



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

**MODELADO COMPUTACIONAL DE NUEVOS MATERIALES
DE INTERÉS EN TECNOLOGÍA ELECTRÓNICA: EL
DIAMANTE**

Autor/a:

Jorge Paulet Climent

Tutor/es/as:

Iván Santos Tejido

Joël Martín Dalmás

Año 2025

DEDICATORIA

A todos los caídos durante el proceso de
creación de este TFG.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres por haberme dado los recursos necesarios para cursar este grado, a mis tutores por guiarme en la realización de este TFG y a mi novia, Elena, por haberme apoyado y aconsejado con la total convicción de que podía terminar esta carrera aun cuando yo lo veía imposible.

RESUMEN

En este TFG se emplean simulaciones atomísticas para modelar materiales de interés en tecnología electrónica, haciendo en este trabajo hincapié en sistemas de carbono. En primer lugar, se tratará de discernir qué potencial interatómico describe mejor el carbono. Una vez determinado, se tratará de modelar el diagrama de fases del carbono para comprobar el grado de precisión con el que ese potencial describe dicho elemento. Para ello, se buscarán las presiones y temperaturas de equilibrio diamante-líquido y grafito-líquido, así como la presión de equilibrio diamante-grafito a 0 K.

ABSTRACT

This TFG uses atomistic simulations to model materials of interest in electronic technology, with emphasis on carbon systems. First, we will try to discern which interatomic potential best describes carbon. Once determined, the carbon phase diagram shall be modelled to check the degree of accuracy with which this potential describes the carbon element. For this purpose, the diamond-liquid and graphite-liquid equilibrium pressures and temperatures as well as the diamond-graphite equilibrium pressure at 0 K shall be searched.

Índice de contenidos

Dedicatoria	1
Agradecimientos.....	3
Resumen	5
Abstract	7
Índice de contenidos.....	8
Índice de figuras	9
Índice de tablas	11
Capítulo 1 - Introducción	13
Capítulo 2 - Metodología	16
2.1 Simulaciones de dinámica molecular y potenciales interatómicos para el carbono	16
2.2 Estructura del grafito y del diamante	18
2.3 Determinación de parámetros de red	20
2.3.1 Cálculo de los parámetros de red a 0 K	21
2.3.2 Cálculo de los parámetros de red a temperaturas no nulas.....	23
2.4 Simulaciones de equilibrio entre fases.....	24
Capítulo 3 - Resultados y discusión	29
3.1 Elección del potencial empírico.....	29
3.2 Determinación de la presión de equilibrio a 0 K	32
3.3 Diagrama de fases del carbono	33
3.3.1 Equilibrio diamante-líquido.....	34
3.3.2 Equilibrio grafito-líquido.....	35
Capítulo 4 - Conclusiones	39
Referencias	41
Apéndice.....	45

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Disposición de los átomos de carbono en la estructura diamante [1].....	13
Figura 2: Diagrama de fases experimental del carbono [9] [10] [11] [12].	15
Figura 3: Estructura A del grafito. A la izquierda, una vista desde arriba donde puede verse como las capas de grafeno están alineadas a la perfección [27]. A la derecha, una vista de frente para apreciar como la distancia entre capas de grafeno coincide con el parámetro de red en la dirección perpendicular a las capas (c) [28].	19
Figura 4: Estructura AB del grafito, a la izquierda puede verse desde arriba [27], mientras que a la derecha se ve de frente, apreciándose como la celda fundamental es hexagonal [25].	19
Figura 5: Estructura ABC del grafito. A la izquierda puede verse desde arriba [27], mientras que a la derecha se ve de frente, quedando claro como la celda fundamental es romboédrica [25].	20
Figura 6: Vectores utilizados para generar las celdas de tipo A, AB y ABC del grafito. [30]	¡Error! Marcador no definido.
Figura 7: Energía de cohesión en función del parámetro de red a 0 K para el potencial ACE en la estructura A del grafito.	21
Figura 8: Representación de los E_0 de cada una de las parábolas para cada c asociado a éstas en el caso del potencial ACE para la estructura A del grafito.	22
Figura 9: Evolución de la presión al comprimir una celda de tipo AB de grafito a temperatura nula. .	23
Figura 10: Obtención del parámetro de red para una presión de 5 GPa y una temperatura de 2095 K en el diamante.	24
Figura 11: Esquema de los pasos realizados para el cálculo de las temperaturas y presiones de equilibrio.	25
Figura 12: Coexistencia al final de la Fase 3 para el diamante a 20 GPa y 5105 K.	27
Figura 13: Energía de cohesión en función del parámetro de red a 0 K para el potencial Tersoff en la estructura A del grafito.	29
Figura 14: Presión, a temperatura nula, a la que sucede el cambio de fase de la estructura diamante a la estructura AB del grafito.	32
Figura 15: Comparación del diagrama de fases del carbono experimental (líneas negras) con el obtenido a través de simulaciones computacionales (puntos amarillos).	35

Figura 16: Configuraciones atómicas para una presión de 1 GPa y una temperatura de 4685 K al final de la Fase 1, a la izquierda, y nada más comenzar la Fase 2, a la derecha.	36
Figura 17: Evolución temporal de la presión a lo largo de la Fase 1 para el caso de 1 GPa y 4685 K.	36
Figura 18: Celda fundamental del grafito tipo A. En ella se observa que en su interior se encuentran 4 átomos de carbono. Además, se aprecia la dirección en que apunta el vector a1 (en rojo), el vector a2 (en verde) y el vector a3 (en azul).	45
Figura 19: Celda fundamental del grafito tipo AB. En ella se observa que en su interior se encuentran 8 átomos de carbono. Además, se aprecia la dirección en que apunta el vector a1 (en rojo), el vector a2 (en verde) y el vector a3 (en azul).	45
Figura 20: Celda fundamental del grafito tipo ABC. En ella se observa que en su interior se encuentran 12 átomos de carbono. Además, se aprecia la dirección en que apunta el vector a1 (en rojo), el vector a2 (en verde) y el vector a3 (en azul).	46

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Tabla resumen de los potenciales interatómicos para el carbono.	18
Tabla 2: Temperaturas y presiones obtenidas de la digitalización de la Figura 2.....	25
Tabla 3: Datos utilizados en las simulaciones requeridas para la Fase 1.....	26
Tabla 4: Propiedades macroscópicas de la estructura A del grafito. (%) indica el error relativo de cada magnitud, en tanto por ciento, respecto del valor de referencia.	30
Tabla 5: Propiedades macroscópicas de la estructura AB del grafito. (%) indica el error relativo de cada magnitud, en tanto por ciento, respecto del valor de referencia.	30
Tabla 6: Propiedades macroscópicas de la estructura ABC del grafito. (%) indica el error relativo de cada magnitud, en tanto por ciento, respecto del valor de referencia.....	31
Tabla 7: Presiones y potenciales químicos, a 0 K, para los que se produce la transición entre las fases cristalinas del carbono, para cada estructura de grafito.....	33
Tabla 8:Parámetros de red del diamante para las temperaturas y presiones de la Tabla 2.	34
Tabla 9: Presiones y temperaturas de equilibrio diamante-líquido y diamante-grafito calculadas mediante simulaciones computacionales.....	34
Tabla 10: Parámetros de red del grafito AB para las temperaturas y presiones de la Tabla 2.....	35
Tabla 11: Comparación de la presión a la que se encuentra sometido el líquido al final de la Fase 1 respecto a la esperada.	37

Capítulo 1 - Introducción

El diamante es una estructura cristalina, formada únicamente por átomos de carbono, de gran interés para la fabricación de dispositivos nanoelectrónicos por sus excelentes propiedades electrónicas y térmicas. Al ser expuesta a ciertas condiciones de presión y temperatura, se produce un cambio en la estructura que da lugar a una nueva fase cristalina conocida como grafito. En la Figura 1 se muestra la disposición de los átomos de carbono en el caso del diamante.

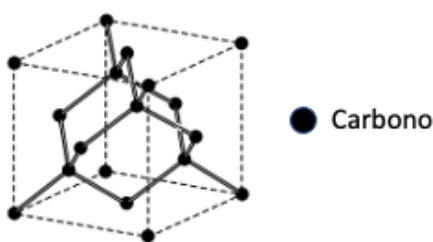


Figura 1: Disposición de los átomos de carbono en la estructura diamante [1]

El hecho de poseer un amplio gap energético, 5.46 eV, un sorprendente valor del campo eléctrico de ruptura, 10 MV/cm, y una movilidad de portadores de las más altas que existen, convierte al diamante en un material conveniente en el desarrollo de dispositivos para aplicaciones de alta potencia y de alta frecuencia, como son los transistores MOSFET o los diodos Schottky [2]. Por otro lado, cuenta con una excepcional conductividad térmica, 23 W/cmK, y con una temperatura de fusión de 3550 °C, haciéndolo idóneo para emplearse en dispositivos cuyo fin sea medir una amplia variedad de parámetros en condiciones ambientales extremas, incluyendo presiones y temperaturas muy altas, como los sensores utilizados para la detección de neutrones en los sistemas de propulsión térmica nuclear [2, 3].

A su vez, en su estructura existen defectos o impurezas que pueden emitir luz cuando son excitados por alguna forma de energía, los cuales se denominan centros de luminiscencia (o también centros de color). Estos son estables a temperatura ambiente y pueden emitir desde el ultravioleta al infrarrojo cercano, lo cual dota al diamante de múltiples aplicaciones cuánticas. Dentro de estas se encuentran los qubits, donde se utilizan *centros de color nitrógeno-vacante* (NV) en el diamante, para computación y comunicación cuánticas [4], la detección cuántica de campos eléctricos y magnéticos a través de centros NV [5], y la fabricación de electrodos de diamante dopados con boro para la detección de biomarcadores [6].

Sin embargo, es frecuente que a la hora de procesar el diamante para estas aplicaciones termine generándose grafito, que es la fase más estable del carbono en condiciones ambiente.

Para el estudio de ambas fases cristalinas del carbono se ha utilizado el modelado atomístico. Es decir, modelos precisos y predictivos que describen correctamente los procesos involucrados en la fabricación de dispositivos, permitiendo así acelerar su transición de los laboratorios de investigación a la producción en fábrica.

Se trata de una solución que busca reducir el elevado coste que suponen los test experimentales, puesto que cuando se reducen las dimensiones del dispositivo aparecen nuevos efectos relevantes que pueden no ser aislados en las pruebas experimentales. Esto ha supuesto que el modelado computacional se convierta en una herramienta fundamental para reducir tanto el tiempo como el coste de los experimentos, pudiendo ser incluso una buena alternativa en aplicaciones industriales al proporcionar una información a nivel atómico que complementa a la obtenida de forma experimental.

Por todo esto, supone una poderosa herramienta para cualquier rama de la ciencia de materiales, puesto que permite estudiar sistemas complejos sin tener que recurrir a aproximaciones muy restrictivas, establecer un nexo entre modelos teóricos y resultados experimentales, y determinar comportamientos, parámetros o magnitudes que no pueden ser observados experimentalmente.

