



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO DE FIN DE GRADO

Grado en física.

**Modelado computacional de defectos en materiales de
interés en tecnología electrónica.**

Autor: Mario Páez Olmedo

Tutores: Iván Santos Tejido y Francesc Pellicer Guanter

Año 2025

Resumen

En este TFG realizamos un modelado computacional de defectos en materiales de interés en tecnología electrónica, centrándonos en el diamante. Para ello, realizamos un estudio comparativo de potenciales interatómicos que describen, mediante simulaciones de dinámica molecular, las propiedades de este material. Tras encontrar un potencial adecuado, realizamos una caracterización termodinámica de defectos intrínsecos del diamante. Obtenemos la energía de formación de cada defecto, el volumen de formación, las entropías configuracional y vibracional, y finalmente la energía libre de Gibbs.

Abstract

In this project, we perform computational modeling of defects of interest in electronic technology, with a focus on diamond. We conduct a comparative study of interatomic potentials that describe, through molecular dynamics simulations, the properties of this material. After finding an appropriate potential, we perform a thermodynamical characterization of intrinsic diamond defects. We compute the formation energy of every defect, the formation volume, both configurational and vibrational entropy and we finish with the Gibbs free energy.

Agradecimientos

Llegando al final del camino, echo la vista atrás con una mezcla de emociones. El camino ha estado lleno de baches, pero ha sido bonito.

Quiero agradecer su esfuerzo y paciencia a mis tutores, Iván Santos Tejido y Francesc Pellier Guanter. Cuando yo estaba atascado, siempre han estado disponibles para ayudarme, tener una conversación sobre los resultados y compartir conocimientos. Me han introducido en un mundo nuevo y precioso para mí, la investigación mediante física computacional.

Quiero también agradecer a toda la gente que he conocido a lo largo de la carrera. Nos hemos ayudado unos a otros desinteresadamente y siempre sin competitividad, generando un ambiente de trabajo muy agradable.

Debo mucho a mi amigo Álvaro, que ha estado ahí en todo momento, apoyándome, ayudándome y animándome. Me adelantaste en el camino, pero nunca me juzgaste.

A mi familia, por su constante apoyo y ánimo. De no ser por ellos, yo no estaría aquí en este momento. Me animaron siempre a continuar, a centrarme en llegar a la meta. Me pusieron un montón de facilidades, y estoy agradecido por ello.

A Ástrid. Gracias por estar ahí todos estos años. Por siempre estar dispuesta a ayudarme de cualquier forma, por sacarme de lugares oscuros cuando me encerraba en ellos. Fuiste mi luz en todo el camino.

Índice

1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Objetivos	4
2. Metodología	5
2.1. Simulaciones de dinámica molecular y potenciales interatómicos	5
2.2. Sistema estudiado: diamante	7
2.3. Parámetro de red	8
2.4. Constantes elásticas	9
2.5. Modos normales de vibración	10
2.6. Convergencia de los potenciales	12
2.7. Relaciones de dispersión de fonones	13
2.8. Densidad de estados de fonones (PDOS)	14
2.9. Calor específico	15
2.10. Caracterización termodinámica de defectos	15
2.10.1. Energía de formación de los defectos	16
2.10.2. Entalpía y volumen de formación de los defectos	16
2.10.3. Entropía vibracional y configuracional	17
2.10.4. Energía libre de Gibbs	18
2.11. Estructura de los defectos	19
3. Resultados y discusión	21
3.1. Selección del potencial	21
3.1.1. Ecuación de Murnaghan	21
3.1.2. Constantes elásticas	22
3.1.3. Relaciones de dispersión	22
3.1.4. Calor específico	24
3.1.5. Coste computacional	25
3.1.6. Resultado de la comparativa	26
3.2. Energía de formación de los defectos	26
3.3. Volumen de formación de los defectos	27
3.4. Entropía configuracional	29
3.5. Entropía vibracional	29
3.6. Energía libre de Gibbs	31
3.7. Modos normales de vibración de los defectos	32
4. Conclusiones	34
4.1. Líneas futuras	34
Referencias	39
Anexo I. Imágenes	40
Anexo II. Programas	47
Anexo II.1. Calor específico	47
Anexo II.1. Entropía vibracional	48

1. Introducción

1.1. Motivación

La ciencia de los semiconductores es actualmente un pilar fundamental del desarrollo tecnológico global. Su avance trae consigo beneficios en el ámbito de dispositivos electrónicos, telecomunicaciones, sanidad y energías renovables, entre otros [1]. Es, por lo tanto, de enorme interés obtener nuevos materiales semiconductores, con el fin de crear dispositivos de menor tamaño, energéticamente más eficientes y computacionalmente más rápidos. En la búsqueda de materiales con propiedades excelsas, nos encontramos con el diamante. El diamante es un cristal alótropo del carbono con interesantes propiedades electrónicas y térmicas. Junto con el grafito, son las formas más estables del carbono (C). Se genera de forma natural en condiciones de alta presión y temperatura ($P = 4,6 - 6,4$ GPa ; $T = 980 - 1230$ °C) en el manto terrestre, a unas profundidades de entre 110 km y 205 km aproximadamente [2]. Es actualmente el material con mayor dureza [3] y conductividad térmica [4] que se conoce, por lo que su uso en la industria ya es extenso, especialmente para corte, lijado y pulido. Su red cristalina equivale a dos FCC con una de ellas desplazada $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ con respecto a la otra. Este tipo de estructura, caracterizada por enlaces covalentes en los que cada átomo se enlaza con cuatro átomos vecinos, se repite para otros elementos, como por ejemplo el silicio (Si) o el germanio (Ge), y se denomina estructura tipo diamante. Estructuralmente es muy similar a la estructura Zinc-Blenda, solo que esta tiene dos tipos de átomos distintos, uno en cada subred FCC, mientras que el diamante solamente tiene un tipo. En la figura 1 podemos ver esta estructura.

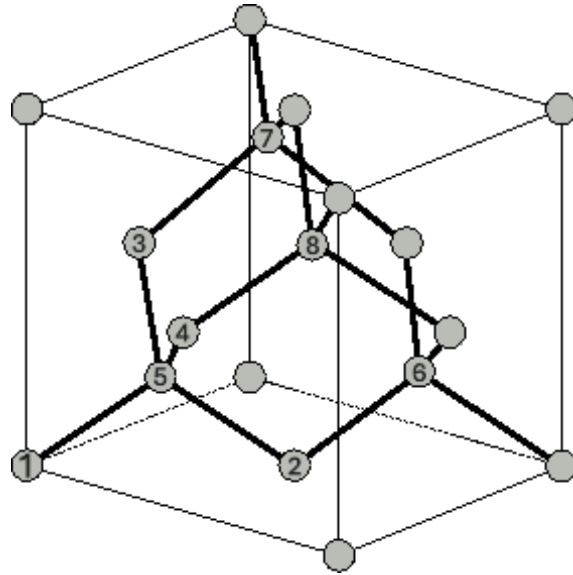


Figura 1: Estructura tipo diamante [5]

Como semiconductor, tiene un ancho de banda prohibido muy superior a otros como el silicio (Si), por lo que se categorizaría dentro de los semiconductores de banda ancha. Gracias a sus propiedades, tiene una mayor capacidad para soportar altas tensiones, corrientes, frecuencias y temperaturas que otros semiconductores, por lo que resulta apropiado para dispositivos nanoelectrónicos que trabajen en estas condiciones [6, 7]. En la tabla 1 exponemos algunas propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas de algunos semiconductores comunes y también del carbono en estructura diamante.

Propiedades	Si	Ge	GaAs	InP	C (diamante)
Gap energético (eV)	1.12	0.66	1.42	1.34	5.47
Campo de ruptura (10^5 V/cm)	3.0	1.0	4.0	5.0	20.0
Constante dieléctrica relativa	11.7	16.2	12.9	12.5	5.7
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	1412	937	1240	1060	4373
Conductividad térmica ($\text{W}/\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	1.3	0.58	0.55	0.68	20

Tabla 1: Propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas de algunos semiconductores comunes [8–10].

Gracias al desarrollo de técnicas de crecimiento de cristales de alta calidad, este material es actualmente viable económicamente dentro del ámbito de la tecnología de semiconductores [11]. Existen en la actualidad dispositivos electrónicos y sensores front-end creados con diamante CVD, que requieren de bandas GAP anchas y resistencia a condiciones que este material proporciona, para el avance en la investigación de la física nuclear, atómica, del plasma y áreas relacionadas en el centro GSI Helmholtz Centre for Heavy Ion Research [12].

Sabemos que la presencia de defectos en materiales modifica sustancialmente sus propiedades tanto físicas como químicas. Desde la antigüedad se han introducido defectos en metales para mejorar sus propiedades mecánicas a la hora de fabricar herramientas o armamento. Los cristales de diamante presentan, gracias a algunos de sus defectos como el complejo nitrógeno-vacante, centros de color estables a temperatura ambiente, y con un espectro de emisión que abarca desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano. Esto ha permitido que se desarrollen qubits a partir de este material. Además, el dopado con altas concentraciones de boro del diamante hace que se comporte como un material superconductor a bajas temperaturas. El dopado es muy importante en los materiales semiconductores para controlar sus propiedades, y en el caso del diamante las concentraciones de dopantes necesarias para la fabricación de dispositivos electrónicos y para alcanzar la superconductividad son elevadas [13]. Estos dopados podrían conseguirse mediante implantación iónica, que permite incorporar dopantes de más alta masa atómica que otros métodos, como el HPHT (High Pressure and High Temperature) o el CVD (Chemical Vapor Deposition). No obstante, la implantación iónica produce una gran cantidad de defectos y puede llegar a causar la amorfización y grafitización del material, aunque estas se pueden reducir mediante técnicas de recocido. Es aún mayor su importancia en el caso de los semiconductores, donde obtener una concentración concreta de dopado significa poder construir componentes electrónicos, de los que vivimos rodeados hoy en día [14]. En las figuras 2 y 3 podemos ver dos tipos de defectos intrínsecos de una red.

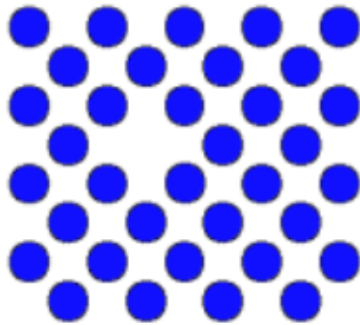


Figura 2: Vacante en una red bidimensional[15]

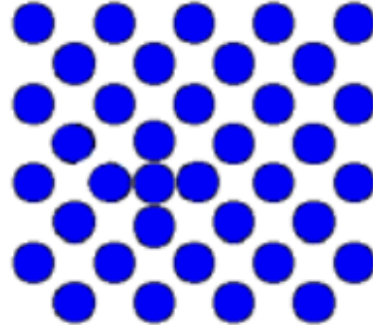


Figura 3: Intersticial en una red bidimensional[15]

A pesar de que existen muchos otros tipos de defectos, los que vamos a estudiar en este trabajo son distintas combinaciones y configuraciones de estos dos, principalmente.

Queda claro que el análisis de estos defectos es fundamental para el avance de la tecnología, y, en este caso, si buscamos utilizar diamante como semiconductor de gap ancho, necesitamos poder tener un método para predecir las propiedades que obtendríamos de un cristal de diamante con una determinada concentración de defectos. Gracias a esto, la fabricación de estos cristales para su uso en la electrónica podría partir de una base cercana al producto deseado, basándonos en los resultados obtenidos mediante las simulaciones.

Es por ello que resulta interesante estudiar la estructura de algunos defectos que aparecen en el diamante tras hacer un dopado mediante irradiación. Estos defectos han sido encontrados por el grupo MMM utilizando métodos *ab initio*, mediante el software VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [16]. Este utiliza métodos mecánico-cuánticos, encontrando una solución aproximada para la ecuación de Schrödinger de varios cuerpos, mediante DFT (Density Functional Theory).

Los defectos analizados han sido encontrados durante una cantidad de tiempo razonable. Esto quiere decir que no son intermedios de procesos de difusión, sino que tienen cierta estabilidad. Todos ellos son producto de vacantes e intersticiales del propio carbono, por lo que no vamos a analizar en este trabajo algunos defectos, como el nitrógeno-vacante.

Al introducirse los defectos en la red, existe una ruptura de la simetría, que hace que algunas frecuencias de los modos normales de vibración rompan su degeneración, apareciendo como modos normales locales nuevos.

En los últimos años, las simulaciones de dinámica molecular, tanto clásica como cuántica, han crecido enormemente en interés, por ser una buena herramienta complementaria para el estudio de propiedades materiales difíciles de medir experimentalmente. Es además un proceso muy barato, que no requiere apenas de instrumentación de laboratorio, ni siquiera de tener disponible un fragmento del material a estudiar. Nos es suficiente con entender la estructura del material a estudiar y ser capaces de reproducir las interacciones atómicas del mismo para realizar infinidad de simulaciones, incluso de estructuras que no tienen por qué existir en la realidad, o aquellas que sólo son estables en determinadas condiciones de presión y temperatura difíciles de recrear para un experimento de laboratorio. Para reproducir las interacciones atómicas, se han desarrollado diversos modelos, desde los muy precisos pero extremadamente lentos hasta los más aproximados pero rápidos. La mecánica cuántica nos proporciona herramientas para describir la materia resolviendo la ecuación de Schrödinger, pero estamos limitados a unos pocos cientos de átomos para poder ser resuelta con la capacidad actual de computación. En la búsqueda de métodos más rápidos, y que permitan sistemas con un mayor número de átomos, llegamos al mundo de los potenciales interatómicos. Al contrario que los métodos basados en la mecánica cuántica, los potenciales interatómicos o potenciales empíricos tienen el inconveniente de que requieren una validación de sus predicciones. Estos potenciales clásicos están basados en una forma funcional fijada que se fundamenta en consideraciones teóricas, pero también en intuición o conveniencia. Son regresiones no lineales parametrizadas, ajustadas a propiedades de equilibrio empíricas (como el parámetro de red o las constantes elásticas), y esperando que con estas parametrizaciones podamos extrapolar para diferentes sistemas.

Por otro lado, tenemos los más modernos potenciales empíricos entrenados mediante *Machine learning*. Un procedimiento más moderno que trata de incluir una altísima variedad de estructuras distintas y obtener potenciales capaces de predecir propiedades con una precisión similar a las simulaciones *ab initio*, pero con un coste computacional mucho menor [17].

Es, evidentemente, mucho más complicado buscar soluciones de la ecuación de Schrödinger, y por lo tanto este tipo de simulaciones posee un coste computacional mucho mayor. Este es el motivo por el que en este trabajo nos vamos a centrar en simulaciones clásicas.

1.2. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es aprender y aplicar los procedimientos para caracterizar computacionalmente defectos en semiconductores. Para ello, debemos realizar diversas tareas:

- Aprender técnicas atomísticas de modelado de materiales.
- Conocer el procedimiento para seleccionar el potencial que mejor describa las propiedades de un material.
- Calcular la energía libre de Gibbs de formación de defectos en materiales.
- Obtener los nuevos modos normales de vibración que aparecen como consecuencia de la presencia de los defectos.

