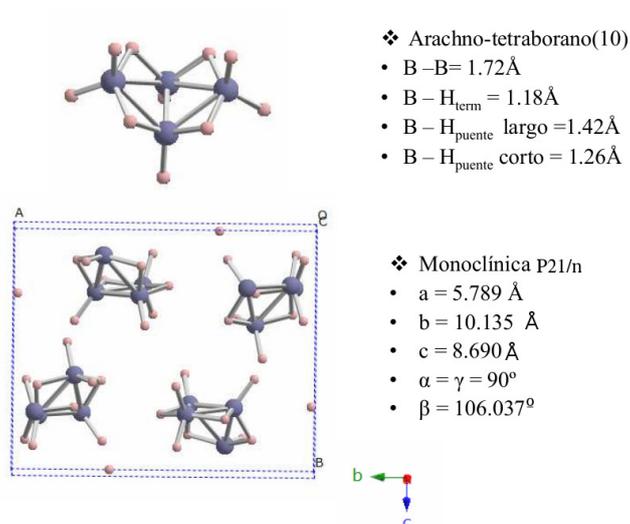


FIGURA 2.1: Unidad molecular y estructura cristalina del B_4H_{10} a presión ambiente [65].

razón, el análisis se ha limitado al rango de altas presiones (de 50 GPa a 300 GPa).

En primer lugar, se ha utilizado CALYPSO para obtener las estructuras más estables del B_4H_{10} a 50, 150 y 300 GPa. A continuación, tras estudiar las más favorables, se han seleccionado las estructuras con entalpías más bajas para estudiar su evolución en el rango de presiones 0-300 GPa. La Fig. 2.2 muestra las curvas de entalpía en función de la presión de las estructuras más competitivas predichas para el B_4H_{10} relativas a la mejor estructura hallada a 50 GPa. Esta estructura se ha denominado S_{50-1} , ya que es la mejor estructura a 50 GPa. Siguiendo este criterio, S_{150-2} será la segunda mejor estructura hallada a 150 GPa. Entre paréntesis se indica el grupo espacial de cada estructura.

Como puede observarse, la estructura S_{50-1} es la estructura más estable en el rango de presiones entre 50 y 270 GPa. A partir de 270 y hasta 300 GPa, la S_{300-1} es la más competitiva.

En la Fig. 2.3 se muestran las estructuras más favorables del B_4H_{10} halladas a 50, 150 y 300 GPa. Tanto los parámetros de red como las posiciones atómicas están

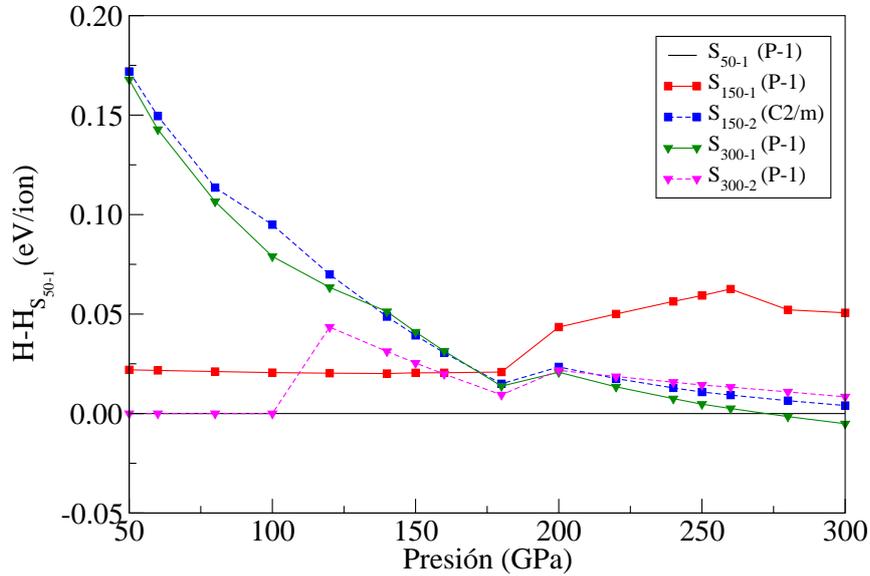


FIGURA 2.2: Entalpía por ión en función de la presión de las fases más competitivas predichas para B_4H_{10} . Todas las entalpías están dadas en función de la estructura más estable encontrada a 50 GPa, S_{50-1} . S_{150-2} corresponde, por lo tanto, a la segunda mejor estructura predicha a 150 GPa. El grupo espacial de cada estructura se muestra entre paréntesis.

recogidas en la tabla 2.1.

A diferencia de lo que ocurre a presión atmosférica, el B_4H_{10} molecular bajo condiciones extremas se vuelve inestable y, sorprendentemente, muestra una tendencia a disociarse a presiones entre 50 y 210 GPa (ver sección 2.3.4). La estructura más favorable a 50 GPa presenta una simetría $P\bar{1}$ (Fig. 2.3(a)). En esta estructura los boros forman capas cuasi-paralelas unidas por átomos de B intercaladas a su vez, por capas de hidrógeno. La distancia H-H más corta en estas capas es de 0.74 \AA , una distancia similar a la de molécula de hidrógeno en condiciones normales. Este dato sugiere que estos átomos de hidrógeno forman dímeros. A 150 GPa, la estructura más estable sigue manteniendo la misma simetría. En la Fig. 2.3(b) se puede observar un mayor número de enlaces B-B en las capas cuasi-planares de boro, revelando una fase más densa.

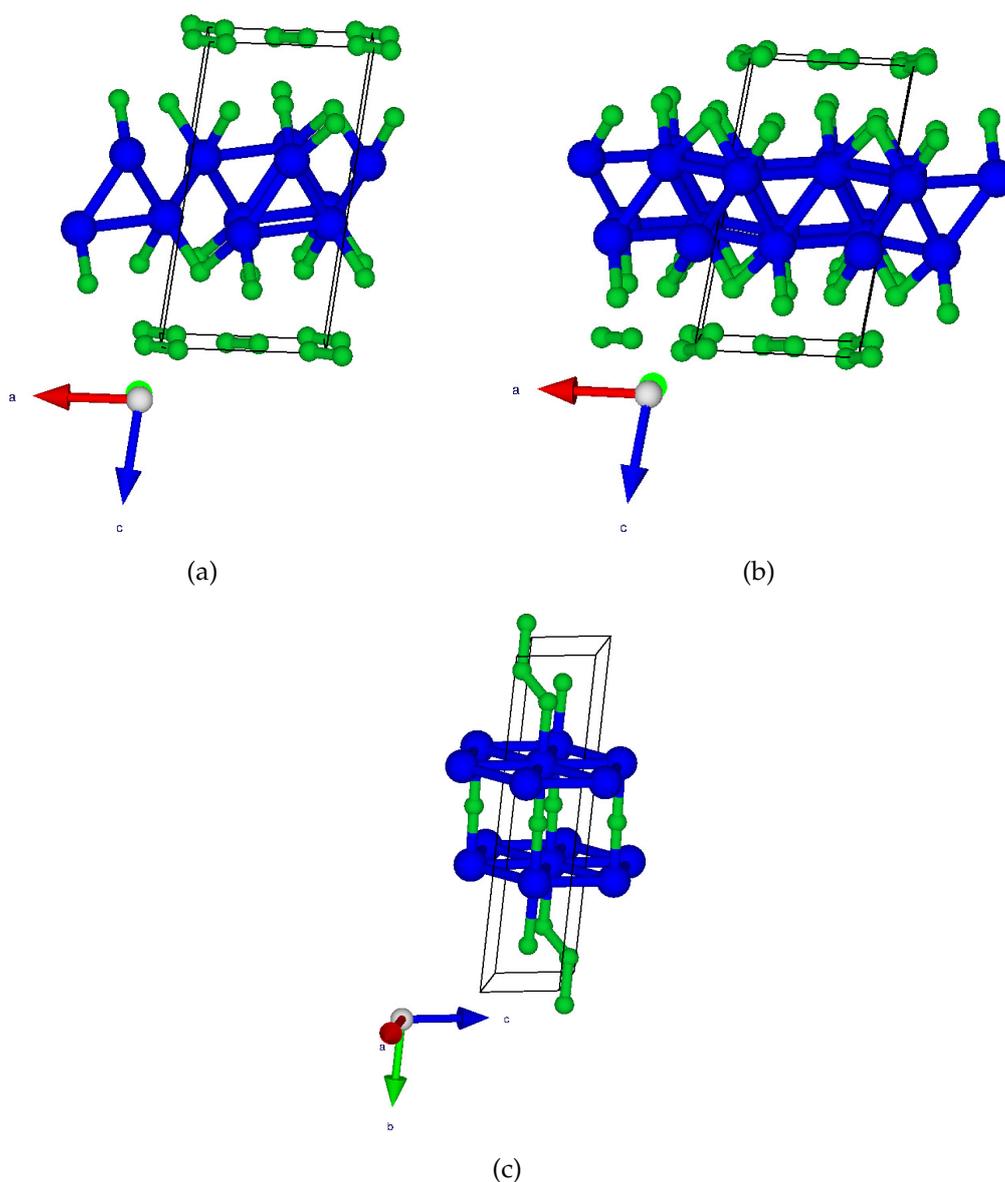


FIGURA 2.3: Estructuras más estables del B₄H₁₀ a 50 GPa(a), 150 GPa(b) y 300 GPa(c). La celda unidad aparece indicada y los átomos de B y H se muestran como esferas grandes y azules para el B y verdes y pequeñas para el H. Los parámetros de red y las posiciones atómicas de estas estructuras pueden encontrarse en la tabla 2.1 de la sección 2.5.

A presiones más elevadas, entre 270 y 300 GPa, la estructura S₃₀₀₋₁ es la más estable. Esta fase pertenece también al grupo espacial $P\bar{1}$, pero a diferencia de la S₅₀₋₁, cristaliza en una red tridimensional. Los parámetros estructurales que

se recogen en la tabla 2.1 determinan una estructura cuasi-hexagonal. A 300 GPa (Fig. 2.3(c)) el volumen de celda es de 14.88 \AA^3 , lo que supone una reducción del casi 72% con respecto a la estructura favorecida a 50 GPa, cuyo volumen es de 53.18 \AA^3 . En esta disposición tridimensional, los enlaces B-B que unían las capas cuasi-paralelas en las estructuras a 50 y 150 GPa han desaparecido, dando paso a uniones H-H con una longitud de enlace de 1.71 \AA .

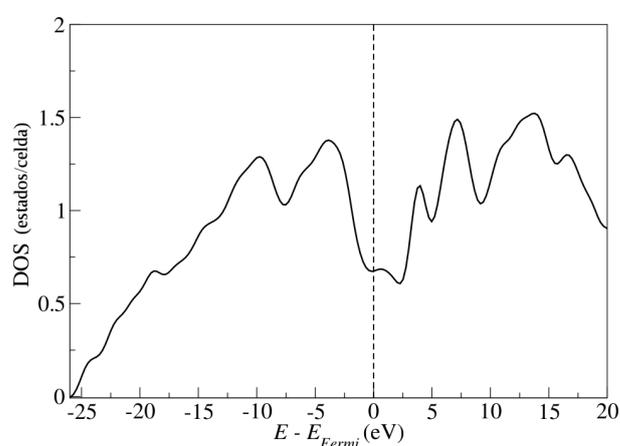


FIGURA 2.4: Densidad de estados electrónicos de la estructura más estable del B_4H_{10} a 300 GPa.

Para determinar el carácter aislante o metálico de la estructura más estable a 300 GPa, la única que no muestra tendencia a disociarse, se ha estudiado la densidad de estados alrededor del nivel de Fermi (E_F). Como se ve en la figura 2.4, la estructura B_4H_{10} presenta una densidad de estados no nula a $E=E_F$ y, por lo tanto, será metálica.

2.3.2. B_4H_8

De forma similar al caso anterior, en primer lugar se ha utilizado el algoritmo evolutivo para la búsqueda de las estructuras más estables del B_4H_8 a 50, 150 y 300 GPa. Con el objetivo de obtener la estabilidad relativa de estas estructuras en

el rango de presiones 50-300 GPa, las entalpías han sido calculadas en relación a la de la estructura más competitiva predicha a 50 GPa (S_{50-1}) (Fig. 2.5). Como en el apartado anterior, únicamente se muestran las curvas de las mejores estructuras.

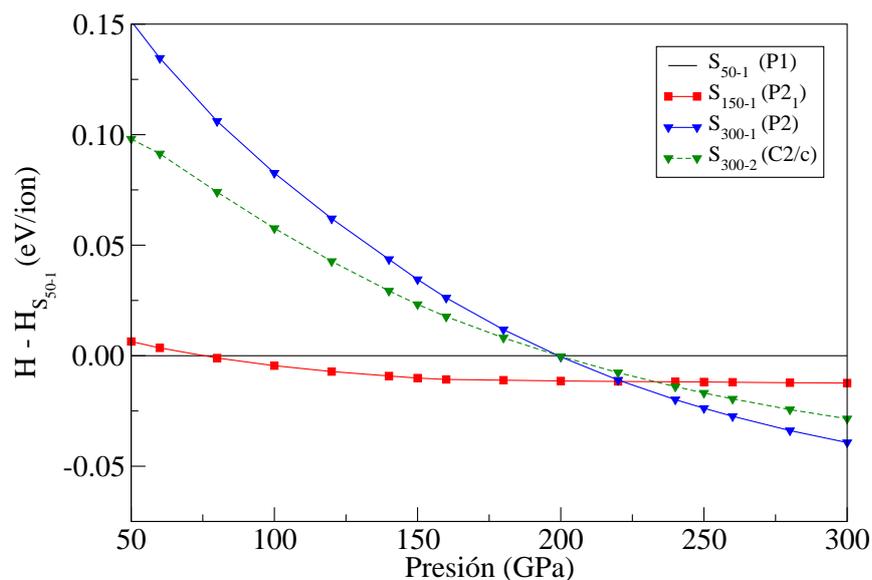


FIGURA 2.5: Entalpía por ion en función de la presión para el B_4H_8 . La leyenda se lee de forma similar a la Fig. 2.2

A presiones bajas (desde 50 a 75 GPa) la estructura más estable del B_4H_8 muestra una simetría $P\bar{1}$. Esta estructura está formada por unidades moleculares B_4H_8 unidas entre sí a lo largo del eje c por enlaces B-B de longitud 1.71 Å (Fig. 2.6(a)).

Al aumentar la presión cerca de 75 GPa, la estructura $P\bar{1}$ experimenta un cambio significativo; las unidades moleculares de B_4H_8 se aproximan originando una disposición laminar de simetría $P2_1$ (Fig. 2.6(b)), siendo el aumento de la presión a lo largo del eje c el responsable de esta reorganización. Esta estructura permanece estable hasta 220 GPa.

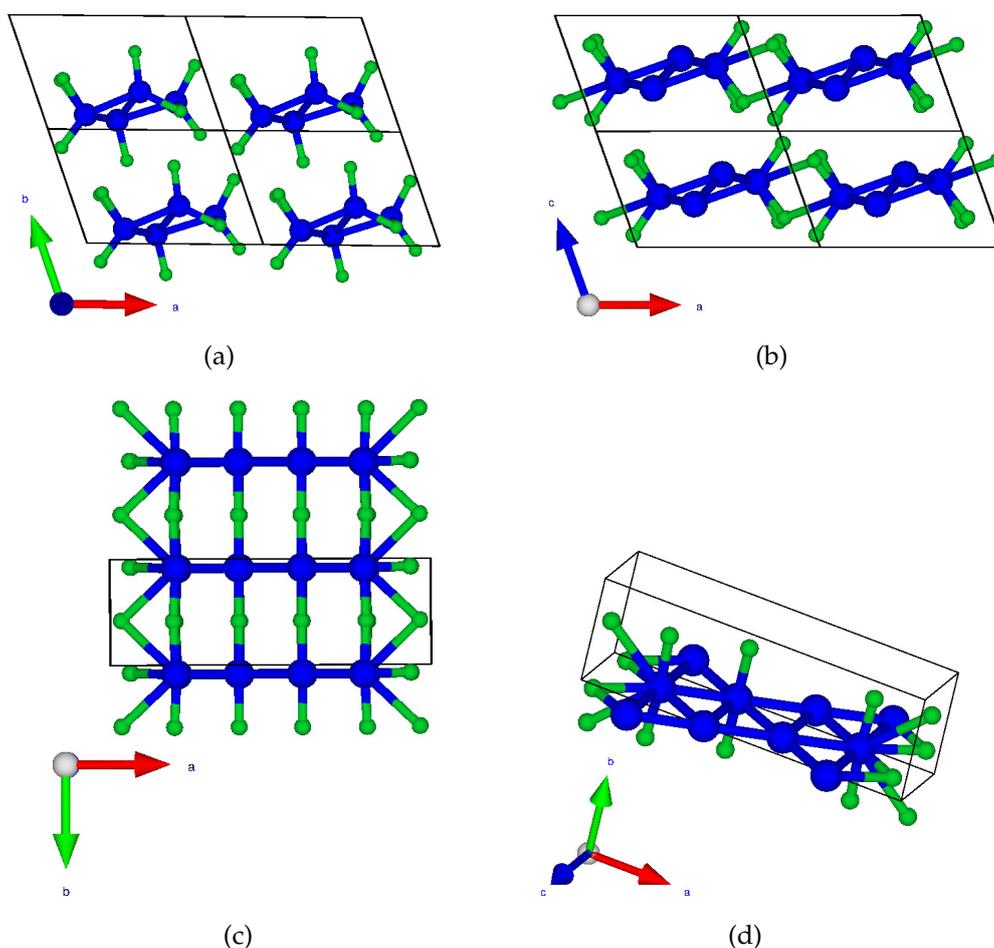


FIGURA 2.6: Estructuras más estables del B_4H_8 a 50 GPa (a), 150 GPa (b) y 300 GPa (c) y (d). Se indican varias celdas unidad. Los átomos de B y H se señalan con esferas grandes y azules y pequeñas y verdes, respectivamente.

A presiones superiores a 220 GPa la estructura encontrada por CALYPSO presenta una simetría monoclinica $P2$, formando una red tridimensional, de forma similar a lo que ocurría en el B_4H_{10} . Los átomos de boro forman capas infinitas en la dirección c que están unidas entre sí por átomos de hidrógeno en la dirección de b y a (Fig. 2.6(c)). En este caso, los parámetros de la celda unidad (tabla 2.2) revelan una estructura cuasi-ortorrómbica.

La densidad de carga de la fase $P2$ a 300 GPa se muestra en la Fig. 2.7. Como puede observarse, la densidad de carga en esa capa es uniforme dado que la distancia entre los átomos de boros en el plano ac que forman la capa infinita es

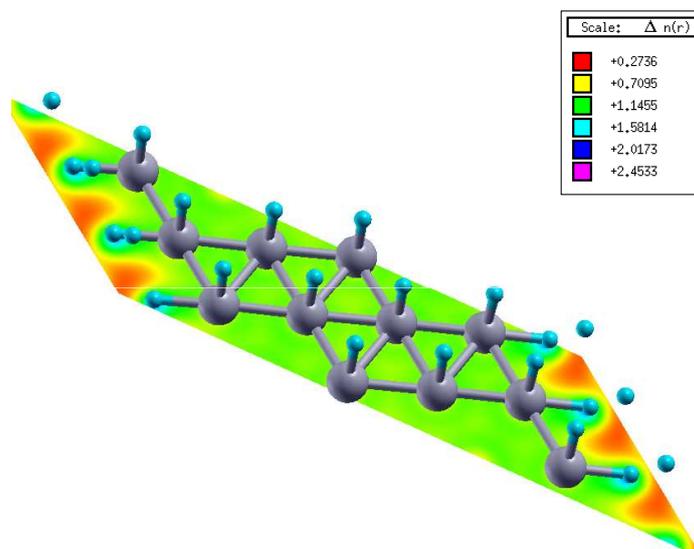


FIGURA 2.7: Densidad de carga del B_4H_8 a 300 GPa en el plano semi-infinito ac que contiene a los átomos de boro (ver Fig.2.6(d)).

siempre la misma.

Para esta estequiometría, al igual que en el B_4H_{10} , se ha llevado a cabo un estudio de la densidad de estados electrónicos para las estructuras más estables (Fig. 2.8). En esta imagen se puede observar que la estructura a 50 GPa tiene una densidad de estados nula en $E=E_F$. Sin embargo, a presiones más elevadas las diferentes estructuras muestran un carácter metálico, siendo más notable en la fase $P2$ (Fig. 2.8 línea punteada). La presión, al acercar los átomos entre sí, provoca un acercamiento entre los orbitales atómicos favoreciendo de ésta forma el desplazamiento de los electrones a través de ellos.

Contrariamente a lo que ocurre en el B_4H_{10} , todas las estructuras predichas con estequiometría B_4H_8 tienden a formar unidades estructurales más grandes, cadenas o incluso capas poliméricas. Sin embargo, no se ha encontrado evidencia de una posible disociación en unidades B-H más pequeñas e hidrógeno molecular, como sucede en el B_4H_{10} .

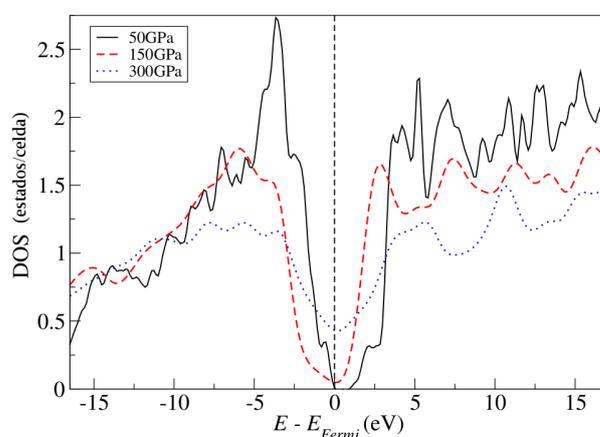


FIGURA 2.8: Densidad de estados electrónicos de las estructuras más estables del B_4H_8 a 50, 150 y 300 GPa.

2.3.3. B_4H_6

El último hidruro de boro que se ha estudiado es el que corresponde a la estequiometría B_4H_6 . Las curvas de entalpía de varias de las estructuras predichas por CALYPSO a 50, 150 y 300 GPa se muestran en la Fig. 2.9. Como en las Fig. 2.2 y Fig. 2.9 se ha utilizado como referencia la entalpía de la estructura más estable a 50 GPa.

La estructura más favorable en el rango de bajas presiones, 50-75 GPa, es la S_{50-1} (Fig. 2.10(a)). Esta estructura posee simetría $P\bar{1}$ y muestra una organización en capas de unidades B_4H_6 , donde cada átomo de boro se encuentra unido a dos átomos de boro de la unidad siguiente.

Esta fase evoluciona, entre 75-125 GPa, a una estructura con grupo espacial $C2/m$ (Fig. 2.10(b)). Esta estructura también presenta una disposición laminar de unidades de B_4H_6 , donde los átomos de boro forman una estructura cuasi-planar. En este caso, el aumento de la presión ha dado lugar a un enlace B-B dentro de la propia unidad de B_4H_6 .