El modelado computacional es verdaderamente útil cuando se consigue crear una serie de modelos que describen adecuadamente el material que se está estudiando. En el caso de este trabajo se han utilizado potenciales empíricos para modelar las interacciones entre los átomos de carbono, pues permiten realizar simulaciones utilizando estructuras de miles de átomos y tiempos de simulación de nanosegundos [7]. El principal inconveniente de éstos es que solo pueden describir las condiciones para las que han sido diseñados, lo cual obliga a encontrar aquel que mejor describa el carbono.

Para ello, los potenciales empíricos deben reproducir tanto las propiedades más importantes del grafito, como pueden ser el parámetro de red de cada una de las capas de grafeno (a) o la distancia entre cada una de estas capas, como las propiedades del diamante. Aunque en este trabajo solo se ha hecho énfasis en la comprobación de que dichos potenciales reproducen las propiedades del grafito, puede consultarse una comprobación análoga para las propiedades del diamante en el TFG de Mario Páez Olmedo [8]. Adicionalmente, dichos potenciales deben reproducir los datos experimentales existentes sobre el carbono, entre los que se encuentra el diagrama de fases.

Como puede verse en la Figura 2, el diagrama de fases del carbono es una representación de las condiciones de presión y temperatura en las que es más estable cada fase del carbono, así como de las condiciones de coexistencia. Dichas condiciones se representan por medio de líneas negras, denominadas líneas de coexistencia entre fases, calculadas de forma experimental [9] [10] [11] [12].

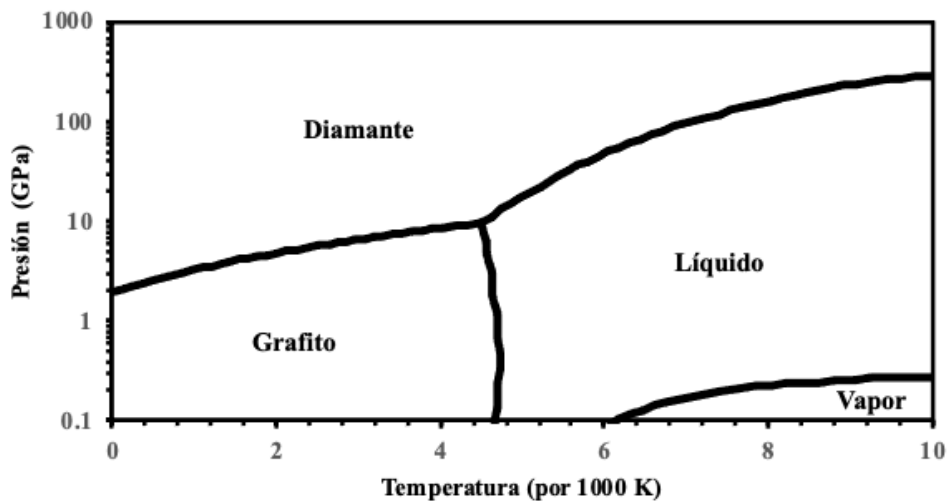


Figura 2: Diagrama de fases experimental del carbono [9] [10] [11] [12].

El objetivo principal de este trabajo es obtener la formación necesaria para modelar computacionalmente materiales de interés en tecnología electrónica. Para ello, se debe completar una serie de objetivos:

- Aprender los fundamentos y el uso de las simulaciones atomísticas para modelar materiales. Dentro de este apartado se encuentran no solo los fundamentos de estas simulaciones, sino también el modelado de interacciones mediante potenciales interatómicos y el control de experimentos, en el cual se engloban técnicas como el annealing a temperatura constante, el control de la presión o la fusión de materiales.
- Desarrollar la capacidad de elegir de forma adecuada el potencial empírico que mejor se adapte a la descripción del material estudiado.
- Comprender la metodología necesaria para modelar equilibrios entre fases.

Capítulo 2 - Metodología

2.1 Simulaciones de dinámica molecular y potenciales interatómicos para el carbono

En este trabajo se emplean las *simulaciones atomísticas de dinámica molecular clásica* (MD). En estas simulaciones se busca modelar la dinámica del sistema mediante la integración numérica de las ecuaciones de Newton. Para ello, es necesario conocer las aceleraciones de cada uno de los átomos, las cuales pueden obtenerse a partir de fuerzas sobre cada uno de ellos.

Esas fuerzas pueden ser halladas mediante el uso de los potenciales interatómicos. Inicialmente se definieron los potenciales clásicos, es decir, una serie de funciones analíticas, dependientes de las distancias y de los ángulos interatómicos, que permitían calcular la energía de los átomos, en función de su entorno, y de la derivada de la energía obtener las fuerzas sobre los átomos. Actualmente también existen potenciales generados con *machine learning* (ML) a partir de datos precisos (como la energía total de un sistema atómico o las fuerzas que actúan sobre los átomos) calculados mediante una técnica mecano-cuántica conocida como *teoría del funcional densidad* (DFT), que describen la *superficie de energía potencial* (PES) del sistema. Estos potenciales proporcionan una predicción más precisa de las propiedades del carbono en una pequeña fracción del coste de las simulaciones DFT [13, 14].

A continuación, se describen brevemente los potenciales utilizados en este trabajo, detallándose su tipo y capacidad de modelar las fuerzas de Van der Waals, las cuales tienen una gran importancia en el carbono:

- Potencial Tersoff [15]: Se trata de un potencial empírico concebido para describir los enlaces covalentes de materiales como el carbono, lo cual lo hace incapaz de modelar las fuerzas de Van der Waals. Este potencial calcula la energía total del sistema como la suma de las interacciones entre cada par de átomos, siendo cada interacción dependiente del entorno atómico a través del orden de enlace, que a su vez depende del número de vecinos cercanos y del ángulo entre enlaces.
- Potencial *reactive empirical bond order* (REBO) [16]: Se trata de un potencial empírico, procedente del potencial Tersoff, diseñado para modelar las interacciones atómicas de corto alcance, especialmente la formación y ruptura de enlaces covalentes, en sistemas de hidrocarburos, así como en materiales formados únicamente por carbono, como el diamante o el grafito. El hecho de haber surgido como una

modificación del potencial Tersoff implica que el potencial REBO no es capaz de modelar las fuerzas de Van der Waals.

- Potencial *adaptive intermolecular REBO potential* (AIREBO) [17]: Añade un término de Lennard-Jones al potencial REBO para compensar la falta de interacción a largo alcance, consiguiendo así que, aunque sea un potencial empírico sí que sea capaz de modelar las fuerzas de Van der Waals. Además, también añade un término torsional, que soluciona la falta de rotaciones en torno a enlaces simples del potencial REBO. De esta forma, el potencial AIREBO calcula la energía total del sistema como la suma de la total calculada por el potencial REBO, la asociada a las fuerzas de Van der Waals y la correspondiente al término torsional.
- Potencial *modified AIREBO* (AIREBOM) [18]: Es un potencial empírico que modela las fuerzas de Van der Waals, sustituyendo el potencial de Lennard-Jones del potencial AIREBO por el potencial Morse. Así, el potencial AIREBOM calcula la energía total del sistema como la suma de la total calculada por el potencial REBO, la asociada al potencial Morse y la correspondiente al término torsional.
- *Long-range carbon bond order potential* (LCBOP) [19]: Se trata de un potencial empírico que calcula la energía total del sistema como la suma de un término de corto alcance, que describe la interacción covalente entre los átomos, y de un término de largo alcance, el cual permite modelar las fuerzas de Van der Waals.
- *Spectral neighbor analysis potential* (SNAP) [20]: Es un potencial ML entrenado mediante una base de datos obtenida compuesta por 124.907 entornos atómicos únicos, cada uno de entre 216 hasta 1024 átomos, generados mediante DFT bajo condiciones extremas de presión y temperatura (por encima de 5 TPa y 20.000 K), que cubren fases cristalinas, líquidas e incluso estructuras mixtas cristal-líquido del carbono. Este potencial no es capaz de modelar las fuerzas de Van der Waals puesto que, en este caso, se calcula la energía total como suma de las energías atómicas, siendo cada una de estas una función cuadrática de las *componentes biespectro* (B^i) de la densidad atómica local en una base de armónicos hiperesféricos en cuatro dimensiones.
- *Gaussian approximation potential* (GAP) [21]: Es un potencial ML entrenado mediante una base de datos compuesta por aproximadamente 17.000 configuraciones atómicas de carbono, de entre 1 a 240 átomos/celda, entre las que se encuentran fases líquidas, nanotubos, así como estructuras cristalinas como diamante o grafito. Como estos datos fueron generados mediante DFT que incorpora el funcional *optB88-vdW*, el potencial GAP es capaz de modelar las fuerzas de Van der Waals.

- Potencial *atomic cluster expansion* (ACE) [22]: Es un potencial ML entrenado mediante una base de datos generada a lo largo de un amplio rango de energías y volúmenes mediante DFT, la cual está compuesta por 17.293 estructuras de carbono, entre las que se encuentran estructuras cristalinas, como el grafito o el diamante, y estructuras líquidas del carbono. De esta forma se trata de un potencial capaz de modelar las fuerzas de Van der Waals.

En la Tabla 1 se muestran de forma resumida las características más relevantes de los potenciales interatómicos expuestos en esta sección.

Tabla 1: Tabla resumen de los potenciales interatómicos para el carbono.

Potencial	Tipo	Van der Waals	Referencia
ACE	ML	Sí	[22]
GAP	ML	Sí	[21]
SNAP	ML	No	[20]
LCBOP	Clásico	Sí	[19]
AIREBOM	Clásico	Sí	[18]
AIREBO	Clásico	Sí	[17]
REBO	Clásico	No	[16]
Tersoff	Clásico	No	[15]

En el caso de este trabajo, el software utilizado para las simulaciones MD por medio de potenciales interatómicos será *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator* (LAMMPS) [23], que es un código de dinámica molecular clásico que modela un conjunto de partículas en estado líquido, sólido o gaseoso utilizando recursos computacionales del grupo MMM de la UVA [24]. De esta forma, pueden modelarse sistemas atómicos, poliméricos, biológicos, metálicos, etc. usando una amplia variedad de campos de fuerza y condiciones de contorno.

2.2 Estructura del grafito y del diamante

Como puede verse en la Figura 2, las fases cristalinas del carbono que se van a considerar en este trabajo son dos: grafito y diamante.

El grafito posee una estructura de capas de grafeno, separadas una cierta distancia entre sí y cada una con un parámetro de red (a) igual a 0.246 nm, estando dentro de cada una los átomos dispuestos de forma hexagonal, es decir, cada uno de los átomos tiene tres vecinos [25]. Además, las capas de grafeno se mantienen juntas gracias a las fuerzas de Van der Waals [26].