2. Metodología

Vamos a describir los métodos utilizados para obtener los parámetros de la estructura del diamante con los distintos potenciales para así poder compararlos con resultados experimentales y verificar la validez de cada potencial empírico. Más adelante, aplicaremos algunos de estos métodos para obtener propiedades termodinámicas sobre los defectos obtenidos mediante simulaciones *ab initio* por el grupo MMM, y que me fueron cedidos para la realización de este trabajo.

2.1. Simulaciones de dinámica molecular y potenciales interatómicos

En este trabajo nos vamos a centrar en simulaciones de dinámica molecular clásica, debido principalmente a su reducido coste computacional. A pesar de que las simulaciones *ab initio* sean más precisas, requieren de mucho más tiempo para poder ser llevadas a cabo, y como ya hemos mencionado, se tienen que realizar para unos pocos cientos de átomos como mucho.

Las simulaciones consistirán entonces en una resolución numérica de las ecuaciones de la mecánica newtoniana junto con las interacciones mediadas por los potenciales interatómicos. Estas fueron realizadas utilizando LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [18, 19]. LAMMPS es un software de código abierto de simulaciones de dinámica molecular clásica. Es capaz de simular sistemas en estado sólido, líquido y gaseoso y con estructuras de todo tipo, desde proteínas hasta materiales como metales o cerámicas. Las interacciones son mediadas por los potenciales empíricos, de los cuales hay una enorme variedad, especializados en distintas interacciones. Por ello, encontrar el potencial adecuado para el sistema a estudiar resulta fundamental para tener unas predicciones fiables. Uno de los objetivos de este trabajo será analizar la validez de algunos de estos potenciales para reproducir propiedades del carbono en estructura diamante. Algunos de estos potenciales están generados mediante *machine learning* (ML), lo que significa que han sido entrenados mediante bases de datos de propiedades ya conocidas de alótropos de carbono. Desafortunadamente, esto significa que, si no se tiene cierto cuidado a la hora de elegir los datos sobre los que entrenar, algunos resultados pueden ser incorrectos. En general el entrenamiento se realiza mediante tablas de datos obtenidas mediante simulaciones de DFT. Los potenciales utilizados y que vamos a comparar son los siguientes.

1. Tersoff [20, 21]. (Potencial de 3 cuerpos de Tersoff). Antes de la presentación de este potencial, se utilizaban potenciales pareja para describir un sistema de dos partículas cuya interacción depende únicamente de la distancia. Esto presentaba un problema para reproducir los materiales con enlaces covalentes, en los que la fuerza del enlace depende directamente del número de vecinos que tiene cada átomo. Inicialmente se desarrolló para silicio, pero una sencilla reparametrización permite adaptar el potencial al caso del carbono.
2. REBO [22–24]. (Reactive Empirical Bond Order). Basándose en las ideas de Tersoff, este potencial de muchos cuerpos busca reproducir la deposición química de vapor de pequeñas moléculas de hidrocarburos, así como grafito y diamante. Se comprobó también su validez en otras estructuras y procesos químicos como la formación y propiedades de fullerenos o la fusión del carbono. Más adelante, se adaptó para incluir también propiedades de nanotubos de carbono o estructura policristalina de diamante, entre otras cosas. Esta revisión se llamó una "segunda generación", y es la versión del potencial que hemos utilizado en el trabajo.

3. AIREBO [25]. (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order) - Este potencial es un derivado de REBO. Ante la imposibilidad de este de tratar con interacciones intramoleculares, como la dispersión y la repulsión a cortas distancias, se añade un término de Lennard-Jones. A pesar de que se sabe que este término de LJ es demasiado duro, se espera que las imprecisiones cometidas sean mínimas para la mayoría de aplicaciones. La otra característica que añade AIREBO es un término que depende de los ángulos diedros. Gracias a esto, tenemos un término de torsión no encontrado en el potencial REBO original.
4. AIREBOM [26]. Es muy similar a AIREBO pero el término del potencial de Lennard-Jones se sustituye por un término de Morse, ya que el primero falla cuando es aplicado a sistemas a altas presiones. Esto se debe a que el término r^{-12} es algo motivado por la computación y no por motivos físicos, haciendo que el potencial crezca rápidamente cuando la distancia entre las moléculas decrece por debajo del mínimo.
5. LCBOP [27]. (Long-range Carbon Bond-Order Potential). Se propone este potencial para el carbono, construido para tener en cuenta interacciones de largo alcance. Se define utilizando un término de corto alcance y uno de largo alcance. El primero es la suma de componente angular y de coordinación para las interacciones de corto alcance, incluyendo así las fuertes interacciones covalentes. El segundo, será una componente radial para describir las interacciones débiles como por ejemplo los enlaces interplanares en grafito. En otros potenciales de largo alcance existe una pérdida de la precisión que en este caso se corrige, compensando las interacciones de largo alcance con una parametrización apropiada de las interacciones de corto alcance. Originalmente está pensado para realizar simulaciones Monte Carlo.
6. SNAP-ZBL [28, 29]. (Spectral Neighbor Analysis Potencial) junto con la repulsión nuclear apantallada de Ziegler-Biersack-Littmark. Es un potencial entrenado utilizando ML, con la idea de ser utilizado para condiciones extremas de presión y temperatura en las estructuras de carbono. Estas condiciones se reproducen correctamente mediante DFT pero este método está limitado a un número insuficiente de átomos y durante apenas algunas decenas de picosegundos, lo que no es suficiente para desvelar procesos de no equilibrio. Con esto en mente, se usaron datos obtenidos por primeros principios para generar el potencial SNAP. A este potencial, se le añadió un término de repulsión nuclear de ZBL para que además pueda reproducir impactos de alta energía entre átomos. En este potencial se deberían incluir las interacciones de las fuerzas de Van der Waals, pero nuestro estudio parece indicar que no es el caso, luego no queda claro si se incluyen o no.

7. GAP [17, 30, 31]. (Gaussian Aproximation Potentials) - Los potenciales GAP son otra familia de potenciales entrenados utilizando machine learning. Su objetivo era conseguir reproducir las predicciones de la teoría DFT, con un coste computacional mucho menor, ya que sería mediante un potencial empírico y no por primeros principios. Dado a la increíble diversidad de estructuras de carbono, el potencial era entrenado con algunas de ellas, y, al llegar al límite de lo que podía reproducir, se iban añadiendo más estructuras en el proceso de entrenamiento. Llegamos así a GAP20, que representa una combinación de contribuciones de componentes de dos cuerpos, tres cuerpos y muchos cuerpos en altas dimensiones (high-dimensional many-body). Para este trabajo se probó finalmente GAP20U+gr, un reentrenamiento del potencial seleccionando determinadas estructuras para corregir algunas fases termodinámicamente estables del grafito.
8. ACE [32]. (Atomic Cluster Expansion) - Es otro potencial entrenado utilizando ML (machine learning), que promete mejorar las predicciones respecto al resto de los potenciales, tanto clásicos como ML, además de ser el más computacionalmente eficiente de entre estos últimos. Se ha parametrizado mediante distintas estructuras de carbono a lo largo de un amplio rango de volúmenes y energías, y utilizando DFT (Density functional theory). Es el más moderno de los potenciales utilizados a lo largo de este trabajo, siendo su fecha de publicación 2023. Además, al ser la base de ACE matemáticamente completa, las parametrizaciones del potencial pueden ser mejoradas y convergidas sistemáticamente. Este potencial se crea como una generalización del resto de potenciales clásicos, por lo que bajo las condiciones apropiadas, reproduce los modelos clásicos ya establecidos.

En la tabla 2 podemos ver un resumen rápido de los potenciales:

Potencial	Tipo	Incluye VdW	Referencias
Tersoff	Clásico	No	[20, 21]
REBO	Clásico	No	[22–24]
AIREBO	Clásico	Sí	[25]
AIREBOM	Clásico	Sí	[26]
LCBOP	Clásico	Sí	[27]
SNAP-ZBL	ML	-	[28]
GAP	ML	Sí	[17, 30, 31]
ACE	ML	Sí	[32]

Tabla 2: Tabla con las principales cualidades de los potenciales empíricos interatómicos estudiados.

En todos los casos, antes de realizar las simulaciones con LAMMPS, haremos una relajación de la red. Esto quiere decir que dejamos evolucionar las posiciones de los átomos, con la interacción del potencial que vamos a utilizar después, para encontrar, mediante gradientes conjugados, los estados de mínima energía de cada átomo.

2.2. Sistema estudiado: diamante

Para nuestras simulaciones de dinámica molecular, utilizamos un sistema que consiste en una celda de simulación en la que se encuentran los átomos de carbono en la estructura deseada. A continuación, utilizaremos estas celdas modificadas con los defectos para analizarlos.

La estructura cristalina se caracteriza por una periodicidad perfecta de los átomos dentro de la misma. Esta será representada mediante una red, que consiste en una serie de vectores que definen las posiciones periódicas dentro del cristal, y una base estructural que servirá para colocar átomos en las posiciones de la red.

Debemos diferenciar entre la celda fundamental, la celda primitiva y la supercelda, que será la que utilicemos para las simulaciones. La primera está constituida por el menor número de átomos que se repiten periódicamente, en la figura 1, los átomos 1 y 5, mientras que la celda primitiva es en la que podemos ver las dos FCC, y está constituida por 4 celdas primitivas. Por último, la supercelda será una construcción que haremos para simular la dinámica molecular. Consiste en la repetición en las tres direcciones del espacio de celdas primitivas. Será del tamaño que sea necesario para que el efecto del potencial más allá de esta celda sea imperceptible.

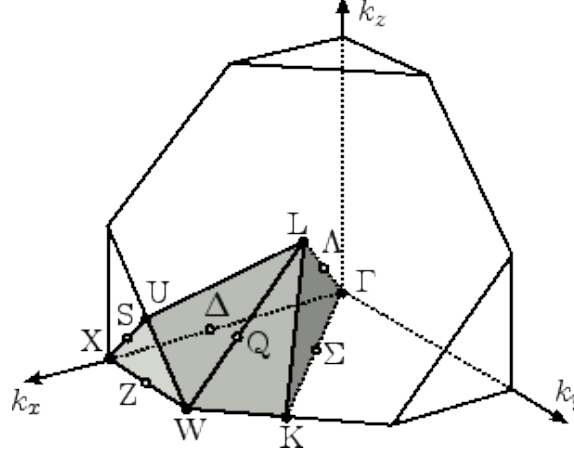


Figura 4: Primera zona de Brillouin en la red recíproca y puntos relevantes [5]

Para el estudio de determinados fenómenos de una red, resulta de gran utilidad trabajar en el espacio recíproco. La red de diamante definida anteriormente, y que vemos en la figura 1, es la llamada red real, en la que se representan posiciones físicas reales de los átomos en la estructura. Si a esta red real se le realiza una transformada de Fourier, pasamos a trabajar en un espacio de fases, en el que tendremos la denominada red recíproca. Podemos ver la red recíproca en la figura 4. Los vectores de la red recíproca son entonces vectores de onda que denominaremos $\vec{k}$. En este espacio recíproco, tendremos como celda unidad aquella formada tomando la celda de Wigner-Seitz, y que se llamará primera zona de Brillouin. Consistirá en aquellas regiones del espacio recíproco que están más cercanas al punto de la red que tomemos de referencia, que a cualquier otro punto de la red recíproca. Su importancia nace del hecho de que el rango de vectores $\vec{k}$ que tienen relevancia física se encuentra en su totalidad dentro de esta zona, luego nos es suficiente estudiar las propiedades del cristal dentro de la misma. Los vectores $\vec{k}$ que caen fuera de la primera zona de Brillouin son meras repeticiones de aquellos en el rango $-\pi < \vec{k}a \leq +\pi$ [9].

En la red recíproca podremos estudiar las propiedades referentes a las vibraciones de la red, ya que el espacio recíproco nos permite obtener las relaciones de dispersión de fonones, entre otras cosas, como veremos en apartados posteriores.

2.3. Parámetro de red

El parámetro de red no es más que la distancia entre átomos en una red. Como vamos a probar diferentes potenciales, debemos probar cuál es el parámetro de red que hace más estable el cristal de diamante para cada caso. Para ello, vamos a utilizar la ecuación de estado de Murnaghan, que nos relaciona el volumen del cristal con la presión a la que se encuentra, mediante el módulo de compresibilidad del material y su derivada respecto a la presión [33].

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (1)$$

Donde V_0 es el volumen de la celda fundamental antes de cualquier efecto de la presión, V es el volumen a presión P , B_0 es el módulo de compresibilidad y B'_0 su derivada con respecto a la presión.

También resulta útil utilizar una versión de la ecuación que nos relacione la energía de la red con su volumen, igualmente mediante el módulo de compresibilidad y su derivada. Esto se hace teniendo en cuenta que $P = -\frac{dE}{dV}$, y nos queda:

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

En nuestro caso, lanzaremos varias simulaciones a LAMMPS, fijando distintos parámetros de red. La simulación nos devuelve para cada parámetro de red, datos sobre la energía cinética, la energía potencial, energía total, energía de interacción entre dos átomos, presión, y fuerzas sobre los átomos. Con esto podemos hacer un ajuste para determinar el parámetro de red real, que será aquel que hace nula la presión interna del cristal. En el caso del ajuste a energía, el parámetro de red será aquel que minimiza la energía potencial. Estas simulaciones han sido realizadas a $T = 0K$, para quitarnos el efecto de las vibraciones de los átomos en el estudio de estas propiedades estáticas.

En la figura 5 mostramos un ejemplo del ajuste obtenido de las simulaciones a la ecuación de estado de Murnaghan.