Entre 125 y 240 GPa, la estructura S_{150-1} con simetría monoclinica $C2/m$ es la

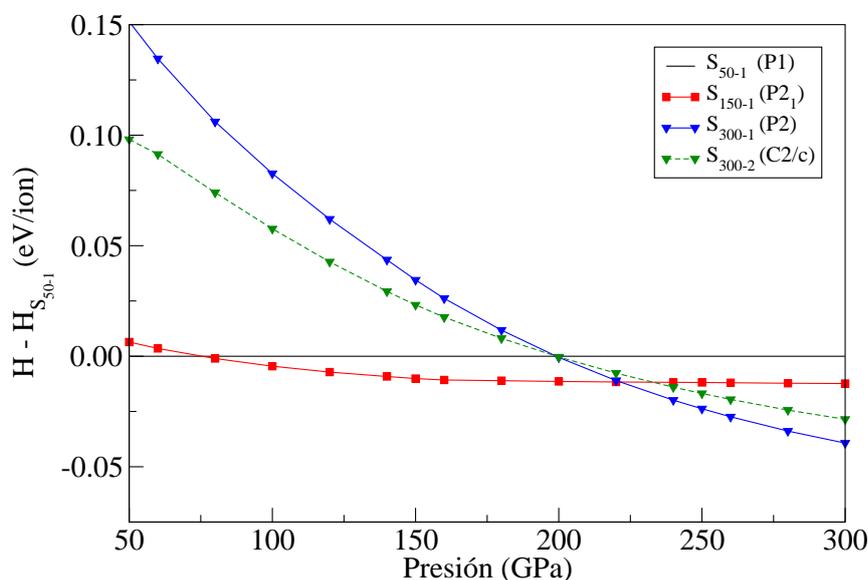


FIGURA 2.9: Entalpía por ion en función de la presión del B_4H_6 . La leyenda se lee de forma similar a la Fig. 2.2

más favorable. Esta estructura muestra nuevamente una organización en capas a lo largo del plano bc (Fig. 2.10(c)). Sin embargo, en este caso las capas están formadas por unidades de B_4H_4 separadas por moléculas de hidrógeno, con una longitud de enlace H-H de 0.75 \AA . Estos átomos de hidrógeno, que a presiones bajas se mantenían unidos a átomos de boro, pueden ahora unirse para formar moléculas debido a la aparición de un enlace B-B extra dentro del B_4H_4 . Así pues, los átomos de boro forman anillos cuasi-hexagonales perpendiculares al eje a .

A presiones más elevadas ($P \geq 240$) la estructura más competitiva presenta simetría ortorrómbica con grupo espacial $Fmmm$ (Fig. 2.10(d)), donde los átomos de B y H se asientan en capas intercaladas perpendiculares al eje largo. Al aumentar la presión, los anillos hexagonales de boro encontrados a presiones más bajas se vuelven planos.

Un análisis de la densidad de estados electrónicos de las estructuras que no

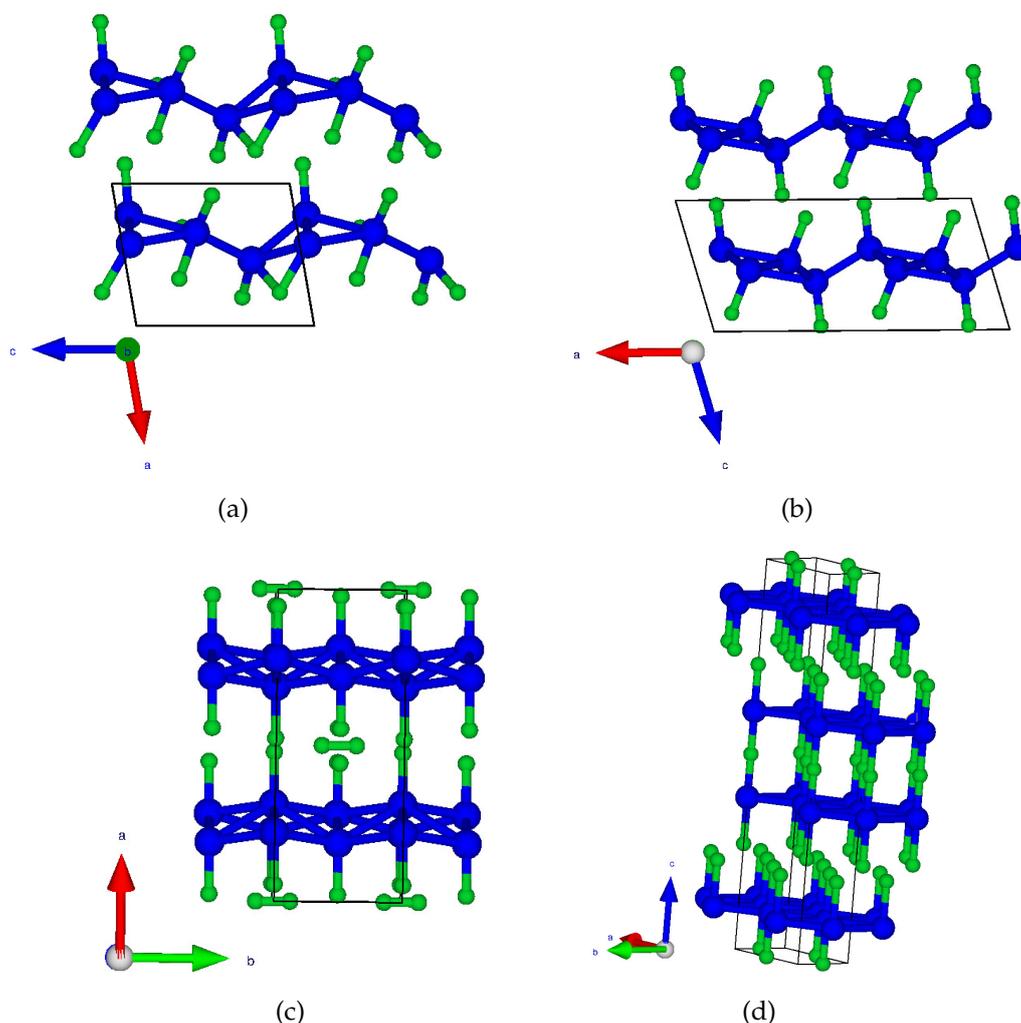


FIGURA 2.10: Estructuras más estables del B_4H_6 a 50 GPa (a), 100 GPa (b), 150 GPa (c) y 300 GPa (d).

se disocian del B_4H_6 (Fig. 2.11) revela un carácter aislante a 50 GPa. Sin embargo, a medida que la presión aumenta, las estructuras comienzan a mostrar un comportamiento metálico, siendo este más significativo en la fase $Fmmm$ (Fig. 2.11 línea punteada).

2.3.4. Estudio de la disociación del B_4H_{10}

Como se ha mencionado en la sección 2.2, el B_4H_{10} muestra una tendencia a disociarse en hidrógeno molecular y unidades más sencillas de B-H. Para determinar si en realidad se disocia, se ha realizado un análisis parcial con los datos de

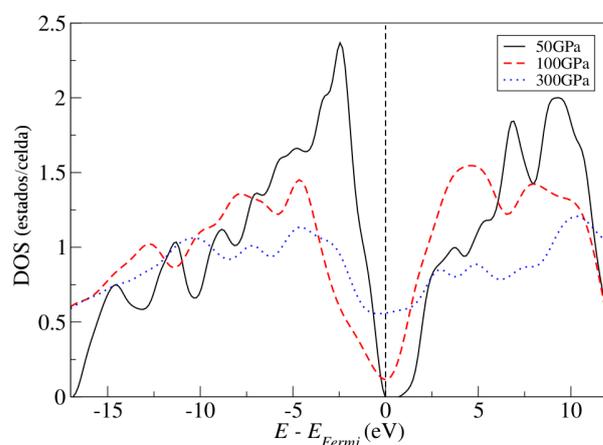


FIGURA 2.11: Densidad de estados electrónicos de las estructuras más estables del B_4H_6 a 50, 100 y 300 GPa.

las tres secciones anteriores, en el que se estudia la posible disociación del B_4H_{10} según las siguientes reacciones:

- $B_4H_{10} \longrightarrow B_4H_8 + H_2$
- $B_4H_{10} \longrightarrow B_4H_6 + 2H_2$

Este análisis se basa en las entalpías de los reactivos y de los productos analizadas previamente a distintas presiones. Para el caso del hidrógeno, se ha calculado su entalpía basada en la estructura $C2/c$, estructura más favorable a altas presiones [66, 67] en el rango de 20 a 300 GPa (Tabla 2.4). En el caso de los hidruros B_4H_8 y B_4H_6 , se les ha sumado las entalpías del H_2 y $2H_2$, respectivamente, de forma que todas las estructuras tengan 4 átomos de H y 10 átomos de B y puedan ser así comparables. Para este estudio, no se ha tenido en cuenta la interacción entre el B_4H_8 (B_4H_6) y H_2 ($2H_2$), en cualquier caso, el reordenamiento debido a esta interacción, reduciría aún más la suma de las entalpías. La Fig. 2.12 muestra las curvas de entalpía para las distintas vías a la disociación mencionadas anteriormente. Para ello se han utilizado las diferentes estructuras y estequiometrías encontradas a las diferentes presiones (aquellas que no muestran una posible disociación).

Los resultados obtenidos revelan que realmente el B_4H_{10} , el único de los hidruros de boro que presenta estructura cristalina conocida a presión ambiente, presenta una gran tendencia a la disociación en unidades B_4H_8 y una molécula de H_2 en todo el rango de presiones estudiado.

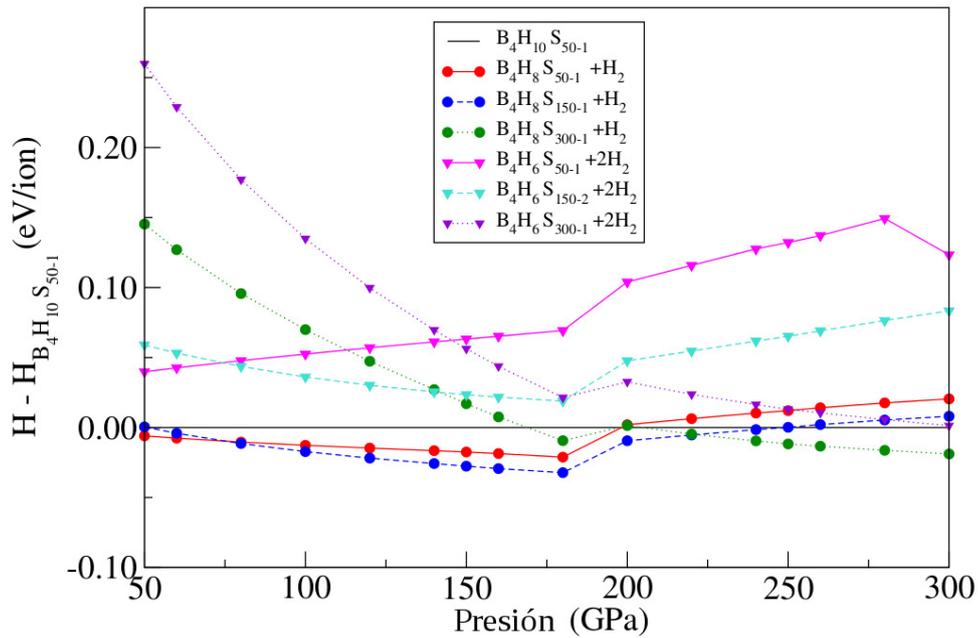


FIGURA 2.12: Entalpías del B_4H_{10} , $B_4H_8 + H_2$ y $B_4H_6 + 2H_2$ en función de la presión. Las curvas representan las mejores entalpías de las figuras 2.2, 2.5 y 2.9 a las que se les ha añadido la entalpía del H_2 para completar los 4 átomos de B y 10 de H por celda unidad.

2.4. Conclusiones

En este capítulo se han analizado las fases bajo presión de los hidruros de boro B_4H_{10} , B_4H_8 y B_4H_6 , mediante la utilización de un algoritmo evolutivo implementado en el código CALYPSO y la teoría del funcional de la densidad.

El análisis estructural de las diferentes estequiometrías revela que el B_4H_{10}

muestra una tendencia a separarse en unidades más pequeñas: B_4H_8 y H_2 en el rango de presiones 50-300 GPa. Las estructuras estudiadas, a pesar de presentar simetrías bajas, tienden a adoptar una organización en cadenas que evolucionan a disposiciones en capas para finalmente transformarse en redes tridimensionales a medida que aumenta la presión, excepto en la estequiometría B_4H_6 . Este hidruro de boro, aun teniendo menor número de átomos de hidrógeno, revela estructuras más abiertas que evolucionan desde una organización en cadenas a disposiciones en capas bajo condiciones extremas de presión.

2.5. Tablas

TABLA 2.1: Parámetros estructurales de las estructuras más estables del B_4H_{10} a 50, 150 y 300 GPa.

B_4H_{10}									
P (GPa)	Grupo espacial	Parámetros de red (Å, °)			Coordenadas atómicas			Pos. Wyck.	
50	$P\bar{1}$	$a=2.98$	$b=3.25$	$c=5.62$	B1	0.09077	0.34000	0.59248	2i
		$\alpha=96.6$	$\beta=83.6$	$\gamma=82.5$	B2	0.60977	0.04028	0.62482	2i
		$V=53.17 \text{ \AA}^3$			H1	0.16918	0.74871	0.23930	2i
					H2	0.49080	0.11693	0.20420	2i
					H3	0.59675	0.56230	0.00318	2i
					H4	0.10116	0.05603	-0.00299	2i
					H5	0.19862	0.55059	0.75552	2i
150	$P\bar{1}$	$a=2.77$	$b=2.87$	$c=5.01$	B1	0.09481	0.35576	0.60907	2i
		$\alpha=96.6$	$\beta=82.7$	$\gamma=82.5$	B2	0.62161	0.04101	0.63256	2i
		$V=38.76 \text{ \AA}^3$			H1	0.15726	0.74504	0.20383	2i
					H2	0.48293	0.11191	0.17129	2i
					H3	0.59634	0.58208	0.00491	2i
					H4	0.07419	0.09885	0.01092	2i
					H5	0.21592	0.60784	0.77113	2i
300	$P\bar{1}$	$a=1.59$	$b=6.69$	$c=1.59$	B1	0.00287	0.67524	0.53999	2i
		$\alpha=92.8$	$\beta=117.9$	$\gamma=88.4$	H1	0.37808	-0.06335	-0.02367	2i
		$V=14.88 \text{ \AA}^3$			H2	-0.06171	0.86616	0.53308	2i
					H3	0.00000	0.50000	0.50000	1g

TABLA 2.2: Parámetros estructurales de las estructuras más estables del B_4H_8 a 50, 150 y 300 GPa.

B_4H_8									
P (GPa)	Grupo espacial	Parámetros de red (Å, °)			Coordenadas atómicas			Pos. Wyck.	
50	$P1$	$a=5$	$b=3.45$	$c=2.88$	B1	0.40972	0.08074	0.16619	1a
		$\alpha=90$	$\beta=90.7$	$\gamma=109.3$	B2	-0.40418	0.33366	-0.36007	1a
					B3	0.24145	0.12818	-0.34049	1a
					B4	-0.22137	0.24582	0.12686	1a
					H1	0.04053	-0.16085	-0.31888	1a
					H2	0.38663	-0.26934	0.16218	1a
				$V=46.84 \text{ \AA}^3$	H3	-0.35366	-0.31619	-0.34140	1a
					H4	-0.21062	0.16435	-0.29882	1a
					H5	-0.04318	-0.43252	0.18246	1a
			H6	0.18356	0.44229	-0.19305	1a		
			H7	0.16602	0.42657	-0.49750	1a		
			H8	-0.14603	-0.03726	0.18489	1a		
150	$P2_1$	$a=4.48$	$b=2.69$	$c=3.03$	B1	-0.22067	-0.25045	-0.43595	2a
		$\alpha=90$	$\beta=109.5$	$\gamma=90$	B2	0.39584	-0.25029	0.37161	2a
					H1	0.00353	0.24977	0.10769	2a
				$V=34.54 \text{ \AA}^3$	H2	0.17423	0.41334	-0.22163	2a
					H3	0.13806	0.08481	-0.25338	2a
			H4	0.060996	0.25822	0.00588	2a		
300	$P2$	$a=7.11$	$b=2.37$	$c=1.60$	B1	0.20676	0.08813	-0.31336	2a
		$\alpha=90$	$\beta=92.8$	$\gamma=90$	B2	0.40079	0.08464	0.23161	2a
					H1	-0.19919	-0.41392	0.31558	2a
				$V=26.99 \text{ \AA}^3$	H2	0.40204	-0.41528	0.23168	2a
					H3	-0.03449	-0.42166	0.15960	2a
			H4	0.06304	0.07361	0.30193	2a		

TABLA 2.3: Parámetros estructurales de las estructuras más estables del B_4H_6 a 50, 150 y 300 GPa.

B_4H_6									
P (GPa)	Grupo espacial	Parámetros de red (Å, °)			Coordenadas atómicas				Pos. Wyck.
50	<i>P1</i>	$a=3.32$	$b=3.15$	$c=4.10$	B1	0.34127	0.47025	-0.42356	1a
		$\alpha=81.11$	$\beta=100.27$	$\gamma=93.93$	B2	-0.46136	0.27772	0.28858	1a
					B3	0.42375	-0.36311	-0.04437	1a
					B4	0.21919	0.12186	-0.06268	1a
					H1	-0.33266	-0.36327	-0.28777	1a
					H2	-0.13433	0.10207	-0.09060	1a
				$V=41.69 \text{ \AA}^3$	H3	0.08164	-0.29744	0.44748	1a
					H4	-0.23722	-0.41425	0.15985	1a
					H5	-0.19958	0.04013	0.37904	1a
			H6	0.30959	0.07090	-0.35050	1a		
100	<i>C2/m</i>	$a=7.38$	$b=2.80$	$c=3.44$	B1	0.10796	0.00000	0.62482	4i
		$\alpha=90$	$\beta=105.96$	$\gamma=90$	B2	0.67933	0.00000	0.46635	4i
					H1	0.86588	0.16735	0.03645	4i
				$V=68.53 \text{ \AA}^3$	H2	0.57833	0.00000	0.14029	8j
150	<i>C2/m</i>	$a=7.17$	$b=2.80$	$c=3.12$	B1	0.31150	0.00000	0.65620	4i
		$\alpha=90$	$\beta=106.9$	$\gamma=90$	B2	0.77877	0.00000	-0.09963	4i
					H1	0.52269	0.00000	0.26302	4i
				$V=20,28 \text{ \AA}^3$	H2	-0.05544	0.00000	0.06718	4i
					H3	0.00000	0.86645	0.50000	4h
300	<i>Fmmm</i>	$a=2.71$	$b=1.68$	$c=10.520$	B1	0.00000	0.00000	0.61083	8i
		$\alpha=90$	$\beta=90$	$\gamma=90$	H1	0.00000	0.00000	0.50000	4b
				$V=47.96 \text{ \AA}^3$	H2	0.00000	0.00000	0.72972	8i

TABLA 2.4: Entalpías del H₂ C2/c estudiadas en el rango de presiones de 20-300 GPa

H ₂ C2/c	
P (GPa)	H (eV)
20	-127.840
40	-106.052
50	-96.724
60	-88.078
80	-72.299
100	-58.012
120	-44.829
140	-32.505
150	-26.613
160	-20.877
180	-9.827
200	0.732
220	10.866
240	20.629
250	25.384
260	30.062
280	39.199
300	48.071

FASES DE ALTA PRESIÓN EN BORUROS DE LITIO

3.1. Introducción

El estudio de los compuestos formados entre litio y boro bajo presión recogido en este capítulo, constituye una parte fundamental de esta tesis. Al ser ambos, Li y B, dos de los elementos más ligeros de la Tabla Periódica, los compuestos que forman en condiciones extremas han incentivado numerosas investigaciones en el campo de las altas presiones.

El principal atractivo de estos compuestos radica en la gran diferencia que existe entre las características de ambos elementos. Por una parte, el litio que aparentemente es un metal sencillo, bajo condiciones extremas cristaliza en estructuras complejas promovidas por un empaquetamiento compacto de los átomos como consecuencia del aumento de la presión [18–24]. El boro, por su parte, como se ha comentado en el capítulo anterior, tiene tres electrones de valencia, lo que le configura una complejidad estructural y electrónica fascinante. La mayoría de los compuestos de boro están formados por unidades icosaédricas electro-deficientes con complejos enlaces multicentro [68, 69]; una complejidad estructural que persiste a altas presiones [21, 70].

En el diagrama de fases Li/B a $P = 1$ atm, podemos encontrar los compuestos LiB, LiB₃, Li₃B₁₄ y el vagamente caracterizado LiB₇ [71, 72].

Este capítulo está dedicado al estudio del compuesto LiB 1:1 y de algunas estequiometrías próximas a esta composición. El análisis de diferentes estequiometrías se debe principalmente al hecho de que el rango de estabilidad experimental se excede de la proporción 1:1, inclinándose hacia un mayor contenido de litio: contenido atómico de litio 55 % o proporción 11:9 de Li:B. Además, como se verá más adelante, esta fase 1:1 resulta interesante porque a altas presiones domina la envolvente convexa o *convex hull* en inglés (a partir de ahora se utilizará el término *convex hull*) del diagrama de fases LiB.

Varios estudios experimentales revelan que el LiB estequiométrico presenta una geometría hexagonal con grupo espacial $P6_3/mmc$ [73, 74]. En esta fase, la celda primitiva contiene dos átomos de boro y dos de litio, que se sitúan en las posiciones de Wyckoff $2b$ y $2c$, respectivamente [73]. A esta disposición se la conoce como α -LiB. Esta estructura hexagonal puede describirse de varias formas dependiendo de la perspectiva. Por una parte, puede interpretarse como una red hexagonal de átomos de litio con átomos de boro en los huecos a lo largo del eje c . Puede también describirse como un apilamiento de capas hexagonales de átomos de boro con litios situados en los huecos intersticiales, o bien como una disposición de capas de LiB de forma similar a las capas de carbono en el grafito. Dos de estas interpretaciones pueden observarse en la Fig. 3.1. Probablemente, la más sugerente sea la primera de ellas, cadenas de boro en una red de litios. Los experimentos indican que las posiciones de los átomos de boro a lo largo del eje c no están correlacionadas [74], lo que puede ser debido a la pequeña barrera energética que necesitan superar las cadenas de boro para moverse en la red de litio [75].

Un reciente experimento de difracción de neutrones a baja temperatura de la supuesta fase "LiB" ha revelado la síntesis de una fase LiB con estequiometría $\text{LiB}_{0.885}$, en el que además se ha observado que las subredes de Li y B son inconmensurables. Sin embargo, se ha estimado que una disminución de la temperatura hasta $T = 2$ K podría permitir un reordenamiento de las cadenas de B [76]. En un estudio más actual basado en la técnica de difracción de rayos X a alta presión, se ha apreciado una composición inicial de $\text{LiB}_{0.92}$ [77]. Estos estudios dejan entrever que probablemente la proporción 1:1 del LiB [73] puede haber sido demasiado optimista.

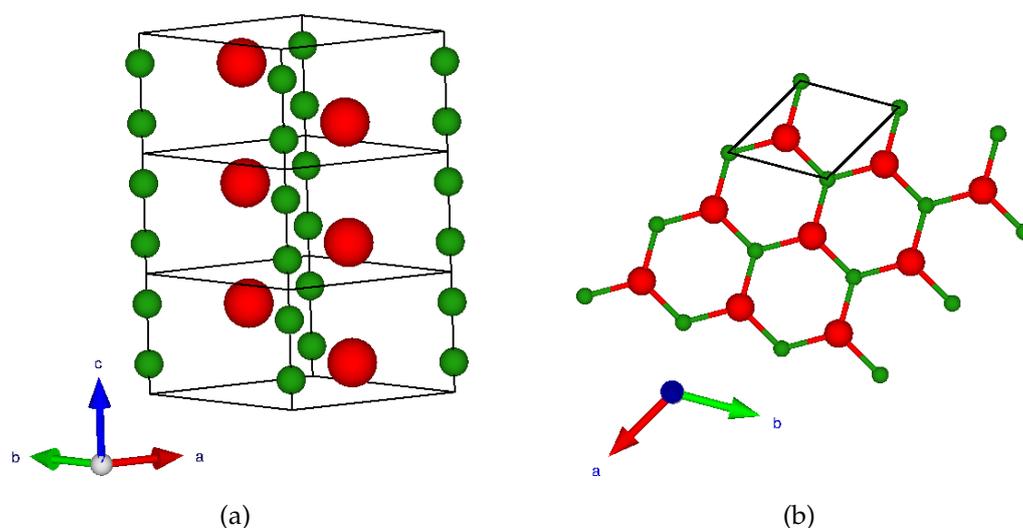


FIGURA 3.1: Estructura cristalina del LiB propuesta por Liu *et al* [73] denominada α -LiB. Se indica la celda unidad. Las esferas grandes y rojas representan los átomos de litio, mientras que las esferas pequeñas y verdes corresponden a los átomos de boro. En la Fig. 3.1(a) se pueden apreciar las cadenas de boro a lo largo del eje c , y en la Fig. 3.1(b) la disposición de las capas gráficas de LiB.