En este TFG se desarrollaron programas para generar los distintos tipos de estructuras del grafito, que son:

- Estructura tipo A: Posee 4 átomos de carbono dentro de su celda fundamental, la cual se muestra en la Figura 17 del Apéndice. En ella, los átomos de carbono de cada una de las capas de grafeno (A) están perfectamente alineados con los átomos de las demás capas, como se muestra en la Figura 3. Esto implica que en esta estructura las capas de grafeno se encuentran separadas entre sí una distancia igual al parámetro de red en la dirección perpendicular a las capas (c).

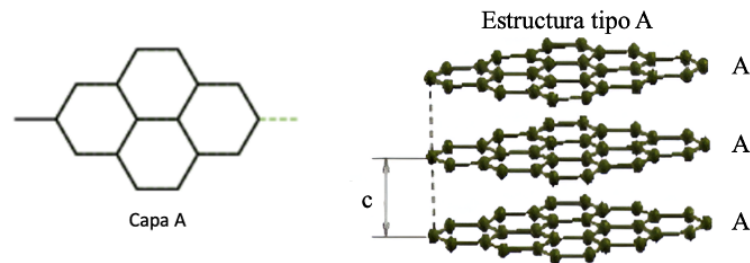


Figura 3: Estructura A del grafito. A la izquierda, una vista desde arriba donde puede verse como las capas de grafeno están alineadas a la perfección [27]. A la derecha, una vista de frente para apreciar como la distancia entre capas de grafeno coincide con el parámetro de red en la dirección perpendicular a las capas (c) [28].

- Estructura AB: Posee 8 átomos de carbono dentro de su celda fundamental, que se muestra en la Figura 18 del Apéndice. En ella, los átomos de carbono de una determinada capa de grafeno están alineados cada dos capas, lo que supone que la separación entre cada una de las capas de grafeno es la mitad del parámetro de red en la dirección perpendicular a las capas (c). Es decir, los de la primera capa (A) están alineados con los de la tercera y los de la segunda (B) con los de la cuarta [29], como puede verse en la Figura 4.

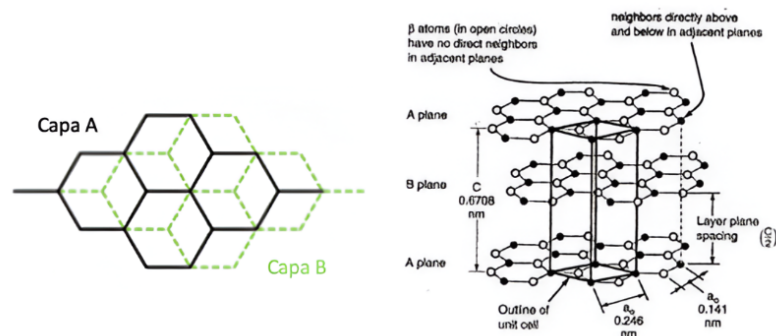


Figura 4: Estructura AB del grafito, a la izquierda puede verse desde arriba [27], mientras que a la derecha se ve de frente, apreciándose como la celda fundamental es hexagonal [25].

- Estructura ABC: Posee 12 átomos de carbono dentro de su celda fundamental, la cual se muestra en la Figura 19 del Apéndice. En ella, los átomos de carbono de una determinada capa de grafeno están alineados cada tres capas, lo cual implica que la separación entre capas de grafeno es un tercio del parámetro de red en la dirección perpendicular a las capas (c). Es decir, los de la primera capa (A) están alineados con los de la cuarta, los de la segunda (B) con los de la quinta y los de la tercera (C) con los de la sexta, como se puede ver en la Figura 5.

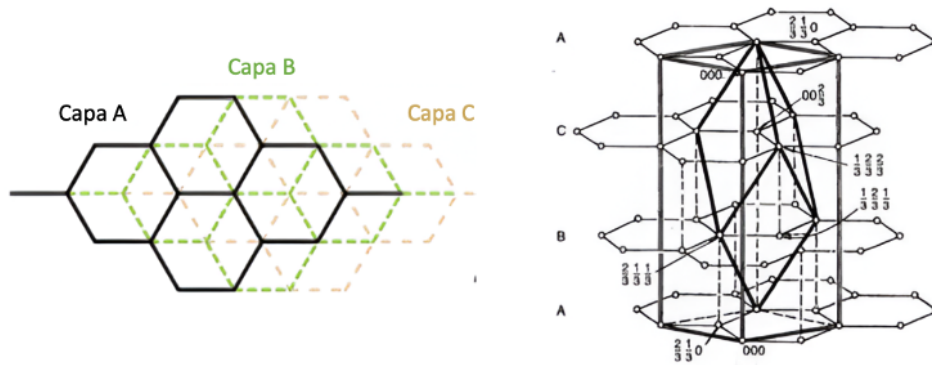


Figura 5: Estructura ABC del grafito. A la izquierda puede verse desde arriba [27], mientras que a la derecha se ve de frente, quedando claro como la celda fundamental es romboédrica [25].

Todas estas estructuras fueron generadas haciendo uso de los vectores $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ y $\mathbf{a}_3$ (vectores que apuntan en las direcciones X, Y y Z, respectivamente, de nuestras celdas de simulación mostradas en el Apéndice) definidos en la ecuación (1) [30].

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_1 &= a \left(\sqrt{3}/2, -1/2, 0 \right) \\ \mathbf{a}_2 &= a \left(\sqrt{3}/2, 1/2, 0 \right) \\ \mathbf{a}_3 &= c(0, 0, 1)\end{aligned}\tag{1}$$

Aunque en este trabajo se haya trabajado con las estructuras A, AB y ABC del grafito, no todas se encuentran en la naturaleza. Mientras que la estructura A no se encuentra en la naturaleza, tanto la estructura AB y la ABC sí pueden encontrarse allí, siendo la AB la más frecuente [30].

Por otro lado, en este TFG también se utilizaron programas para generar la estructura del diamante, la cual se muestra en la Figura 1.

2.3 Determinación de parámetros de red

En este apartado se busca calcular los parámetros de red del grafito y del diamante tanto a 0 K como a temperaturas no nulas. Para este propósito, se buscará representar la energía (E) y la presión (P) en función del parámetro de red (a) y de dichas representaciones obtener el parámetro de red a la presión deseada.

2.3.1 Cálculo de los parámetros de red a 0 K

Para el caso del grafito, se busca obtener tanto el parámetro de red en la dirección perpendicular a las capas de grafeno (c) como el parámetro de red de cada una de esas capas (a) en el equilibrio, es decir, el c y el a que minimizan la energía total. Para ello, se generan celdas con diferentes valores de c y con distintos valores de a para cada c , sometidas a temperatura nula. El cálculo a 0 K se ha realizado con los potenciales empíricos citados en la sección 2.1, utilizando un $\Delta c = 0.01 \text{ \AA}$ y un $\Delta a = 0.001 \text{ \AA}$. A temperatura nula los átomos no se desplazan, lo cual permite hallar de forma sencilla la energía de cohesión asociada a cada parámetro de red para cada uno de los c escogidos. De esta forma, puede obtenerse la energía de cohesión del sistema dividiendo por el número de átomos (se usaron celdas de simulación con 4.000 átomos para la estructura tipo A, 8.000 para la estructura tipo AB y 12.000 para la estructura tipo ABC) a la energía total del sistema, la cual puede ser leída directamente de los datos obtenidos. En la Figura 6 se observa la energía de cohesión en función del parámetro de red, a 0 K, para el potencial ACE en la estructura A del grafito.

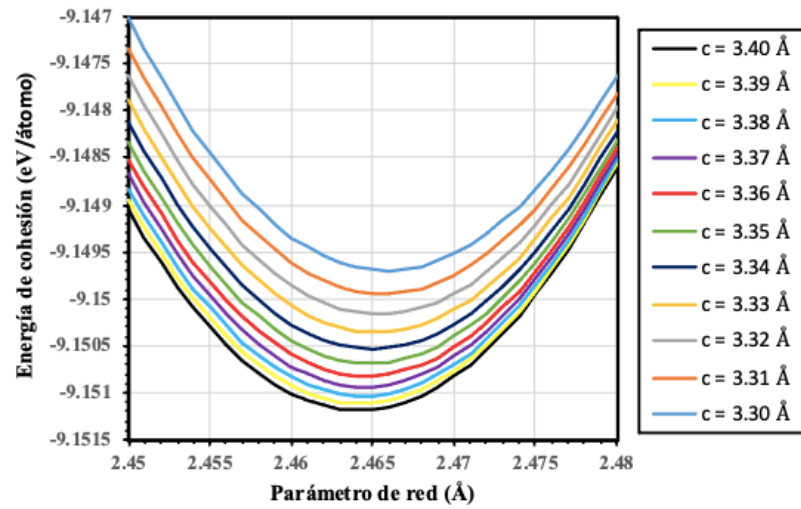


Figura 6: Energía de cohesión en función del parámetro de red a 0 K para el potencial ACE en la estructura A del grafito.

Después, se busca el mínimo absoluto de la energía de cohesión. Para ello, se deben ajustar cada una de las parábolas a la ecuación de Murnaghan energética [31]:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left(\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (2)$$

donde $E(V)$ es la energía total en función del volumen, V_0 es el volumen de la celda con el parámetro de red y la distancia entre capas de grafeno de mínima energía, B_0 es el módulo de elasticidad o módulo de Young, B'_0 es la primera derivada de B_0 respecto de la presión y E_0 es el mínimo de energía de cohesión del sistema.

De esta forma, mediante la ecuación (2) pueden obtenerse los parámetros E_0 , B_0 , B'_0 y V_0 para cada una de las parábolas asociadas a cada c .

El siguiente paso es representar cada uno de los E_0 , divididos por el número de átomos contenidos dentro de la celda fundamental, frente a cada uno de los c de los que provienen, para cada potencial y estructura del grafito. En la Figura 7 puede verse un ejemplo de dicha representación.

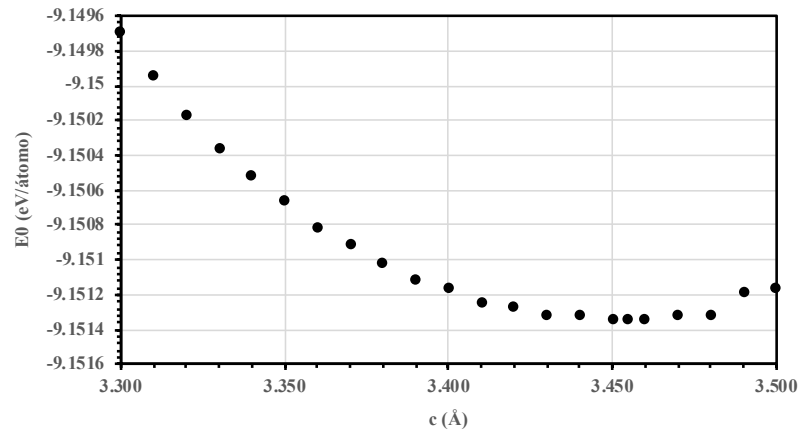


Figura 7: Representación de los E_0 de cada una de las parábolas para cada c asociado a éstas en el caso del potencial ACE para la estructura A del grafito.