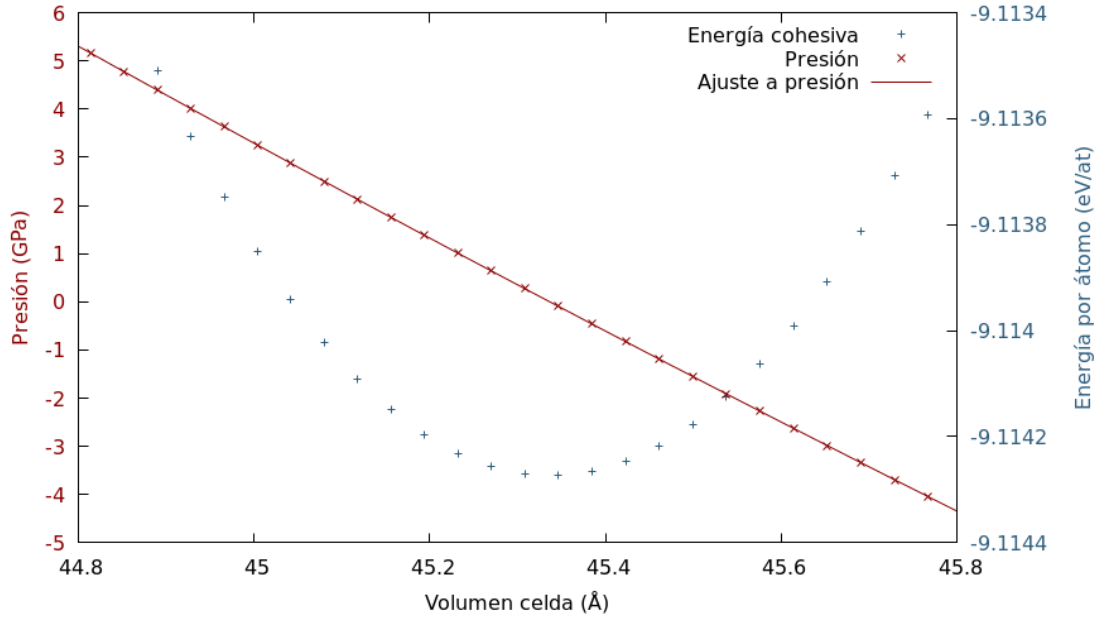


Figura 5: Presión y energía cohesiva por átomo en función del volumen de la celda a $T = 0K$

Esta misma ecuación de estado nos servirá además para obtener, ajustes no lineales a las ecuaciones 1 y 2, el valor del módulo de incompresibilidad B_0 y de su derivada respecto a la presión B'_0 , con lo que podremos tener una tabla de algunos parámetros obtenidos por dinámica molecular para cada potencial empírico que podremos comparar con datos experimentales.

2.4. Constantes elásticas

El tensor de elasticidad es un tensor de grado cuatro que describe mediante sus elementos las relaciones esfuerzo-tensión en materiales con elasticidad lineal. Se define mediante la relación

$$\sigma^{ij} = c^{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (3)$$

Al ser los tensores de relación y esfuerzo simétricos, el tensor de elasticidad cumple las simetrías [34]

$$c^{ijkl} = c^{jikl} = c^{ijlk} \quad (4)$$

Además, por tratarse de una red cúbica, las simetrías de la red hacen que en el diamante únicamente tengamos 3 constantes independientes, siendo estas c_{11} , c_{12} y c_{44} , luego estas son suficientes para obtener el resto de constantes [9, 35]. Por ejemplo, podremos encontrar el módulo de incompresibilidad a partir de estas [36]. Para su cálculo se puede utilizar un método incluido en la documentación de LAMMPS, que consiste en deformar el cubo de simulación en una de las 6 direcciones y medir la diferencia que esta deformación genera en el tensor de esfuerzo [37].

2.5. Modos normales de vibración

El desarrollo de este apartado se ha realizado en paralelo con el Dove [38]. Dentro de la red cristalina, los átomos se sitúan en posiciones de mínimos de energía potencial, dada esta por las múltiples interacciones entre los átomos del cristal. Los átomos, entonces, se moverán alrededor de las posiciones de equilibrio, lo que nos permite realizar un desarrollo de Taylor del potencial en un entorno de las posiciones de equilibrio r_0 .

$$E(\vec{r}) = E_0 + \left. \frac{\partial E}{\partial r} \right|_{r_0} |\vec{r} - \vec{r}_0| + \frac{1}{2!} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial r^2} \right|_{r_0} |\vec{r} - \vec{r}_0|^2 + \dots \quad (5)$$

Al ser el término de orden 0 una constante, podemos no tenerlo en cuenta para el desarrollo posterior. Además, el término de orden 1 se corresponde con la primera derivada del potencial en una posición de equilibrio, que al encontrarse en un mínimo del potencial debe necesariamente ser nula. Por ello, y siguiendo con la aproximación armónica, nos quedaremos únicamente con el término de orden 2, despreciando aquellos de orden superior. Entonces, la aproximación del potencial nos queda

$$E(\vec{r}) = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial r^2} \right|_{r_0} |\vec{r} - \vec{r}_0|^2 \quad (6)$$

Para este modelo armónico, veamos un caso en el que tenemos una cadena lineal diatómica, con átomos de distintas masas unidos por muelles de constante elástica C , y con separación entre las celdas dada por el parámetro de red a .

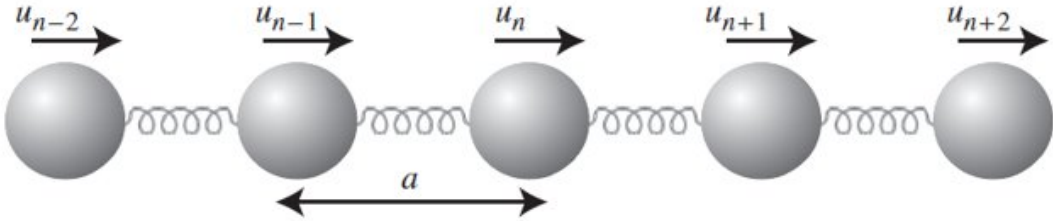


Figura 6: Cadena lineal monoatómica con átomos conectados por fuerzas armónicas, separados entre ellos por un parámetro de red a . Aquí, los vectores $\vec{u}$ representan desplazamientos con respecto a la posición de equilibrio [39].

Analicemos los desplazamientos alrededor de las posiciones de equilibrio mediante vectores $\vec{u}_{i,n}$ donde i es el índice del átomo y n es la celda en la que se encuentra con respecto a un origen que tomamos arbitrariamente. Si hacemos analogía con masas unidas por muelles, como se observa en la figura 6, podemos obtener la energía potencial elástica mediante la ley de Hooke, como

$$E(\vec{r}) = \frac{1}{2} K \sum_n |\vec{u}_{1,n} - \vec{u}_{2,n}|^2 + \frac{1}{2} K |\vec{u}_{2,n} - \vec{u}_{1,n+1}|^2 \quad (7)$$

Ahora podemos comparar ambas expresiones, y despejando la constante elástica, que en el caso de la red cristalina se llama constante de fuerza C , tenemos

$$C = \frac{\partial^2 E}{\partial u_{1,n} \partial u_{2,n}} \quad (8)$$

Mediante la formulación de Lagrange de la mecánica, podemos obtener las ecuaciones del movimiento. Necesitamos para ello conseguir la energía potencial y la cinética del sistema. Como ya tenemos la energía potencial, vayamos a su contraparte. Se define la energía cinética como

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 \quad (9)$$

Que, en nuestro caso, podemos escribir, para los átomos de tipo 1, como

$$E_c = \frac{1}{2} m_1 \sum_n \left| \frac{\partial u_{1,n}}{\partial t} \right|^2 \quad (10)$$

Para los átomos de tipo 2, sustituimos el subíndice 1 por el 2 y obtenemos la expresión apropiada.

Con esto podemos construir el lagrangiano.

$$L = E_c - E_p = \sum_n \frac{1}{2} \left(m_1 \left| \frac{\partial u_{1,n}}{\partial t} \right|^2 + m_2 \left| \frac{\partial u_{2,n}}{\partial t} \right|^2 \right) - \frac{C}{2} \left[\sum_n |u_{1,n} - u_{2,n}|^2 + |u_{2,n} - u_{1,n+1}|^2 \right] \quad (11)$$

Para la mecánica lagrangiana, la ecuación cuya resolución da la ecuación del movimiento es

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) - \frac{\partial L}{\partial q} = 0 \quad (12)$$

donde $q = u_{2,n}$ y por lo tanto su derivada temporal será $\dot{q} = \frac{du_{2,n}}{dt}$. Entonces,

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial (\partial u_{2,n} / \partial t)} \right) = \frac{\partial L}{\partial u_{2,n}} \quad (13)$$

$$M_2 \frac{\partial^2 u_{2,n}}{\partial t^2} = C(u_{1,n} + u_{1,n+1} - 2u_{2,n}) \quad (14)$$

La expresión para M_1 se obtiene de forma análoga tomando $q = u_{1,n}$. Debido a que trabajamos con una red cristalina perfecta, debe ocurrir que las soluciones tengan invariancia traslacional. Aplicando el teorema de Bloch, llegamos a

$$\vec{u}_{i,n}(t) = \vec{u}_i e^{i(\vec{k}na - \omega t)} \quad (15)$$

donde $n \in \mathbb{N}$, $\vec{k}$ es el vector de onda y ω la frecuencia angular.

Teniendo en cuenta esta invarianza, podemos reescribir la ecuación anterior como

$$M_1 \omega^2 \vec{u}_1 = C(2\vec{u}_1 - \vec{u}_2 - \vec{u}_2 e^{-i\vec{k}a}) M_2 \omega^2 \vec{u}_2 = C(2\vec{u}_2 - \vec{u}_1 - \vec{u}_1 e^{+i\vec{k}a}) \quad (16)$$

Ahora, si definimos $\vec{e}_1 = \sqrt{M_1} \vec{u}_1$ podemos reescribir estas ecuaciones de forma matricial, obteniendo

$$\omega^2 \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2C/M_1 & -C(1 + e^{-i\vec{k}a}/\sqrt{M_1 M_2}) \\ -C(1 + e^{+i\vec{k}a}/\sqrt{M_1 M_2}) & 2C/M_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \end{pmatrix} \quad (17)$$

$$\omega^2 e = D e$$

Donde D es la denominada Matriz Dinámica. Vemos que esto no es más que una ecuación de autovalores, luego diagonalizar esta matriz D nos dará el cuadrado de las frecuencias de los modos normales como autovalores, y los vectores desplazamiento asociados a ellos como autovectores.

Hasta ahora, estábamos resolviendo el sistema para una cadena lineal diatómica con dos átomos de masas M_1 y M_2 , pero esta matriz dinámica puede ser generalizada para una red tridimensional como la de nuestro caso, obteniendo entonces los términos de la matriz como [40]

$$D_{j,j'}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{m_j m_{j'}}} \sum_{n'} \Phi_{n,n'}^{j,j'} e^{i\vec{k}(\vec{r}_{j,n} - \vec{r}_{j',n'})} \quad (18)$$

Aquí aparece un término $\Phi_{n,n'}^{j,j'}$ que es el coeficiente de fuerzas entre el átomo j de la celdilla n y el átomo j' de la celdilla n' . Cabe destacar que en nuestro caso el cristal es monoatómico y, por lo tanto, $m_j = m_{j'}$. Para hallar estos términos, teniendo en cuenta que los coeficientes aparecen de la derivada segunda de la energía de la forma

$$C_{i,j}^{\alpha,\beta} = \frac{\partial^2 E}{\partial u_i^\alpha \partial u_j^\beta} = \frac{\partial}{\partial u_i^\alpha} \left(\frac{\partial E}{\partial u_j^\beta} \right) = -\frac{\partial F_j^\beta}{\partial u_i^\alpha} \quad (19)$$

Para hacer esta derivada de la fuerza, haremos uso de la definición de la derivada por diferencias finitas centrada, para llegar a la expresión

$$\frac{\partial F_j^\beta}{\partial u_i^\alpha} \approx \frac{F_j^\beta(x+h, y, z) - F_j^\beta(x-h, y, z)}{2h} \quad (20)$$

Finalmente debemos ser capaces de obtener estos coeficientes de fuerzas y podremos obtener nuestra Matriz Dinámica y con ello los modos normales de vibración a partir de las simulaciones atomísticas. El procedimiento a seguir es el siguiente:

1. Elegimos un átomo, que desplazaremos en las 3 direcciones del espacio, en sentido positivo y negativo, en una cantidad h .
2. Calculamos la fuerza que este desplazamiento produce en el resto de los átomos de la celda de estudio, y con ello construimos la matriz de los coeficientes de fuerzas. Esta matriz será de tamaño $3N \times 3N$, siendo N el número de átomos de la celda.
3. Mediante la ecuación 18, construimos la Matriz Dinámica del sistema en el punto $\vec{k}$ del espacio recíproco deseado.
4. Diagonalizamos la Matriz Dinámica para obtener los modos normales de vibración.

Los programas utilizados para, mediante las salidas de LAMMPS, obtener tanto la matriz de coeficientes de fuerzas como la matriz dinámica y su diagonalización, fueron cedidos por el grupo MMM y extraídos del TFG de Carmen Martín Valderrama, *Caracterización estructural del silicio amorfo mediante modelado computacional* [41]. Tras ser cedidos, hubo que realizar algunas modificaciones en el código para poder ser utilizado con diamante, y que además acepte parámetros de diferentes potenciales sin tener que recompilar el código cada vez.

2.6. Convergencia de los potenciales

Para obtener buenos resultados en las simulaciones, debemos utilizar un tamaño de celda suficientemente grande como para que el efecto del potencial no se extienda más lejos del tamaño de la misma. Esto significaría que el potencial no está actuando de la forma que debería y la simulación no sería correcta. Por otra parte, no queremos hacer el tamaño de la celda demasiado grande, ya que el número de átomos aumentaría y con ello

el tiempo de cada una de las simulaciones. Debemos encontrar un punto intermedio, por lo que resulta conveniente hacer un análisis de la convergencia de los potenciales. Para ello, vamos a medir la frecuencia de los fonones TO (transversales ópticos) en el punto Γ . Nos limitamos a este punto ya que es más sencillo obtener los resultados. Según la ecuación 18, al encontrarnos en un punto con $\vec{k} = (0,0,0)$, la exponencial no tiene ningún efecto, ya que sencillamente valdrá 1.

El resultado del estudio de convergencia, para el caso del potencial ACE, se muestra en la figura 7.

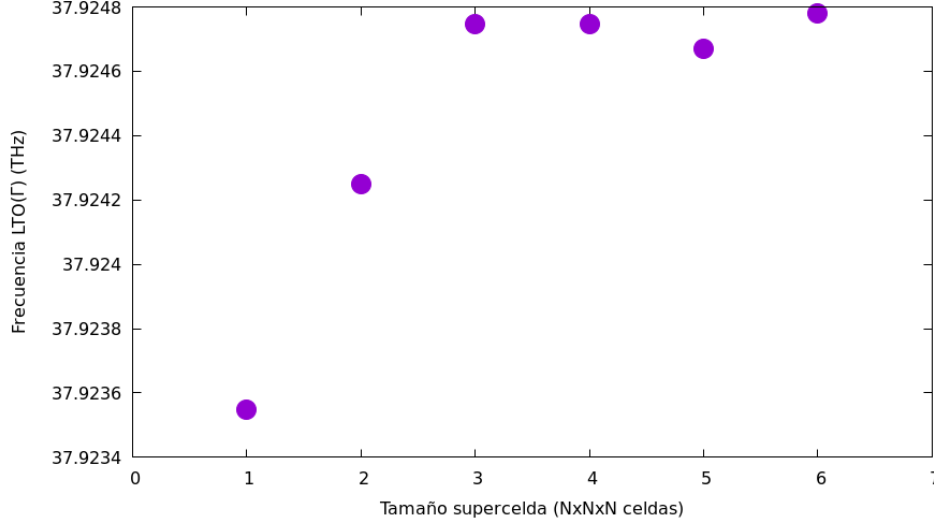


Figura 7: Convergencia potencial ACE

Esto quiere decir que si utilizamos el tamaño de celda 6x6x6, será suficiente sin exceder el tiempo de computación razonable. Cabe destacar que en cualquier caso, debemos tener una celda de simulación que tenga al menos el doble de radio que el radio de corte del potencial. Esto quiere decir que, si el potencial tiene efecto hasta 10 Å, entonces el tamaño de nuestra supercelda debe ser como mínimo de 20 Å.