Por otra parte, Kolmogorov y Curtarolo han estudiado computacionalmente la estabilidad del LiB_x con $0.8 \leq x \leq 1$, utilizando la perspectiva de las cadenas de boro [78]. Los resultados que obtuvieron determinaron que una menor concentración de boros en estas cadenas parece otorgar mayor estabilidad a estequiometrías LiB_x que al LiB 1:1 en condiciones normales y presiones moderadas (presiones inferiores a 30 GPa).

En el LiB estequiométrico, la distancia entre los átomos de boro en la estructura experimental es de 1.40 \AA . Sin embargo, parece que esta estimación es demasiado baja. Para calcular de forma aproximada la distancia B-B en las cadenas del LiB puede hacerse una analogía a los enlaces C-C en las cadenas de carbono en el denominado *carbino*. En este compuesto se cree que los átomos de carbono se unen a través de dobles enlaces o a través de enlaces triples y sencillos alternos. En cualquiera de los dos casos, el promedio de las distancias C-C debería ser más corta. Algo similar puede intuirse para las cadenas de boro, ya que al ceder el Li un electrón al boro, las cadenas de B^- son isoelectrónicas al C.

Se sabe que la distancia del triple enlace B-B en una molécula es de aproximadamente 1.56 Å [79] y la del enlace sencillo es aproximadamente 1.70 Å. Partiendo de estos datos y teniendo en cuenta lo citado en el apartado anterior, podría estimarse la distancia B-B en las cadenas de boro en alrededor de 1.63 Å, significativamente más larga que la de la estructura experimental.

Si se comparan los resultados estructurales obtenidos de la fase estequiométrica del LiB con otros estudios teóricos, se observa que ambos apuntan a que la estructura experimental propuesta 1:1-LiB a $P = 1$ atm no es la estructura de mínima energía [78, 80]. Todo ello nos ha motivado a continuar el análisis a altas presiones del LiB 1:1 y de estequiometrías con una proporción Li:B ligeramente parecida.

3.2. Detalles computacionales

En la búsqueda de las estructuras del LiB a altas presiones se pueden diferenciar tres pequeñas etapas. En las dos primeras se exploraron diferentes fases del 1:1 LiB y fases boro deficientes con la búsqueda de estructuras basadas en algoritmos evolutivos y el método PSO implementado en el código CALYPSO [35, 54]. En la tercera etapa, se probó con estructuras conocidas del tipo A_xE_y ya conocidas, donde A y E eran elementos más pesados de los Grupos 1 y 13, respectivamente. Finalmente se llevo a cabo un análisis comparativo de las estructuras más competitivas de las etapas anteriores. La evaluación de las energías y entalpías de las fases encontradas se utilizó la aproximación DFT implementada en el código de VASP [61, 62] con el funcional de intercambio-correlación PBE [46], con $2s^1$ y $2s^2 2p^1$ como electrones de valencia para el Li y B, respectivamente. Para estos cálculos se ha utilizado un *cut-off* de 400 eV y una malla de *puntos-k* 12x12x12 [63, 64]. Todas las entalpías de este capítulo corresponden a los estados de mínima energía.

3.3. LiB: Búsqueda de estructuras y entalpías

En primer lugar, se han buscado las estructuras más competitivas del LiB a ciertas presiones, utilizándose para ello el método PSO implementado en CALY-

PSO. A continuación, se ha estudiado la estabilidad relativa de las tres mejores estructuras predichas a determinadas presiones en el rango de 0 a 300 GPa.

Los resultados hallados revelan que a $P = 0$ GPa y a presiones moderadas, la estructura más estable presenta una simetría $R-3m$, denominada “metal-sandwich” en la Ref.[78]. Como se observa en la Fig. 3.2, esta estructura, cuya síntesis ha sido tanteada [77], está formada por capas gráficas de átomos de B intercaladas entre redes trigonales de litio. Nuestros estudios muestran que la estructura $R-3m$ es aproximadamente 5 meV más estable por unidad fórmula que la experimental $P6_3/mmc$ a $P = 0$ GPa; sin embargo, como se verá más adelante, esta fase es también inestable frente a estructuras no estequiométricas LiB_x , donde el contenido de boro es inferior a la de la estructura $P6_3/mmc$ 1:1.

A 0 GPa, se ha hallado otra estructura de LiB competitiva que presenta también geometría $P6_3/mmc$. Esta estructura es incluso más estable (20 meV/unidad fórmula) que la experimental y la estructura $R-3m$. Los parámetros de red de la nueva $P6_3/mmc$ son $a = 3.988$ Å y $c = 3.138$ Å con posiciones de Wykoff $2c$ y $2a$ para el Li y B, respectivamente. Esta fase se conoce como β -LiB, y consiste en capas hexagonales de B con átomos de Li situados en huecos alternos del eje c pero desplazados $c/4$ respecto a los planos hexagonales de B. La disposición de los átomos de B y Li es lo que la diferencia principalmente de la α -LiB, donde los átomos de Li y B están en el mismo plano. Sorprendentemente, cuando se deja relajar la estructura β -LiB por encima de 40 GPa se transforma en una estructura tipo diamante con grupo espacial $Fd-3m$, que finalmente resulta ser la más favorable por encima de 70 GPa, como se verá más adelante.

A presiones superiores ($P \geq 70$ GPa), la estructura “metal-sandwich” $R-3m$ se vuelve inestable en favor de la estructura con grupo espacial $Fd-3m$ tipo NaTl (ver *inset* Fig. 3.3), una estructura también observada en el LiAl [81]. La Fig. 3.3 muestra las curvas de entalpía de las estructuras más competitivas predichas por CALYPSO en relación a la experimental α -LiB. Se aprecia una transición de fase a baja presión de la α -LiB a la “metal-sandwich” $R-3m$ y a aproximadamente 70 GPa a la $Fd-3m$. Otras estructuras predichas por CALYPSO a $P = 0$ GPa presentan simetría $Imma$, $Cmcm$ y $Cmmm$, sin embargo, no pueden competir con la estructura tipo

3.3. LiB: Búsqueda de estructuras y entalpías

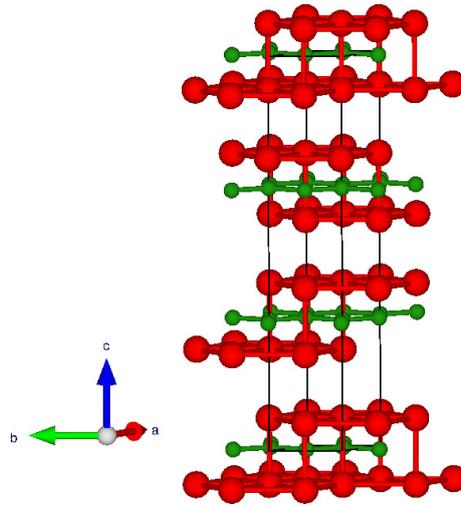


FIGURA 3.2: Estructura cristalina de la fase “metal-sandwich” $R-3m$ del LiB a $P = 0$ GPa.

NaTl, ya que muestra una gran estabilidad en el diagrama de fases del Li-B hasta presiones cercanas a los 300 GPa.

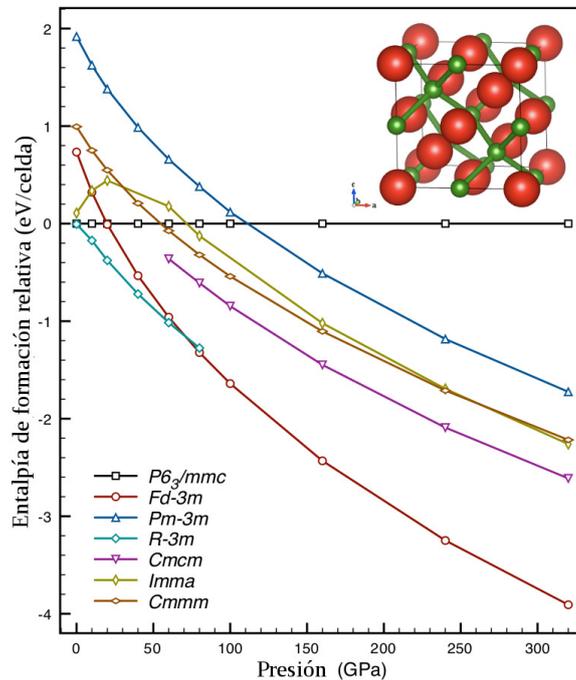


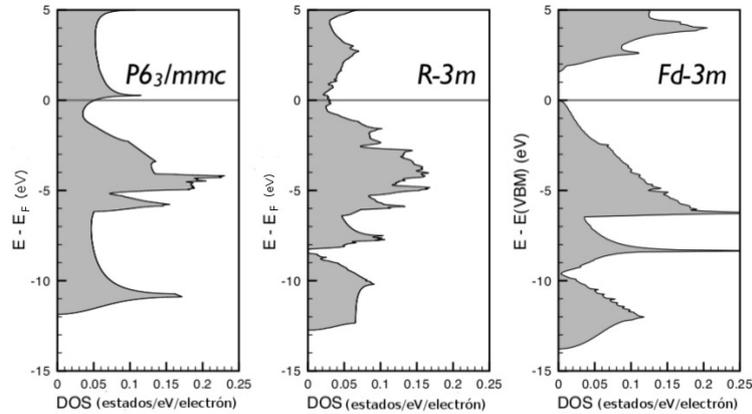
FIGURA 3.3: Entalpías de formación relativas de varias fases del LiB. Dentro se muestra la estructura tipo NaTl para el LiB, estructura optimizada a $P = 80$ GPa.

La estabilidad de esta estructura puede entenderse fácilmente desde la perspectiva del formalismo Zintl-Klemm [82–84]. Según este concepto, el átomo electropositivo cede su electrón de valencia al átomo electronegativo, que forma una subred covalente que corresponde a un elemento isoelectrónico al anión. Es decir, los metales se transforman en cationes al perder sus electrones de valencia, mientras que los elementos electronegativos llenan su última capa y pueden así completar el octeto. Esto a menudo origina fases aislantes. El prototipo de fase Zintl, el NaTl (donde los aniones Tl⁻ forman una red de diamante con los Na⁺ en los huecos tetraédricos) es, sin embargo, una excepción, ya que se ha observado que es metálica [85].

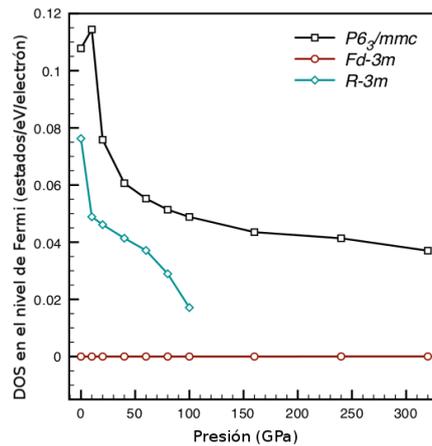
Si nos basamos en el concepto de Zintl, los aniones B⁻ pueden considerarse isoelectrónicos al C, lo que hace que tenga sentido que las cadenas de boro en la estructura hexagonal se transformen en estructuras más densas tipo grafito a medida que aumente la presión, y que estas a su vez se reorganicen en estructuras mucho más densas como es la estructura tipo diamante a presiones cercanas a los 300 GPa. En esta última fase los cationes Li⁺ se colocarían en los huecos, formando a su vez una segunda red tipo diamante. En el diagrama de fases del C, la transición entre grafito y diamante ocurre a una presión mucho más baja, aproximadamente a $P = 1.4$ GPa y baja temperatura [86], a diferencia de los 70 GPa en el LiB.

Electrónicamente, ambas estructuras, la experimental $P6_3/mmc$ y la $R-3m$, son metálicas a $P = 80$ GPa, mientras que la estructura tipo NaTl, como predecía el formalismo Zintl-Klemm es aislante. La densidad de estados electrónicos (DOS) para cada una de ellas se muestran en la Fig. 3.4. En la figura 3.4(a) correspondiente a la estructura $P6_3/mmc$ se observa un comienzo con forma de pico propio de un gas de electrones de 1-D. Sin embargo, la estructura $R-3m$ muestra a bajas energías un comienzo de perfil cuadrado. Ambas características corroboran las interpretaciones estructurales anteriores, donde los boros forman cadenas y capas, respectivamente. La estructura estable hallada a altas presiones $Fd-3m$ es, sin embargo, semiconductor en todo el rango de presiones estudiado tal y como muestra la curva correspondiente a la Fig. 3.4(b). Este resultado respalda la interpretación de Zintl de esta fase de alta presión del LiB. Como en el caso del litio y del sodio bajo presión [21, 87–89], a 70 GPa los estados electrónicos de LiB se localizan con

la presión y alrededor de los 70 GPa se observa una transición de metal a aislante, que se mantiene por encima de 300 GPa.



(a)



(b)

FIGURA 3.4: (a) Densidad de estados electrónicos de varias fases del LiB, todas ellas a $P = 80$ GPa. De izquierda a derecha se muestran las estructuras $P6_3/mmc$, $R-3m$, $Fd-3m$. (b) Evolución de la densidad de estados en el nivel de Fermi en función de la presión.

3.4. Estequiometrías deficientes en boro: $\text{LiB}_{0.9}$ y $\text{LiB}_{0.8}$

El hecho de que los esfuerzos experimentales por obtener LiB estequiométrico hayan resultado en compuestos LiB_x $0.82 \lesssim x \lesssim 1.0$, parece indicar que el rango de estabilidad de la fase LiB es cuanto menos confuso, tal y como se mencionaba

al comienzo de este capítulo.

Así mismo, se ha observado en este y otros trabajos [76, 78, 90] que la distancia de enlace B-B en la estructura experimental (1.40 Å) es muy corta en comparación al valor estimado (1.63 Å). Ambos resultados parecen indicar que una concentración de boros menor puede tener un efecto estabilizador.

Para intentar esclarecer estos datos, se ha continuado con el estudio de estructuras con estequiometrías deficientes en boro. En la búsqueda de composiciones cercanas al LiB 1:1, se ha tenido en cuenta dos enfoques distintos. El primero de ellos considera la estructura con cadenas de boro ($P6_3/mmc$) como la estructura "base" a partir de la cual, mediante eliminación de algún átomo de boro, se crean fases LiB_x con $x < 1$ [73, 74, 76]. Contrariamente, el segundo enfoque (sección 3.5), parte de la estructura $R-3m$ "metal-sandwich" a la que se van adicionando capas de Li para obtener estructuras Li_yB con $y > 1$ [78]. Ambos enfoques permiten obtener estructuras deficientes en boro.

En el apartado siguiente se recoge el estudio estructural y entálpico realizado de varias estequiometrías deficientes en boro teniendo en cuenta el primer enfoque. Las estequiometrías que se han estudiado como resultado de la eliminación de átomo(s) de boro han sido $LiB_{0.9}$ y $LiB_{0.8}$. En ambos casos, el método utilizado para hallar las posibles estructuras se basa en algoritmos evolutivos implementados en CALYPSO. En estos cálculos el *cut-off* utilizado ha sido de 650 eV.

3.4.1. $LiB_{0.9}$

En primer lugar, se ha realizado una búsqueda de las estructuras más estables del $LiB_{0.9}$ a 0, 70, 150 y 300 GPa. Para ello, se simularon celdas con 10 litios y 9 boros y, a continuación, se estudió la estabilidad relativa desde 0 hasta 300 GPa de las tres estructuras con entalpías más bajas encontradas a cada presión.

La Fig. 3.5 muestra las entalpías de las estructuras más favorables halladas por CALYPSO para el $LiB_{0.9}$ en función de la presión. Para realizar las curvas de entalpía se ha utilizado como referencia la estructura más estable obtenida a 0 GPa, que como se indica en la leyenda presenta grupo espacial $P-6m2$. En la leyenda úni-

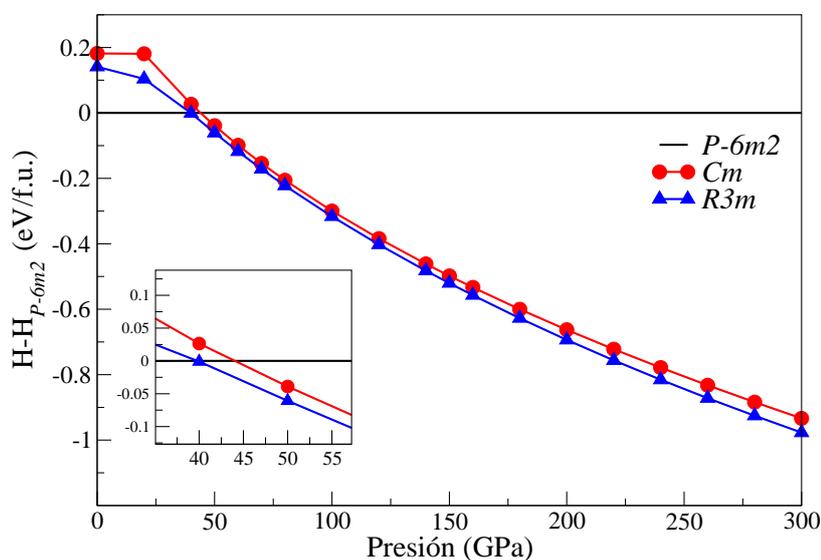


FIGURA 3.5: Entalpías por unidad fórmula en función de la presión para las estructuras más competitivas halladas para el $\text{LiB}_{0.9}$. Todas las estructuras están dadas con respecto a la estructura $P-6m2$. En la zona inferior izquierda se muestra un zoom del rango de presiones donde tiene lugar la transición de fase.

camente se señala el grupo espacial de las estructuras predichas. Finalmente, en el *inset* se puede observar la presión en torno a la cual se produce la transición de fase.

A bajas presiones, 0 y 40 GPa, la estructura más favorable presenta simetría hexagonal con grupo espacial $P-6m2$, siendo $a = 3.99 \text{ \AA}$ y $c = 14.14 \text{ \AA}$ a $P = 0 \text{ GPa}$. Dentro de la celda unidad los átomos de Li y B ocupan las posiciones de Wyckoff $1e$, $2h$, $2i$, $1d$ y $1a$, $2g$, respectivamente (ver Fig. 3.6(a) y Tabla 3.4). Al igual que ocurre en la estructura del LiB experimental, los átomos de boro forman cadenas a lo largo del eje c embebidas en una red de litio. En este compuesto la distancia B-B es 1.57 \AA , 0.01 \AA más largo que en la estructura teórica LiB 1:1. Un resultado similar se obtiene al retirar en la estequiométrica α -LiB o β -LiB uno de cada 10 átomos de B a lo largo de la cadena, y dejando relajar posteriormente los átomos restantes hasta las posiciones de equilibrio. En el $\text{LiB}_{0.9}$ la concentración de boro es menor que en el LiB, por lo que, como es de esperar, el eje c sufre una fuerte contracción.

Sin embargo, las distancias B-B permanecen casi inalteradas con respecto a las del LiB. De hecho, la proporción c/a para el $\text{LiB}_{0.9}$ es 0.71, notablemente más bajo que en el LiB ($c/a = 0.77$) [59], pero en concordancia con el valor 0.718 medido en el $\text{LiB}_{0.92}$ [77]. La estructura $P-6m2$ permanece estable hasta 40 GPa.

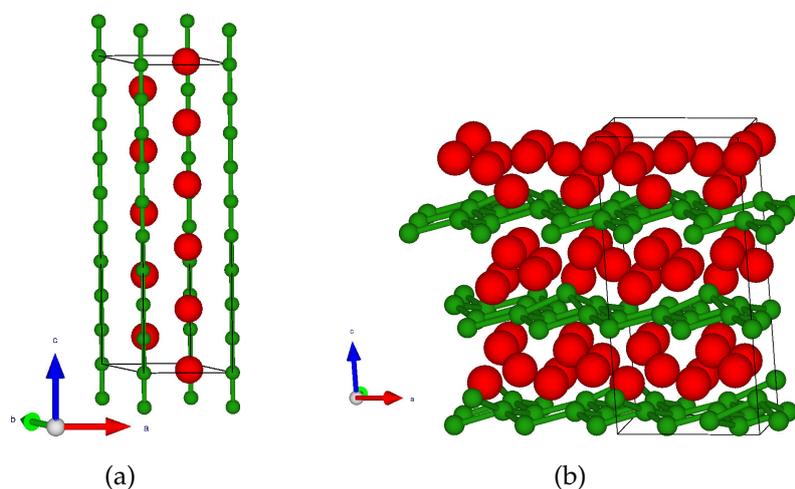


FIGURA 3.6: Estructuras $P-6m2$ (a) y $R3m$ (b) halladas para el $\text{LiB}_{0.9}$ a 0 GPa y 150 GPa, respectivamente. Se indica la celda unidad y los átomos de Li como esferas grandes rojas y los átomos de boro como esferas pequeñas y verdes. (a) Muestra las cadenas de boro a lo largo del eje c . (b) Disposición en capas de la fase $R3m$. Los parámetros estructurales y posiciones atómicas se recogen en la tabla 3.4.

Como algunos estudios experimentales hallaron que composiciones LiB_x $0.8 \lesssim x \lesssim 1.0$ presentaban grupo espacial $P6_3/mmc$ [73, 74, 76], se forzó a la estequiometría $\text{LiB}_{0.9}$ a adoptar una simetría $P6_3/mmc$. Para ello, la estructura $P-6m2$ predicha a 0 GPa para el $\text{LiB}_{0.9}$ se expandió a una celda unidad con 20 átomos de litio y 18 átomos de boro. En esta nueva supercelda, los átomos de Li y B ocupan las posiciones de Wyckoff $4f$, $2d$, $2c$ y $2e$, $2a$, respectivamente, pero sólo se permitió relajar a los Li posicionados en $4f$ y los B $4e$ con el fin de mantener la simetría $P6_3/mmc$. Los resultados revelaron que la estructura $P6_3/mmc$ es 60 meV/ion menos estable que la $P-6m2$. Por lo que estos resultados confirman la estabilidad de la fase predicha por CALYPSO, y se puede concluir que la estequiometría $\text{LiB}_{0.9}$ se encuentra más cómoda con el grupo espacial $P-6m2$.

Tal y como se observa en la Fig. 3.5, a presiones superiores a 40 GPa (40-

300 GPa) la fase más estable es una estructura romboédrica de grupo espacial $R3m$. Esta estructura muestra una organización en capas, donde las capas de boro y las de litio se alternan a lo largo del eje c (Fig. 3.6(b) y Tabla 3.4). Esta disposición recuerda a la geometría de la estructura “metal-sandwich” a 0 GPa. Sin embargo, en este caso, los átomos de Li y B se disponen en capas zigzagueantes y no planas como ocurría en la “metal-sandwich”.

3.4.2. $\text{LiB}_{0.8}$

Al igual que con la estequiometría $\text{LiB}_{0.9}$, en primer lugar se ha realizado una búsqueda de las estructuras más competitivas para el $\text{LiB}_{0.8}$ utilizando celdas de diez átomos de litio y ocho átomos de boro a 0, 70, 150 y 300 GPa. Con el fin de estudiar la estabilidad relativa de estas estructuras en el rango de presiones de 0 a 300 GPa, se han calculado las entalpías de las mejores estructuras relativas a la estructura $P6_3/mmc$ (Fig. 3.7).