De esta forma, visualmente puede apreciarse tanto el c que minimiza la energía, c_0 , como el valor de dicho mínimo, que se asumirá en los resultados como E_0 (eV/átomo).

V_0 se define como $c_0 \cdot a_0^2 \cdot \sqrt{3}$ en la estructura A del grafito, como $2 \cdot c_0 \cdot a_0^2 \cdot \sqrt{3}$ en la estructura AB y como $3 \cdot c_0 \cdot a_0^2 \cdot \sqrt{3}$ en la estructura ABC, siendo c_0 y a_0 el parámetro de red en la dirección perpendicular a las capas de grafeno y el parámetro de red de cada una de las capas, ambos de mínima energía, respectivamente.

En este apartado, para calcular el parámetro de red que minimiza la energía, a_0 , se asume que el c_0 obtenido es c_0 en la estructura A, $2c_0$ en la estructura AB y $3c_0$ en la estructura ABC. Así, en esta sección a_0 siempre se calcula de la expresión $V_0 = c_0 \cdot a_0^2 \cdot \sqrt{3}$.

Por último, se mantiene la relación $\frac{c_0}{a_0}$ encontrada con el fin de definir un parámetro denominado $factor = \frac{c_0}{a_0}$ que se utilizará más adelante para estimar parámetros de red a presiones y temperaturas no nulas.

En el caso del diamante, se realiza un procedimiento análogo al del grafito para obtener tanto c_0 como a_0 . No obstante, en este trabajo se toman dichos valores del TFG de Mario Páez Olmedo [8], donde se calculan utilizando distintos potenciales interatómicos del carbono.

2.3.2 Cálculo de los parámetros de red a temperaturas no nulas

Para el caso del grafito, los parámetros de red a temperaturas no nulas se calcularon de la siguiente forma:

En primer lugar, es necesario estudiar cómo evoluciona la presión al comprimir una celda que se encuentra a temperatura nula. Para ello, se generan celdas de dimensiones $a = a_0 \cdot \Delta$ y $c = c_0 \cdot \Delta$, donde Δ posee un valor comprendido entre 0.991 y 0.999. De esta forma, se simulan 9 celdas sometidas cada una a una presión distinta. Así, pueden representarse cada una de las presiones asociadas a cada una de las celdas, frente a los parámetros de red (a) de cada una de ellas. En la Figura 8 se muestra de forma gráfica dicha evolución.

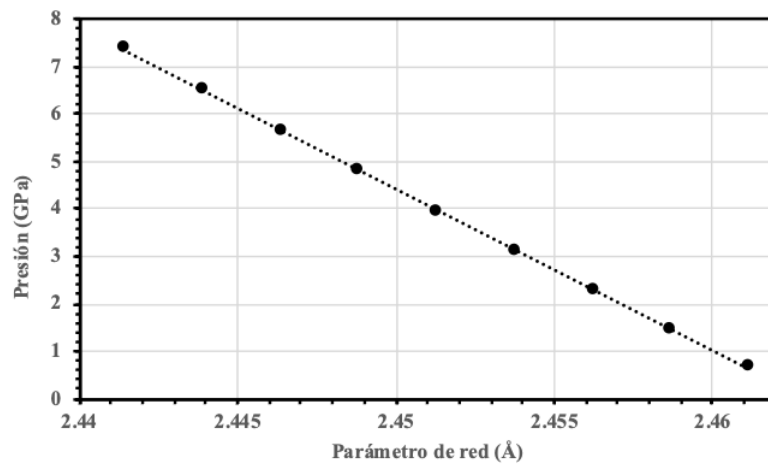


Figura 8: Evolución de la presión al comprimir una celda de tipo AB de grafito a temperatura nula.

Tras esto, pueden definirse como a_a los parámetros de red asociados a las presiones deseadas, los cuales pueden obtenerse mediante la pendiente de la recta de la Figura 8. A raíz de ello, se calculan $a_b = 1.01 \cdot a_a$, $c_a = \text{factor} \cdot a_a$ y $c_b = \text{factor} \cdot a_b$.

A continuación, se calcula la presión correspondiente a a_a y a_b para cada una de las temperaturas deseadas, lo cual se realiza mediante un annealing (o recocido térmico), es decir, un proceso en el que primero se dota al sistema de una distribución de velocidades correspondiente a la temperatura deseada, para posteriormente mantenerla constante durante 100.000 pasos con un $\Delta t = 0.5 \text{ fs}$ (50 ps) a través de reescalados de las velocidades atómicas cada 1.000 pasos (500 fs), dando lugar a fluctuaciones de la presión. Por este motivo, para obtener un único valor de la presión se realiza un promediado de las presiones obtenidas en los últimos 50.000 pasos de la simulación.

Con esto, teniendo los dos parámetros de red y sus correspondientes presiones, se grafica la presión frente al parámetro de red, la cual servirá para estimar un nuevo parámetro de red (teórico) correspondiente a la presión deseada, debiendo realizar de nuevo un annealing sobre dicho parámetro teórico con el fin de comprobar que da la presión buscada. Si no se obtiene dicha presión, se incluye el

parámetro de red teórico en la gráfica de la presión frente al parámetro de red donde inicialmente solo estaban a_a y a_b y se estima un nuevo parámetro teórico, deteniendo la iteración cuando al realizar un annealing sobre ese parámetro se obtenga la presión que se quiere.

Para el caso del diamante, se sigue un procedimiento análogo al del grafito, con la peculiaridad de que aquí $factor = 1$ puesto que el parámetro de red es igual en las tres direcciones espaciales.

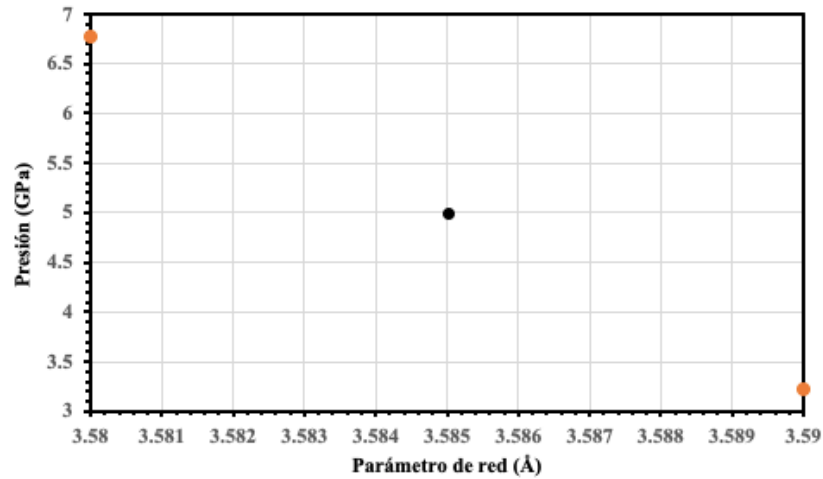


Figura 9: Obtención del parámetro de red para una presión de 5 GPa y una temperatura de 2095 K en el diamante.

En la Figura 9 se muestra cómo se obtiene el parámetro de red a una presión de 5 GPa y una temperatura de 2095 K. Los puntos naranjas representan las presiones asociadas a a_a y a_b , de manera que por interpolación puede obtenerse el parámetro de red a la presión deseada, representada mediante el punto negro.

Resulta aconsejable que, una vez obtenido el parámetro de red correspondiente a la temperatura y presión buscadas, se compruebe mediante un annealing que una celda con ese parámetro de red da una presión muy próxima a la objetivo.

2.4 Simulaciones de equilibrio entre fases

En primer lugar, se realiza una estimación inicial de las condiciones de equilibrio diamante-líquido y grafito-líquido mediante la digitalización de la Figura 2, la cual se ha realizado a través de la página de internet “WebPlotDigitizer” [32]. Dichas presiones y temperaturas pueden ser vistas en la Tabla 2.

Tabla 2: Temperaturas y presiones obtenidas de la digitalización de la Figura 2.

Grafito		Diamante	
P (GPa)	T(K)	P (GPa)	T(K)
0.1	4665.79	5	2093.71
1	4685.95	10	4528.88
5	4559.36	20	5104.87
7	4532.09	50	6051.00
10	4483.75		

En segundo lugar, deben estimarse los parámetros de red de ambas fases cristalinas para las presiones y temperaturas de la Tabla 2, tal y como se ha descrito en la sección 2.3.2.

Una vez se han obtenido las dimensiones de las celdas de diamante y grafito que dejan al sistema lo más cerca posible de la coexistencia diamante-líquido y grafito-líquido respectivamente, pueden realizarse las simulaciones necesarias para obtener las temperaturas y presiones correspondientes a dichas líneas de coexistencia.

El procedimiento seguido para realizar este tipo de simulaciones consta de tres fases: Fase 1, Fase 2 y Fase 3. En su inmensa mayoría coincide con el descrito en los TFG de Héctor Briongos Merino [7] y de Luis Martín Encinar [33], ambos de la Universidad de Valladolid, donde se describen las tres fases indispensables en la preparación de las celdas de simulación necesarias para evaluar la temperatura y presión de equilibrio entre una fase cristalina y un líquido. En la Figura 10 se describen de forma esquemática las tres fases necesarias para obtener el diagrama de fases del carbono mediante simulaciones computacionales.

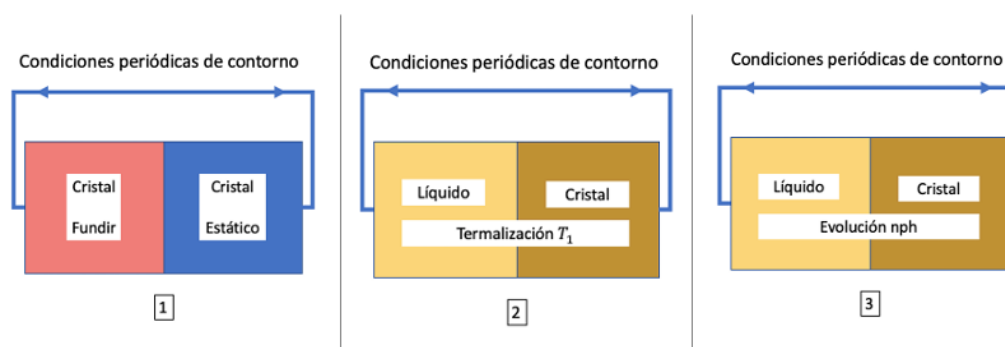


Figura 10: Esquema de los pasos realizados para el cálculo de las temperaturas y presiones de equilibrio.

En la Fase 1 (también llamada Fusión) se generan celdas de diamante, donde una de sus dimensiones (eje x) es el doble de larga que el resto, y celdas de grafito, donde dos de sus dimensiones

son idénticas (eje x e y) y bastante más grandes que la restante (eje z). Además, para ambos tipos de celdas se impone en las tres direcciones espaciales condiciones periódicas de contorno, con el fin de evitar que los átomos escapen de la celda si adquieren suficiente energía.