Este estudio de convergencia fue especialmente largo, teniendo lugar a lo largo de varios meses en total. El coste computacional de algunos de los potenciales es altísimo, como explicaremos en un apartado posterior. Primero debemos encontrar el parámetro de red predicho para cada potencial, y después generar superceldas de distintos tamaños en las que realizaremos todo el proceso descrito en el apartado 2.5. Es una alta cantidad de simulaciones, y los nodos de simulación de los que disponíamos era limitado. En condiciones ideales, el estudio de convergencia se hubiera realizado para tamaños de celda aún mayores, para verificar con total seguridad que no se dispare de alguna manera la predicción de las propiedades, pero esto hubiera significado un trabajo de varios meses más. Por ello, nos restringimos a una convergencia para superceldas de hasta 8x8x8 para los potenciales clásicos y de un tamaño de 6x6x6 para los potenciales ML. En todos los casos parecía haber convergencia dentro de este rango de tamaños de supercelda.

2.7. Relaciones de dispersión de fonones

Otra propiedad que podemos obtener de la matriz dinámica son las relaciones de dispersión de fonones. Los fonones son unas cuasipartículas que cuantizan las vibraciones en los sólidos de la misma forma que los fotones cuantizan la luz. Se puede pensar en fonones como estados excitados de los modos normales de vibración para estructuras elásticas con partículas interactuantes, en el marco de la cuantización de la mecánica cuántica.

Estas nos relacionarán las energías de los fonones con sus vectores de onda $\vec{k}$, para una determinada dirección. La anisotropía de la red hace que no todas las direcciones sean

equivalentes, pero puede ser interesante tomar aquellas que poseen una fuerte simetría en la red recíproca.

Experimentalmente, se puede obtener mediante dispersión inelástica de neutrones [42], y por lo tanto, nos puede servir como una forma más de contrastar la veracidad de cada uno de los potenciales.

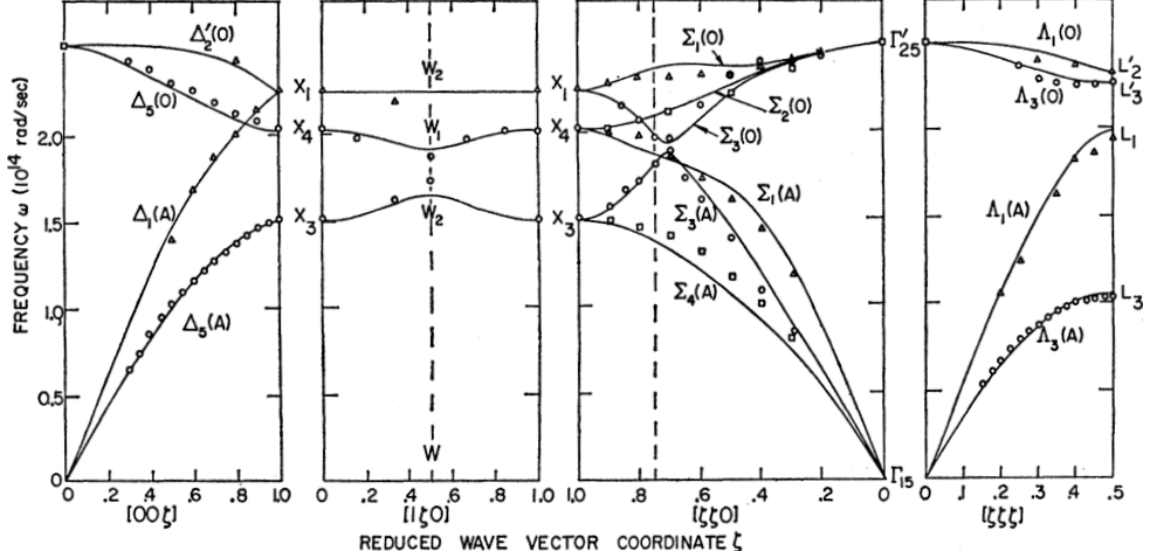


Figura 8: Relación de dispersión de fonones del diamante experimental[43]

Ya que tenemos esta dispersión de fonones experimental, mostrada en la figura 8, realizaremos el mismo camino de la red recíproca en nuestro caso. Para ello, generamos un fichero de entrada para el programa que nos genera la dispersión de los fonones. El camino a seguir será el siguiente:

$$\begin{aligned}
 (0, 0, 0) &\rightarrow (1, 0, 0) \text{ 50 puntos} \\
 (1, 0, 0) &\rightarrow (1, 1, 0) \text{ 50 puntos} \\
 (1, 1, 0) &\rightarrow (0, 0, 0) \text{ 70 puntos} \\
 (0, 0, 0) &\rightarrow \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \text{ 43 puntos}
 \end{aligned}$$

Esta elección de puntos se hizo con el fin de comparar los datos simulados con los experimentales, haciendo que coincidan las coordenadas de los vectores de onda para que la visualización sea más apropiada. Una vez más, el programa para obtener las relaciones de dispersión de fonones fue extraído del TFG de Carmen Martín Valderrama, y fueron adaptados para su uso con el diamante y para diferentes potenciales.

2.8. Densidad de estados de fonones (PDOS)

La densidad de estados de fonones entonces, mide la cantidad de fonones que se encuentran en un intervalo de frecuencias $[\omega, \omega + \delta\omega]$ por unidad de volumen, y resulta de gran importancia para determinar algunas propiedades, por ejemplo, calor específico, conductividad térmica o conductividad eléctrica. Para obtener esta, deberíamos realizar una integral a todos los puntos de la red recíproca, pero esto supone un coste computacional alto y no resulta conveniente, de forma que utilizaremos otro procedimiento. Tomaremos un mallado en la red recíproca que otorga un valor de peso a cada punto en base a su simetría. Sumando esta contribución punto a punto, conseguimos convertir la integral en un sumatorio [44]. De esta forma, con unos pocos puntos especialmente elegidos para tener

equivalentes simétricos, podemos mallar la red y con ella hacer un muestreo de puntos k .

Puede ser necesario ajustar el tamaño del mallado y el tamaño de la red, según en qué condiciones se vaya a trabajar. Para nuestro caso, tomaremos una supercelda suficientemente grande como para que el potencial pierda su efecto antes de llegar al límite de la zona, por lo que el tamaño de nuestra celda de Brillouin será pequeño ya que crece de forma inversa al volumen de la red real. Esto, junto con un mallado con una densidad grande de puntos, nos asegurará que el resultado del sumatorio se acerca al valor que obtendríamos de la integral.

Una vez obtenidas las densidades de estados, procedemos a hacer una convolución con una gaussiana para obtener una gráfica que podamos comparar con los resultados experimentales de trabajos anteriores para poder comparar una vez más el desempeño de cada potencial para predecir propiedades del diamante.

2.9. Calor específico

Conocer la densidad de estados de fonones nos permite obtener también el calor específico, una propiedad ampliamente estudiada en los experimentos y que por lo tanto va a ser buen indicador de la validez de los potenciales. Se define calor específico como la energía que necesitamos ceder a una unidad de masa para que su temperatura aumente en $1K$. Entonces, sencillamente

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (21)$$

Podemos expresar esta en términos de $D(\omega)$ como

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \int \hbar\omega D(\omega) \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega \quad (22)$$

Aquí podemos utilizar la técnica de Feynman para derivar bajo el signo integral para introducir la derivación dentro de la integral, y obtenemos

$$c_v = \int \hbar\omega D(\omega) \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega \right) \quad (23)$$

Ya que $D(\omega)$ es independiente de la temperatura. Por último, ya que el único factor que sí depende de la temperatura es el factor de ocupación de Bose-Einstein, podemos hacer la derivada y llegamos a [9]

$$c_v = \int \left(\frac{\hbar\omega}{T} \right)^2 \frac{D(\omega) e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{k_B \left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} d\omega \quad (24)$$

Evaluando esta integral para todas las posibles ω podemos obtener el calor específico a la temperatura T que busquemos. Este método es representativo de la realidad para bajas temperaturas, por debajo de la temperatura de Debye, y por lo tanto calcularemos un valor del calor específico a 300K. El código utilizado para hacer estos cálculos se muestra en el anexo II.1.

2.10. Caracterización termodinámica de defectos

La presencia de defectos puntuales y de impurezas en los materiales juega un papel fundamental en las propiedades físicas de un material. El estudio experimental de estos es a menudo complicado e indirecto, siendo necesaria una creativa combinación de experimentos para obtener la información deseada. Por ello, el estudio de defectos mediante

simulaciones ha surgido como una nueva y poderosa forma de estudio que puede complementar los experimentos, e incluso puede ser usada como herramienta de predicción [45]. Vamos a analizar 5 defectos distintos, todos ellos intrínsecos de átomos de carbono, por lo que tenemos vacantes, intersticiales y átomos desplazados, pero no impurezas y los defectos derivados de estas, como el complejo nitrógeno-vacante. Para el modelado de defectos vamos a realizar una caracterización termodinámica de los mismos.

En general, ya que vamos a calcular propiedades de los defectos, lo que haremos será comparar parámetros de la red perfecta con aquellos de la red con el defecto. Pero para poder hacer una buena comparación, debemos tener de alguna forma redes con el mismo número de átomos. Para hacer un balance, el procedimiento más común es dividir la propiedad a estudiar de la red perfecta entre el número de átomos total de la misma, y multiplicarlo por el número de átomos de la red con defecto. Por tanto, para todo el cálculo de propiedades, tendremos que hacer lo siguiente

$$X^f = X^d - (N_{at}^p + N_{at}^d) \frac{X^p}{N_{at}^p} \quad (25)$$

Donde X será la propiedad a estudiar, y el superíndice f indica que es de la formación de un defecto. Los superíndices p y d indican la red perfecta y con defectos, respectivamente. N indica el número de átomos, y para el defecto será, por ejemplo, -1 si el defecto es una vacante, o +1 si el defecto es un intersticial.

2.10.1. Energía de formación de los defectos

Para obtener la energía de formación del defecto, debemos hacer una resta entre la energía cohesiva de los átomos de la red con defecto, y la de los átomos de la red perfecta. Volviendo a la ecuación 25, la forma de calcular esta energía será

$$E^f = E^d - (N_{at}^d + N_{at}^p) \frac{E^p}{N_{at}^p} \quad (26)$$

Hacemos entonces una simulación en LAMMPS en la que pedimos que calcule la energía cohesiva para cada defecto, y utilizamos los valores de la red perfecta que obtuvimos cuando hicimos el cálculo del parámetro de red para cada potencial.

2.10.2. Entalpía y volumen de formación de los defectos

Ya sabemos que para encontrar la entalpía debemos utilizar la expresión

$$H^f = U + pV^f \quad (27)$$

Donde H^f es la entalpía de formación y V^f es el volumen de formación de un defecto. Debido a la presencia de un defecto en la red, la fuerza que sentirán los átomos vecinos será distinta a aquella de la red perfecta. Esto provoca una variación en la longitud de los enlaces, lo que nos lleva a un cambio de volumen que llamamos el volumen de formación. Para encontrar este valor, el procedimiento habitual es utilizar la expresión

$$V^f = \frac{\partial H^f}{\partial p} \quad (28)$$

Lo cual nos requiere de encontrar la ecuación para la entalpía y derivarla, cosa que no es sencilla ya que estamos utilizando procedimientos numéricos. La alternativa será obtener una representación de la entalpía frente a la presión, cuya pendiente nos dará la derivada. Para ello, hacemos una simulación en LAMMPS para que nos devuelva la energía interna de cada átomo y la presión del sistema cuando variamos el parámetro de red. De esta forma, tendremos controlados todos los parámetros, y podremos representar gráficamente

y realizar un ajuste. Debemos tener en cuenta que las simulaciones del resto de parámetros están siendo realizadas para presión nula, por lo que buscaremos la pendiente para el punto $p = 0$. Mostramos un ejemplo de la representación de la entalpía frente a la presión en la figura 9

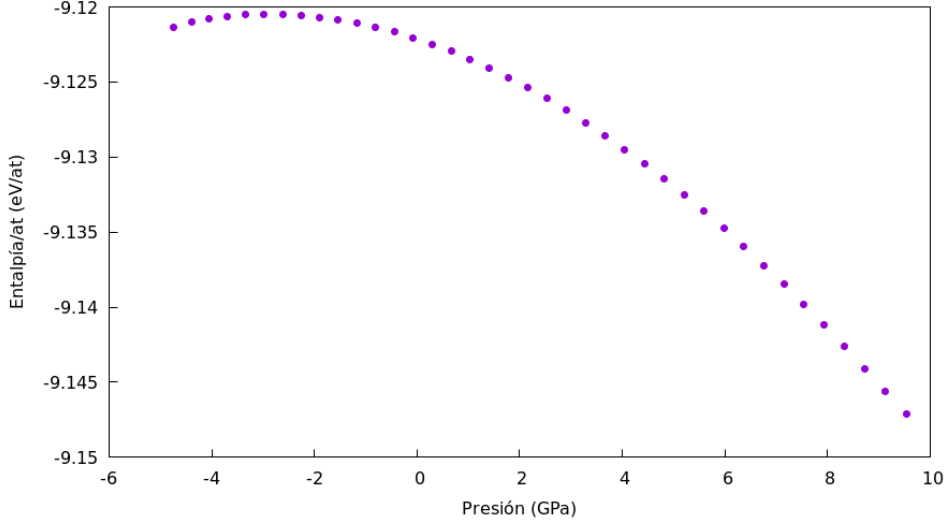


Figura 9: Representación H-p para el defecto 0-1 estudiado con el potencial ACE

2.10.3. Entropía vibracional y configuracional

Para nuestro sistema, descompondremos la entropía en una componente configuracional y una parte vibracional. La parte configuracional es la que obtenemos mediante la ecuación de Boltzmann

$$S_{cfg} = k_B \ln(W) \quad (29)$$

Donde W es el número de posibles microestados en el sistema. Podemos ver de la ecuación 28 que la presencia de defectos es favorable termodinámicamente. Ya que $W \geq 1$, entonces S_{cfg} es siempre positivo. De la ecuación 27 vemos entonces que el término $-TS_{cfg}$ será negativo, contribuyendo entonces los defectos a la estabilidad del sistema. El valor de W se puede obtener mediante combinatoria, sabiendo en el caso de los defectos, el número de posiciones en las que éste puede aparecer. La forma de obtenerlo será

$$W = \binom{N}{K} = \frac{N!}{K!(N-K)!} \quad (30)$$

Donde N es el número de posiciones en las que se puede colocar un defecto y K es el número de defectos que vamos a colocar. Si solo tenemos un defecto, entonces

$$\binom{N}{1} = \frac{N!}{1!(N-1)!} = \frac{N \times (N-1)!}{1 \times (N-1)!} = N$$

Donde N será el número de estados que puede ocupar este defecto. Algunos defectos pueden en la misma posición ocupar configuraciones distintas. Para dar cuenta de esta degeneración, añadiremos un factor g que será el número de grados de libertad internos del defecto en cuestión [45]. Por ejemplo, para una vacante $g = 3$, ya que los átomos vecinos tienen 3 formas de acercarse distintas, pero para un defecto tipo dumbell, $g = 3$, ya que puede organizarse de 3 formas distintas en la misma posición. Con esto y la ecuación anterior, tendremos que

$$W = gN \quad (31)$$

Finalmente, debemos tener en cuenta que intentamos obtener el valor de la entropía configuracional por átomo, lo que quiere decir que dividiremos el número de microestados por

el número de átomos, obteniendo finalmente

$$W = g$$

Y por lo tanto

$$S_{cfg} = k_B \ln(g) \quad (32)$$

En nuestro caso de estudio, en el cual la red será perfecta salvo por un único defecto presente en esta.