A bajas presiones (0-45 GPa) la estructura más estable hallada, es la estructura hexagonal con grupo espacial $P6_3/mmc$, claramente favorecida al presentar una entalpía 50 meV/ion inferior con respecto a la siguiente estructura competitiva. A $P = 0$ GPa, los parámetros de la celda son $a = 3.97 \text{ \AA}$ y $c = 12.78 \text{ \AA}$, colocándose los átomos de Li y B en las posiciones de Wyckoff $4f$, $2c$ y $4e$, respectivamente. En esta estructura, al igual que ocurría en las estructuras de LiB y $\text{LiB}_{0.9}$, los átomos de boro se disponen en cadenas dentro de una red de litios. La distancia de enlace B-B es de 1.60 \AA , 0.03 \AA más corta que en el $\text{LiB}_{0.9}$ y 0.04 más corta que en el LiB teórico. Aunque esta distancia permanece casi inalterada, al igual que sucede en el $\text{LiB}_{0.9}$, el eje c se ha visto reducido de forma significativa. El ratio c/a de la estequiometría $\text{LiB}_{0.8}$ a 0 GPa es $c/a=0.64$, inferior al $c/a=0.71$ e incluso al $c/a=0.696$ de las estructuras con composición $\text{LiB}_{0.9}$ y $\text{LiB}_{0.885}$ [76], respectivamente.

La Fig. 3.7 revela que la estructura $P6_3/mmc$ sufre una transición de fase al grupo espacial $C2/m$ a aproximadamente $P = 43$ GPa. Esta estructura es la hallada por CALYPSO a 70 GPa y, parece mantenerse estable por encima de 250 GPa. En este rango de presiones, aparece una nueva fase de simetría $Imm2$ que se sitúa unos meV por encima de la fase monoclinica. Ambas estructuras, como puede ob-

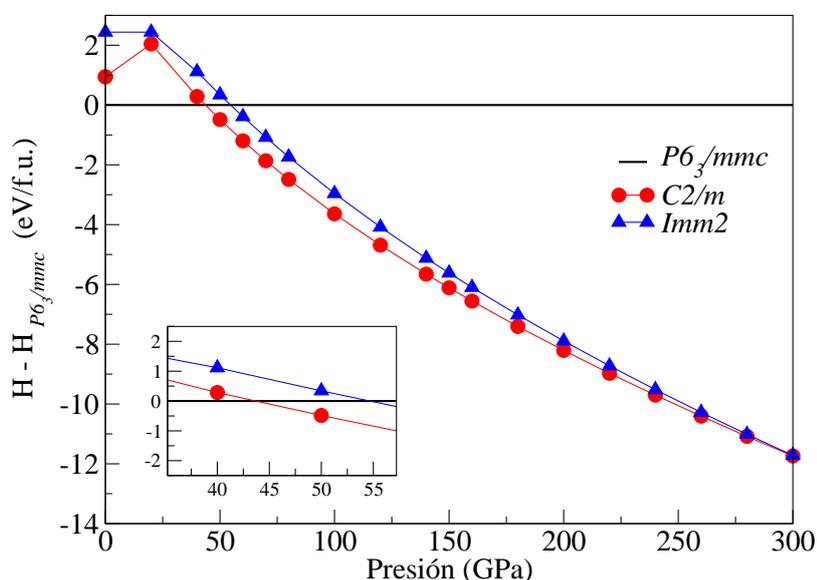


FIGURA 3.7: Entalpías por unidad fórmula en función de la presión de las estructuras más competitivas halladas para el $\text{LiB}_{0.8}$. Todas las estructuras están dadas en función de la estructura $P6_3/mmc$.

servarse en la Fig. 3.8, presentan una disposición en capas al igual que el $\text{LiB}_{0.9}$. Estas capas están constituídas por hojas hexagonales de boro con los litios situados en láminas intersticiales a lo largo del eje a . La principal diferencia entre ambas reside en los planos en los que se sitúa el boro. Mientras que en la fase $C2/m$, las capas de boro no están en el mismo plano (ver Fig. 3.8(b) y Tabla 3.5), en la fase $Imm2$ se aprecian dos tipos de capas de boros: aquellas donde los boros están en el mismo plano bc y otras en las que están formando una especie de zigzag. Estas capas se alternan a lo largo del eje a (Fig. 3.8(c) y Tabla 3.5).

3.4.3. Análisis y comparación de las estequiometrías LiB , $\text{LiB}_{0.9}$ y $\text{LiB}_{0.8}$

Tras analizar la evolución estructural del $\text{LiB}_{0.9}$ y $\text{LiB}_{0.8}$ en el rango de presiones determinado, se ha observado que ambas estructuras presentan similitudes tanto entre ellas y como con el LiB 1:1.

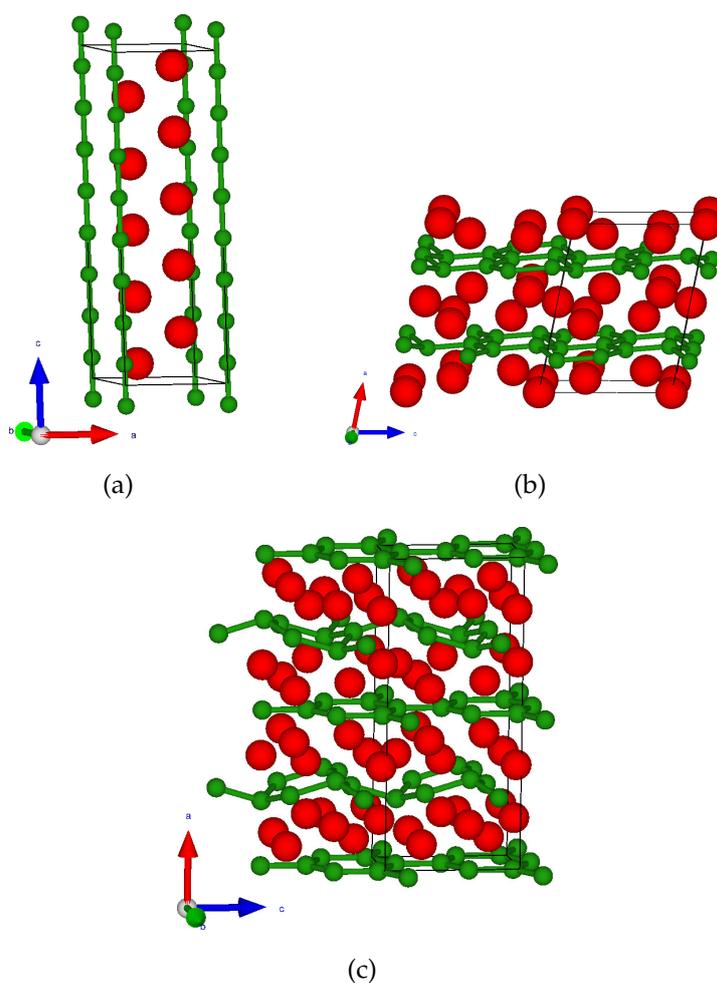


FIGURA 3.8: (a) Estructura $P6_3/mmc$ encontrada del $\text{LiB}_{0.8}$ a 0 GPa, (b) $C2/m$ a 70 GPa y (c) $Imm2$ a 300 GPa. Se indica la celda unidad y los átomos de Li como esferas grandes rojas y los átomos de boro como esferas pequeñas y verdes. Los parámetros estructurales y posiciones atómicas se recogen en la Tabla 3.5.

En primer lugar, a bajas presiones las estructuras más favorables tienen estructuras cristalinas hexagonales con grupos espaciales $P6_3/mmc$ para el LiB y $\text{LiB}_{0.8}$ y $P-6m2$ para el $\text{LiB}_{0.9}$. Todas ellas pueden ser descritas como simples redes hexagonales de litio con cadenas de boro situadas a lo largo del eje c . La principal diferencia entre estas estructuras es la posición de los litios en la subred hexagonal. De hecho, estos compuestos no muestran una red de litios común. En estos compuestos son las redes que origina el litio las que mantienen el grupo espacial de los compuestos originales, por ejemplo $P6_3/mmc$ para el LiB y $\text{LiB}_{0.8}$ y $P-6m2$ para el

$\text{LiB}_{0.9}$. La necesidad de acomodar un número par o impar de átomos de boro en las cavidades del eje c determina la posición de los átomos de litio y, en consecuencia, el grupo espacial del sistema completo.

En segundo lugar, ambas estructuras hexagonales del $\text{LiB}_{0.9}$ y $\text{LiB}_{0.8}$ muestran una transición de fase a una estructura en capas denominada “metal-sandwich” en torno al mismo rango de presiones, 40-45 GPa. Todas estas estructuras comparten una disposición similar que se caracteriza por capas de átomos de B intercaladas entre capas de átomos de Li. Por lo tanto, podemos concluir que las estructuras cristalinas del $\text{LiB}_{0.9}$ y del $\text{LiB}_{0.8}$ están significativamente conectadas al LiB, pero una ligera deficiencia en átomos de boro hace que las estructuras en cadenas sean más favorables en un amplio rango de presiones, lo que hace difícil establecer una composición específica.

Además, parece que el margen de composición para crecer una fase experimental LiB_x ($0.82 \lesssim x \lesssim 1.0$) complica aún más la clarificación de la estequiometría correcta de estos compuestos. Para intentar esclarecer este problema, se ha analizado la evolución de los parámetros de red y del volumen de estas tres estequiometrías en función de la presión. Posteriormente, los resultados obtenidos se han comparado con los experimentos más recientes. La finalidad es aclarar cuál de las composiciones con un menor contenido en boro es más favorable a cada presión y comprobar si la estabilidad de las estructuras en cadenas está relacionada con la deficiencia de boro.

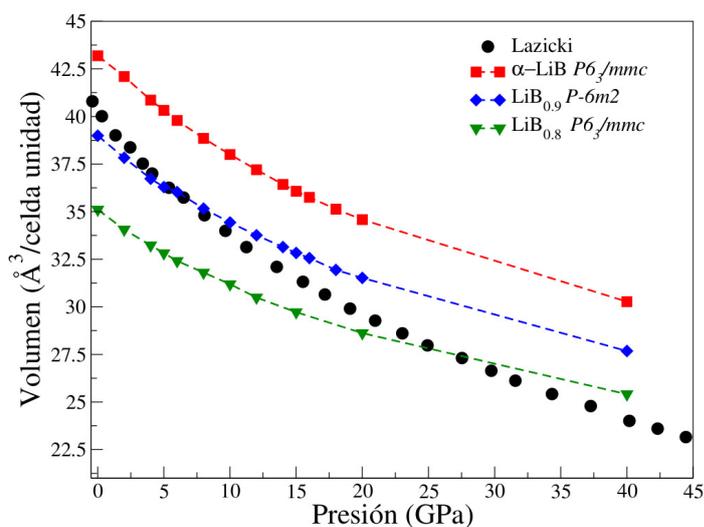
La Fig. 3.9 muestra la ecuación de estado y la evolución de los parámetros de red a y c de las estequiometrías $\text{LiB}_{0.9}$ y $\text{LiB}_{0.8}$. El análisis se ha realizado en el rango de presiones 0-40 GPa, el rango de estabilidad de las estructuras en cadenas en ambas composiciones. Los resultados obtenidos se han comparado con los estudios experimentales de Lazicki *et al* [77], quienes estimaron la composición en $\text{LiB}_{0.92}$ [77]. Como se observa en la Fig. 3.9(a), a bajas presiones el volumen de la celda unidad de la simetría $P-6m2$ del $\text{LiB}_{0.9}$ está más cerca del de la experimental $\text{LiB}_{0.92}$ que del de la LiB 1:1. Sin embargo, a 20-25 GPa el volumen de la experimental se aproxima más al de la estequiometría $\text{LiB}_{0.8}$. Esto nos lleva a pensar que una composición donde el número de átomos de boro disminuye cuando la presión

aumenta es más favorable. En realidad, la variación de volumen parece ser inducida por el acusado cambio del parámetro c , mientras que el parámetro a permanece invariable (Fig. 3.9(b)). Las cadenas de boro se encuentran a lo largo del eje c , por lo que retirar un átomo de boro implica una contracción del eje sin modificar las distancias entre boros. Y esto se observa en las longitudes del enlace B-B de las estequiometrías $\text{LiB}_{0.9}$ y $\text{LiB}_{0.8}$, que a pesar de que en esta última la contracción del eje c es mayor, los enlaces B-B no se ven afectados si se comparan con los del LiB.

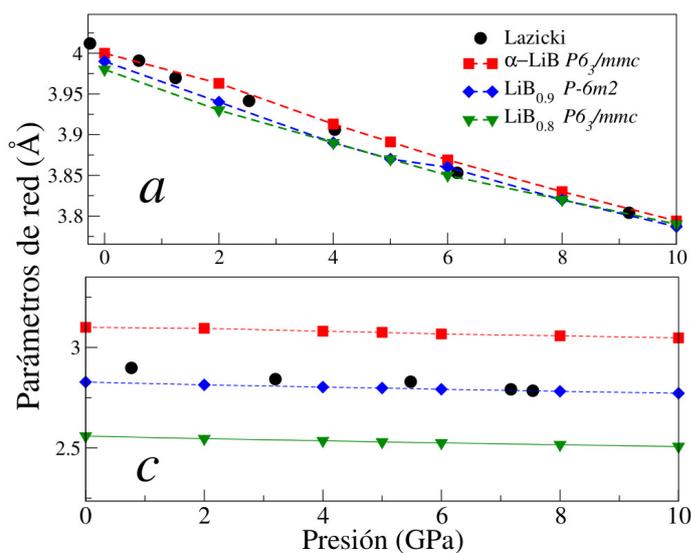
Para determinar la estabilidad de la fase LiB en relación a las estequiometrías deficientes en boro consideradas hasta ahora, se han representado las entalpías de formación con respecto a la descomposición en sus elementos hasta 40 GPa (Fig. 3.10). Bajo presión parecen más favorables las estructuras en cadenas, e incluso a $P = 0$ GPa, el $\text{LiB}_{0.9}$ y $\text{LiB}_{0.8}$ son más estables que el LiB 1:1. Como puede observarse en la Fig. 3.10, dentro de las estructuras en cadenas, a presiones bajas (0-15 GPa) la mejor candidata es el $\text{LiB}_{0.9}$ que se vuelve inestable en favor de la estequiometría $\text{LiB}_{0.8}$ por encima de 20 GPa. Estos resultados coinciden con los del estudio de la evolución de los parámetros estructurales: las estequiometrías deficientes en boro son más estables que el LiB 1:1, y a medida que aumenta la presión parece que una mayor deficiencia en B estabiliza el sistema.

Profundizando un poco más en el estudio de las estequiometrías deficientes en boro, se ha realizado un análisis de las entalpías de formación relativas en función del contenido en Li a diferentes presiones. Para ello se crearon estructuras con cadenas de boro con estequiometrías Li_mB_n con $n < m$, siendo $n = 10$ o 12 superceldas para las redes de litio. La Fig. 3.11 revela que a 0 GPa el contenido óptimo de litio es del 52.9%, en concordancia con un estudio computacional anterior [90], en el que se observó una dependencia cuadrática de la entalpía en función del contenido de Li y en concordancia también con el 53.1 % del estudio experimental [76].

Como se observa en la Fig. 3.11, las estructuras con cadenas de boro son más estables con respecto a los elementos a medida que aumenta la presión, a pesar de que aumenta el contenido óptimo de litio (hasta un 58.7% a $P = 60$ GPa), lo que corresponde a una composición LiB_x con $x = 0.70$. El cambio drástico hacia estequiometrías aún más deficientes en boro a medida que aumenta la presión, es



(a)



(b)

FIGURA 3.9: (a) Ecuación de estado de las estructuras LiB_x predichas comparadas con la experimental encontrada por Lazicki *et al* [77]. (b) Parámetros de red a y c en función de la presión. En todos los casos las líneas punteada son una guía para el ojo.

debido a que el volumen por átomo disminuye cuando aumenta el contenido de litio en todo el rango de presiones. Visto de otra forma, el volumen de la celda unidad viene determinado en gran medida por las redes de boro, que son las res-

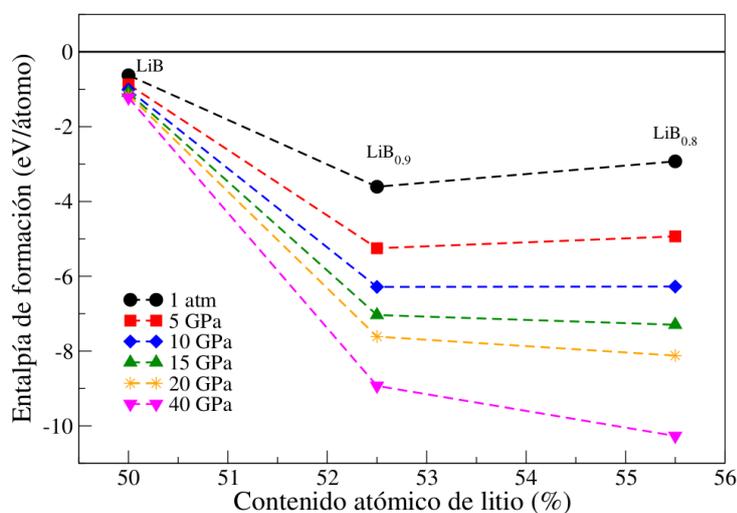


FIGURA 3.10: Entalpías de formación para compuestos LiB deficientes en boro relativas a los elementos.

posibles de fijar el eje c hexagonal (las distancias B-B optimizadas apenas varían con la composición); cuanto menor sea el número de boros por litio, más corto será el eje c , y en consecuencia, la red de litios estará más comprimida. A presión y temperatura ambiente, hay una relación óptima entre los radios de ambos elementos que equilibra las necesidades de las dos subredes. Sin embargo, a altas presiones las estructuras más favorecidas son las deficientes en boro, que son estructuras más compactas y también las menos compresibles: al disminuir la cantidad del elemento que forma el enlace más fuerte, las estructuras se vuelven más rígidas (para detalles ver Ref. [91]). Esto se debe a que en un compuesto formado por dos subredes distintas, propiedades tales como la compresibilidad viene determinada por el elemento que forme los enlaces más débiles, en este caso el litio, que está más comprimido cuanto menos boro hay.

3.5. Estequiometrías enriquecidas en litio

Como se mencionaba al comienzo de la sección 3.4, otra forma de obtener estructuras deficientes en boro es partir de la estructura $R-3m$ "metal-sandwich"

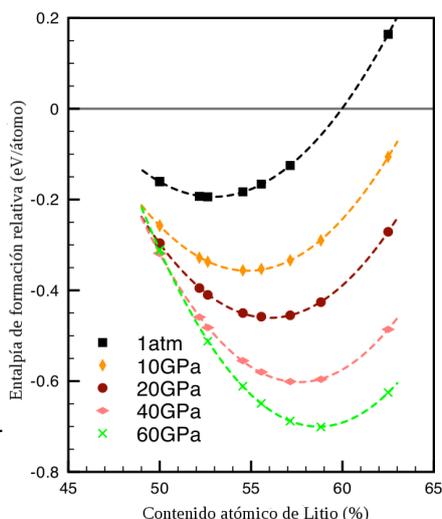


FIGURA 3.11: Entalpía de formación relativa a los elementos de estructuras deficientes en boro LiB_x . Las líneas discontinuas son ajustes cuadráticos de las entalpías.

e intercalar progresivamente hojas de litio entre las capas de sandwich. Este tipo de estructuras se han hallado ya en compuestos de los elementos de los Grupos 1 y 13 de la Tabla Periódica, como son Li_5Ga_4 y Li_3Al_2 . El Li_5Ga_4 cristaliza en el grupo espacial 164, $P-3m1$ [92] y el Li_3Al_2 lo hace en el grupo espacial 166, $R-3m$ [93]. En ambos compuestos, los átomos de Ga y Al forman capas gráficas (planas y en zig-zag, respectivamente bajo presión), separadas por redes trigonales de Li. Sin embargo, en el Li_5Ga_4 hay, a diferencia del LiB , una lámina más de litio por celda unidad, es decir el empaquetamiento es del tipo $-(\text{LiGaLi})\text{-Li-(LiGaLi)}\text{-}\dots$. Al intentar aplicar esta geometría para el Li_5B_4 , se ha encontrado que este tipo de estructura se sitúa muy cerca de la *convex hull* del diagrama de fases del Li-B en el rango de presiones estudiado. Dado que no se ha llevado a cabo una búsqueda de estructuras para esta fase, no se puede comentar si hay otras estructuras alternativas que sean mejores que Li_5B_4 .

Al igual que sucede en el Li_5Ga_4 , el Li_3Al_2 presenta una organización de capas gráficas de aluminios separadas por láminas trigonales de litios. Esto conforma el empaquetamiento $-(\text{LiAlLi})\text{-Li-}\dots$. Cuando se traspasa la estructura del Li_3Al_2 al Li_3B_2 como sucedía en la composición anterior, el Li_3B_2 se sitúa cerca de la *convex hull* en el rango de presiones estudiado. (Tampoco en este caso se ha utilizado la técnica PSO para la búsqueda de estructuras). En la Fig. 3.12 se muestran

ambas estructuras Li_5B_4 y Li_3B_2 . Se puede observar cómo en la estructura Li_5B_4 las capas de litio siguen el orden (A)B(C)(A)..., mientras que en la fase Li_3B_2 el orden es (A)B(C)A(B)C(A)..., donde (...) denota una lámina sandwich y las distintas letras indican capas situadas a lo largo del eje cc pero en diferentes posiciones en el eje a .

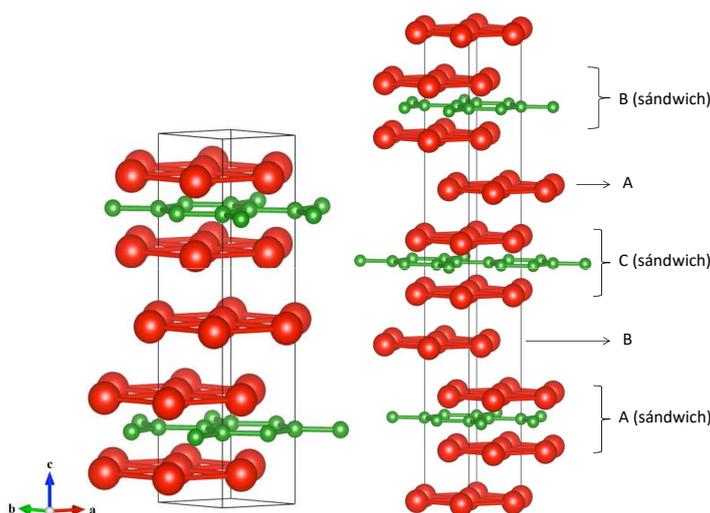


FIGURA 3.12: Fase de mínima energía del Li_5B_4 en la simetría del Li_5Ga_4 (izquierda). Fase del Li_3B_2 en la simetría del Li_3Al_2 (derecha). Ambas estructuras se muestran para $P = 0$ GPa.

3.6. Comparación entre estructuras con cadenas deficientes en boro y estructuras con capas intercaladas de litio

Uno puede imaginar que si se manipula el número de capas de litio que se intercalan (comparadas con el LiB puro), el número de estequiometrías estables que se obtendría entre LiB y Li_3B_2 , incluyendo al Li_5B_4 , sería muy amplio. Esto puede dar lugar a una explicación alternativa a la propuesta en la Ref. [90] para comprender la estabilidad de las estructuras LiB_x en el rango $0.8 \leq x \leq 1$. De esta forma, se han construido las estructuras $\text{Li}_{11}\text{B}_{10}$, Li_8B_7 , Li_7B_6 y Li_7B_5 . En todas ellas, se ha respetado el empaquetamiento lateral ABCA... de las capas de litios mencionado

3.6. Estequiometrías enriquecidas en litio

anteriormente, y se han ido añadiendo el número adecuado de capas sandwich de litio y boro para obtener cada una de las estequiometrías citadas. Con estas nuevas fases y las estructuras de LiB , Li_5B_4 y Li_3B_2 , se ha estudiado la estabilidad de las estructuras en función del contenido en litio, que oscila entre el 50 % y 60 %, al igual que se hizo para las cadenas deficientes en boro.