Después, se funde una mitad de la celda cristalina, manteniendo la otra en fase cristalina al asignar a sus átomos una masa infinitamente grande en comparación con la de los átomos de carbono, siguiendo cuatro etapas. En la primera, se eleva la temperatura de dicha mitad hasta un valor muy superior al valor esperado de la temperatura de equilibrio (T_f), siguiendo un paso temporal de 0.2 fs. En la segunda, se mantiene dicha temperatura a lo largo de 20 ps, con el fin de que esa mitad se funda totalmente. En la tercera, se reduce la temperatura hasta un valor ligeramente superior a la temperatura de fusión prevista (T_1), para en la cuarta etapa mantenerla constante durante 14.000 fs. En la Tabla 3 pueden verse de forma resumida los datos más relevantes para esta fase.

Tabla 3: Datos utilizados en las simulaciones requeridas para la Fase 1.

	Presión de equilibrio digitalizada (GPa)	Temperatura de equilibrio digitalizada (K)	T_f (K)	T_1 (K)
Diamante	10	4530	9060	5000
	20	5105	10210	5205
	50	6050	12100	6150
Grafito	0.1	4665	9330	4765
	1	4685	9370	4785
	5	4560	9120	4660
	7	4530	9060	4630
	10	4485	8970	4585

Donde se han utilizado 54.872 átomos para el diamante (para las simulaciones de equilibrio entre fases se utiliza una estructura de diamante con 4 átomos dentro de la celdilla primitiva), resultado de generar 38 celdas en la dirección x y 19 celdas en las demás direcciones, y 44.800 átomos para el grafito AB, los cuales surgen de simular 20 celdas en las direcciones x e y, y 14 celdas en la dirección z. Por otro lado, la segunda y la tercera columna de la Tabla 3 corresponden a las presiones y temperaturas de la Tabla 2 (en negro).

En la Fase 2 (o Termalizado), ambas mitades se equilibran a la temperatura T_1 , durante 50 ps, por medio de rescalados de las velocidades de los átomos cada 0.5 ps si la temperatura de la celda supera en 5 K la temperatura impuesta (T_1).

Sin embargo, la diferencia fundamental radica en la Fase 3, ya que en [7] [33] se deja evolucionar al sistema, por medio de superficies libres, para así conseguir las temperaturas de equilibrio sólido-líquido a presión nula, mientras que en este caso se busca dejar evolucionar al sistema para obtener las temperaturas de equilibrio entre fase cristalina y fase líquida para presiones no nulas.

Esto se consigue mediante una simulación de LAMMPS que modela el conjunto isoentálpico mediante el comando ‘fix nph’ [34], el cual permite fijar la presión de la simulación en la Fase 3 mediante el uso de un baróstato, que ajusta el volumen de la celda de simulación, para cada paso de tiempo, con el fin de que el sistema alcance y mantenga la presión fijada. Dicho comando posee dos palabras clave, iso y aniso, que sirven para especificar la manera en que se modifica la celda de simulación en cada una de las direcciones espaciales. *Iso* implica que la celda se modifica de igual forma en todas las direcciones, mientras que *aniso* supone hacerlo de forma distinta en cada una de ellas. En este trabajo se usará *aniso* para tener en cuenta que el líquido puede dilatarse en mayor medida en determinadas orientaciones que el sólido.

Al finalizar la Fase 3, la celda de simulación debe contener tanto líquido como cristal para tener el convencimiento de que la temperatura y presión obtenidas pertenecen a la coexistencia cristal-líquido. En la Figura 11 puede apreciarse dicha situación para el caso del diamante a 20 GPa y 5105 K.

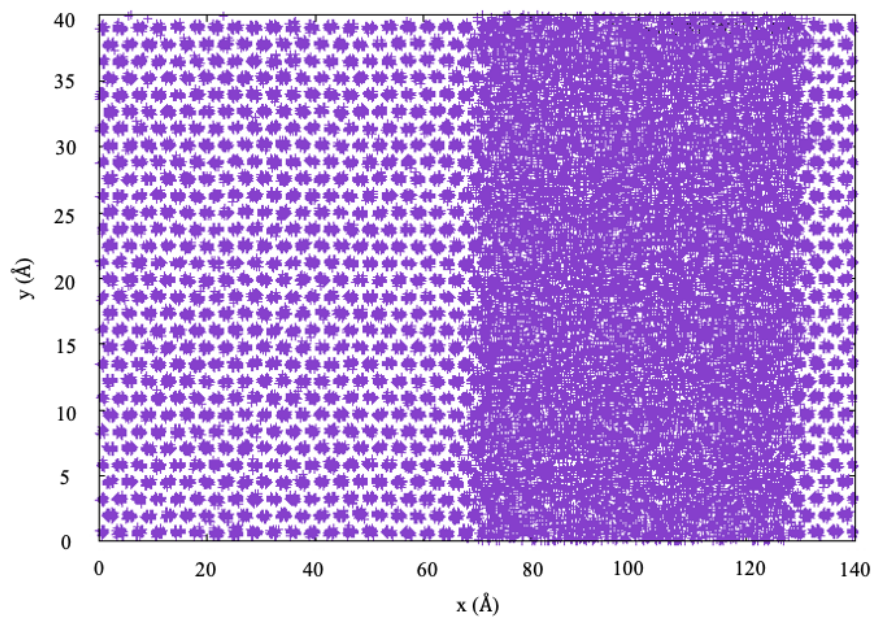


Figura 11: Coexistencia al final de la Fase 3 para el diamante a 20 GPa y 5105 K.

Capítulo 3 - Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados que propician la selección del potencial empírico que mejor reproduce las propiedades del grafito. Posteriormente, se muestran las presiones de equilibrio a temperatura nula, para cada tipo de estructura de grafito y, por último, se analiza el diagrama de fases del carbono, obtenido mediante simulaciones computacionales, y se compara con la Figura 2.

3.1 Elección del potencial empírico

Para elegir cuál de los potenciales expuestos en la sección 2.1 reproduce de forma más acertada las propiedades del grafito, se ha calculado una serie de propiedades macroscópicas mediante simulaciones MD y en este apartado se compararán con los valores obtenidos en otros estudios.

Las propiedades macroscópicas que han sido calculadas son: el parámetro de red de cada una de las capas de grafeno (a), el parámetro de red en la dirección perpendicular a las capas (c) y la energía de cohesión. Todas ellas siguiendo el procedimiento indicado en la sección 2.3.1.

En términos de la energía de cohesión, el potencial Tersoff muestra una energía de cohesión independiente de c para todas las estructuras de grafito, tal y como se ve en la Figura 12.

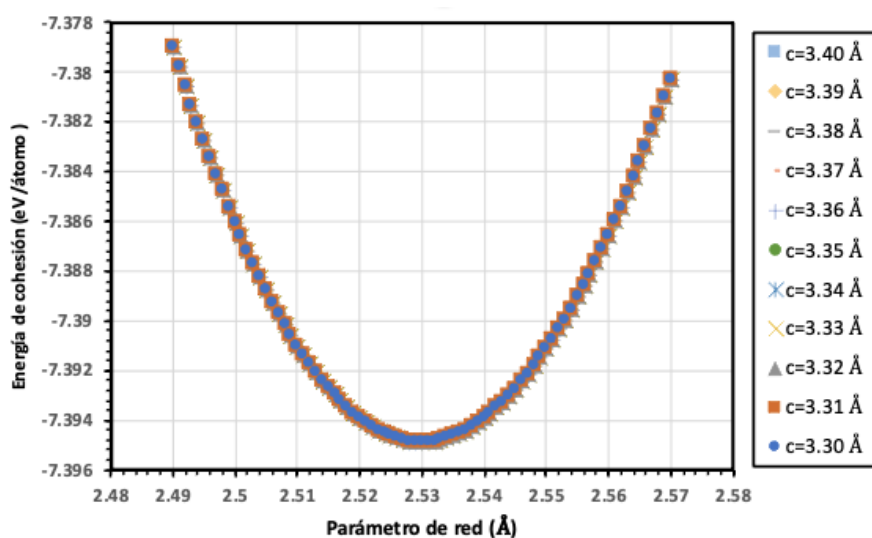


Figura 12: Energía de cohesión en función del parámetro de red a 0 K para el potencial Tersoff en la estructura A del grafito.

Un resultado similar al de la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se consigue para el potencial Tersoff en las estructuras AB y ABC del grafito, así como para los potenciales REBO y SNAP en las tres estructuras de grafito con las que se realiza este trabajo. Estos resultados invalidan a estos potenciales para modelar sistemas con grafito.

Por otro lado, para los potenciales empíricos de la sección 2.1, a excepción de los potenciales Tersoff, REBO y SNAP, se obtiene un resultado análogo a la Figura 6 en las estructuras A, AB y ABC del grafito.

Teniendo en cuenta esto, los resultados obtenidos para el resto de los potenciales y su comparación con valores experimentales de la bibliografía se resumen en las tablas 4, para la estructura A, 5, para la estructura AB, y 6, para la estructura ABC. En todas estas tablas se muestran juntos los resultados para el potencial ACE y GAP, puesto que ambos son potenciales ML capaces de modelar las fuerzas de Van der Waals.

Tabla 4: Propiedades macroscópicas de la estructura A del grafito. (%) indica el error relativo de cada magnitud, en tanto por ciento, respecto del valor de referencia.

Potencial	V_0 (Å ³)	a_0 (Å) (%)	c_0 (Å) (%)	E_0 (eV/átomo)
ACE	36.323	2.464 (0.2)	3.455 (-4.1)	-9.151
GAP	33.107	2.463 (-0.1)	3.150 (-12.6)	-8.012
AIREBO	34.213	2.417 (-1.7)	3.380 (-6.2)	-7.476
AIREBOM	33.634	2.418 (-1.7)	3.320 (-7.9)	-7.450
LCBOP	35.225	2.458 (-0.1)	3.365 (-6.6)	-7.374
Referencia [35]	-----	2.460	3.603	-----

Tabla 5: Propiedades macroscópicas de la estructura AB del grafito. (%) indica el error relativo de cada magnitud, en tanto por ciento, respecto del valor de referencia.

Potencial	V_0 (Å ³)	a_0 (Å) (%)	c_0 (Å) (%)	E_0 (eV/átomo)
ACE	35.741	2.464 (0.1)	3.400 (1.9)	-9.165
GAP	35.035	2.465 (0.2)	3.330 (-0.2)	-8.029
AIREBO	34.012	2.418 (-1.7)	3.360 (0.7)	-7.477
AIREBOM	33.383	2.419 (-1.7)	3.295 (-1.2)	-7.451
LCBOP	35.019	2.459 (-0.1)	3.345 (0.3)	-7.375
Referencia [36]	-----	2.460	3.335	-----

Tabla 6: Propiedades macroscópicas de la estructura ABC del grafito. (%) indica el error relativo de cada magnitud, en tanto por ciento, respecto del valor de referencia.