Por otra parte, tenemos la contribución vibracional. Es una medida del tamaño del espacio de fases de posiciones y momentos en el que vibran los fonones. Es, por lo tanto, dependiente de la temperatura, ya que a mayor temperatura, mayor será el espacio de fases. Se puede calcular su valor mediante los modos normales de vibración del sistema [46, 47], que en nuestro caso hemos podido conseguir gracias a la diagonalización de la matriz dinámica.

$$S_{vib} = k_B \sum_{i=1}^{3N} \left[-\ln(1 - e^{-\beta \varepsilon_i}) + \frac{\beta \varepsilon_i}{e^{\beta \varepsilon_i} - 1} \right] \quad (33)$$

Donde $\beta = \frac{1}{k_B T}$, y $\varepsilon_i = h\nu_i$. Podemos reescribir esta expresión [48], obteniendo

$$S_{vib} = k_B \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{x}{2} \coth \frac{x}{2} - \ln \left(2 \sinh \frac{x}{2} \right) \right] \quad (34)$$

Donde $x = \beta \varepsilon_i = \frac{h\nu_i}{k_B T}$. En el movimiento vibratorio de los átomos de un cristal de diamante, la presencia de un defecto puede romper la degeneración de algunas frecuencias de vibración.

El código empleado para realizar estos cálculos se muestra en el anexo II.2.

2.10.4. Energía libre de Gibbs

La energía libre de Gibbs es un potencial termodinámico que nos puede dar mucha información sobre el estado de un sistema. Es mínima cuando un sistema se encuentra en equilibrio termodinámico. Por ello, se puede utilizar como una medida del trabajo reversible que puede realizar el sistema, a presión y temperaturas constantes. Para empezar, podremos saber si su formación es un proceso espontáneo o no, en función del signo de la variación ΔG . Además, es sencillo obtener la concentración de un tipo específico de defecto conociendo su energía libre de Gibbs, dada la ecuación

$$c_{eq} = N \exp \left(- \frac{G^f}{k_B T} \right) \quad (35)$$

Donde G^f es la energía libre de formación del defecto cuya concentración en el equilibrio buscamos, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y N es el número de átomos del sistema. La ecuación para obtener la energía libre de Gibbs es

$$G^f = E^f + pV^f - TS^f \quad (36)$$

Ahora bien, como la entalpía es $H = U + pV$, podemos reescribir la expresión anterior como

$$G^f = H^f - TS^f \quad (37)$$

Como ya hemos ido encontrando todos estos términos, nos resulta ahora sencillo obtener la energía libre de Gibbs de formación para cada uno de los defectos, y con ello concluir la caracterización termodinámica de los mismos.

2.11. Estructura de los defectos

Hemos estudiado 4 defectos distintos a lo largo de este trabajo. Para empezar, tenemos los dos defectos intrínsecos más relevantes, que son el intersticial y la vacante, que ya hemos visto en las figuras 2 y 3. Además, tenemos un defecto divacante, y una segunda configuración para el intersticial. Comenzamos viendo la vacante simple. En las figuras 10 y 11 podemos ver la estructura del defecto. Nótese que el átomo que aparece en azul corresponde justamente con el átomo que no está en la red.

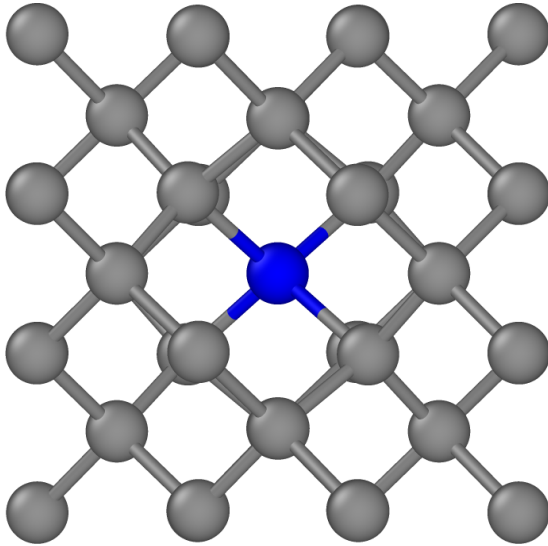


Figura 10: Estructura del defecto vacante vista desde la dirección $[100]$

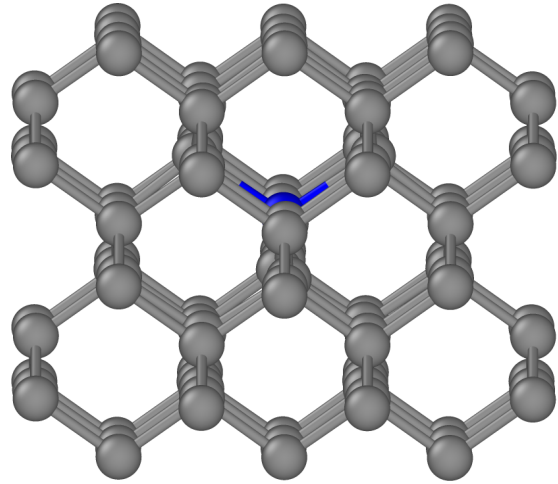


Figura 11: Estructura del defecto vacante vista desde la dirección $[110]$

Es el tipo más sencillo de defecto en el que tenemos la ausencia de un átomo, dejando tras de sí una posición sin ocupar.

Por otro lado tenemos dos intersticiales distintos. El primero de ellos es el llamado "dumbell", ya que su estructura recuerda a una mancuerna. En este caso, la posición que debería ocupar un solo átomo está ahora ocupada por dos, formando esa estructura de mancuerna. Vemos la estructura del defecto en las figuras 12 y 13, en las que los átomos en rojo son los dos que ocupan la posición que debería ocupar uno solo de ellos.

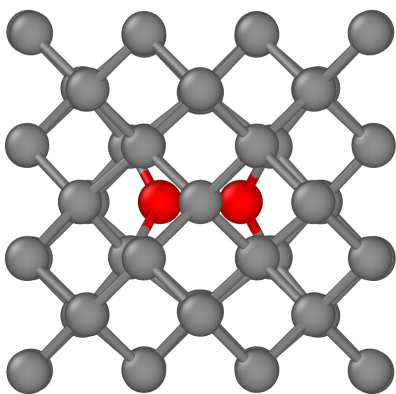


Figura 12: Estructura del defecto intersticial dumbell vista desde la dirección $[100]$

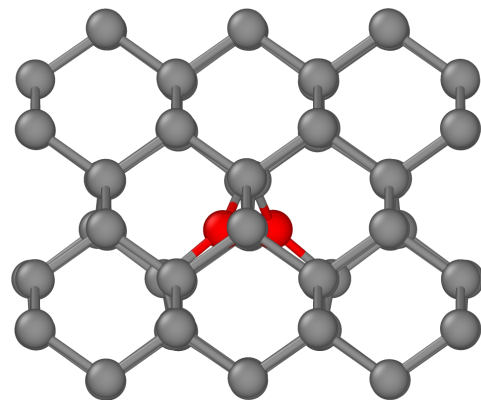


Figura 13: Estructura del defecto intersticial dumbell vista desde la dirección $[110]$

Por último, tenemos una segunda configuración del intersticial. Esto resulta interesante porque podemos analizar cuál de los dos es más favorable en determinadas condiciones de presión y temperatura, e incluso ver si puede haber una transformación de uno al otro al variar estas condiciones. Esta configuración es algo más complicada que la anterior, y se forma por el movimiento de 3 átomos distintos, con un cuarto siendo intersticial, teniendo un total de 4 átomos en posiciones no definidas de la red. Vemos en las figuras 14 y 15 este defecto desde dos puntos de vista distintos.

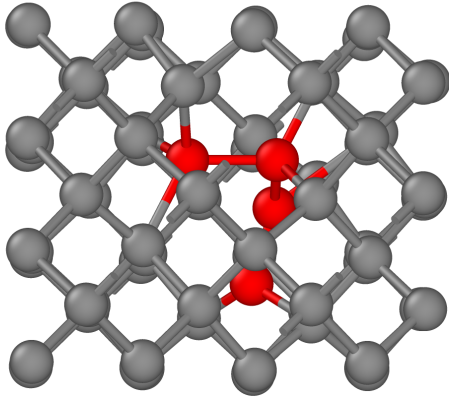


Figura 14: Estructura del defecto intersticial en su segunda configuración vista desde la dirección $[100]$

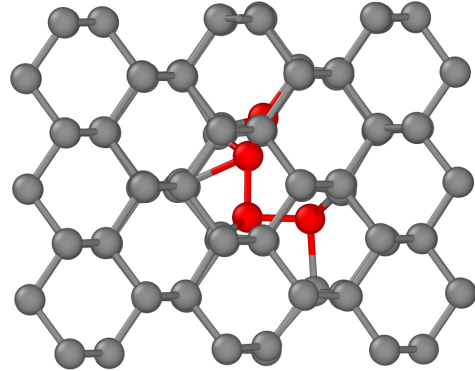


Figura 15: Estructura del defecto intersticial en su segunda configuración vista desde la dirección $[110]$

Resulta interesante en primer lugar estudiar los dos defectos intrínsecos básicos por el hecho de serlos, ya que otras estructuras pueden ser combinaciones de vacantes e intersticiales simples. Dentro del grupo MMM se han encontrado estos defectos como posibles configuraciones de vacante (una única) e intersticial (dos configuraciones diferentes). Esto es, mediante técnicas de *ab initio*, se genera una red de diamante y se elimina un átomo. Ahora se deja evolucionar la red y se analiza el comportamiento de la estructura del defecto. En el caso de la vacante sólo se encontró una posible configuración, mientras que para la intersticial se encontró mayormente en configuración dumbell, pero aparecía en una muy pequeña proporción en esta segunda configuración. Por ello, estos son los tres defectos que vamos a estudiar ahora utilizando dinámica molecular.

Al comienzo de este trabajo se realizó el estudio de otros 3 defectos, que eran un divacante, y dos configuraciones diferentes de un diintersticial. Debido a que los resultados no eran apropiados, se decidió eliminar estos debido a que no eran representativos de la realidad.

3. Resultados y discusión

3.1. Selección del potencial

Una vez obtenidos los resultados de propiedades predichas por cada potencial, lo primero que haremos será comparar con resultados experimentales para determinar cuál de ellos será el más apropiado para realizar la caracterización termodinámica de los defectos. En este sentido, el objetivo global es obtener un potencial con el que podamos hacer estudios completos de propiedades de carbono, tanto en estructura diamante como grafito, y otras fases. Por ello, el trabajo realizado por mi compañero Jorge Paulet Climent [49] también es importante para la selección del potencial. Gracias a su estudio, podemos saber de antemano que los potenciales REBO y Tersoff deben ser descartados, ya que no reproducen las propiedades del grafito. Esto se debe a que no incluyen la interacción de Van der Waals, que, a pesar de tener un efecto pequeño en el enlace carbono-carbono, sigue siendo relevante. A pesar de ello, fueron incluidos en este trabajo ya que se realizaron todos los estudios utilizando ámbos, y puede ser interesante utilizar tal vez alguno de ellos si sus predicciones para el diamante son apropiadas.

Para las tablas presentadas a continuación, el código de colores significa lo siguiente:

- Verde: El valor se aleja menos de un 2 % de la referencia.
- Amarillo: El valor se aleja entre un 2 % y un 10 % de la referencia.
- Rojo: El valor se aleja más de un 10 % de la referencia.

3.1.1. Ecuación de Murnaghan

El estudio de las propiedades obtenidas por cada potencial se ha realizado utilizando datos sobre el parámetro de red, la energía cohesiva de los átomos dentro de la red, el coeficiente de incompresibilidad y su derivada, mediante el ajuste a la ecuación de estado de Murnaghan. Los resultados obtenidos en este caso se exponen en la tabla 3.

	Potencial	E_0 (eV)	B_0 (GPa)	B'_0	r_0 (Å)
Sin VdW	REBO	-7.37	442.0 / 441.9	4.61 / 4.61	3.566 / 3.565
	Tersoff	-7.37	425.9 / 425.9	3.87 / 3.87	3.566 / 3.566
Con VdW	AIREBO	-7.46	454.3 / 454.3	4.70 / 4.70	3.557 / 3.557
	AIREBOM	-7.46	454.3 / 454.3	4.70 / 4.70	3.557 / 3.557
	LCBOP	-7.35	438.8 / 438.7	5.05 / 5.05	3.565 / 3.565
Machine Learning	ACE	-9.13	413.0 / 437.4	5.04 / 3.70	3.565 / 3.566
	GAP20U+gr	-7.91	202.0 / 211.2	14.27 / 14.64	3.584 / 3.581
	SNAP-ZBL	-9.09	435.7 / 435.4	3.49 / 3.46	3.573 / 3.573
	Referencias	-7.37	443.8	3.65-3.80	3.557

Tabla 3: Predicción de los potenciales mediante la ecuación de estado de Murnaghan frente a valores experimentales. [50]

Donde E_0 es la energía cohesiva por átomo, B_0 es el módulo de compresibilidad y B'_0 su derivada y r_0 es el parámetro de red. Cuando aparecen dos valores separados por una barra, significa que el primero corresponde al ajuste a energías de la ecuación 2 y el segundo al ajuste a presiones de la ecuación 1.

En los valores calculados para el caso del parámetro de red y del módulo de compresibilidad, vemos cómo estos dos métodos de ajuste dan valores diferentes para el mismo potencial, en el caso de los entrenados por ML. Esto es porque los potenciales empíricos clásicos incluyen una simetría intrínseca que hace que ambos ajustes sean prácticamente

equivalentes. En cambio, ACE, GAP y SNAP, al ser sencillamente entrenados con bases de datos, no tienen esta simetría matemática, ya que no se basan en una forma concreta de potencial. En este sentido, no estamos utilizando un potencial creado por aproximaciones físicas, y el entrenamiento simplemente arroja valores diferentes para cada ajuste.