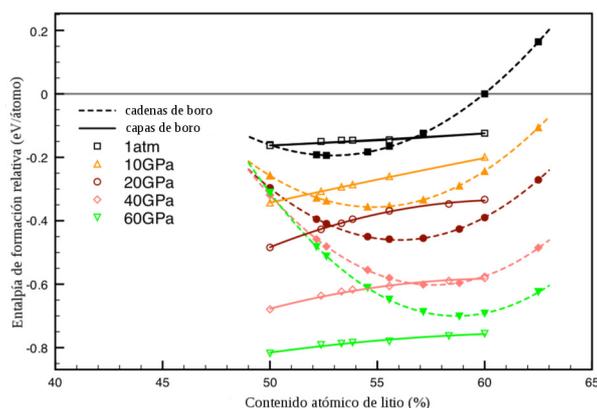


FIGURA 3.13: Entalpía de formación relativa a los elementos de varias estructuras con cadenas de boros (símbolos rellenos) y estructuras sandwich (símbolos vacíos), a varias presiones. Las líneas discontinuas corresponden a un ajuste cuadrático (como en la Fig. 3.11) y las líneas sólidas a un ajuste cúbico.

La Fig. 3.13 muestra las entalpías de formación de las estructuras de capas (símbolos vacíos y líneas continuas) en función del contenido en Li para diferentes presiones. Así mismo se han dibujado también las correspondientes para las cadenas deficientes en B de la Fig. 3.11. Según puede observarse, las estructuras sandwich son las más favorecidas a medida que aumenta la presión (con respecto a los elementos), pero se vuelven inestables a medida que aumenta el contenido en litio. Esto ocurre en todo el rango de presiones estudiado. Sin embargo, la fase más rica en litio, Li_3B_2 se encuentra como mucho a 76 meV/átomo de la *convex hull* (a $P = 10$ GPa), pero forma parte de ella a $P \geq 50$ GPa. Debido a la dependencia cóncava (o casi lineal) de las entalpías con el contenido en litio, las estequiometrías intermedias son inestables con respecto a la descomposición en LiB y Li_3B_2 .

A 0 GPa, las estructuras con cadenas de boro en su composición óptima $\text{LiB}_{0.9}$ son estructuras más favorables que las estructuras sandwich. Pero de la Fig 3.13 se

puede comprobar que el rango de composición donde las estructuras de cadenas son más estables que las estructuras sandwich se reduce con la presión, y de hecho, desaparecen más allá de 40 GPa: a presión ambiente, las estructuras de cadenas son más favorables cuando el contenido en litio oscila entre un 50 % y 56.5 %; a $P = 20$ GPa, entre el 52.8 % y 61.3 %; pero a $P = 40$ GPa, solo están más favorecidas en el rango entre 56.5 % y 59.5 %.

Sin embargo, si se mide la estabilidad absoluta con respecto a otras posibles vías de escape, la estructura más estable a una estequiometría dada tenderá a descomponerse en otras fases. Por lo tanto, teniendo en cuenta las otras posibles fases en el sistema Li-B (de las cuales hay unas pocas [94, 95]), se puede establecer el rango de estabilidad de las estructuras en cadenas y de las estructuras sandwich, pero siempre en función de la presión. Por lo tanto, aunque las estructuras en cadenas no están favorecidas bajo presión en la estequiometría 1:1 (por ejemplo, como se ve en la Fig. 3.13, las entalpías a $P = 60$ GPa son aproximadamente 500 meV/átomo más altas que la de la estructura en capas $R-3m$), pueden estabilizarse a medida que se aumenta el contenido de litio.

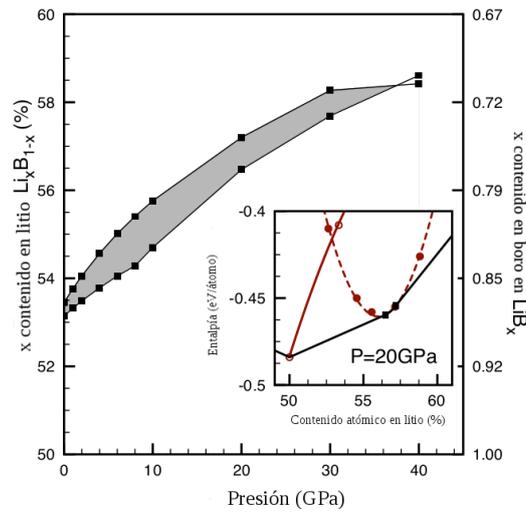
En la Fig. 3.14(a) se muestran los resultados de estos análisis: puede encontrarse un rango finito de estabilidad de las estructuras de cadenas LiB_x deficientes en boro cuando $P \leq 35$ GPa, pero a medida que aumenta la presión se estabilizan a menor contenido en boro. A presiones superiores a 35 GPa, las estructuras de cadenas ya no forman parte de la *convex hull* en el diagrama de fases del Li-B y su descomposición en la estructura sandwich 1:1 (a $P \geq 70$ GPa: estructura NaTl) y en otras fases ricas en litio (se encuentra una fase estable Li_2B a altas presiones también mencionada en [94]) está entálpicamente favorecida.

También pueden compararse las propiedades estructurales de varias cadenas con los datos experimentales obtenidos a temperatura ambiente y alta presión que se recogen en la Ref. [77]. En la Fig. 3.14(b) se ha representado para distintas composiciones de cadenas la proporción c/a y el eje c ambos para las redes de litio. Estos parámetros son muy sensibles al contenido de boro. Los resultados obtenidos concuerdan con los estimados en la Ref. [77]: la composición inicial a presión atmosférica se aproxima a $\text{LiB}_{0.92}$. El hallazgo curioso del experimento es que por

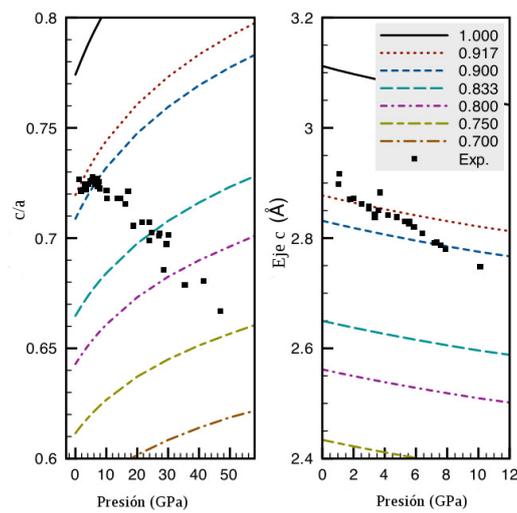
encima de $P \geq 5$ GPa la disminución del ratio c/a no puede explicarse si se mantiene una composición constante, sin embargo: para cada estructura en cadenas, el ratio c/a aumenta monótonamente en función de la presión, independientemente de la composición (esto significa que de acuerdo con los argumentos anteriores, la subred de litio se puede comprimir más fácilmente en el plano ab que las cadenas de boro a lo largo del eje c .) Basándonos en nuestros resultados, podríamos mejor argumentar que la reducción de la relación c/a se corresponde con la pérdida de contenido en boro con la presión (o una absorción de litio, posiblemente disponible en la cámara de presión). Concretamente, de la Fig. 3.14 se podría estimar que el contenido en boro en LiB_x en la muestra es a $P = 40$ GPa sobre $0.75 \leq x \leq 0.80$ [77]. Esto supone un contenido mucho más bajo al propuesto inicialmente de $x = 0.92$, y de hecho, cualitativamente está en concordancia con la estabilización de las estructuras más deficientes en boro bajo presión.

Electrónicamente, las estructuras sandwich ricas en litio parecen ser metálicas en todo el rango de presiones considerado. Se ha tomado como ejemplo las estructuras Li_5B_4 y Li_3B_2 . La densidad de estados electrónicos de las estructuras $P-3m1$ del Li_5B_4 Fig. 3.15(a) y del Li_3B_2 Fig. 3.15(b), confirman el carácter bidimensional de ambos sistemas.

Como puede apreciarse en la Fig. 3.16, a presión atmosférica ambas estructuras Li_5B_4 y Li_3B_2 son energéticamente competitivas con el LiB . Esta figura muestra las entalpías de formación de dichas estructuras con respecto a los elementos (líneas sólidas en la Fig. 3.16) y también, si no son parte de la *convex hull*, la entalpía de la perteneciente a la estructura del *convex hull* (líneas punteadas). Este es, por ejemplo, el caso a bajas presiones, donde las estructuras basadas en cadenas de boro son más estables en este rango de composición. El orden de entalpías relativas cambia a presiones moderadas ($P \geq 20$ GPa), donde la estructura $R-3m$ del LiB es más estable que las estructuras ricas en litio. Y a presiones superiores, $P \geq 60$ GPa, son las estructuras en capas las que forman parte de toda la *convex hull* en el diagrama de fases, y sólo a presiones más altas (cuando el LiB adquiere la estructura de NaTl) se vuelven inestables con respecto al LiB y al litio puro. Estas tres fases experimentan una estabilización significativa con respecto a los elementos, en el caso del LiB llegando a ser más de 1.5 eV por átomo a $P = 300$ GPa.



(a)



(b)

FIGURA 3.14: (a) Rango de estabilidad de las estructuras de cadenas de boro en función de la presión, zona sombreada. En el recuadro interior se indica cómo se han adquirido los puntos, en este caso para el diagrama de fases a $P = 20$ GPa: las líneas rojas punteada y sólida son las curvas de entalpía para las estructuras en cadenas y sandwich, respectivamente (ver Fig. 3.13), la línea negra sólida es la envolvente convexa, que incluye parte de la parábola de la estructura de cadenas. (b) Comparación del ratio c/a y del eje c para varias estequiometrías con cadenas (representadas por x en LiB_x con los resultados experimentales de la Ref. [77]).

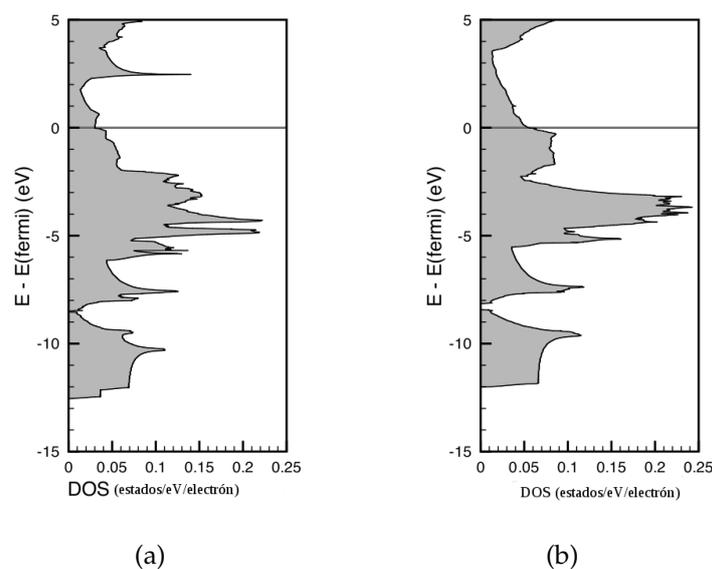


FIGURA 3.15: Densidad de estados electrónicos de las estructuras $P-3m1$ del Li_5B_4 (a) y de la $R-3m$ del Li_3B_2 (b) a $P = 80$ GPa.

3.7. Conclusiones

En este capítulo se han presentado los resultados obtenidos del estudio computacional de las propiedades del LiB y fases boro deficientes cercanas a altas presiones. En concordancia con los datos experimentales, se ha determinado que el contenido en litio más estable es entre un 50% y 56.5%, donde la deficiencia de boros en las cadenas está más favorecida que la intercalación de capas de litio. Esta región se reduce bajo presión y por encima de 60 GPa, la estequiometría favorecida es la 1:1, pero en una estructura NaTl muy diferente. La formación de estructuras “metal-sandwich”, intercalando capas de litio puro, da lugar a fases estables metálicas a bajas presiones, tal y como se ha constatado anteriormente. A altas presiones, el concepto de Zintl sale a la luz para el LiB, donde una estructura aislante de tipo NaTl es la más estable. Fases con composiciones deficientes de boro parecen estabilizar las estructuras en cadenas, donde uno de los grandes problemas observados era la distancia B-B. También puede estudiarse el incremento del ratio Li:B intercalando capas de litio, como ocurre en el Li_3B_2 . Se han analizado cuidadosamente las entalpías relativas de las cadenas deficientes y de las capas intercaladas de litio en función de la presión; el rango de composición donde las

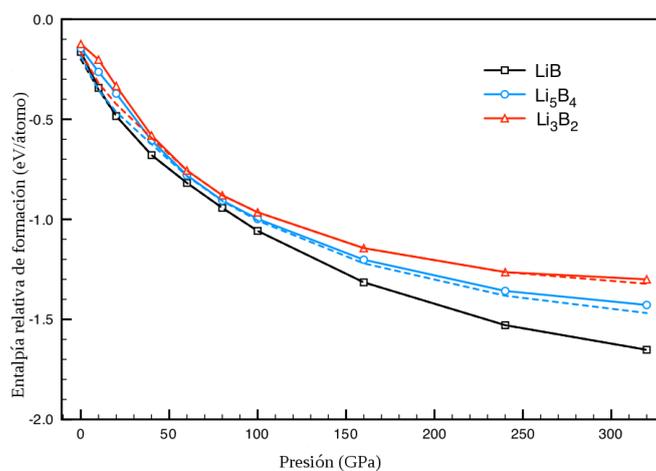


FIGURA 3.16: Entalpías de formación del LiB, Li₅B₄ y Li₃B₂ relativas a las estructuras cristalinas de los elementos en función de la presión. Las líneas punteadas son las entalpías de la *convex hull* de las respectivas estequiometrías obtenidas de nuestros cálculos.

estructuras en cadenas son más estables se reduce con la presión y desaparece por encima de 40 GPa.

3.8. Tablas

TABLA 3.1: Datos estructurales de las fases del LiB a 0 y 80 GPa.

LiB									
P (GPa)	Grupo espacial	Parámetros de red (Å, °)			Coordenadas atómicas			Pos. Wyck.	
0	<i>P6₃/mmc</i>	<i>a</i> =4.02	<i>b</i> =4.02	<i>c</i> =3.11	Li1	1/3	2/3	1/4	2 <i>c</i>
		α =90	β =90	γ =120	B1	0	0	1/4	2 <i>b</i>
		V=43.61 Å ³							
0	<i>R-3m</i>	<i>a</i> =3.06	<i>b</i> =3.06	<i>c</i> =15.03	Li1	0	0	-0.092	6 <i>c</i>
		α =90	β =90	γ =120	B1	0	0	2/3	6 <i>c</i>
		V=122.40 Å ³							
80	<i>Fd-3m</i>	<i>a</i> =4.32	<i>b</i> =4.32	<i>c</i> =4.32	Li1	3/8	3/8	3/8	8 <i>b</i>
		α =90	β =90	γ =90	B1	1/8	1/8	1/8	8 <i>a</i>
		V=80.73 Å ³							

TABLA 3.2: Datos estructurales de las fases del Li₅B₄ a 0 GPa.

Li ₅ B ₄									
P (GPa)	Grupo espacial	Parámetros de red (Å, °)			Coordenadas atómicas			Pos. Wyck.	
0	<i>P-3m1</i>	<i>a</i> =3.04	<i>b</i> =3.04	<i>c</i> =13.87	Li1	1/3	2/3	0.306	1 <i>d</i>
		α =90	β =90	γ =120	Li2	1/3	2/3	0.102	1 <i>d</i>
		V=128.27 Å ³			Li3	0	0	1/2	1 <i>b</i>
					B1	0	0	-0.202	2 <i>c</i>
					B2	1/3	2/3	-0.202	2 <i>d</i>

TABLA 3.3: Datos estructurales de las fases del Li_3B_2 a 0 GPa.

Li_3B_2									
P (GPa)	Grupo espacial	Parámetros de red (Å, °)			Coordenadas atómicas			Pos. Wyck.	
0	$R-3m$	$a=3.03$	$b=3.03$	$c=24.89$	Li1	0	0	0	$3a$
		$\alpha=90$	$\beta=90$	$\gamma=120$	Li2	0	0	0.442	$6c$
		$V=228.82 \text{ \AA}^3$			B1	0	0	-0.167	$6c$

TABLA 3.4: Datos estructurales de las fases del $\text{LiB}_{0.9}$ a 0 y 150 GPa.

$\text{LiB}_{0.9}$									
P (GPa)	Grupo espacial	Parámetros de red (Å, °)			Coordenadas atómicas			Pos. Wyck.	
0	$P-6m2$	$a=3.99$	$b=3.99$	$c=14.14$	Li1	2/3	1/3	0	$1e$
					Li2	1/3	2/3	0.098	$2h$
					Li3	2/3	1/3	0.198	$2i$
					Li4	1/3	2/3	0.297	$2h$
					Li5	2/3	1/3	0.398	$2i$
					Li6	1/3	2/3	1/3	$1d$
					B1	0	0	0	$1a$
					B2	0	0	0.111	$2g$
					B3	0	0	0.222	$2g$
					B4	0	0	0.333	$2g$
B5	0	0	0.444	$2g$					
150	$R3m$	$a=5.6$	$b=5.6$	$c=9.59$	Li1	0.178	0.821	0.265	$9b$
					Li2	0.488	0.511	0.138	$9b$
					Li3	0.837	0.162	0.204	$9b$
					Li4	0	0	-0.072	$3a$
					B1	0	0	0.72	$3a$
					B2	0.161	0.838	0.056	$9b$
					B3	0	0	0.119	$3a$
					B4	0.835	0.164	0.017	$9b$
B5	0	0	0.355	$3a$					

TABLA 3.5: Datos estructurales de las fases del $\text{LiB}_{0.8}$ a 0, 70 y 300 GPa.

LiB_{0.8}									
P (GPa)	Grupo espacial	Parámetros de red (Å, °)			Coordenadas atómicas			Pos. Wyck.	
0	<i>P6₃/mmc</i>	<i>a</i> =3.97	<i>b</i> =3.97	<i>c</i> =12.78	Li1	1/3	2/3	0.649	4 <i>f</i>
		<i>α</i> =90	<i>β</i> =90	<i>γ</i> =120	Li2	1/3	2/3	1/4	2 <i>c</i>
		V=174.54 Å ³			Li3	1/3	2/3	0.450	4 <i>f</i>
					B1	0	0	0.987	4 <i>e</i>
					B2	0	0	-0.062	4 <i>e</i>
70	<i>C2/m</i>	<i>a</i> =6.79	<i>b</i> =2.95	<i>c</i> =5.15	Li1	-0.404	0	-0.230	4 <i>i</i>
		<i>α</i> =90	<i>β</i> =90	<i>γ</i> =78.5	Li2	0.082	0	0.328	4 <i>i</i>
		V=101.27 Å ³			Li3	0	0	0	2 <i>a</i>
					B1	0.253	0	-0.413	4 <i>i</i>
					B2	0.276	0	-0.089	4 <i>i</i>
300	<i>Imm2</i>	<i>a</i> =10.77	<i>b</i> =2.66	<i>c</i> =4.61	Li1	0.165	0	-0.050	4 <i>c</i>
		<i>α</i> =90	<i>β</i> =90	<i>γ</i> =90	Li2	0.582	0	0.312	4 <i>c</i>
		V=132.72 Å ³			Li3	0.334	0	-0.040	4 <i>c</i>
					Li4	0.083	0	0.267	4 <i>c</i>
					Li5	0.145	0	0.616	4 <i>c</i>
					B1	0.290	0	0.623	4 <i>c</i>
					B2	0	0.5	0.463	2 <i>b</i>
					B3	0	0	-0.050	2 <i>a</i>
					B4	0	0	0.621	2 <i>a</i>
			B5	0	0.5	0.125	2 <i>b</i>		
			B6	0.752	0	0.288	4 <i>c</i>		

ESTUDIO ESTRUCTURAL DEL α -As₂Te₃ BAJO PRESIÓN

4.1. Introducción

Los sesquicalcogenuros que forman los elementos del Grupo 15 con fórmula general A_2X_3 ($A = \text{As, Sb, Bi}$; $X = \text{S, Se, Te}$) han sido objeto de muchos estudios en el pasado debido a sus propiedades termoeléctricas [29–31]. En este sentido el α -As₂Te₃ no es conocido por presentar esta característica como los telururos de antimonio o bismuto [96]; sin embargo, la fase β de este compuesto, β -As₂Te₃, sí parece presentar buenas propiedades termoeléctricas [97], como se ha visto recientemente al ser dopado con Sn [98]. Los vidrios de As₂Te₃ han sido ampliamente estudiados debido a sus interesantes aplicaciones como dispositivos de IR, de memoria, interruptores eléctricos y ópticos, pantallas de alta resolución, dispositivos acústico-ópticos, fibra óptica y amplificadores [99–104]. Sin embargo, el reciente descubrimiento de que algunos sesquicalcogenuros del Grupo 15 puedan comportarse como aislantes topológicos ha despertado de nuevo un fuerte interés por ellos [105–107]. Curiosamente, muchos de los compuestos que muestran este comportamiento, como el α -Sb₂Te₃, el α -Bi₂Se₃ y el α -Bi₂Te₃, cristalizan en la estructura en capas de la tetradimita de grupo espacial $R\bar{3}m$. Es interesante por una parte, tener en cuenta que muchos sesquicalcogenuros del Grupo 15 cristalizan en diferentes estructuras polimórficas dependiendo de la actividad del catión con pares electrónicos solitarios y, que por otra parte, muchas de las transiciones que se han

encontrado a la fase $R-3m$ ocurren a altas presiones y/o a altas temperaturas. Esto ha llevado a que durante los últimos años, el número de experimentos a altas presiones y de estudios teóricos sobre estos compuestos haya aumentado considerablemente, teniendo como objetivo mejorar las propiedades termoeléctricas y/o descubrir nuevas propiedades topológicas [108–123].

El telururo de arsénico cristaliza en una estructura monoclinica con grupo espacial $C2/m$ (Fig. 4.1 (izquierda)), comúnmente denominada $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$, que es la forma estable en condiciones normales [124–126]. Desde hace años se conoce también una fase metaestable romboédrica de grupo espacial $R-3m$ (Fig. 4.1 (derecha)), al igual que la tetradimita, conocida como $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$ [127–130]. Además, recientemente se ha informado de una nueva estructura monoclinica $P2_1/m$ a bajas temperaturas (denominada β') [131]. La estructura cristalina de la fase β está organizada en capas y, es isoestructural a las de las fases $\alpha\text{-Sb}_2\text{Te}_3$, $\alpha\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ y $\alpha\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, en las cuales todos los cationes de la celda unidad son equivalentes y están coordinados octaédricamente. Por otra parte, la estructura cristalina de la fase α está organizada en capas en zigzag unidas por fuerzas de Van der Waals débiles y enlaces no covalentes As-Te muy débiles (Fig. 4.2). En esta disposición, hay cinco átomos ocupando posiciones de Wyckoff $4i$: (As(1), As(2), Te(1), Te(2) y Te(3)); por lo que todos los átomos de la fase α se localizan en los planos $y=0$ e $y=1/2$. Por un lado, los dos átomos metaloides As(1) y As(2) se coordinan con cinco y seis átomos, respectivamente. Por otra parte, los átomos de Te situados alrededor del As(2) forman un octaedro distorsionado con distancias As-Te de 2.8 Å, mientras que los átomos de Te que rodean al As(1) forman una pirámide de base cuadrada en una coordinación 3+2 con tres enlaces As-Te de 2.7 Å y dos enlaces en torno a los 2.5 Å. Se ha propuesto una coordinación más alta, 5+2, para el As(1) si se tienen en cuenta dos distancias largas (superior a 4 Å) As-Te entre el As(1) y dos átomos Te pertenecientes a la capa siguiente [126].