Potencial	V_0 (Å ³)	a_0 (Å) (%)	c_0 (Å) (%)	E_0 (eV/átomo) (%)
ACE	36.125	2.464 (0.3)	3.435 (-1.0)	-9.165 (-0.7)
GAP	32.971	2.466 (0.4)	3.130 (-9.8)	-8.039 (-12.9)
AIREBO	34.012	2.418 (-1.6)	3.360 (-3.20)	-7.477 (-19.0)
AIREBOM	33.383	2.419 (-1.5)	3.295 (-5.0)	-7.451 (-19.3)
LCBOP	35.019	2.459 (0.1)	3.345 (-3.6)	-7.375 (-20.1)
Referencia [37]	-----	2.456	3.470	-9.23

Los valores de referencia para a_0 y c_0 que figuran en la Tabla 4 han sido obtenidos mediante cálculos que hacen uso de DFT dentro de la aproximación local del funcional densidad, mientras que los valores de referencia para a_0 y c_0 que figuran en la Tabla 5 y en la Tabla 6 son puramente experimentales.

De las Tablas 4, 5 y 6 puede verse como los potenciales ACE, GAP Y LCBOP dan un parámetro de red (a_0) muy próximo al valor de referencia (en las estructuras A y AB se da un valor de 2.46 Å, mientras que en la ABC se da 2.456 Å). Por otro lado, tan solo el potencial ACE da un parámetro de red en la dirección perpendicular a las capas (c_0) lo más cercano posible al de referencia (se da un valor de 3.603 Å en la estructura A, 3.335 Å en la AB y 3.470 Å en la ABC). En términos de E_0 , el potencial ACE es el único que da un valor más próximo al de referencia (donde se da un valor de -9.23 eV/átomo).

De esta forma, de las Tablas 4, 5 y 6 se deduce que el potencial interatómico que mejor describe el grafito es el ACE, puesto que éste es el que reproduce de manera más acertada sus propiedades macroscópicas, es decir, es el que da un c_0 , a_0 y E_0 más cercanos a los valores de referencia para cada tipo de estructura.

Una vez visto que el potencial ACE describe bien el grafito, puede consultarse el TFG de Mario Páez Olmedo [8] para comprobar que dicho potencial también es el que mejor describe al diamante. De esta forma, puede concluirse que el potencial ACE es el que reproduce de forma más acertada tanto las propiedades del diamante como las del grafito.

3.2 Determinación de la presión de equilibrio a 0 K

En primer lugar, se busca calcular el parámetro de red (a) a 0 K en diamante y grafito, utilizando el potencial ACE para modelar las interacciones atómicas en ambas fases cristalinas. Para ello, se sigue el procedimiento descrito en la sección 2.3.1, variando a y c multiplicando ambos por Δ , que varía entre 0.99 y 1.01, con el fin de expandir y comprimir la celda de simulación.

Una vez realizadas estas simulaciones, ya puede calcularse a qué presiones suceden los cambios de fase cristal-liquido a una temperatura de 0 K. Para ello, es necesario el potencial químico, que se define como $\mu = \frac{E+PV}{N}$ (que es la energía libre de Gibbs a 0 K dividida por el número de átomos) [38], donde N es el número total de átomos de la celda de simulación, E es el resultado de dividir a la energía total por N (en J/átomo), P es la presión (en Pascales) y V es el volumen (en $m^3/\text{átomo}$) resultado de dividir al volumen de la celda (en el caso del diamante se calcula como a^3 , mientras que en el caso del grafito se calcula de forma distinta para cada estructura a través de su definición, ver sección 2.3.1, cambiando a_0 por $a_0 \cdot \text{factor}$ y c_0 por $c_0 \cdot \text{factor}$) por el número de átomos contenidos en la celda fundamental. Con ello, se representa el potencial químico, μ , frente a la presión, para los pares diamante-grafito A, diamante-grafito AB y diamante-grafito ABC.

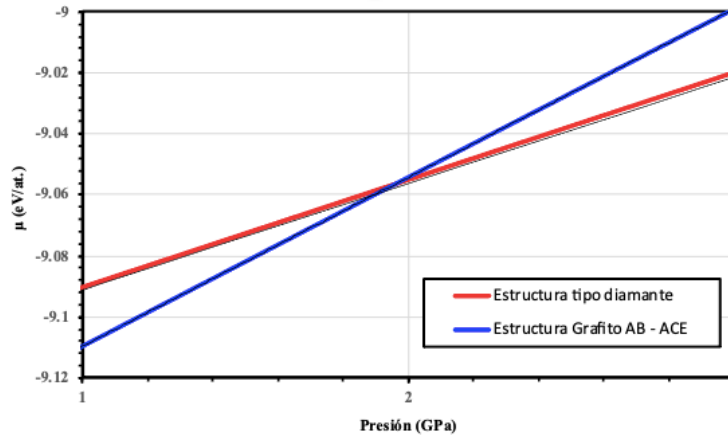


Figura 13: Presión, a temperatura nula, a la que sucede el cambio de fase de la estructura diamante a la estructura AB del grafito.

Como se ve en la Figura 13, puede determinarse, a temperatura nula, la presión a la que se produce la coexistencia diamante-grafito por medio de la intersección de los potenciales químicos, a 0 K, de ambas fases cristalinas. Esto es debido a que por definición, la línea de coexistencia diamante-grafito es el lugar geométrico de los puntos (p, T) de potencial químico constante. Además, en dicha figura puede verse como para presiones menores a la de equilibrio, el grafito tiene un menor potencial químico, por lo que es la fase más estable. En cambio, a presiones mayores el diamante resulta más estable porque su potencial químico es menor.

De igual forma, se realiza la misma representación para los demás pares con el fin de obtener la presión a la que sucede el cambio de una fase cristalina a la otra a 0 K. En la Tabla 7 se recopilan las presiones de coexistencia grafito-diamante, así como los potenciales químicos a los que sucede la transición entre dichas fases cristalinas, para las estructuras A, AB y ABC del grafito, a temperatura nula.

Tabla 7: Presiones y potenciales químicos, a 0 K, para los que se produce la transición entre las fases cristalinas del carbono, para cada estructura de grafito.

	Diamante-Grafito A	Diamante-Grafito AB	Diamante-Grafito ABC
μ (eV/at)	-9.086	-9.060	-9.099
P (GPa)	1.161	1.898	0.785

En la Figura 2 se aprecia que la presión de equilibrio experimental diamante-grafito a temperatura nula posee un valor de 2 GPa. Por tanto, de la Tabla 7 se puede concluir que la estructura de grafito que aparece en la Figura 2 es la AB, ya que la presión de equilibrio para esa estructura es la más cercana a 2 GPa.

Por otro lado, en [39] se da un valor de referencia para la presión de equilibrio diamante-grafito AB igual a 1.64 GPa, la cual es muy similar a la calculada para el cambio de fase de diamante a grafito AB. Esta presión de referencia es calculada, haciendo uso de la *aproximación de gradientes generalizada + Van der Waals* para describir el parámetro de red en la dirección perpendicular a las capas (c), a partir de la dependencia con la presión de la diferencia de entalpías (ΔH) entre el grafito AB y el diamante, que a 0 K coincide con la diferencia de energías libres de Gibbs (ΔG). Por ello, se puede concluir que este valor de referencia es obtenido de forma similar al procedimiento descrito en este apartado.

Por estos motivos y puesto que la estructura AB del grafito es la que con más frecuencia se encuentra en la naturaleza [30], en la sección 3.3 se trabajará dicha estructura.

3.3 Diagrama de fases del carbono

En este apartado se exponen los resultados de las simulaciones computacionales, realizadas según el procedimiento detallado en la sección 2.4, utilizadas para calcular las presiones y temperaturas de equilibrio entre cada una de las fases cristalinas del carbono y el líquido.

3.3.1 Equilibrio diamante-líquido

En primer lugar, deben estimarse los parámetros de red del diamante para cada una de las presiones y temperaturas de la Tabla 2, con el fin de que el sistema se encuentre lo más cerca posible de esas condiciones. En la Tabla 8 se exponen los resultados de dichas estimaciones para el potencial ACE, realizadas siguiendo el procedimiento indicado en la sección 2.3.2.

Tabla 8: Parámetros de red del diamante para las temperaturas y presiones de la Tabla 2.

Presión (GPa)	T (K)	a (Å)
10	4530	3.617
20	5105	3.599
50	6050	3.538

Una vez obtenidos los parámetros de red que dejan al sistema lo más cerca posible de la coexistencia diamante-líquido, se realizan las fases necesarias para obtener las temperaturas y presiones de equilibrio siguiendo el método descrito en la sección 2.4. En la Tabla 9 se muestran las presiones y temperaturas de equilibrio calculadas mediante dichas fases.

Tabla 9: Presiones y temperaturas de equilibrio diamante-líquido y diamante-grafito calculadas mediante simulaciones computacionales.

Temperatura de equilibrio (K)	Presión de equilibrio (GPa)
4543	11.058
4989	24.051
5399	49.800

El uso del potencial ACE implica que las simulaciones requeridas para cada fase son muy lentas, especialmente en el caso de la Fase 3. Por ejemplo, considerando el par digitalizado (20 GPa, 5105 K) de la línea de coexistencia diamante-líquido, se ha completado la cuarta parte de la simulación para la Fase 3 en un período de tiempo de 1 mes y 17 días (se inició el 1 de Julio y se alcanzó el 25% de ésta el 18 de Agosto) utilizando 2 nodos del cluster, cada uno con 2 procesadores Intel Xeon E5-2660 v2 de 10 cores cada uno, haciendo un total de 40 cores.

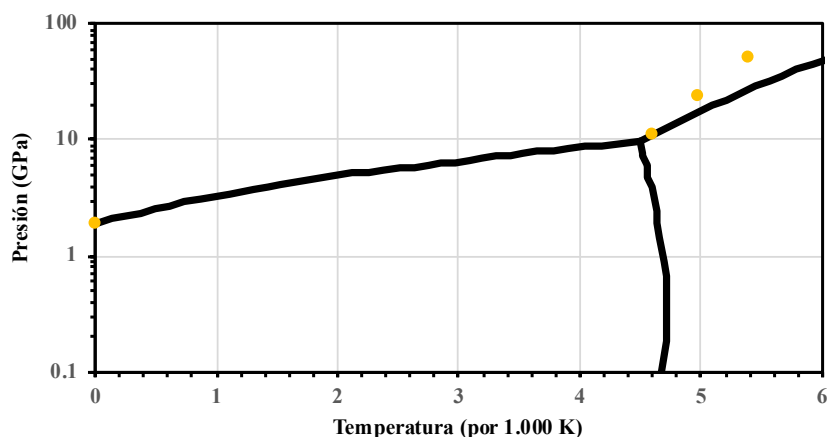


Figura 14: Comparación del diagrama de fases del carbono experimental (líneas negras) con el obtenido a través de simulaciones computacionales (puntos amarillos).