3.1.2. Constantes elásticas

También obtuvimos, mediante las deformaciones de la red de simulación, las tres constantes elásticas independientes. El código de simulación para esta predicción viene como parte de la documentación de LAMMPS. Mostramos los resultados obtenidos en la tabla 4, donde c_{11} , c_{12} y c_{44} son las constantes elásticas independientes.

	Potencial	c_{11} (GPa)	c_{12} (GPa)	c_{44} (GPa)
Sin VdW	REBO	1076	125	721
	Tersoff	1074	101	642
Con VdW	AIREBO	1121	122	757
	AIREBOM	1095	127	729
	LCBOP	1076	120	572
Machine Learning	ACE	1021	146	547
	GAP20U+gr	853	40	503
	SNAP-ZBL	1052	126	556
	Referencias	1079	124	578

Tabla 4: Constantes elásticas predichas por cada potencial frente a valores experimentales. [50]

Nos es inmediato ahora descartar el potencial GAP. Se realizaron las simulaciones con dos entrenamientos distintos de GAP, siendo el más avanzado GAP20U+gr y, aún así, se aleja considerablemente de los valores de referencia, tanto en la tabla 3 del ajuste a la ecuación de estado de Murnaghan como en este caso de las constantes elásticas.

3.1.3. Relaciones de dispersión

Para el estudio de las propiedades de los defectos, un elemento crucial serán los fonones. El estudio de la frecuencia de los fonones ópticos, tanto longitudinales como transversales, en el punto Γ del espacio recíproco ($\omega_{LTO}(\Gamma)$), nos dará información valiosa sobre las predicciones vibratorias del potencial. Podemos obtener el valor mediante la diagonalización de la matriz dinámica en este punto. En la tabla 5 mostramos los resultados obtenidos para cada potencial.

	Potencial	$\omega_{LTO}(\Gamma)$ (THz)
Sin VdW	REBO	47.2
	Tersoff	47.0
Con VdW	AIREBO	49.7
	AIREBOM	47.6
	LCBOP	33.2
Machine Learning	ACE	37.9
	GAP20U+gr	36.6
	SNAP-ZBL	47.2
	Referencias	39.9

Tabla 5: Frecuencia de los fonones transversales y longitudinales en el punto Γ predichas por cada potencial frente al valor experimental. [51]

Nos quedan entonces algunas elecciones posibles de potenciales. Ya que también realizamos el estudio para todos los potenciales de la dispersión de fonones y la densidad de estados de fonones, usaremos también esta información para filtrar potenciales. En la figura 16 mostramos esta dispersión de fonones obtenidas con el potencial ACE. Las imágenes de los potenciales que no son ACE se han dejado en el anexo de imágenes.

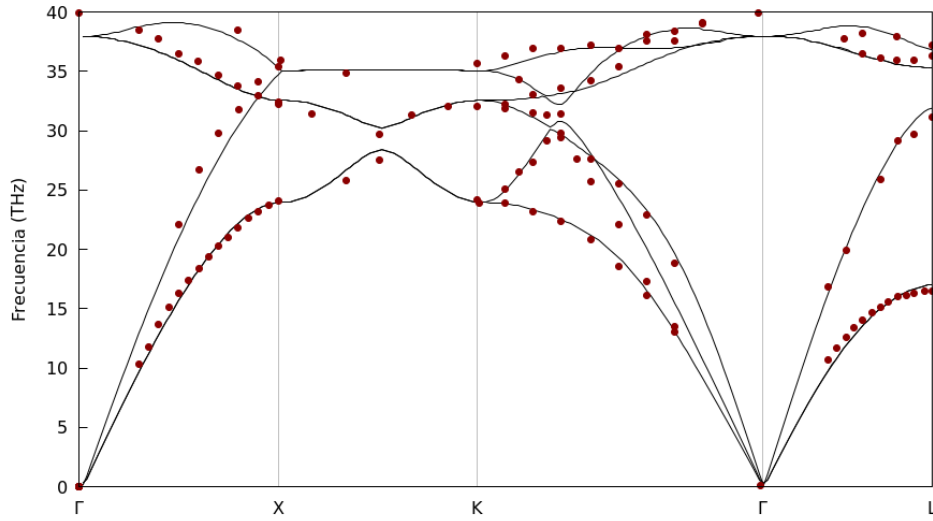


Figura 16: Relación de dispersión de fonones para el potencial potencial ACE

A pesar de que en el punto Γ tengamos una diferencia entre las frecuencias experimental y la obtenida por el código, es interesante hacer una normalización a este valor para ver las tendencias relativas del potencial. Haciendo esto, tenemos la gráfica mostrada en la figura 17.

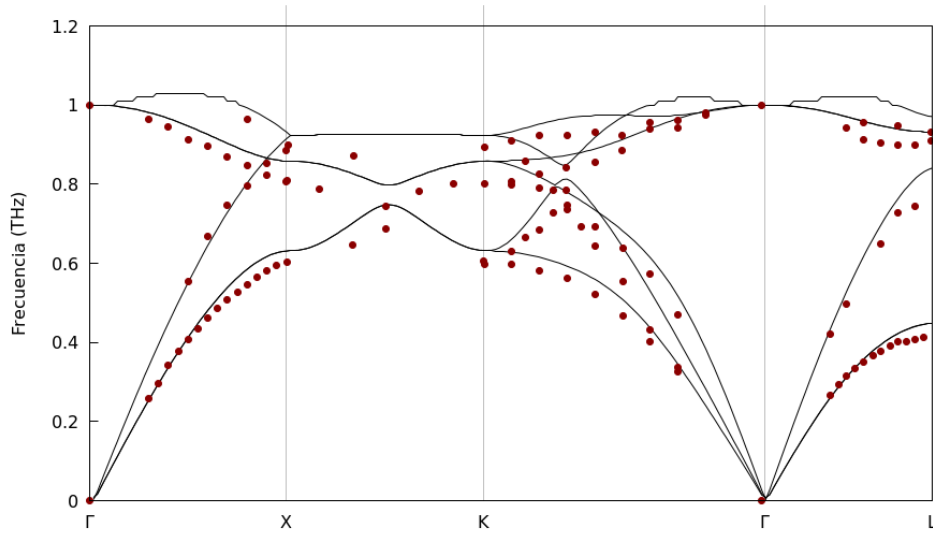


Figura 17: Relación de dispersión de fonones normalizada para el potencial potencial ACE

Por último dentro del estudio de los fonones, calculamos la densidad de estados de fonones utilizando el método explicado en el apartado 2.8, y lo mostramos en la figura 18.

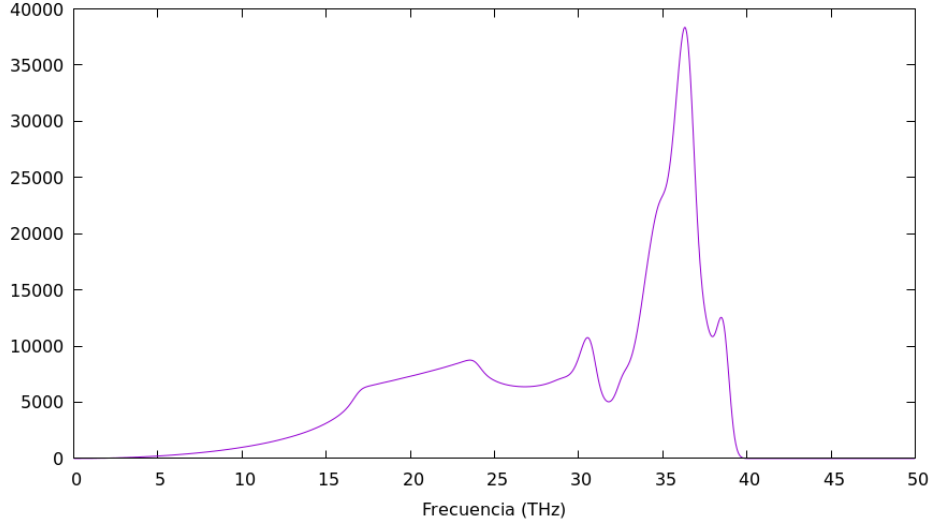


Figura 18: Densidad de estados de fonones potencial ACE

De la figura 18 podemos ver como ACE presenta una predicción de la relación de dispersión de fonones muy similar a la experimental, incluso antes de realizar la renormalización. Es un buen candidato para ser usado como potencial para estudiar los defectos.

Vemos en la tabla 6 un resumen que compara las dispersiones de fonones de cada potencial frente a la experimental.

Potencial	Absolutas		Normalizadas	
	Ramas ópticas	Ramas acústicas	Ramas ópticas	Ramas acústicas
ACE	Bien	Bien	Bien	Bien
AIREBO	Sobreestima	Sobreestima	Bien	Bien
AIREBOM	Sobreestima	Sobreestima	Bien	Bien
GAP	Bien	Bien	Sobreestima	Sobreestima
LCBOP	Mal	Mal	Mal	Mal
REBO	Sobreestima	Sobreestima	Bien	Bien
SNAP-ZBL	Mal	Mal	Mal	Mal
Tersoff	Sobreestima	Sobreestima	Bien	Bien

Tabla 6: Resumen de las comparaciones de las curvas de dispersión de fonones de cada potencial con datos experimentales.

También podemos ver que GAP se ajusta bastante bien, pero tiene el problema de que el resultado que arroja de las propiedades de equilibrio está demasiado alejado de los resultados experimentales.

3.1.4. Calor específico

Otra de las propiedades que nos resulta sencillo comparar con el experimento es el calor específico, que podemos obtener gracias a que ya conocemos las densidades de estados de fonones, mediante la aplicación directa de la ecuación 24. Los resultados obtenidos se exponen en la tabla 7.

	Potencial	c_v a 300K (J/gK)
Sin VdW	REBO	1.17
	Tersoff	1.17
Con VdW	AIREBO	1.16
	AIREBOM	1.17
	LCBOP	1.19
Machine Learning	ACE	1.19
	GAP20U+gr	1.19
	SNAP-ZBL	1.19
	Referencias	1.48

Tabla 7: Comparación del calor específico predicho por los potenciales con valores de referencia experimentales. [52]

Podemos ver que todos los potenciales infravaloran el calor específico considerablemente. Los valores son alejados de la referencia, en torno a un 20 % y similares entre sí, por lo que no nos resultan útiles a la hora de descartar o seleccionar potenciales.

3.1.5. Coste computacional

Una característica importante a la hora de elegir el potencial es el coste computacional del mismo. En función de las necesidades de nuestro estudio, es posible que un potencial tarde semanas o meses en acabar una simulación para dar resultados muy precisos, pero tal vez otro aporte resultados similares en un tiempo mucho menor. Por ello, realizamos simulaciones de annealing, con un total de 10000 pasos cada una, y para redes de 4096 átomos. El annealing es un recocido térmico en el que se calienta el material a una determinada temperatura, en nuestro caso elegimos 300K, y se permite que evolucione en el tiempo para reorganizar el estado interno del sistema y con ello eliminar tensiones internas. Cada paso simula el recocido durante 0.0005 segundos. Exponemos los resultados en la figura 19, donde ponemos el eje y en escala logarítmica debido a la enorme diferencia entre el coste computacional de algunos potenciales.

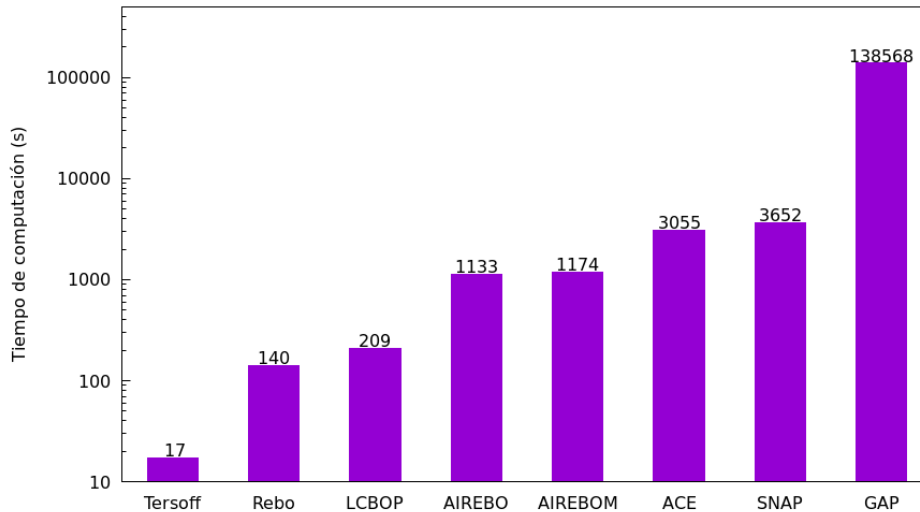


Figura 19: Tiempo de computación de 10000 pasos de annealing con cada potencial.

Hay una clara distinción entre ambos tipos de potenciales; los clásicos son muy rápidos y pueden ser apropiados en simulaciones muy exigentes.

En conversaciones con mis tutores, aprendí que a pesar de que los potenciales machine learning sean lentos, y GAP en concreto sea mucho más costoso computacionalmente, siguen siendo más rápidos que las técnicas ab initio que se podrían utilizar en VASP. En

este aspecto, han cumplido con su proposito de ser potenciales entrenados con resultados obtenidos con VASP y que permitan reducir el coste computacional de las simulaciones. Queda por ver si esta reducción del tiempo de computación trae consigo un empeoramiento de las predicciones mediante dinámica molecular clásica. Las simulaciones fueron todas realizadas en los nodos 6C del cluster beta del grupo MMM. Cada uno de estos nodos tiene 2 procesadores Intel Xeon X5650 de 6 cores, para dar un total de 12 cores por nodo.

3.1.6. Resultado de la comparativa

Hemos obtenido diferentes parámetros predichos por cada potencial, y hemos realizado una comparativa con resultados experimentales. Mediante la ecuación de estado de Murnaghan, podemos descartar el potencial GAP. Los valores que arroja del módulo de compresibilidad y su derivada son demasiado alejados de la realidad como para poder tenerlo en cuenta como potencial válido. De las constantes elásticas, podemos reafirmar que GAP no proporciona resultados válidos, siendo el resto de potenciales aproximadamente similares entre sí. La frecuencia de los fonones ω_{LTO} en el punto Γ es bastante dispar entre los potenciales, siendo ACE el más razonable de ellos. Finalmente, las relaciones de dispersión de fonones son muy buenas para el potencial ACE y GAP, y razonables para otros como Tersoff, Rebo y sus derivados. En caso de que este trabajo fuera aislado únicamente para el estudio del diamante, el potencial Tersoff sería una excelente opción junto con ACE, pero con la ventaja de que su coste computacional es mucho menor. El hecho de que necesitemos representar también el grafito para el trabajo de Jorge hace que finalmente nos decantemos por ACE como el mejor potencial a utilizar.