A pesar de que estudios anteriores han intentado explorar la frontera entre la fase α y β por encima de 2 GPa [127, 128] y, análisis posteriores de la fuerza termoeléctrica del $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ aseguran que la transición de fases tiene lugar entre 6-8 GPa [96], el rango de estabilidad de ambas estructuras del As_2Te_3 es aún impreciso. Por otra parte, recientes cálculos *ab-initio* han detectado que la fase $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$ bajo com-

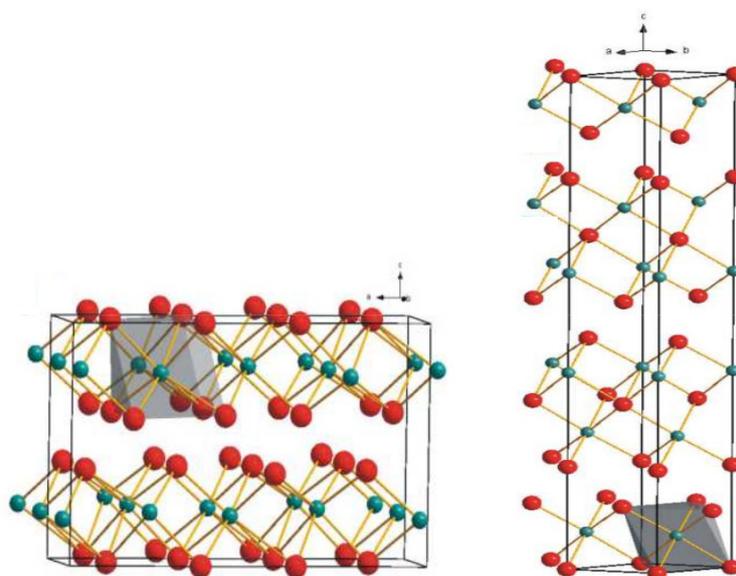


FIGURA 4.1: Estructura del α - As_2Te_3 a presión ambiente (izquierda). Estructura del β - As_2Te_3 (derecha). Las esferas verdes corresponden a los átomos de As y las rojas a los átomos de Te, respectivamente.

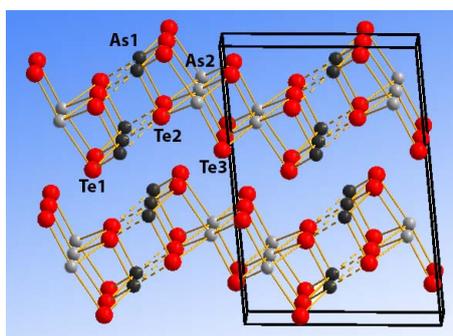


FIGURA 4.2: Perspectiva de las capas en disposición en zigzag. Las esferas grises corresponden a los átomos de As (As1 gris claro y As2 gris oscuro) y las rojas a los átomos de Te, respectivamente.

presión uniaxial debería desarrollar una transición electrónica topológica (TET), que conllevaría una transición desde un aislante común hasta un aislante topológico pasando por un semimetal de tipo Weyl [132]. Sin embargo, varios estudios realizados sobre semiconductores amorfos y líquidos como As_2S_3 , As_2Se_3 y As_2Te_3 a altas presiones, sugieren una disminución del *band gap* óptico y electrónico al aumentar la presión, lo que implica una transición semiconductor-metal, además de una transición vítrea [133–139]. A la luz de estos trabajos, sería interesante estudiar

las propiedades de ambas fases, α y β , a altas presiones para comprender mejor sus propiedades en condiciones normales y explorar si a altas presiones pueden comportarse como aislantes topológicos.

En este capítulo, con el objetivo de arrojar algo de luz sobre este tema se presenta un estudio estructural de la fase α -As₂Te₃ a altas presiones mediante cálculos *ab-initio*. Estos cálculos se han comparado posteriormente con los resultados obtenidos experimentalmente mediante medidas de difracción de rayos X de polvo hasta 17 GPa.

Como se verá más adelante, cálculos y experimentos parecen estar de acuerdo en la dependencia que existe entre los parámetros estructurales de la fase α hasta los 14 GPa. Las medidas difracción de rayos X a altas presiones bajo condiciones hidrostáticas, no revelan ninguna transición de primer orden entre 6 y 8 GPa [127, 128]. Sin embargo, a 17 GPa sí se observa una transición, pero sorprendentemente a una fase distinta a la β , lo que ha sido analizado y discutido en base a cálculos *ab-initio*. Finalmente, la estructura cristalina y la compresibilidad del α -As₂Te₃ puede ser entendida comparándola con las de los sesquicalcogenuros y sesquioxidos del Grupo 15 teniendo en cuenta la actividad del catión con pares solitarios.

4.2. Detalles computacionales

Los cálculos *ab-initio* de las energías de las estructuras α -As₂Te₃ y β -As₂Te₃ se han realizado dentro del marco de la DFT [37]. Para ello se ha utilizado el método de ondas planas y la teoría del pseudopotencial implementado en VASP [61, 62], en el que se ha incluido además efectos relativistas escalares e interacción espín-órbita. Se ha utilizado un *cut-off* de 440 eV con el objetivo de conseguir unos resultados bien convergidos y una descripción precisa de las propiedades electrónicas. La energía de intercambio y correlación ha sido descrita con la aproximación GGA a través del funcional PBE [46] con $4s^2 4p^3$ y $5s^2 5p^3$ como electrones de valencia para el As y Te, respectivamente. Para poder obtener una buena convergencia en las energías se ha utilizado una malla de puntos- k $5 \times 10 \times 5$ y $12 \times 12 \times 2$ para la inte-

gración sobre la zona de Brillouin [63, 64] de las estructura monoclinica y romboédrica, respectivamente. A determinados volúmenes, se han relajado las estructuras hasta sus configuraciones de mínima energía a través del cálculo de fuerzas sobre los átomos y del tensor de fuerza.

4.3. Detalles experimentales

La parte experimental que se presenta en este capítulo ha sido realizada por el grupo de Juan Ángel Sans Tresserras del Dpto. de Física Aplicada de la Universidad Politécnica de Valencia [140].

4.4. Resultados

La Fig. 4.3 muestra el patrón de difracción de rayos X de la estructura α -As₂Te₃ en condiciones normales [140]. Tras un buen refinamiento Rietveld con la estructura $C2/m$, se han obtenido los parámetros estructurales que se indican en la Tabla 4.1, valores que como pueden observarse concuerdan perfectamente con los calculados teóricamente y con los parámetros indicados en otras fuentes [124–126]. De hecho, estos valores teóricos son además similares a los obtenidos en recientes cálculos *ab-initio* [141].

TABLA 4.1: Parámetros de red experimentales y teóricas de la fase $C2/m$ del α -As₂Te₃ a condiciones normales. Las posiciones atómicas se detallan en la Tabla 4.2

Parámetro	Experimental	Teórico
a (Å)	14.3350	14.7995
b (Å)	4.0142	4.0744
c (Å)	9.8831	10.0667
β (°)	95.0738	95.8181
V_0 (Å ³)	566.48	603.88

A continuación se ha repetido el proceso para determinadas presiones hasta 17.2 GPa. Los patrones de difracción de rayos X obtenidos, se recogen en la Fig. 4.4) y, revelan que la estructura monoclinica inicial de grupo espacial $C2/m$ permanece estable hasta 14 GPa. Este resultado contrasta con los datos de un estudio

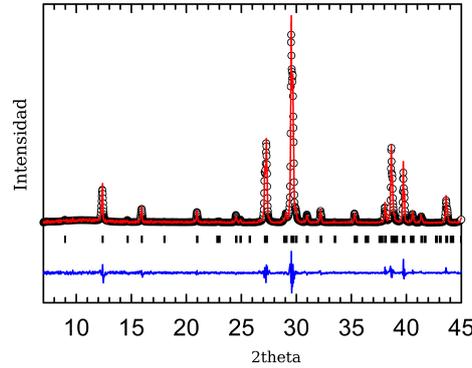


FIGURA 4.3: Patrón de difracción de rayos X de polvo de la estructura α -As₂Te₃ a presión ambiente. También se han representado el refinamiento Rietvel y los residuos ([140]).

anterior en el que se mencionaba una transición a la fase β -As₂Te₃ entre 6 y 8 GPa bajo condiciones no-hidroestáticas [96]. En cambio, el patrón de difracción de rayos X muestra que la transición estructural ocurre en torno a los 14 GPa, presión en la que aparecen nuevos picos (señalados con asteriscos en la Fig. 4.4). No obstante, ningún pico de la nueva fase puede asignarse a la estructura β -As₂Te₃.

El volumen de la fase α -As₂Te₃ determinado experimental y teóricamente hasta 14 GPa se muestra en la Fig. 4.5(a). Por una parte, se puede observar cómo este disminuye monótonamente a medida que la presión aumenta y además, parece que el refinamiento Rietveld de los patrones de difracción experimentales ofrecen una correlación fiable hasta 6 GPa. Se ha realizado el ajuste de la la presión frente al volumen con la ecuación de estado Birch-Murnaghan de tercer orden (EOS-BM por sus siglas en inglés) (Ec. 4.1) [142],

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}, \quad (4.1)$$

a través de la cual se han obtenido los siguientes valores para el volumen inicial por 4 unidades fórmula, el módulo de compresibilidad y su derivada con la presión: $V_0 = 579 \text{ \AA}^3$, $B_0 = 24 \text{ GPa}$ y $B'_0 = 7.9$. Estos valores concuerdan muy bien con el resultado teórico EOS-BM: $V_0 = 603.2 \text{ \AA}^3$, $B_0 = 19.7 \text{ GPa}$ y $B'_0 = 8.1$. Como puede verse, el módulo de compresibilidad teórico es ligeramente más pequeño que el experimental. Esto puede ser debido a que la aproximación GGA-PBE

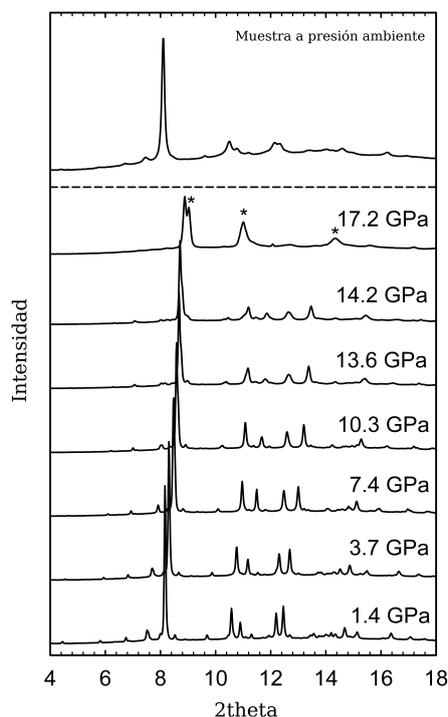


FIGURA 4.4: Patrones de difracción de rayos X en polvo de la estructura α -As₂Te₃ a determinadas presiones hasta 14 GPa. Los diferentes patrones se indican en vertical para facilitar la comparación ([140]).

utilizada en los cálculos conduce, en la mayoría de los casos, a una sobreestimación en el volumen. Por otra parte, el valor teórico obtenido para el módulo de compresibilidad es considerablemente más pequeño que el recientemente obtenido (42.7 GPa), a partir de las constantes de fuerza en cálculos GGA-PBE [141]. La causa de esta diferencia puede ser la influencia de la derivada del módulo de compresibilidad, ya que no puede ser calculada a partir de las constantes elásticas obtenidas en condiciones normales.

Al igual que ocurría con el volumen, los parámetros de red del α -As₂Te₃ obtenidos tanto teórica como experimentalmente disminuyen de forma regular al aumentar la presión (Fig. 4.5(b)). Estos resultados apoyan la ausencia de una transición de fase de primer orden entre 6 y 8 GPa a temperatura ambiente y bajo condiciones hidrostáticas. A partir del ajuste con la EOS-BM se han obtenido los siguientes valores para los parámetros de red en función de la presión: $a = 14.55 \text{ \AA}$,

$B_{0a} = 12.2$ GPa; $b = 4.03$ Å, $B_{0b} = 70$ GPa y $c = 9.959$ Å, $B_{0c} = 22.8$ GPa. A partir de estos resultados, se han obtenido las siguientes compresibilidades de los ejes a , b y c : $27.3 \cdot 10^{-3}$ GPa $^{-1}$, $4.7 \cdot 10^{-3}$ GPa $^{-1}$ y $14.6 \cdot 10^{-3}$ GPa $^{-1}$, respectivamente.

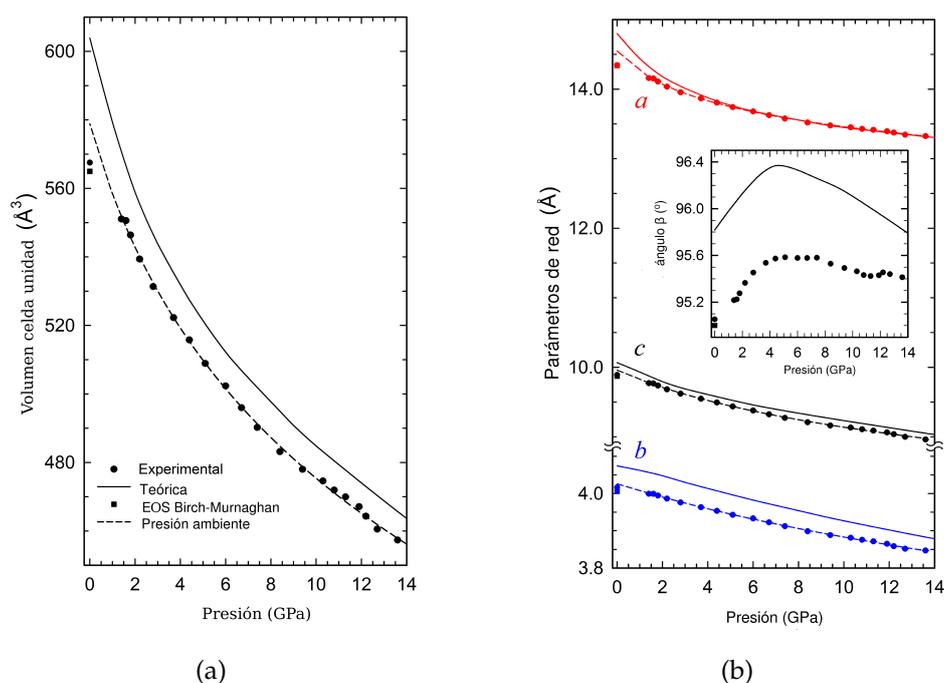


FIGURA 4.5: Dependencia experimental (símbolos) y teórica (líneas sólidas) con la presión del (a) volumen de la celda unidad y (b) de los parámetros de red. Los datos experimentales se han ajustado a la EOS-BM (líneas discontinuas). El gráfico pequeño muestra la dependencia con la presión del ángulo monoclinico β .

La Fig. 4.6 ilustra la dependencia, tanto teórica como experimental, que tienen las proporciones entre los ejes de la estructura monoclinica con la presión. La gráfica revela que el comportamiento de c/b es muy regular a lo largo de todo el rango de presiones estudiado coincidiendo perfectamente la predicción teórica con el experimento. Sin embargo, las proporciones entre a/b y a/c teóricas no siguen la misma tendencia: decrecen hasta los 4 GPa y permanecen estables o incluso aumentan ligeramente por encima de esta presión. Este resultado, refleja de nuevo un cambio en la compresibilidad de los enlaces Van der Waals entre capas por encima de los 4 GPa. De hecho, el parámetro directamente relacionado con la compresibilidad entre capas, el ángulo monoclinico β , es el que sufre un cambio más drástico

con la presión. Como puede observarse en el *inset* de la Fig. 4.5(a), el ángulo monoclinico aumenta hasta los 4 GPa a partir de la cual decrece significativamente.

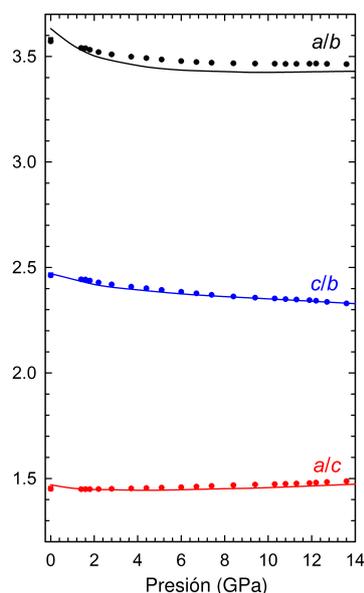


FIGURA 4.6: Dependencia experimental (símbolos) y teórica (líneas sólidas) con la presión de proporciones entre ejes del α -As₂Te₃ bajo compresión.

Con el fin de comprobar una posible transición a 4 GPa, se han estudiado las coordenadas atómicas x y z de las posiciones de Wyckoff de los cinco átomos no equivalentes de la celda unidad (As1, As2, Te1, Te2 y Te3) en función de la presión (Fig. 4.7). La gráfica muestra que todos los valores evolucionan de forma constante entre 0 y 14 GPa. Esto quiere decir que las posiciones atómicas se mantiene en los planos iniciales $y = 0$ y $y=1/2$ hasta $P = 14$ GPa y, los cambios de las coordenadas atómicas no muestran evidencia de ninguna transición en torno a 4 GPa.

Análogamente, se ha estudiado de forma experimental la evolución de las distancias As-Te, As-As y Te-Te en función de la presión y no se observan cambios relacionados con una transición de fase por debajo de 14 GPa (Fig. 4.8). En general, existe una concordancia entre las distancias interatómicas calculadas teórica y experimentalmente. Los valores obtenidos del refinamiento son del mismo orden que los calculados computacionalmente, lo que indica que el refinamiento está bien hecho; sin embargo, durante el refinamiento los errores cometidos en las

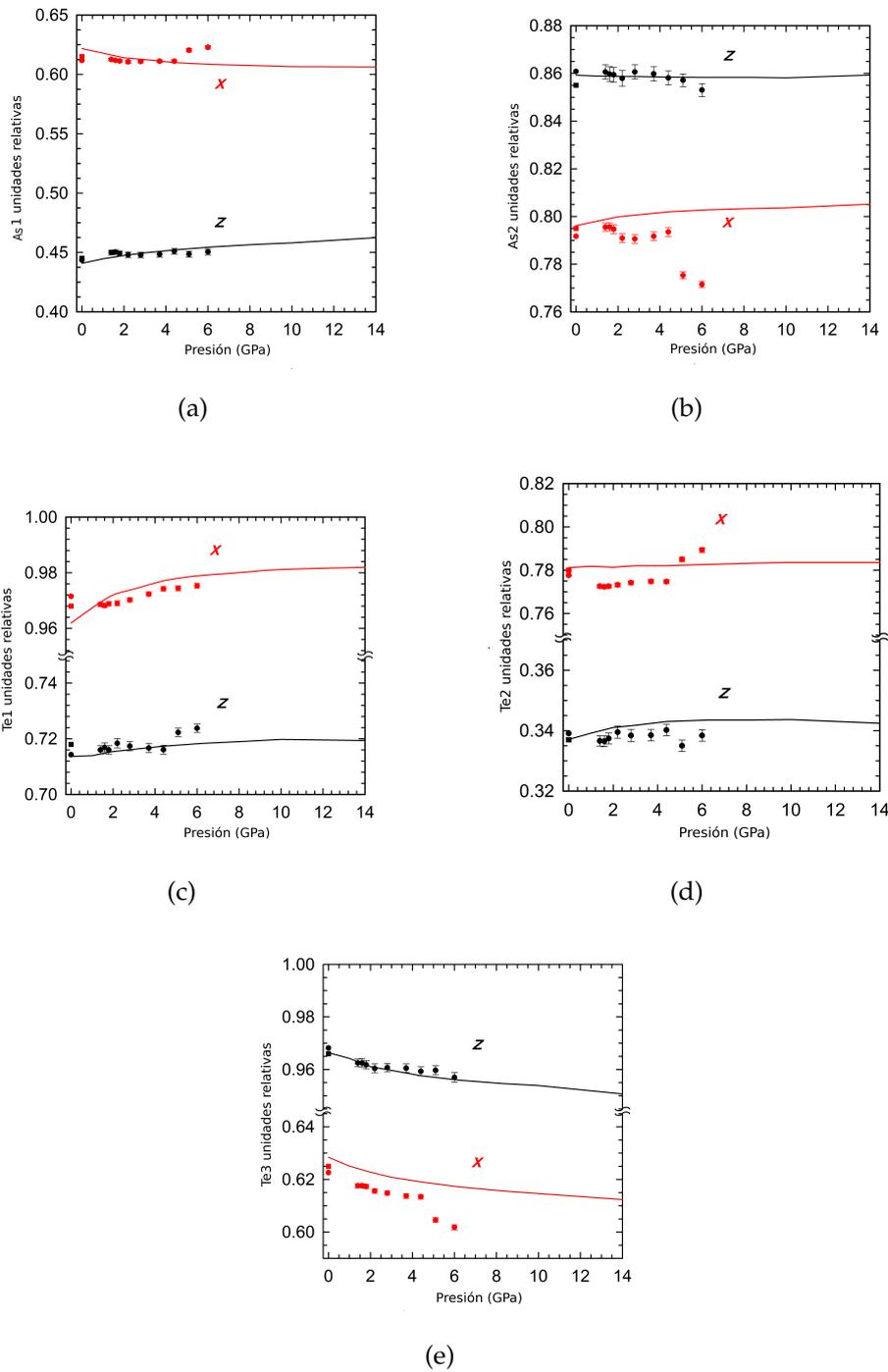


FIGURA 4.7: Dependencia experimental (símbolos) y teórica (líneas sólidas) con la presión de las coordenadas x y z en el α -As₂Te₃ de los átomos (a) As1, (b) As2, (c) Te1 y (d) Te2 y (e) Te3.

posiciones se propagan en el cálculo de las distancias interatómicas, sobre todo cuando aumenta la presión. Por ello, a partir de ahora, el estudio de las distancias interatómicas con la presión se hará en base a las distancias teóricas calculadas desde 1 atm hasta 14 GPa.

En la Fig. 4.8(a) se han representado las distancias As1-Te en función de la presión. Como se veía al comienzo del capítulo, el As1 presenta una coordinación 3+2 a presión ambiente que se transforma en una pentacoordinación real a 6-7 GPa. En realidad, la contracción de las distancias entre capas o distancias *interlayer* (a partir de ahora se utilizará el término *interlayer*) As-Te ($>4 \text{ \AA}$ a presión ambiente) daría lugar a una coordinación 5+2 para el As1 sobre 7 GPa. De la misma forma, la Fig. 4.8(b) representa las distancias As2-Te en función de la presión, cuya tendencia indica que las distancias del octaedro que forma el As2 se vuelven similares alrededor de 6-7 GPa. Por último, en las Fig. 4.8(c) y Fig. 4.8(d) se observan los diferentes comportamientos de las distancias As-As y Te-Te, respectivamente, bajo presión. Las distancias dentro de la propia capa o distancias *intralayer* en inglés (a partir de ahora se utilizará el término *intralayer*) se comprimen ligeramente, mientras que las distancias *interlayer* muestran una gran contracción en torno a los 3-4 GPa. Este rasgo explica por qué las distancias *intralayer* As1-Te2 a lo largo del eje *c* muestran una mayor compresibilidad que las distancias *interlayer* Te-Te a lo largo del eje *a* a 3 GPa. De ello se deduce, que un aumento de la presión favorece la coordinación de los átomos metaloides AS y disminuye la distorsión de las unidades poliédricas.

La principal diferencia en la estructura de $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ a 0 y 14 GPa es la progresiva disminución de la distancia *interlayer* y la ligera rotación de los poliedros, como se observa en la Fig. 4.9, en la que se compara la estructura a ambas presiones. Estos cambios favorecen el acercamiento entre las capas en la celda unidad lo que conlleva a un aumento de la coordinación del As hasta seis, sin modificación de la coordenada *y* original de la posición de Wyckoff de los cinco átomos no equivalentes de la celda. Lo que significa que la celda monoclnica $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ no sufre cambios significativos a lo largo del eje *b* a medida que aumenta la presión hasta 14 GPa.