En la Figura 14 se muestran de forma superpuesta tanto las presiones y temperaturas de equilibrio obtenidas por medio de dichas simulaciones como la presión de equilibrio a 0 K calculada en la sección 3.2, mediante puntos amarillos, y las correspondientes a la Figura 2, representadas como líneas negras. En dicha figura se puede ver como para 0 K las simulaciones proporcionan una presión de equilibrio diamante-grafito en muy buen acuerdo con la experimental. En los demás casos, puede observarse de dicha figura como las simulaciones permiten obtener presiones de equilibrio muy similares a los valores experimentales y temperaturas de equilibrio menores a las esperadas. Por tanto, puede concluirse que el potencial ACE reproduce de forma bastante acertada las presiones de equilibrio diamante-líquido e infraestima las temperaturas de equilibrio.

3.3.2 Equilibrio grafito-líquido

En primer lugar, utilizando el potencial ACE se estiman los parámetros de red del grafito AB para cada una de las presiones y temperaturas de la Tabla 2, con el fin de que el sistema se encuentre lo más cerca posible de esas condiciones. Para ello, se sigue el método descrito en la sección 2.3.2 y se muestran los resultados de dichas estimaciones en la Tabla 10.

Tabla 10: Parámetros de red del grafito AB para las temperaturas y presiones de la Tabla 2.

a (Å)	c (Å)	T (K)	P obtenida (GPa)
2.501	3.451	4665	0.115
2.496	3.445	4685	1.058
2.476	3.417	4560	5.080
2.464	3.401	4530	7.208
2.441	3.369	4485	9.990

Donde $c = a \cdot factor$, siendo $factor$ una constante puesto que $factor = \frac{c_0}{a_0}$, y P obtenida, la presión correspondiente a cada parámetro de red, calculada por medio de un annealing.

Una vez obtenidos los parámetros de red que dejan al sistema lo más cerca posible de la coexistencia grafito-líquido, se realizan las fases necesarias para obtener las temperaturas y presiones de equilibrio siguiendo el método descrito en la sección 2.4. Sin embargo, el intentar reproducir el método seguido en dicha sección para la coexistencia grafito-líquido resulta totalmente imposible, ya que el grafito se licúa por completo nada más empezar la fase 2. Esto fue observado durante las simulaciones mediante la comprobación de las configuraciones atómicas al final de la Fase 1 (es decir, al inicio de la Fase 2) y justo al inicio de la Fase 2 (en concreto a los 5 ps de iniciarse). En la Figura 15 se muestran las configuraciones de los átomos al final de la Fase 1, a la izquierda, y nada más comenzar la Fase 2, a la derecha.

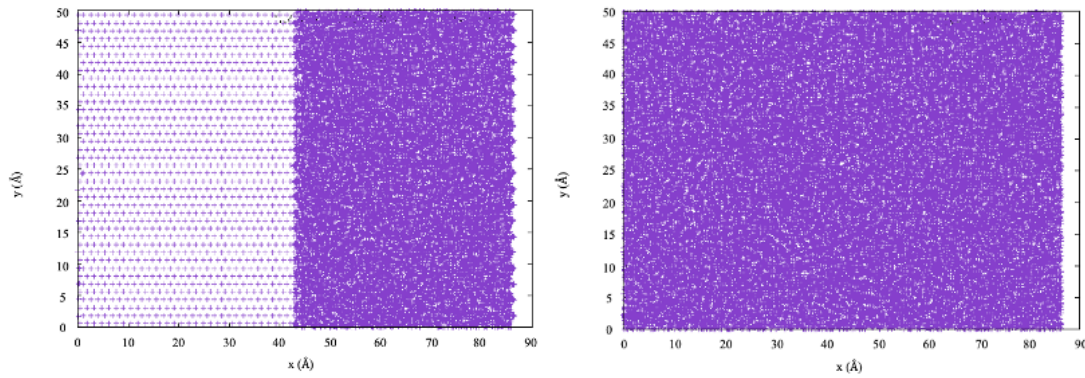


Figura 15: Configuraciones atómicas para una presión de 1 GPa y una temperatura de 4685 K al final de la Fase 1, a la izquierda, y nada más comenzar la Fase 2, a la derecha.

Puesto que el grafito se licuaba nada más comenzar la fase 2, se analizó la presión al final de la fase 1 y se observó que el líquido termina dicha fase con una presión muchísimo mayor a la esperada (varios órdenes de magnitud en la mayoría de los casos de la Tabla 2). En la Figura 16 se enseña la evolución temporal de la presión a la que se encuentra sometido el líquido a lo largo de la Fase 1 cuando se espera una presión de equilibrio de 1 GPa y una temperatura de equilibrio de 4685 K.

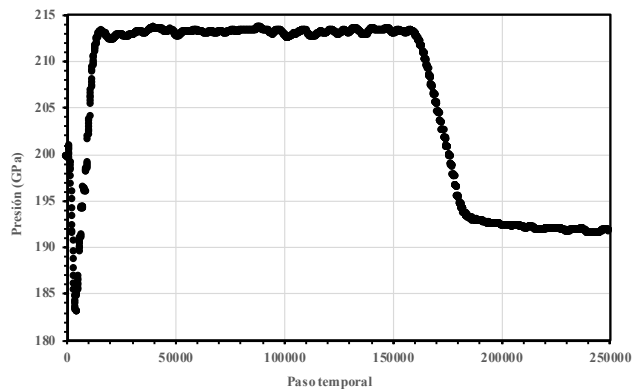


Figura 16: Evolución temporal de la presión a lo largo de la Fase 1 para el caso de 1 GPa y 4685 K.

En la Tabla 11 se recopilan las presiones obtenidas al final de la fase 1 y las presiones esperadas con el fin de hacer entender la magnitud del problema.

Tabla 11: Comparación de la presión a la que se encuentra sometido el líquido al final de la Fase 1 respecto a la esperada.

Presión esperada (GPa)	Presión obtenida al final de la Fase 1 (GPa)
0.1	185.7
1	191.7
5	218.8
7	236.5
10	276.3

Por ello, se plantea como posible solución el introducir en la Fase 1 un espacio vacío que sea rellenado por el líquido, con el fin de intentar relajar la presión antes de la Fase 2 y así evitar que el grafito se funda por completo justo al comenzar la Fase 2. Para implementar dicha solución sería necesario realizar distintas pruebas para discernir qué espacio vacío introducir de manera que sea rellenado por el líquido sin que la presión sea demasiado grande (en concreto se busca que sea del orden de magnitud de la presión esperada).

Capítulo 4 - Conclusiones

En este TFG se han utilizado simulaciones atomísticas para modelar el diamante, un material de interés en tecnología electrónica por sus múltiples aplicaciones, entre las que se encuentran el ámbito de la alta potencia y alta frecuencia, el desarrollo de qubits o la detección cuántica de campos eléctricos y magnéticos.

En un primer instante, se utilizaron diversos potenciales interatómicos para calcular una serie de propiedades macroscópicas del grafito con el fin de dilucidar cuál de todos reproducía mejor las propiedades del carbono. En el camino se observó que los potenciales Tersoff, REBO y SNAP no eran adecuados para modelar el grafito y se llegó a que el potencial ACE era el que mejor describía el carbono.

Después, utilizando el potencial ACE se buscó la presión a la que se daba el equilibrio diamante-grafito a 0 K, observándose que se obtenía una presión en muy buen acuerdo con el valor experimental.

Por último, se buscó modelar el diagrama de fases del carbono haciendo uso de simulaciones atomísticas consistentes en tres fases: Fase 1, Fase 2 y Fase 3. En el caso del equilibrio diamante-líquido pudo observarse que el potencial ACE daba unas presiones en muy buen acuerdo con los valores experimentales, pero infraestimaba las temperaturas de equilibrio. Por otro lado, se comprobó como el equilibrio grafito-líquido era incapaz de ser modelado mediante esas tres fases puesto que el líquido terminaba la primera fase con una presión demasiado elevada, lo cual producía que el grafito se fundiera casi al iniciar la Fase 1.

Como trabajo futuro se plantea terminar de construir el equilibrio diamante-líquido con el punto de 100 GPa, el cual conviene hallar puesto que no fue incluido en el TFG por falta de tiempo, mientras que para el equilibrio grafito-líquido se propone introducir un espacio vacío en la Fase 1 para que el líquido lo rellene y de esa forma la presión pueda relajarse antes de dar comienzo a la Fase 2, siendo necesario realizar diversas pruebas con el fin de comprobar qué espacio vacío utilizar para que el líquido lo rellene por completo sin que la presión sea demasiado grande.

REFERENCIAS

- [1] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Berkeley: John Wiley & Sons, 2005.
- [2] M. Hasan, C. Wang, N. Pala y M. Shur, «Diamond for High-Power, High-Frequency, and Terahertz Plasma Wave Electronics,» *Nanomaterials*, vol. 14, nº 460, p. 35, 2024.
- [3] J. R. Fraley, «High temperature hybrid nanodiamond sensor systems,» 13-15 Mayo 2014. [En línea]. Disponible: <https://imapsource.scholasticahq.com/api/v1/articles/67479-high-temperature-hybrid-nanodiamond-sensor-systems.pdf>. [Último acceso: 5 Agosto 2025].
- [4] G.-Q. Liu y X.-Y. Pan, «Quantum information processing with nitrogen–vacancy centers in diamond,» *Chinese Physics B*, vol. 27, nº 2, p. 13, 2018.
- [5] K. O. Ho, Y. Shen, Y. Y. Pang, W. K. Leung, N. Zhao y S. Yang, «Diamond quantum sensors: from physics to applications on condensed matter research,» *Functional Diamond*, vol. 1, nº 1, p. 160–173, 2021.
- [6] R. R. Swara, A. I. M. Rahma, C. Y. Kharismasari, D. A. Wulandari, S. N. Zakiyyah, Y. Einaga, Y. W. Hartati y Irkham, «Boron-doped diamond electrochemical biosensors,» *Clinica Chimica Acta*, vol. 574, p. 13, 15 Junio 2025.
- [7] H. Briongos Merino, «Trabajo fin de grado: Modelado atomístico de defectos en Carburo de Silicio,» Universidad de Valladolid, 2022. [En línea]. Disponible: <https://uvadoc.uva.es/handle/10324/58311>. [Último acceso: 25 Julio 2025].
- [8] M. Paez Olmedo, «Trabajo fin de grado: Modelado Computacional de Defectos en Materiales de Interés en Tecnología Electrónica (Pendiente de Publicación),» Universidad de Valladolid, 2025.
- [9] G. A. Marchant, M. A. Caro, B. Karasulu y L. B. Partay, «Exploring the configuration space of elemental carbon with empirical and machine learned interatomic potentials,» *npj Computational Materials*, vol. 9, nº 131, p. 12, 2023.
- [10] F. BUNDY, «PRESSURE-TEMPERATURE PHASE DIAGRAM OF ELEMENTAL CARBON,» *Physica A*, vol. 156, nº 1, pp. 169-178, 15 Marzo 1989.
- [11] J. Steinbeck, «A model for pulsed laser melting of graphite,» *Journal of Applied Physics*, vol. 58, pp. 4374-4382, 1 Diciembre 1985.