3.2. Energía de formación de los defectos

Utilizando la ecuación 26 para cada caso, obtendremos de forma sencilla los valores de E^f de cada defecto. Los resultados son los siguientes

Defecto	E^f (eV)	Referencia ab initio (eV)
Vacante	5.93	6.80
Intersticial dumbell	8.59	11.50
Intersticial segunda configuración	12.55	13.46

Recordemos que la contribución de la energía de formación de los defectos a la energía libre de Gibbs es positiva. Esto quiere decir que este término tenderá a impedir que los defectos se generen de forma espontánea, requiriendo un aporte de energía para que se puedan dar. Podemos ver cómo el caso de la segunda configuración del intersticial tiene un valor mucho mayor de esta energía de formación, indicando que en principio es más difícil de obtener. A su vez, el intersticial dumbell es más difícil de obtener que la vacante, por lo que también aparecerá en menor proporción.

Los resultados no son exactamente los obtenidos por el grupo MMM mediante ab initio, que tomamos como referencia. Los resultados del grupo se obtuvieron utilizando simulaciones de dinámica molecular con VASP, y utilizando pseudopotenciales PAWPBE [53,54] y correcciones para incluir las fuerzas de Van der Waals. Estos resultados del grupo parecen estar de acuerdo con estudios anteriores, utilizando también DFT, que citan una energía para la vacante de 6.75 eV [55,56], y de 11.51 eV para el intersticial dumbell [57]. Es muy difícil que las simulaciones de dinámica molecular den resultados iguales a los dados por DFT, pero sobre todo estamos interesados en que sigan el mismo comportamiento, que podemos ver que ocurre claramente. La vacante es más sencilla de generarse que la intersticial, y para esta segunda es mucho más probable que se genere con la estructura dumbell que con la segunda configuración, confirmando esto con el estudio realizado por el grupo MMM. Conversaciones con el tutor me dieron a entender también que, a pesar

de que ACE no es mal potencial para simular diferentes estructuras de carbono, aún tiene muchos aspectos a mejorar para poder predecir los defectos en diamante como lo hace VASP.

Podemos hacer una estimación de la proporción de defectos de cada tipo que habrá en un cristal a partir de estas energías de formación, que para nuestro caso será

$$\frac{[\text{vacante}]}{[\text{dumbell}]} \approx \exp\left(\frac{E_{\text{vacante}}^f}{E_{\text{dumbell}}^f}\right) = 1,99$$

Es decir, aproximadamente por cada dumbell en la red tendremos dos vacantes.

$$\frac{[\text{dumbell}]}{[\text{intersticial } 2]} \approx \exp\left(\frac{E_{\text{dumbell}}^f}{E_{\text{intersticial2}}^f}\right) = 1,98$$

Esto nos dice que aproximadamente tendremos dos dumbell por cada intersticial con segunda configuración.

3.3. Volumen de formación de los defectos

Para obtenerlo haremos una representación gráfica de la entalpía frente a la presión, como explicamos en el apartado 2.10.2. Así, haciendo un ajuste de los datos a una cuadrática, nos permite obtener el volumen de formación para distintos valores de presión. Tiene sentido obtener estos para presiones no negativas, que son las condiciones usuales de trabajo, y, en nuestro caso, a presión nula, ya que es la condición en la que hemos realizado las simulaciones. Los resultados obtenidos se exponen en la tabla 8.

Defecto	V^f ($\text{\AA}^3$)
vacante	-0.0011
Intersticial dumbell	0.0571
Intersticial segunda configuración	0.0617

Tabla 8: Volumen de formación de los defectos predicha por el potencial ACE

Nuevamente vemos una clara diferencia entre las vacantes y los intersticiales. En las primeras tenemos un volumen de formación negativo, que indica que la ausencia de átomos permite que los primeros vecinos se acerquen entre sí al lugar desocupado, reduciendo el tamaño de la celda.

Lo contrario ocurre en el caso de los intersticiales. Añadir un átomo a la red en un hueco que solía estar vacío aumenta la repulsión entre los átomos, forzando un aumento del tamaño de la red.

Vemos también que en los casos en los que hay 1 solo átomo de diferencia, este efecto es menor que en los casos en los que hay 2, como cabe esperar.

Es de apreciar además que las vacantes en general modifican en menor cantidad el volumen de la celda que los intersticiales, que tienen un efecto un orden de magnitud mayor.

Vamos a representar el término que nos interesará a la hora de calcular la energía libre de Gibbs, que en este caso es el término $+pV$, en las figuras 20-22.

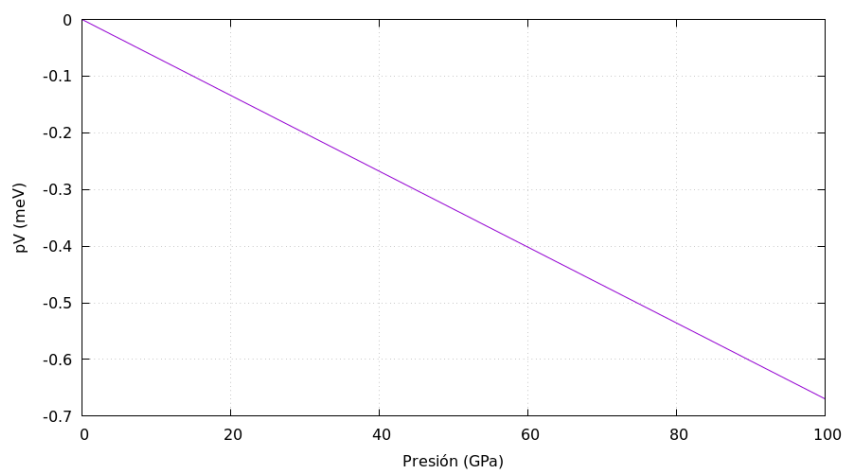


Figura 20: pV frente a p para el defecto vacante

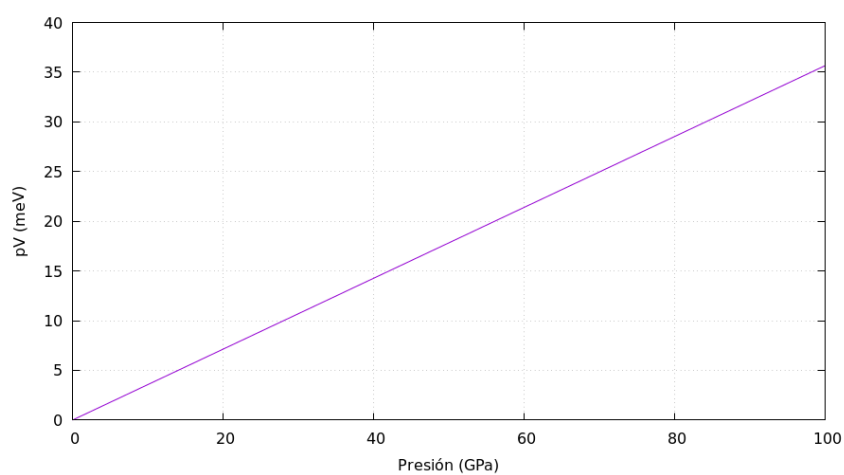


Figura 21: pV frente a p para el defecto intersticial dumbell

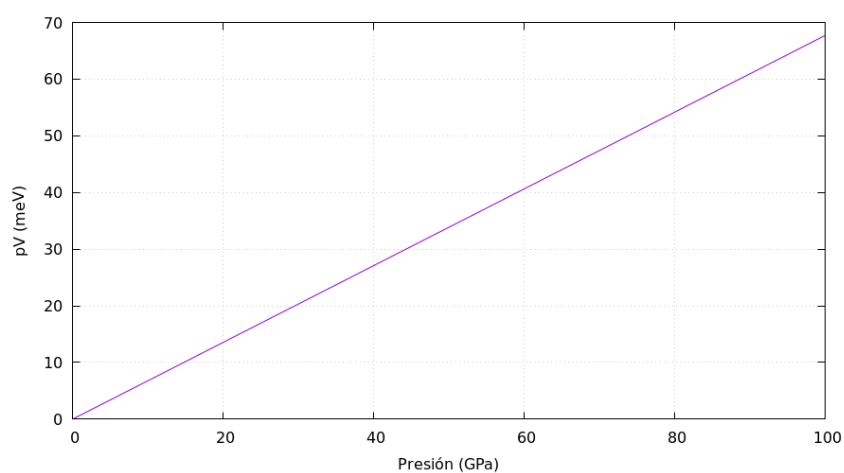


Figura 22: pV frente a p para el defecto intersticial en segunda configuración

Los dos defectos vacantes tienen una pendiente negativa, lo que nos indica que a mayores presiones, su formación se ve favorecida. Cuando sometemos la red a mayores presiones, habrá una tendencia a liberar uno o más átomos, produciendo este tipo de defectos, con el fin de compensar el aumento de la presión externa. Justo lo contrario

ocurre en el caso de ambos intersticiales. Será más complicado introducir un átomo en una posición que no debería ocupar cuando la presión aumenta, luego su generación se ve desfavorecida, como podemos apreciar de la pendiente positiva. Otro detalle a destacar es que las vacantes tienen una contribución mucho más pequeña, del orden de unidades de meV, mientras que los intersticiales aumentan este valor hasta las decenas de meV. En cualquier caso, una contribución de unas pocas decenas de meV es muy pequeña en comparación con la energía de formación de los defectos, por lo que podemos concluir que el término es prácticamente despreciable.

3.4. Entropía configuracional

Este término de la entropía depende fuertemente de la simetría de los defectos, ya que el término importante es la degeneración del mismo. En esto reside la dificultad de encontrar la entropía configuracional, en encontrar el grupo de simetría del defecto y con ello poder encontrar la degeneración. Las imágenes de los defectos nos resultan en este caso de gran ayuda para ello.

En el caso del vacante, hemos encontrado que pertenece al grupo de simetría D_{2d} . La degeneración será $g = 3$, ya que tenemos tres posibles escenarios distintos. Para comprenderlo, podemos mirar la figura 1 de la estructura del diamante al comienzo del trabajo. Supongamos que ha desaparecido el átomo 5 de la red. Los primeros vecinos, serán los átomos 1, 2, 3 y 4. Entonces, las posibilidades son

1. Los átomos se acercan el 1 con el 2 y el 3 con el 4.
2. Los átomos se acercan el 1 con el 3 y el 2 con el 4.
3. Los átomos se acercan el 1 con el 4 y el 2 con el 3.

Esto quiere decir entonces que la entropía será

$$S_{cfg}(\text{vacante}) = k_B \ln(3) = 1,1k_B$$

Veamos ahora los defectos intersticiales. El dumbell es el más sencillo de los dos. Pertenece al grupo de simetría D_2 con una degeneración $g = 2$. En cada posición de la red, puede encontrarse girando en las 2 direcciones en las que se encuentra orientado, y por lo tanto

$$S_{cfg}(\text{dumbell}) = k_B \ln(2) = 0,7k_B$$

Finalmente tenemos la segunda configuración del defecto intersticial. Pertenece al grupo de simetría C_1 no posee degeneración. Para cada sitio de red, puede colocarse de una única forma. Entonces $g = 1$, y su entropía configuracional es entonces

$$S_{cfg}(\text{intersticial segunda cfg}) = k_B \ln(1) = 0k_B$$

En cualquier caso, la aportación del término de la entropía configuracional es pequeño. En el mejor de los casos, tendremos que

$$1,1k_B = 0,095\text{meV}$$

3.5. Entropía vibracional

El valor de esta entropía vibracional está fuertemente ligado a la temperatura a la que se encuentra el sistema de estudio. Por ello, vamos a presentar, de la misma forma que hicimos con el término pV de la energía libre de Gibbs, en este caso el término $-TS$, representado en las figuras 23-25.

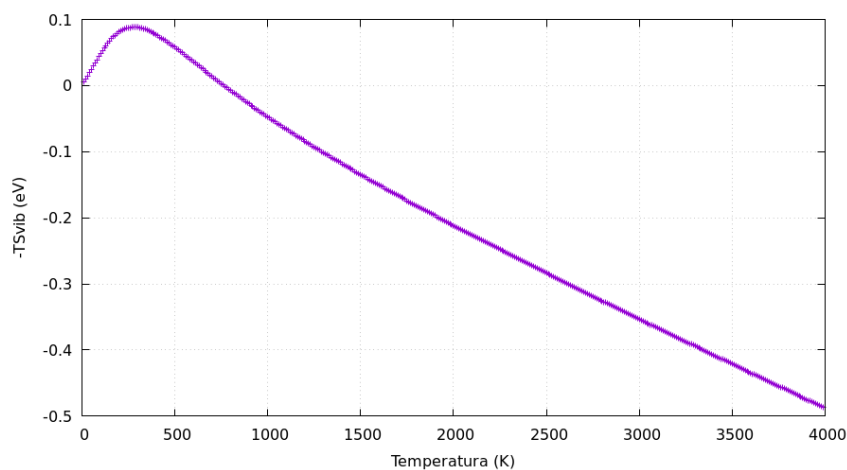


Figura 23: $-TS$ frente a T para el defecto vacante

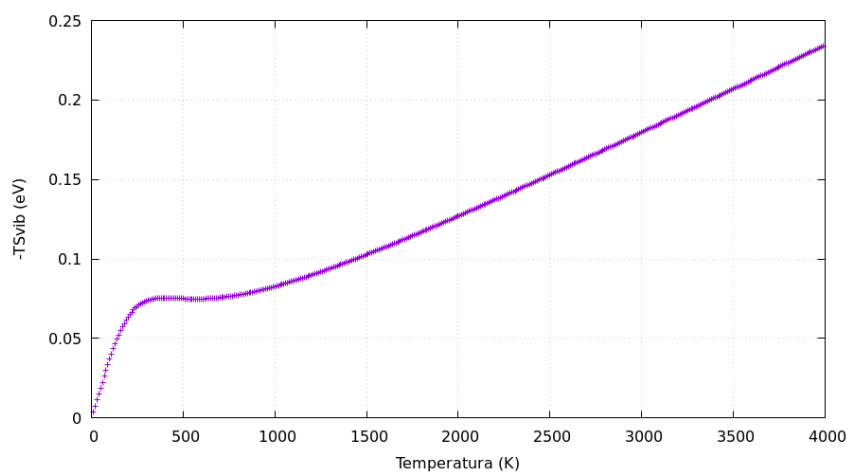


Figura 24: $-TS$ frente a T para el defecto intersticial dumbell

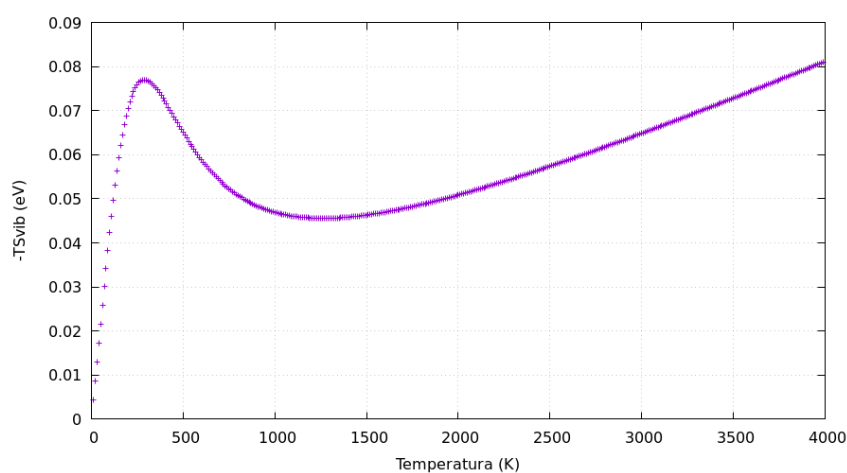


Figura 25: $-TS$ frente a T para el defecto intersticial en segunda configuración

Rápidamente podemos ver cómo la contribución a la energía libre de Gibbs del término de entropía es mayor que la del término de presión, estando la primera alrededor de las unidades de electronvoltio en el caso de las vacantes y en apenas decenas para los intersticiales. Una vez más, podemos ver una pendiente negativa en el caso de las vacantes,

lo que significa que la temperatura favorece la generación de este tipo de defectos. Lo contrario ocurre con los intersticiales, que serán en general más difíciles de que aparezcan en el cristal.