Para completar el estudio estructural, puede resultar interesante comparar la

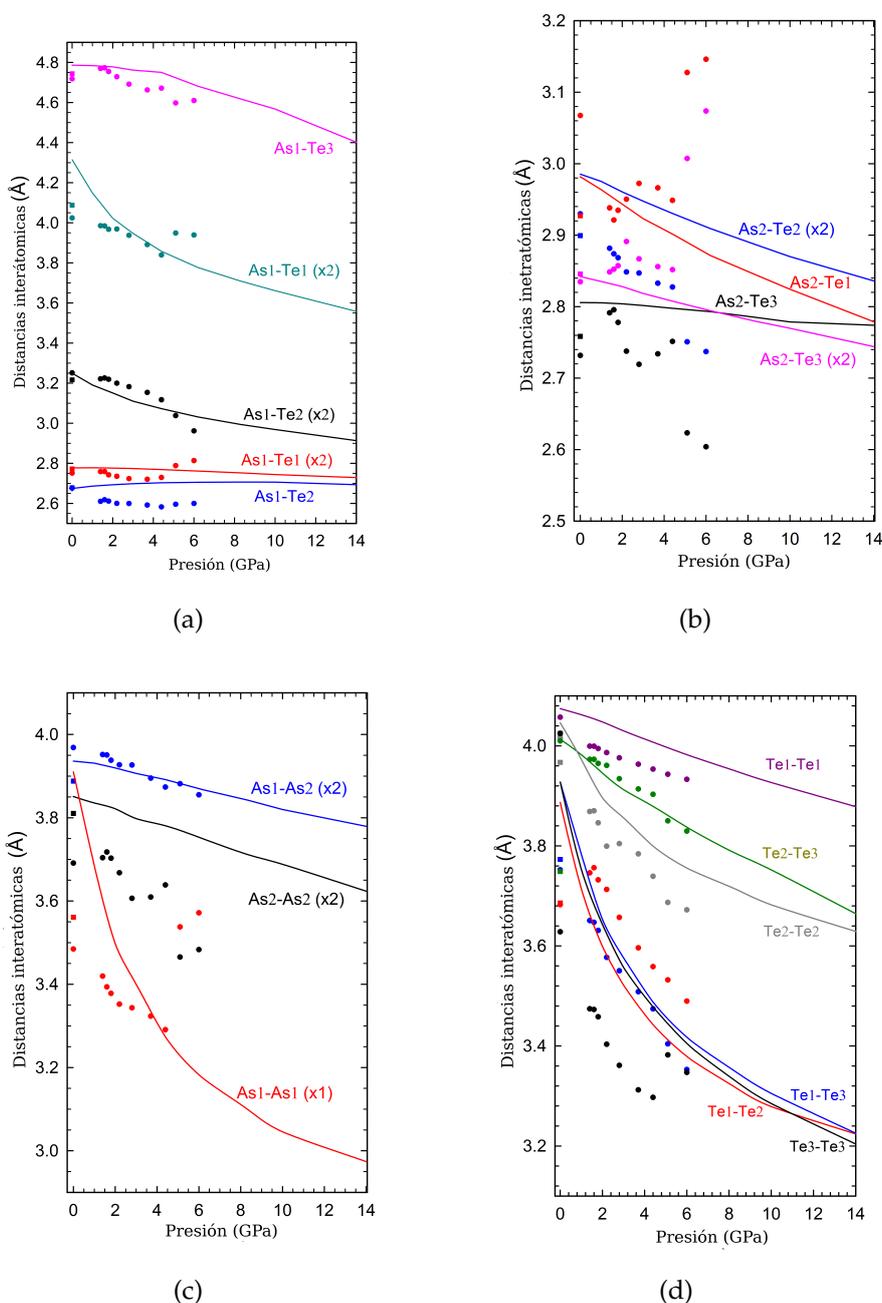


FIGURA 4.8: Dependencia experimental (símbolos) y teórica (líneas sólidas) con la presión de las distancias (a) As1-Te, (b) As2-Te, (c) As-As y (d) Te-Te.

estructura del α -As₂Te₃ con la de otros sesquioxidos y sesquicalcogenuros del Grupo 15. Como se ha mencionado anteriormente, los sesquicalcogenuros del Grupo 15 muestran estructuras cristalinas distorsionadas debido a la actividad del catión

con pares solitarios, que aumenta en la serie Bi-Sb-As [143]. Por lo tanto, el estudio del comportamiento de los pares solitarios del As en el α -As₂Te₃ a altas presiones es crucial para entender las propiedades de este compuesto bajo presión. En las Fig. 4.10(a) y 4.11(a) se han representado el volumen de los diferentes poliedros formados por los átomos As1 y As2 en función de la presión. En ambas gráficas se observa cómo las medidas experimentales y los cálculos teóricos determinan una disminución del volumen a medida que aumenta la presión. Adicionalmente, estos poliedros se vuelven más regulares con el aumento de la presión, lo que también se refleja en la reducción del índice de distorsión (Fig. 4.10(b) y Fig. 4.11(b)). Este índice también evidencia la disminución de la actividad del As con pares solitarios en función de la presión, como ocurre con un buen número de materiales basados en Sb y Bi [113, 144, 145].

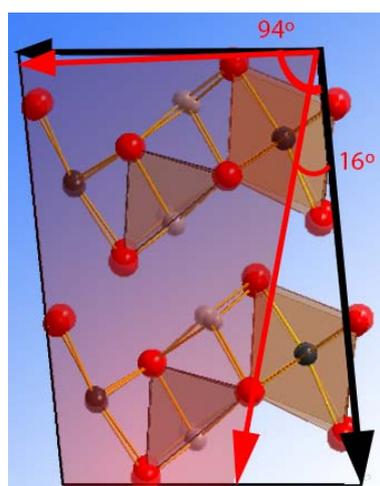


FIGURA 4.9: Representación del efecto de la presión en la estructura α -As₂Te₃ a 0 GPa (imagen base) y a 14 GPa (imagen escalada y superpuesta). Los átomos a 14 GPa parecen más grandes que a 0 GPa debido al reescalamiento de los ejes de las celdas para que coincidan en ambas figuras. Las esferas grises corresponden a los átomos de As (As1 gris claro y As2 gris oscuro) y las rojas a los átomos de Te, respectivamente.

Para poder entender el papel que representa el par solitario del As en la estructura α -As₂Te₃, se ha comparado el comportamiento de esta estructura bajo presión con el de las fases de baja presión de algunos sesquicalcogenuros del Grupo 15. En la Tabla 4.3 se recogen los datos teóricos y experimentales obtenidos de la EOS-BM de los compuestos α -As₂Te₃, α -Sb₂Te₃, α -Bi₂Te₃ y Sb₂Se₃. En primer lu-

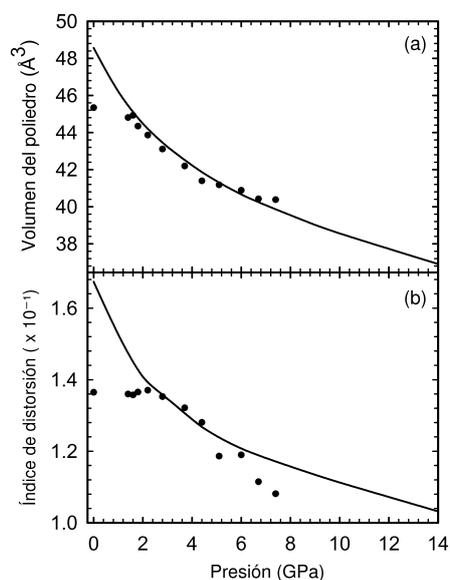


FIGURA 4.10: (a) Volumen en función de la presión. (b) Índice de distorsión del poliedro correspondiente al As1. Los símbolos corresponden a los medidas experimentales y las líneas sólidas a los datos teóricos.

gar, se puede observar cómo el módulo de compresibilidad del $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ es más pequeño que los del $\alpha\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ y $\alpha\text{-Bi}_2\text{Te}_3$. Un resultado que concuerda con la mayor actividad del par solitario del As que en el Sb y Bi. El aumento de la actividad del catión con pares solitarios en la serie Bi-Sb-As explica la distorsión provocada por el catión con pares solitarios en las estructuras: Bi_2X_3 ($X = \text{O}, \text{S}$) y Sb_2X_3 ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) y As_2X_3 ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) dado que la actividad del catión con pares solitarios es diferente en función del anión [143]. Al compara compuestos con el mismo anión, el volumen por unidad fórmula aumenta con el número atómico, ya que también lo hace el radio de l catión. Sin embargo, el efecto del par solitario suaviza este incremento permitiendo al $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ aumentar ligeramente el volumen en compración con el Sb_2Se_3 . En segundo lugar, a pesar de que el $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ posee un volumen por unidad fórmula superior al Sb_2Se_3 , su módulo de compresibilidad es similar al del Sb_2Se_3 . Esto indica que la actividad del par solitario del Sb es mayor que la del As.

Al hilo de este análisis, merece la pena comparar también la compresibilidad de los diferentes ejes en estos compuestos (ver Tabla 4.4). Para empezar, puede

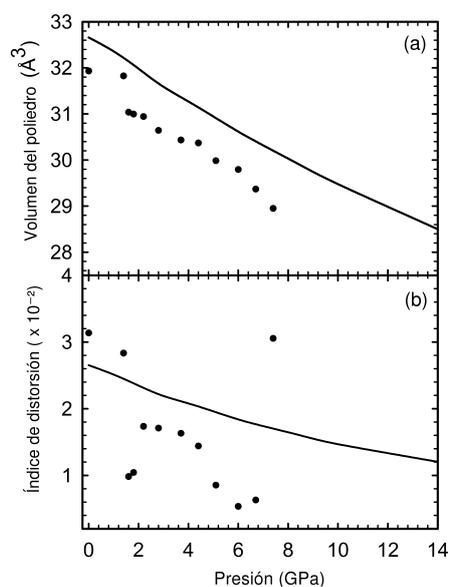


FIGURA 4.11: (a) Volumen en función de la presión. (b) Índice de distorsión del poliedro correspondiente al As₂. Los símbolos corresponden a las medidas experimentales y las líneas sólidas a los datos teóricos.

compararse la compresibilidad del eje a del compuesto α -As₂Te₃ ($27.3 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$) con la compresibilidad del eje c de los compuestos α -Sb₂Te₃ (sobre $21.2 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$) [146] y α -Bi₂Te₃ (sobre $15.2 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$) [147] ya que las capas están apiladas principalmente a lo largo de estas direcciones. Los datos recogidos en la tabla ponen de manifiesto que la compresibilidad *interlayer* en el α -As₂Te₃ es mayor que en los dos otros compuestos. De nuevo, este resultado concuerda con la mayor distancia *interlayer* observada en el As que en los telurios de Sb y Bi. Por el contrario, la compresibilidad *interlayer*, que es principalmente la del eje b en el α -As₂Te₃ ($4.7 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$) y la del eje a en el α -Sb₂Te₃ ($6.2 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$) [146] y en el α -Bi₂Te₃ ($8.4 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$) [147] son pequeñas y casi similares en los tres compuestos, como cabía esperar debido a los fuertes enlaces covalentes A-Te ($A = \text{As, Sb, Bi}$) presentes entre capas.

Finalmente, se ha llevado a cabo una comparación más de las compresibilidades axiales entre el α -As₂Te₃ y el Sb₂Se₃; este último, cristaliza en una estructura ortorrómbica (de grupo espacial $Pnma$), y muestra, al igual que el α -As₂Te₃, una tendencia a formar agujas a lo largo del eje b . La estructura del Sb₂Se₃ está más

distorsionada que la del $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ y tiene dos cationes independientes, Sb1 y Sb2. Ambos cationes están unidos a tres átomos de Se mediante enlaces cortos ($<2.7 \text{ \AA}$ a presión ambiente) y a cuatro átomos de Se mediante enlaces más largos ($>3.0 \text{ \AA}$), dando lugar a lo que parece un catión heptacoordinado. En realidad, a presión ambiente la coordinación es más baja. Los enlaces más cortos forman unidades trigonales distorsionadas $\text{Sb}(2)\text{Se}_3$ y pirámides tetragonales $\text{Sb}(2)\text{Se}_5$. De este modo, se obtienen tetraedros SbSe_3E y octaedros SbSe_5E (E indica el catión con par solitario (pares solitarios) de ambos átomos de Sb) tetra y hexacoordinados, respectivamente. De forma similar, teniendo en cuenta el catión con pares solitarios, las unidades poliédricas del $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ podrían describirse como octaedros AsTe_5 y octaedros AsTe_6 . Por lo tanto, el catión con pares solitarios está activo en ambas unidades poliédricas del Sb_2Se_3 pero sólo en uno de los poliedros del $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$. Esto sugiere que la actividad de los pares solitarios del Sb en el Sb_2Se_3 es mayor que la del As en el $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$; siendo este hecho una consecuencia de que la actividad del catión con pares solitarios depende del anión y esta aumenta para aniones más ligeros [143].

Debido a la mayor actividad del catión con pares solitarios en el Sb_2Se_3 que en el $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$, las capas en zigzag del Sb_2Se_3 están cortadas a lo largo del eje c [148]. Dentro de las cadenas que se extienden en el eje b , las distancias Sb-Se se hallan en torno a 2.67 \AA (un valor similar a la mayoría de los enlaces As-Te (Fig. 4.8(a) y Fig. 4.8(b))), y la distancia entre ellas a lo largo del eje c es de aproximadamente 3.1 \AA . Finalmente, las capas formadas por la unión de cadenas a lo largo de los ejes b y c se apilan en el eje a situándose las capas a largas distancias 3.7 \AA [148]. De este modo, el parámetro de red b del Sb_2Se_3 es de casi 4 \AA , similar al del $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$, mientras que los parámetros a y c miden 11.8 \AA y 11.6 \AA , respectivamente. Las compresibilidades de los ejes a , b y c del Sb_2Se_3 son $13.6 \cdot 10^{-3}$, $5.0 \cdot 10^{-3}$ y $9.3 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ [113], de modo que claramente concuerdan con los valores de los parámetros de red y con las distancias Sb-Se a lo largo de las diferentes direcciones. De la misma forma, la compresibilidad de los ejes a , b y c en el $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ también encajan con los parámetros y las distancias intercapas Te-Te (3.8 \AA), las As-Te (2.75 \AA) y las As(I)Te (alrededor de 3.0 \AA). La diferencia más grande entre las compresibilidades de los compuestos $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ y Sb_2Se_3 se da en el eje a . Esto puede atribuirse a la desigualdad de las compresibilidades entre las distancias Van der Waals entre capas Te-Te y

las distancias entre capas Se-Se, ya que los tres telururos muestran compresibilidades mayores que el Sb_2Se_3 . Por lo tanto, la estructura $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ puede entenderse como una estructura intermedia entre el $\alpha\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ y el Sb_2Se_3 de acuerdo con lo esperado de la actividad del catión con pares solitarios de los sesquicalcogenuros del Grupo 15.

Para terminar este capítulo se realizará un breve comentario sobre la esperada transición de la fase α a la β del $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$. Como se ha analizado anteriormente, no se observa ninguna transición a la fase β hasta 17 GPa. Para intentar esclarecer la estabilidad de ambas fases, $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ y $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$, se han calculado las entalpías de ambas en función de la presión (Fig. 4.12). La gráfica muestra que la transición de la fase $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ a la $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$ ocurre teóricamente a presiones relativamente bajas ($P \sim 1$ GPa). Sin embargo, las medidas de difracción de rayos X llevadas a cabo a temperatura ambiente y bajo condiciones cuasi-hidroestáticas no evidencian ninguna transición hasta 14 GPa. Esto puede significar que tal vez la transición entre ambas fases esté cinéticamente impedida por una barrera energética y es necesario un aporte extra de energía para poder superarlo. Así pues, la transición observada por Scheidelmantel *et al.* [96] y, lo esperado de la extrapolación de los datos obtenidos de experimentos a altas presiones y/o altas temperaturas [127, 128], podrían corresponder a condiciones no-hidroestáticas o activaciones térmicas a altas presiones derivadas del incremento de temperatura inherente a las medidas termoeléctricas. Además, puede observarse que la entalpía de la fase β es más alta que la de la fase α por encima de los 15 GPa; por lo que nuestros cálculos parecen revelar que la fase β no es competitiva a altas presiones como se asumía previamente. Esto puede explicar por qué se observa una fase diferente por encima de 17 GPa. Es necesario un futuro estudio para elucidar la naturaleza de esta nueva fase a altas presiones y temperatura ambiente.

4.5. Conclusiones

A lo largo de este capítulo se han estudiado las propiedades estructurales del $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$, siendo esta fase la más estable en condiciones normales y también a altas presiones y temperatura ambiente. A raíz de este estudio, el $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ puede en-

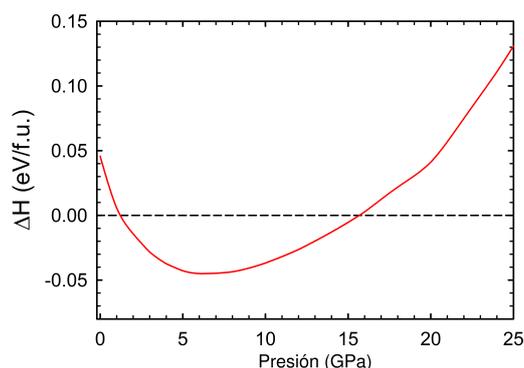


FIGURA 4.12: Curvas de entalpía en función de la presión de las fases α y β . Como referencia se ha tomado la curva de la fase α .

tenderse como una fase intermedia entre las de Sb_2Se_3 y $\alpha\text{-Sb}_2\text{Te}_3$. A medida que se aumenta la presión hay una compresibilidad *interlayer* más fuerte en el $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ que en el $\alpha\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ y el $\alpha\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, que puede atribuirse al mayor efecto que ejerce el par solitario en el As que en el Sb y el Bi. A 4 GPa se ha observado un fuerte cambio en el comportamiento del ángulo monoclinico β y la relación entre ejes c/a , lo que está posiblemente relacionado con el fortalecimiento de los enlaces entre capas a esta presión. Por otra parte, también se ha observado que las unidades poliédricas en torno a los cationes de As en las fase $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ se vuelven más regulares y rotan ligeramente para acomodarse a la presión en una clara intención de los átomos de As no equivalentes en adquirir una coordinación superior a medida que aumenta la presión. Las simulaciones *ab-initio* predicen que la fase β , en la cual los átomos de As están en una coordinación real de seis, es termodinámicamente más estable que la fase α por encima de 1 GPa. Sin embargo, los experimentos realizados a temperatura ambiente no muestran evidencia de ninguna transición, incluso por encima de 17 GPa. Esto puede ser debido posiblemente a que se trata de una transición de fase de primer orden altamente reconstructiva, que puede verse frustrada por la alta barrera energética que ha de superarse. Por ello, es necesario seguir estudiando posibles vías experimentales a altas presiones y condiciones no-hidroestáticas con temperaturas moderadamente altas para intentar verificar esta última hipótesis.

4.6. Tablas

TABLA 4.2: Coordenadas fraccionarias experimentales y teóricas de la fase $C2/m$ del α - As_2Te_3 a condiciones normales.

Átomos	Posición	Carácter	x	y	z
As1	4i	Exp	0.6117	0	0.4456
		Teo	0.6218		0.4408
As2	4i	Exp	0.7917	0	0.8608
		Teo	0.7962		0.8593
Te1	4i	Exp	0.9720	0	0.7143
		Teo	0.9619		0.7137
Te2	4i	Exp	0.778	0	0.3391
		Teo	0.7812		0.3371
Te3	4i	Exp	0.623	0	0.9682
		Teo	0.6284		0.9664

TABLA 4.3: Parámetros experimentales y teóricos (obtenidos con DFT-GGA de la EOS-BM) de los compuestos α -As₂Te₃, α -Sb₂Te₃, α -Bi₂Te₃ y Sb₂Se₃ a presión ambiente. Los volúmenes por fórmula unidad se muestran para la comparación de los diferentes compuestos.

Compuesto	V ₀ (Å ³)	B ₀ (GPa)	B ₀ '	Carácter
α -As ₂ Te ₃	144.8	24	7.9	Exp ^a
	150.8	19.7	8.1	Teo ^a
	138.4	42.7		Teo ^b
α -Sb ₂ Te ₃	157.7	40	4(fijo)	Exp ^c
	159.7	30.2	9.4	Exp ^d
		45	4(fijo)	Exp ^e
	159.9	36.1	6.2	Exp ^f
	157.51	54.7	4	Exp ^g
	158.1	41.0	5.2	Teo ^h
	159.9	33.1		Teo ⁱ
α -Bi ₂ Te ₃	169.2	56.2	2.1	Exp ^d
		21.9*	17.1	Exp ^j
		38.2**	4.6	
	168.5	28.1*	13.8	Exp ^k
	168.5	36.3**	5.5	
	170.0	46.3	3.6	Exp ^l
		50.1	3.0	Exp ^m
	166.7	41.6	4.68	Teo ⁿ
	168.1	28.1		Teo ^o
	40.3		Teo ^p	
Sb ₂ Se ₃	136.4	30	6.1	Exp ^q

^a Este trabajo, Ref. ^b[141], Ref. ^c[149], Ref. ^d[150], Ref. ^e[151], Ref. ^f[146], Ref. ^g[152], Ref. ^h[153], Ref. ⁱ[123], Ref. ^j[154], Ref. ^k[147], Ref. ^l[155], Ref. ^m[156], Ref. ⁿ[157], ^o[158] Ref. ^p[159] Ref. ^q[113] *Valores por debajo de 3 GPa. ** Valores por encima de 3 GPa.

TABLA 4.4: Parámetros de red (\AA) y compresibilidades (10^{-3}) del $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$, $\alpha\text{-Sb}_2\text{Te}_3$, $\alpha\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ y Sb_2Se_3 bajo presión. Los valores sombreados con el mismo color corresponden a las distancias y compresibilidades a comparar. Nótese que el parámetro c del $\alpha\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ y del $\alpha\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ se han dividido por dos ya que hay dos veces más capas en la celda unidad de estos compuestos que en las del $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ y Sb_2Se_3 a lo largo del eje a .

Compuesto	a	χ_a	b	χ_b	c	χ_c
$\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ ^a	14.55	27.3	4.03	4.7	9.96	14.6
Sb_2Se_3 ^b	11.80	13.6	3.98	5.0	11.60	9.3
$\alpha\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ ^c	4.27	6.2	4.27	6.2	15.19	21.2
$\alpha\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ ^d	4.38	8.4	4.38	8.4	15.18	15.2

^a Este trabajo, ^b Ref. [113], Ref. ^c[146], Ref. ^d[147]

PUBLICACIONES

1. A. Hermann, A. Suarez-Alcubilla, I. G. Gurtubay, L-M. Yang, A. Bergara, N. W. Ashcroft y Roald Hoffmann, "*LiB and its boron-deficient variants under pressure*", *Physical Review B* **86**, 144110 (2012).
2. A. Suarez-Alcubilla, I. G. Gurtubay y A. Bergara, "*High pressure phases of different tetraboranes*", *High Pressure Research* **34**, 1 (2014).
3. A. Suarez-Alcubilla, I. G. Gurtubay y A. Bergara, "*Structural characterization of slightly boron-deficient LiB, LiB_{0.9} y LiB_{0.8} under pressure*", *Journal of Physics: Condensed Matter* **26**, 475402 (2014).
4. V. P. Cuenca-Gotor, J. A. Sans, J. Ibañez, C. Popescu, O. Gomis, R. Vilaplana, F. J. Manjón, A. Leonardo, E. Sagasta, A. Suarez-Alcubilla, I. G. Gurtubay, M. Mollar y A. Bergara, "*Structural, vibrational and electronic study of α -As₂Te₃ under compression*" (enviado).