- [12] F. Bundy, W. Bassett, M. Weathers, R. Hemley, H. Mao y A. Goncharov, «THE PRESSURE-TEMPERATURE PHASE AND TRANSFORMATION DIAGRAM FOR CARBON; UPDATED THROUGH 1994,» *Carbon*, vol. 34, n° 2, pp. 141-153, 1996.
- [13] C. Qian, B. McLean, D. Hedman y F. Ding, «A comprehensive assessment of empirical potentials for carbon materials,» *APL Materials*, vol. 9, n° 6, p. 18, 1 Junio 2021.
- [14] M. A. Caro, «Machine learning based modeling of disordered elemental semiconductors: understanding the atomic structure of a-Si and a-C,» *Semiconductor Science and Technology*, vol. 38, n° 4, p. 25, 2023.
- [15] J. Tersoff, «Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to Amorphous Carbon,» *Physical Review Letters*, vol. 61, n° 25, pp. 2879-2882, 19 Diciembre 1988.
- [16] D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni y S. B. Sinnott, «A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons,» *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, n° 4, pp. 783-802, 18 Enero 2002.
- [17] S. J. Stuart, A. B. Tutein y J. A. Harrison, «A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 112, n° 14, pp. 6472-6486, 30 Marzo 2000.
- [18] T. C. O' Connor, J. Andzelm y M. O. Robbins, «AIREBO-M: A reactive model for hydrocarbons at extreme pressures,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 142, n° 2, p. 9, 14 Enero 2015.
- [19] J. H. Los y A. Fasolino, «Intrinsic long-range bond-order potential for carbon: Performance in Monte Carlo simulations of graphitization,» *Physical Review B*, vol. 68, n° 2, p. 14, 31 Julio 2003.
- [20] J. T. Willman, K. Nguyen-Cong, A. S. Williams, A. B. Belonoshko, S. G. Moore, A. P. Thompson, M. A. Wood y I. I. Oleynik, «Machine learning interatomic potential for simulations of carbon at extreme conditions,» *Physical Review B*, vol. 106, n° 18, p. 6, 30 Noviembre 2022.
- [21] P. Rowe, V. L. Deringer, P. Gasparotto, G. Csányi y A. Michaelides, «An accurate and transferable machine learning potential for carbon,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 153, p. 24, 25 Junio 2020.

- [22] M. Qamar, M. Mrovec, Y. Lysogorskiy, A. Bochkarev y R. Drautz, «Atomic cluster expansion for quantum-accurate large-scale simulations of carbon,» *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 19, nº 15, pp. 5151-5167, 2023.
- [23] A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. int Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. Dac Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott y P, «LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales,» *Computer Physics Communications*, vol. 271, p. 34, 2022.
- [24] G. d. M. d. M. Multiescala, «Departamento de Electricidad y Electrónica - UVa Universidad de Valladolid,» Universidad de Valladolid, [En línea]. Disponible: <https://www.ele.uva.es/~mmm/>. [Último acceso: 15 Septiembre 2025].
- [25] A. Yaya, B. Agyei-Tuffour, D. Dodoo-Arhin, E. Nyankson, E. Annan, D. Konadu, E. Sinayobye, E. Baryeh y C. Ewels, «LAYERED NANOMATERIALS - A REVIEW,» *Global Journal of Engineering, Design and Technology*, vol. 1, pp. 32-41, 2012.
- [26] S. Sabhadiya, «The Engineering Choice,» [En línea]. Disponible: <https://www.theengineeringchoice.com/what-is-the-structure-of-graphite/>. [Último acceso: 21 Julio 2025].
- [27] J. Sivek, Wikimedia Commons, 14 Abril 2015. [En línea]. Disponible: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Balls_and_sticks_model_of_AB_stacked_graphite_with_other_layer_stackings.svg. [Último acceso: 23 Julio 2025].
- [28] E. Ziambaras, J. Kleis, E. Schröder y P. Hyldgaard, «Potassium intercalation in graphite: A van der Waals density-functional study,» *Physical Review B*, vol. 76, nº 15, p. 10, 22 Octubre 2007.
- [29] «Graphite Structure,» Asbury Carbons, [En línea]. Disponible: <https://www.asbury.com/resources/education/graphite-101/structural-description/>. [Último acceso: 23 Julio 2025].
- [30] I. Lobato y B. Partoens, «Multiple Dirac particles in AA-stacked graphite and multilayers of graphene,» *Physical Review B*, vol. 83, nº 16, p. 9, 21 Abril 2011.
- [31] F. D. Murnaghan, «The Compressibility of Media under Extreme Pressures,» *Modeling and Numerical Simulation of Material Science*, vol. 2, nº 3, pp. 244-247, 1944.

- [32] «WebPlotDigitizer,» [En línea]. Disponible: <https://web.eecs.utk.edu/~dcostine/personal/PowerDeviceLib/DigiTest/index.html>. [Último acceso: 22 Julio 2025].
- [33] L. Martin Encinar, «Trabajo fin de grado: Modelado de SiGe mediante potenciales empíricos,» 2018. [En línea]. Disponible: <http://uvadoc.uva.es/handle/10324/32035>. [Último acceso: 23 Julio 2025].
- [34] «fix_nph/body_command,» LAMMPS documentation, [En línea]. Disponible: https://docs.lammps.org/fix_nh.html. [Último acceso: 23 Julio 2025].
- [35] J. P. Nery, M. Calandra y F. Mauri, «Ab-initio energetics of graphite and multilayer graphene: stability of Bernal versus rhombohedral stacking,» *2D Materials*, vol. 8, nº 3, p. 18, 23 Marzo 2021.
- [36] R. Torres-Rojas y R. Baquero, «Theoretical study of graphite intercalated with water cyclic hexamers,» *Carbon*, vol. 107, pp. 332-337, Octubre 2016.
- [37] S. F. Matar y V. L. Solozhenko, «Ultra-hard rhombohedral carbon from crystal chemistry rationale and first principles,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 302, p. 13, 2 Abril 2021.
- [38] L.-Q. Chen, «Chemical potential and Gibbs free energy,» *MRS Bulletin*, vol. 44, pp. 520-523, Julio 2019.
- [39] C.-J. Yu, G.-C. Ri, U.-G. Jong, Y.-G. Choe y S.-J. Cha, «Refined phase coexistence line between graphite and diamond from density-functional theory and van der Waals correction,» *Physica B: Condensed Matter*, vol. 434, pp. 185-193, 2014.

APÉNDICE

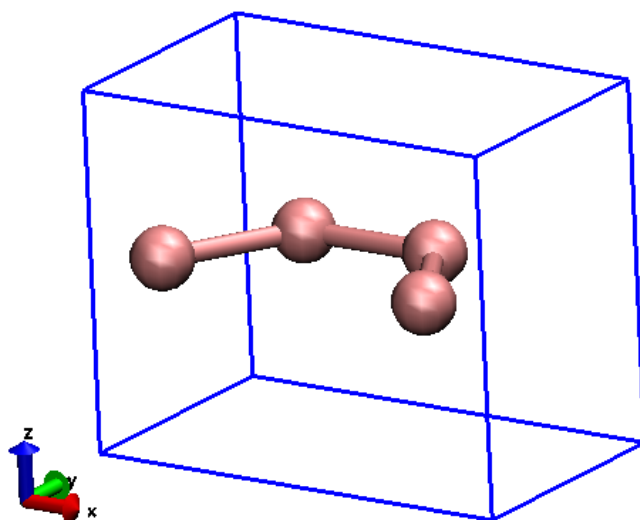


Figura 17: Celda fundamental del grafito tipo A. En ella se observa que en su interior se encuentran 4 átomos de carbono. Además, se aprecia la dirección en que apunta el vector $\mathbf{a}_1$ (en rojo), el vector $\mathbf{a}_2$ (en verde) y el vector $\mathbf{a}_3$ (en azul).

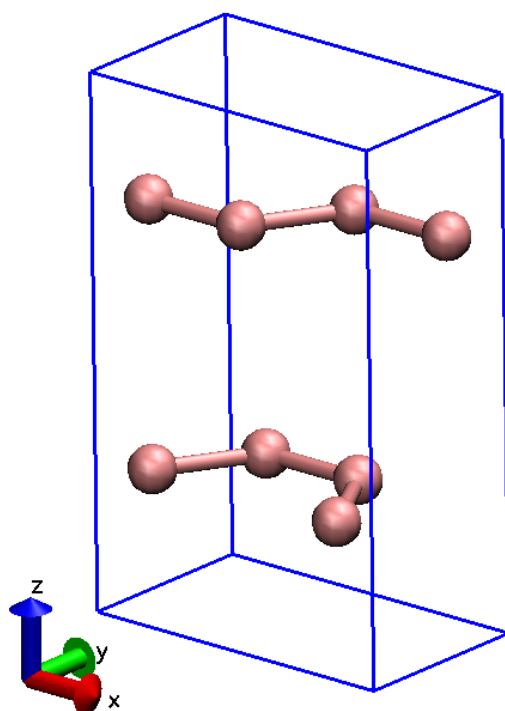


Figura 18: Celda fundamental del grafito tipo AB. En ella se observa que en su interior se encuentran 8 átomos de carbono. Además, se aprecia la dirección en que apunta el vector $\mathbf{a}_1$ (en rojo), el vector $\mathbf{a}_2$ (en verde) y el vector $\mathbf{a}_3$ (en azul).

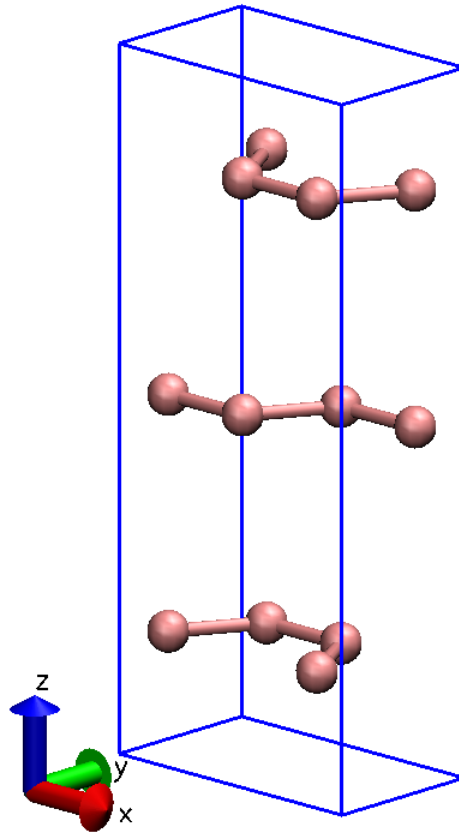


Figura 19: Celda fundamental del grafito tipo ABC. En ella se observa que en su interior se encuentran 12 átomos de carbono. Además, se aprecia la dirección en que apunta el vector $\mathbf{a}_1$ (en rojo), el vector $\mathbf{a}_2$ (en verde) y el vector $\mathbf{a}_3$ (en azul).