Bibliografía

- [1] N. Ashcroft, *Nature* **419**, 569 (2002).
- [2] T. Yabuuchi, T. Matsuoka, Y. Nakamoto, y K. Shimizu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 083703 (2006).
- [3] J. S. Schilling, *Treatise on High Temperature Superconductivity* (Springer Verlag, Hamburg, 2006).
- [4] P. Cudazzo, G. Profeta, A. Sanna, A. Floris, A. Continenza, S. Massidda, y E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 257001 (2008).
- [5] A. P. Drozdov, M. I. Eremets, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, y S. I. Shylin, *Nature* **525**, 73 (2015).
- [6] E. Wigner y H. B. Huntington, *J. Chem. Phys.* **3**, 764 (1935).
- [7] P. Loubeyre, F. Occelli, y R. LeToullec, *Nature* **416**, 613 (2002).
- [8] N. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 187002 (2004).
- [9] C. J. Pickard y R. J. Needs, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 045504 (2006).
- [10] M. Martínez-Canales, A. R. Oganov, Y. Ma, Y. Yan, A. O. Lyakhov, y A. Bergara, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 087005 (2009).
- [11] G. Gao, A. R. Oganov, A. Bergara, M. Martínez-Canales, T. Cui, T. Iitaka, Y. Ma, y G. Zou, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 107002 (2008).
- [12] G. Gao, A. R. Oganov, P. Li, Z. Li, H. Wang, T. Cui, Y. Ma, A. Bergara, A. O. Lyakhov, T. Iitaka, et al., *PNAS* **107**, 1317 (2010).
- [13] L. Sun, A. L. Ruo, C. S. Zha, y G. Stupian, *J. Phys. Chem. Solids* **67**, 2603 (2006).

-
- [14] I. Goncharenko, M. I. Eremets, M. Hanfland, J. S. Tse, M. Amboage, Y. Yao, y I. A. Trojan, **100**, 045504 (2008).
- [15] C. J. Pickard y R. J. Needs, **76**, 144114 (2007).
- [16] A. R. Oganov, J. Chen, C. Gatti, Y. Ma, Y. Ma, C. W. Glass, Z. Liu, T. Yu, O. O. Kurakevych, y V. L. Solozhenko, *Nature* **457**, 863 (2009).
- [17] Y. Wang y Y. Ma, Private Communication (2011).
- [18] J. B. Neaton y N. W. Ashcroft, *Nature* **400**, 141 (1999).
- [19] A. Bergara, J. Neaton, y N. Ashcroft, *Phys. Rev. B* **62**, 8494 (2000).
- [20] M. Hanfland, K. Syassen, N. E. Christensen, y D. L. Novikov, *Nature* **408**, 174 (2000).
- [21] B. Rousseau, Y. Xie, Y. Ma, y A. Bergara, *Eur. Phys. J. B* **81**, 1 (2011).
- [22] J. Lv, Y. Wang, L. Zhu, y Y. Ma, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 015503 (2011).
- [23] M. Marqués, M. I. McMahon, E. Gregoryanz, M. Hanfland, C. L. Guillaume, C. J. Pickard, G. J. Ackland, y R. J. Nelmes, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 095502 (2011).
- [24] C. L. Guillaume, E. Gregoryanz, O. Degtyareva, M. I. McMahon, M. Hanfland, S. Evansa, M. Guthrie, S. V. Sinogeikin, y H.-K. Mao, *Nat. Phys.* **7**, 211 (2011).
- [25] Y. S. Hor, A. Richardella, P. Roushan, Y. Xia, J. G. Checkelsky, A. Yazdani, M. Z. hazan, y N. P. Ong, *Phys. Rev. B* **79**, 195208 (2009).
- [26] H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, y S.-C. Zhang, *Nature Physics* **5**, 438 (2009).
- [27] W. Zhang, R. Yu, H.-J. Zhang, X. Dai, y Z. Fang, *New J. Phys.* **12**, 065013 (2010).
- [28] R. Clasen, P. Grosse, A. Krost, F. Lévy, S. F. Marenkin, W. Richter, N. Ringelstein, R. Schmechel, G. Weiser, H. Werheit, et al., *Semiconductors: Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I*, vol. Landolt-Börnstein, New Series III/41C pp. 1-4 (Springer, 1998).
-

-
- [29] G. Nolas, J. Sharp, y H. Goldsmid, eds., *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments* (Springer: Berlin, 2001).
- [30] H. Scherrer y S. Scherrer, eds. (CRC Press: Boca Raton, FL, 1995).
- [31] M. Stordeur, ed. (CRC Press: Boca Raton, FL, 1995).
- [32] H. Katzke y P. Tolédano, *Phys. Rev. B.* **71**, 184101 (2005).
- [33] S. J. Maddox, *Nature* **335**, 201 (1988).
- [34] J. Kennedy y R. Eberhart, *Proc. IEEE Int'l. Conf. on Neural Networks IV*, 1942 (1995).
- [35] Y. Wang, J. Lv, L. Zhu, y Y. Ma, *Phys. Rev. B* **82**, 094116 (2010).
- [36] M. Born y J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **84**, 457 (1954).
- [37] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [38] W. Kohn y L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [39] D. C. Langreth y M. J. Mehl, *Phys. Rev. B.* **28**, 1809 (1983).
- [40] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* **38**, 3098 (1988).
- [41] D. R. Hammann, M. Schlüter, y C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [42] X. Zhong, H. Wang, J. Zhang, H. Liu, S. Zhang, H. Song, G. Yang, L. Zhang, y Y. Ma, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 057002 (2016).
- [43] I. Errea, M. Calandra, C. J. Pickard, J. R. Nelson, R. J. Needs, Y. Li, H. Liu, Y. Zhang, Y. Ma, y F. Mauri, *Nature* **532**, 81 (2016).
- [44] G. Yang, Y. Wang, F. Peng, A. Bergara, y Y. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 4046 (2016).
- [45] J. Hafner, *J. Comput. Chem.* **29**, 13 (2008).
- [46] J. Perdew, K. Burke, y M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [47] J. Gilman, *Phys. Rev. Lett* **26**, 546 (1971).
-

-
- [48] N. W. Ashcroft, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, S945 (2004).
- [49] N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett* **92**, 187002 (2004).
- [50] W. N. Lipscomb, *Boron Hydrides* (Benjamin, New York, 1963).
- [51] Y. Yao y R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc* **133**, 21002 (2011).
- [52] K. Abe y N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. B* **84**, 104118 (2011).
- [53] M. E. Jones, K. Hedberg, y V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc* **75**, 4116 (1953).
- [54] Y. Wang, J. Lv, L. Zhu, y Y. Ma, *Comput. Phys. Commun.* **183**, 2063 (2012).
- [55] P. Li, G. Gao, Y. Wang, y Y. Ma, *J. Phys. Chem. C* **114**, 21745 (2010).
- [56] G. Gao, H. Wang, A. Bergara, Y. Li, G. Liu, y Y. Ma, *Phys. Rev. B* **84**, 064118 (2011).
- [57] L. Xu, Z. Zhao, Q. Wang, L.-M. Wang, B. Xu, J. He, y Y. Tian, *J. Appl. Phys.* **110**, 013501 (2011).
- [58] G. Gao, A. Bergara, G. Liu, , y Y. Ma, *J. Appl. Phys.* **113**, 103512 (2013).
- [59] A. Hermann, A. Suarez-Alcubilla, I. G. Gurtubay, L. Yang, A. Bergara, N. W. Ashcroft, y R. Hoffmann, *Phys. Rev. B* **86**, 114110 (2012).
- [60] P. E. Blöch, *Phys. Rev. B* **21**, 1748 (1994).
- [61] G. Kresse y J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [62] G. Kresse y J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [63] J. D. Pack y H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [64] J. D. Pack y H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* **16**, 1748 (1977).
- [65] D. Föster, C. B. Höubschle, P. Luerger, T. Hügler, y D. Lentz, *Inorg. Chem.* **47**, 1874 (2008).
- [66] C. J. Pickard y R. J. Needs, *Nature* **3**, 473 (2007).
- [67] K. Nagao, S. A. Bonev, A. Bergara, y N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 035501 (2013).
-

-
- [68] N. N. Greenwood y A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements* (Pergamon Press New York, 1984).
- [69] B. Albert y H. Hillebrecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 8640 (2009).
- [70] G. Parakhonskiy, N. Dubrovinskaia, E. Bykova, R. Wirth, y L. Dubrovinsky, *Scientific Reports* **1**, 96 (2011).
- [71] P. Villars, H. Okamoto, y K. Cenzual, *ASM Alloy Phase Diagrams Center*, ASM International, Materials Park, OH (2006).
- [72] H. B. Borgstedt y C. Guminski, *J. Phase Equilib.* **24**, 572 (2003).
- [73] Z. Liu, X. Qu, B. Huang, y Z. Li, *J. Alloys Compd.* **311**, 256 (2000).
- [74] M. Wörle y R. Nesper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 2349 (2000).
- [75] H. Rosner y W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **67**, 054104 (2003).
- [76] M. Wörle, R. Nesper, y T. K. Chatterji, *Z. Anor. Allg. Chem.* **632**, 1737 (2006).
- [77] A. Lazicki, R. J. Hemley, W. E. Pickett, y C. Yoo, *Phys. Rev. B* **82**, 180102 (2010).
- [78] A. Kolmogorov y S. Curtarolo, *Phys. Rev. B* **73**, 180501 (2006).
- [79] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, y A. Vargas, *Science* **336**, 1420 (2012).
- [80] M. Calandra, A. Kolmogorov, y S. Curtarolo, *Phys. Rev. B* **75**, 144506 (2007).
- [81] K. Kishio y J. Brittain, *J. Phys. Chem. Solids* **40**, 933 (1979).
- [82] E. Zintl, *Angew. Chem.* **52**, 1 (1939).
- [83] R. Nesper, *Prog. Solid State Chem.* **20**, 1 (1990).
- [84] H. Meyer, *Modern Anorganische Chemie* (W. de Gruyter, Berlin, 1998).
- [85] E. Zintl y W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. B* **16**, 195 (1932).
- [86] F. P. Bundy, H. P. Bovenkerk, H. M. Strong, y R. H. Wentorf, *J. Chem. Phys.* **35**, 383 (1961).
-

-
- [87] B. Rousseau y N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 046407 (2008).
- [88] J. B. Neaton y N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2830 (2001).
- [89] J. B. Neaton y N. W. Ashcroft, *Nature* **400**, 141 (1999).
- [90] A. Kolmogorov y S. Curtarolo, *Phys. Rev. B* **74**, 224507 (2006).
- [91] *Información complementaria en <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/physrevb.86.144110> para estructuras cristalinas, ajustes de la ecuación de estado y dependencia de las propiedades estructurales y electrónicas con la presión.*
- [92] J. Stöhr y H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **474**, 221 (1981).
- [93] K.-F. Tebbe, H. G. von Schnering, B. Rüter, y G. Rabeneck, *Z. Naturforsch* **28**, 600 (1973).
- [94] A. Hermann, A. McSorley, N. Ashcroft, y R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 18606 (2012).
- [95] H. Borgstedt y C. Guminsk, *J. Phase Equilib.* **24**, 572 (2003).
- [96] T. Scheidemantel, J. Meng, y J. Badding, *J. Phys. Chem. Solids* **66**, 1744 (2005).
- [97] T. Scheidemantel y J. Badding, *Solid State Commun.* **127**, 667 (2003).
- [98] J. Vaney, J. Carreaud, G. Delazair, A. Piarristeguy, C. Morin, E. Alleno, J. Monnier, A. P. G. and. C. Candolfi, A. Dauscher, y B. Lenoir, *Advan. Electron. Mater.* **1**, 1400008 (2015).
- [99] D. Thornburg, *J. Electron. Mater.* **2**, 495 (1973).
- [100] A. Madan y M. Show (Academic Press: Boston-San Diego, 1988).
- [101] H. Hwang, G. Lenz, M. Lines, y R. Slusher, US Patent No 6.208.792 (2001).
- [102] I. Aggarwal y J. Sanghera, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **4**, 665 (2002).
- [103] V. Kovanda y M. Vicek, *Non-Cryst. Sol.* **88**, 326 (2003).
- [104] J. Sanghera, I. Aggarwal, L. Shaw, C. Florea, P. Pureza, V. Nguyen, y F. Kung, *Optoelectron. Adv. Mater.* **8**, 2148 (2006).
-

-
- [105] Y. Chen, J. Analytis, J. Chu, Z. Liu, S. Mo, X. Qi, H. Zhang, D. Lu, X. Dai, Z. Fang, et al., *Science* **325**, 178 (2009).
- [106] H. Zhang, C. Liu, X. Qi, X. Dai, Z. Fang, y S. Zhang, *Nat. Phys.* **5**, 438 (2009).
- [107] D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. W. anf F. Meier, J. Dil, J. Osterwalder, L. Patthey, A. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, et al., *Phys. Rev. Lett.* **103**, 146401 (2009).
- [108] F. Manjón, R. Vilaplana, O. Gomis, E. Perez-Gonzalez, D. Santamaria-Perez, V. Marin-Borras, A. Segura, J. Gonzalez, P. Rodriguez-Hernandez, y A. M. noz, *Phys. Status Solidi B* **260**, 669 (2013).
- [109] G. Liu, L. Zhu, Y. Ma, C. Lin, y J. Liu, *J. Phys. Chem C* **117**, 10045 (2013).
- [110] J. Zhao, H. Liu, L. E. N. D. Dong, Z. Chen, y G. Gu, *J. Phys.:Condens. Matter* **25**, 125062 (2013).
- [111] K. Kirschenbaum, P. Syers, A. Hope, N. Butch, J. Jeffries, S. Weir, J. Hamlin, M. Maple, Y. Vohra, y J. Paglione, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 087001 (2013).
- [112] J. Zhu, J. Zhang, P. Kong, S. Zhang, X. Yu, Q. Liu, X. Li, R. Yu, y R. Ahuja, *Sci. Rep.* **3**, 2016 (2013).
- [113] I. Efthimiopoulos, J. Zhang, M. Kucway, C. Park, R. Ewing, y Y. Wang, *Sci. Rep.* **3**, 2665 (2013).
- [114] I. Efthimiopoulos, J. Kemichick, X. Zhou, S. Khare, D. Ikuta, y Y. Wang, *J. Phys. Chem. A* **118**, 1713 (2014).
- [115] J. Zhang, Y. Han, C. Liu, X. Zhang, F. Ke, G. peng, Y. Ma, Y. Ma, y C. Gao, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 062102 (2014).
- [116] P. Kong, F. Sun, L. Xing, J. Zhu, S. Zhang, W. L. N. Q. Liu, X. Wang, S. Feng, y X. Yu, *Sci. Rep.* **4**, 6679 (2014).
- [117] V. Brazhkin y A. Orlov, *JETP Lett.* **99**, 283 (2014).
- [118] K. Zhao, Y. Wang, Y. Sui, C. Xin, X. Wang, Y. Wang, Z. Liu, y B.S.Li, *Phys. Stat. Sol. RRL* **9**, 379 (2015).
-

-
- [119] M. Nielsen, P. Parisiades, S. Madsen, y M. Bremholm, *Dalton Transactions* **44**, 14077 (2015).
- [120] B. Wang, P. Souvatzis, O. Eriksson, y P. Zhang, *J. Chem. Phys.* **142**, 174702 (2015).
- [121] S. Ovsyannikov, N. Morozova, I. K. nad L.N. Lukyanova, A. Manakov, A. Likhacheva, A. Ancharov, A. Vokhmyanin, I. Berger, O. Usov, V. Kulbachinskii, et al., *Appl. Phys. Lett.* **106**, 143901 (2015).
- [122] Z. Yu, L. Wang, Q. Hu, J. Zhao, S. Yan, K. Yang, S. Sinogeikin, y G. G. N. H. Mao, *Sci. Rep.* **5**, 15939 (2015).
- [123] H. Zhang, Y. Cheng, M. Tang, X. Chen, y G. Ji, *Comp. Mat. Sci.* **96**, 342 (2015).
- [124] G. Carron, *Acta Cryst.* **16**, 338 (1963).
- [125] A. Kanishcheva, Y. Milhailov, y A. Chernov, *Inorg. Mater.* **18**, 796 (1982).
- [126] A. Stergiou y P. Rentzeperis, *Z. Krystallogr.* **172**, 139 (1985).
- [127] V. Yakushev y V. Kirkinskii, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **186**, 882 (1969).
- [128] V. A. Kirkinskii y V. Yakushev, *Inorg. Mater.* **10**, 1431 (1974).
- [129] H. Shu, S. Jaulmes, y J. Flahaut, *Mat. Res. Bull.* **21**, 1509 (1986).
- [130] S. Toscano, J. Dugue, R. Ollitrault, y R. Ceolin, *Theor. Chim. Acta* **186**, 247 (1994).
- [131] C. Morin, S. Corallini, J. Carreaud, J. Vaney, G. Delaizir, J. Crivello, E. Lopes, A. Piarristeguy, J. Monnier, C. Candolfi, et al., *Inog. Chem.* **54**, 9936 (2015).
- [132] K. Pal y U. Waghmare, *App. Phys. Lett.* **105**, 062105 (2014).
- [133] N. Sakai y H. Fritzsche, *Phys. Rev. B* **15**, 973 (1977).
- [134] J. Kristofik, J. Mares, y V. Smid, *Phys. Stat. Sol.(a)* **89**, 333 (1985).
- [135] G. Parthasarathy y E. Gopal, *Mater. Sci.* **7**, 271 (1985).
- [136] H. Hoshino, T. Miyanaga, H. Ikemoto, S. Hosoyawas, y H. Endo, *J. Non-Cryst. Sol.* **43**, 205 (1996).

-
- [137] F. Shimojo, K. Hoshino, y Y. Zempo, *Phys.:Condens. Matter* **14**, 8425 (2002).
- [138] V. Struzhkin, A. Goncharov, R. Caracas, H. Mao, y R. Hemley, *Phys. Rev. B* **77**, 165133 (2008).
- [139] K. Ramesh, *J. Phys. Chem. B* **118**, 8848 (2014).
- [140] V. P. Cuenca-Gotor, J. A. Sans, J. Ibañez, C. Popescu, O. Gomis, R. Vilaplana, F. J. Manjón, A. Leonardo, E. Sagasta, A. Suarez-Alcubilla, et al., *Structural, vibrational and electronic study of α -As₂Te₃ under compression*, (Enviado).
- [141] H. Deng, *J. Alloys and Comp.* **656**, 695 (2015).
- [142] F. Birch, *J. Appl. Phys.* **9**, 279 (1938).
- [143] A. Walsh, D. Payne, R. Egdell, y G. Watson, *Chem. Soc. Rev.* **40**, 4455 (2011).
- [144] L. Lundegaard, R. Miletich, T. Balic-Zunic, y E. Makovicky, *Phys. Chem. Minerals* **30**, 463 (2003).
- [145] L. Lundegaard, E. Makovicky, T. Boffa-Ballaran, y T. Balic-Zunic, *Phys. Chem. Minerals* **32**, 578 (2005).
- [146] S. Souza, C. Poffo, D. Triches, J. de Lima, T. Grandi, A. Polian, y M. Gauthier, *Physica B* **407**, 3781 (2012).
- [147] A. Polian, M. Gauthier, S. M. Souza, D. Triches, J. cardoso de Lima, y T. Grandi, *Phys. Rev. B* **83**, 113106 (2011).
- [148] V. L. Deringer, R. Stoffel, M. Wuttig, y R. Dronskowski, *Chem. Sci.* **6**, 5255 (2015).
- [149] N. Sakai, T. Kajiwara, K. Takemura, S. Minomura, y Y. Fujii, *Solid State Commun.* **40**, 1045 (1981).
- [150] M. Jacobsen, R. Kumar, A. Cornelius, S. Sinogeiken, y M. Nicol, *AIP Conf. Proc.* **955**, 171 (2007).
- [151] J. Zhao, H. Liu, L. Ehm, Z. Chen, S. Sinogeikin, Y. Zhao, y G. Gu, *Inorg. Chem.* **50**, 11291 (2011).
-

- [152] Y. Ma, G. Liu, P. Zhu, H. Wang, X. Wang, Q. Cui, J. Liu, y Y. M. Ma, *Phys: Condens Matter* **24**, 475403 (2012).
- [153] O. Gomis, R. Vilaplana, F. Manjón, P. Rodríguez-Hernández, E. Pérez-González, A. Muñoz, C. Drasar, y V. Kucek, *Phys. Rev. B* **84**, 174305 (2011).
- [154] A. Nakayama, M. Einaga, Y. Tanabe, S. Nakano, F. Ishikawa, y Y. Yamada, *High Pressure Res.* **29**, 5 (2006).
- [155] L. Zhu, L. Zhu, H. Wang, Y. Wang, J. L. N. Y. Ma, Q. Cui, Y. Ma, y G. Zou, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 145501 (2011).
- [156] M. Einaga, A. Ohmura, A. Nakayama, F. Ishikawa, Y. Yamada, y S. Nakano, *Phys. Rev. B* **83**, 092102 (2011).
- [157] R. Vilaplana, O. Gomis, F. Manjón, A. Segura, E. Pérez-González, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, J. González, V. Marín-Borras, V. Muñoz-Sanjosé, et al., *Phys. Rev. B* **84**, 104112 (2011).
- [158] W. Ibarra-Hernández, M. Verstraete, y J.-Y. Raty, *Phys. Rev. B* **90**, 245204 (2014).
- [159] S. Feng, S. Li, y H. Fu, *Comp. Mat. Sci.* **82**, 45 (2014).

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis ha sido realizada bajo la dirección de Idoia García de Gurtubay y Aitor Bergara. A ellos deseo mostrar mi más sincero agradecimiento por la confianza depositada en mi y por brindarme la oportunidad de entrar en su grupo. Gracias especialmente a Idoia, por su paciencia, por su dedicación y por enseñarme casi todo lo que he aprendido durante esta etapa.

El comienzo no fue fácil, todo hay que decirlo, profesores nuevos, compañeros nuevos, equipos nuevos, pero lo más difícil sin duda fue pasar desde la perspectiva de la química a la de la física. Sin embargo, la adaptación no resultó tan difícil como yo pensaba y, eso se lo debo en gran parte a los compañeros que tuve en mis comienzos, Ion y Julen. Ellos fueron los que me ayudaron, los que se pasaban el tiempo explicándome las entresijos de los programas y la física que hay detrás. Muchas gracias por vuestra infinita paciencia. Gracias en general a todo el grupo Asier, Aritz, Edurne y Jon. Pero gracias especialmente a Peio por los buenos momentos que nos ha hecho pasar en el despacho, no habría sido lo mismo sin él.

Para completar la parte académica, me gustaría agradecer al CSIC-CFM por la beca JAE-Predoc concedida, gracias a la cual he podido realizar este trabajo y, al departamento de Física de la Materia Condensada por haberme permitido llevarlo a cabo en sus instalaciones.

Pero no todo ha sido trabajo. Por eso quiero dar las gracias a los compañeros de los distintos becádomos con lo que he compartido esta época, Iñaki, Unai, Telmo, Gerardo, Txema, Brahim, Jose, Sofía, Edurne..... Por supuesto, gracias a Nerea por su inestimable ayuda, durante buena parte de mi tesis, mi salvavidas al otro lado de la mesa. Y cómo olvidarme de mis chicas físicas, Bea, Nora, Leire y Patri, gracias por ese apoyo constante día a día y por los buenos momentos compartidos

fuera de la uni.

Y por supuesto mostrar mi más sincero agradecimiento a Juan Manuel Gutiérrez-Zorrilla, por que fue él el que inició todo esto, el que creyó en mi y siempre me brinda su apoyo. Gracias a Beñat y Aroa, los becarios químicos, por los buenos ratos en las clases de spinning y nuestros divertidos cafés.

Gracias a mis quimikutxas, Vero, Paula, Ane y María, por estar siempre ahí aunque nos separen muchos kilómetros. Si tuviera que volver a elegir qué estudiar, escogería lo mismo y en parte creo que se debe a los buenos momentos que hemos pasado durante la carrera. Años geniales. Gracias chicas.

Finalmente quiero agradecerles a mis padres y a mis abuelos todo el apoyo que me han dado a lo largo de estos años, los buenos consejos y sobre todo por vuestra infinita paciencia. Muchas gracias.

Y por último y no menos importante, me gustaría darle las gracias a Rodrigo por tener siempre una palabra de ánimo, por tu aguante y apoyo. Por compartir conmigo estos años y estar siempre ahí para escucharme. Gracias vida.