3.6. Energía libre de Gibbs

Para calcular la energía libre de Gibbs nos centraremos en presiones nulas, primero porque son las condiciones en las que disponemos de los datos de las simulaciones, y segundo porque hemos visto que la contribución del término de presión es menor que la del término de entropía. Mostramos los resultados para los 3 defectos en las figuras 26-28.

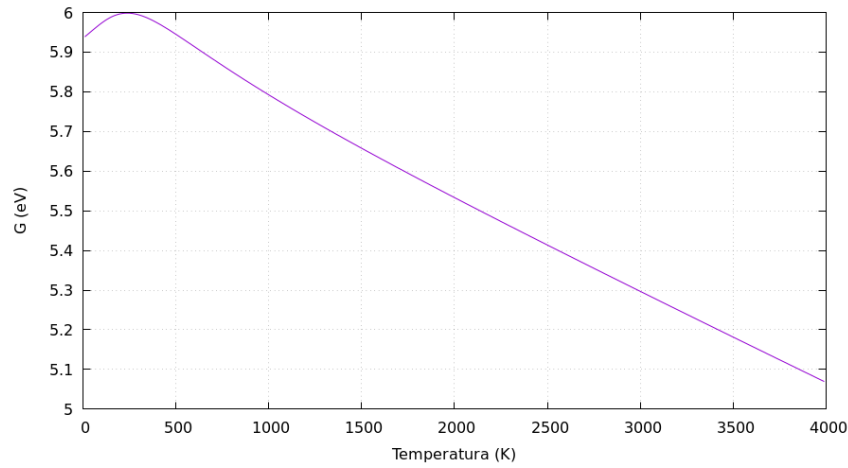


Figura 26: Energía libre de Gibbs a distintas temperaturas para la vacante

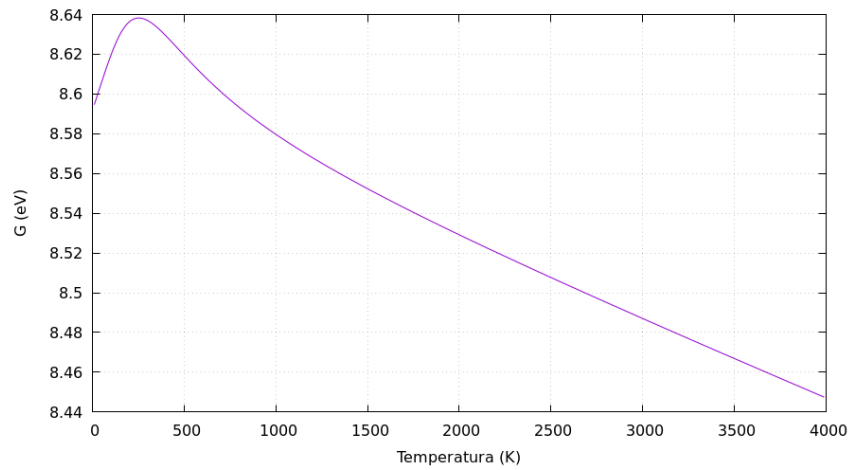


Figura 27: Energía libre de Gibbs a distintas temperaturas para la intersticial dumbell

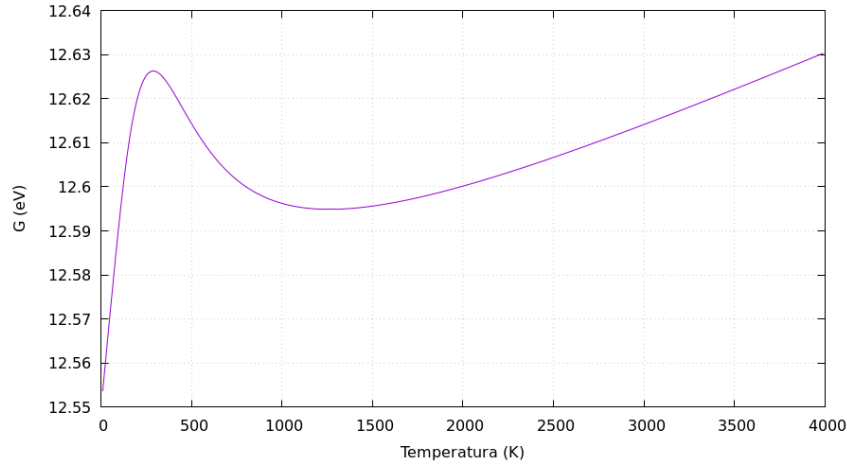


Figura 28: Energía libre de Gibbs a distintas temperaturas para la intersticial en su segunda configuración

Interpretemos las gráficas. Para la vacante, tiene un máximo de energía alrededor de los 240K, punto a partir del cual se favorece su formación. A la hora de generar un cristal de diamante en laboratorio, tendremos una mayor concentración de vacantes si creamos este en un rango elevado de temperaturas, como es el caso de los métodos HPHT. Lo mismo sucede con el intersticial dumbell, que presenta su máximo de energía libre a unos 250K, muy cercano al punto en el que lo presenta también la vacante. El caso de la segunda configuración del intersticial es muy distinto. Tenemos una vez más un máximo de energía libre a 290 K, cerca de la temperatura de los otros dos defectos, pero en este caso a partir de los 1260K vuelve a dificultarse su formación. Esto nos da cierta pista de que es probable que este defecto se transforme en el dumbell, una configuración de menor energía y que parece más estable.

3.7. Modos normales de vibración de los defectos

La presencia de defectos en la red genera una ruptura de la degeneración de las vibraciones de fonones. Esto significa que antes podíamos tener frecuencias de vibración degeneradas, pero la presencia del defecto hace que se desdoblen, apareciendo nuevos modos normales. Hemos hecho una representación de estos modos normales centrándonos en los de alta energía por ser los más relevantes, y lo mostramos en las imágenes 29-31.

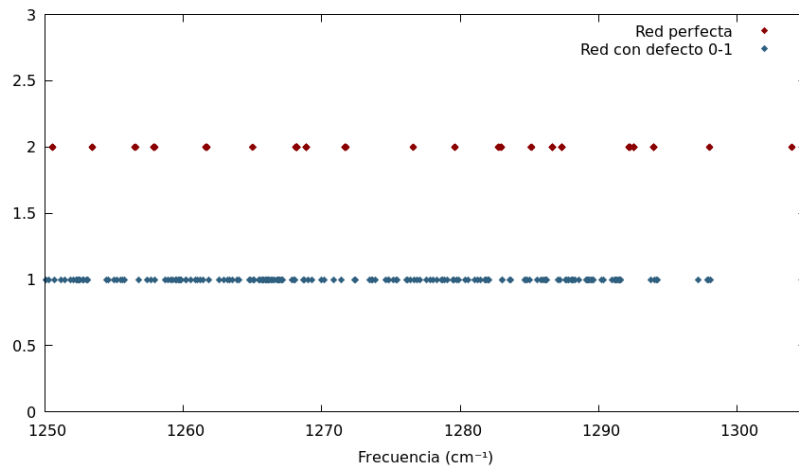


Figura 29: Modos normales para la red perfecta y la red con la vacante

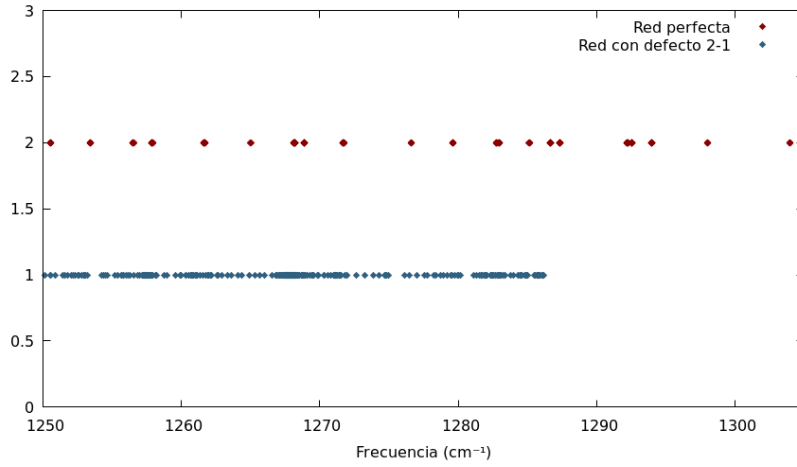


Figura 30: Modos normales para la red perfecta y la red con el intersticial dumbell

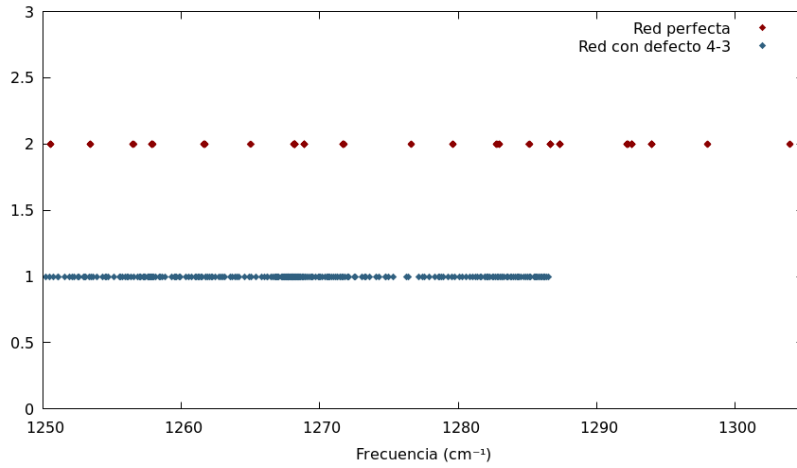


Figura 31: Modos normales para la red perfecta y la red con el intersticial en segunda configuración

En los tres casos, la presencia del defecto ha eliminado la presencia de los modos normales más energéticos, ya que para la red perfecta podemos ver una frecuencia superior a los 1300 cm^{-1} mientras que ninguno de los tres defectos presenta frecuencias por encima de este valor. Debemos pensar que aumentar el número de átomos en el cristal en una unidad nos añade 3 frecuencias, y reducirlo nos las elimina, pero esto no garantiza que las vibraciones de la red perfecta vayan a mantener su frecuencia, como podemos apreciar en las imágenes. Además, se ve claramente la ruptura de la degeneración, ya que parece como si para cada frecuencia de la red perfecta aparecieran varias en la red con el defecto. En realidad, lo que ocurre es que están solapadas en la red perfecta, que posee una gran simetría y permite que esto ocurra.

4. Conclusiones

Este trabajo ha sido realizado en el grupo de investigación *Multiscale Materials Modeling* del departamento de Electricidad y Electrónica de la Universidad de Valladolid. Este grupo se especializa en el estudio teórico y computacional de propiedades emergentes de procesos de no equilibrio en sólidos, especialmente semiconductores. Gracias a estos conocimientos, he podido aprovechar y modificar algunos programas que anteriormente sirvieron para estudiar el silicio, para su uso también con el carbono.

Hemos encontrado, mediante simulaciones de dinámica molecular, que ACE es un potencial empírico capaz de reproducir correctamente las propiedades no solo del diamante, sino también del grafito, las dos estructuras más estables de carbono. También concluimos que puede ser apropiado utilizar Tersoff en caso de que se quiera analizar únicamente el diamante, sabiendo de antemano que no podremos estudiar estructuras de grafito, y por lo tanto no podremos ver cosas como la grafitación.

Hemos podido también hacer un estudio del coste computacional de simulación de diferentes potenciales, concluyendo que los potenciales empíricos clásicos son considerablemente más rápidos, mientras que aquellos entrenados por machine learning contienen información sobre diferentes estructuras, y son, por lo tanto, mucho más lentos. Dentro de los machine learning hay una gran diferencia, siendo concretamente GAP, el más lento de ellos, varios órdenes de magnitud más lento que el potencial más rápido de los estudiados, Tersoff. Estos son más rápidos que realizar simulaciones ab initio en todos los casos, y además nos permiten trabajar con celdas del orden de los miles de átomos, siendo 4096 el número de átomos más grande que se ha utilizado en este trabajo.

Conseguimos la convergencia de los potenciales, de forma que ahora podremos realizar simulaciones con todos los potenciales sin necesidad de hacer este laborioso estudio. Podemos asegurar que con el tamaño encontrado de las celdas de simulación, es suficiente para el uso de cada potencial.

Una vez encontramos el potencial apropiado, procedemos a realizar la caracterización termodinámica de varios defectos de la red de diamante.

Aquí concluimos que, a pesar de ser ACE uno de los mejores potenciales para describir estructuras de carbono, debido a su entrenamiento con diferentes estructuras, no es capaz de hacer una buena caracterización termodinámica de defectos en diamante. Esto se debe sencillamente a que no ha sido entrenado con propiedades de defectos en diamante, y al tratarse de un potencial machine learning, no es capaz de reproducir propiedades con las que no ha sido entrenando de manera efectiva.

Un reentrenamiento de ACE incluyendo datos de simulaciones ab initio de este tipo podría mejorar sus predicciones en este ámbito.

4.1. Líneas futuras

1. Estudio mediante primeros principios de la termodinámica de los defectos. Nosotros nos hemos centrado en métodos clásicos, que nos sirven como buena primera aproximación, pero el estudio mediante DFT (Density Functional Theory) puede complementar y ampliar los conocimientos adquiridos mediante las simulaciones de LAMMPS.
2. Caracterización de defectos generados por la presencia de átomos distintos a los de carbono en la red. Un ejemplo es el caso del complejo Nitrógeno-Vacante, un defecto que tiene interesantes propiedades como centro de color, y con posibles aplicaciones en el ámbito de la computación cuántica [58].

3. Generación de un nuevo potencial entrenado por ML específico para estructuras relevantes de carbono. Esto es algo que ya se estaba haciendo en el grupo MMM y que alberga la posibilidad de predecir propiedades para estructuras similares a las entrenadas con un coste computacional menor. Resulta especialmente interesante si se puede entrenar este potencial para realizar la caracterización termodinámica de defectos en diamante, un apartado en el que ACE aún necesita seguir trabajando.
4. Utilización de métodos ab initio para calcular la contribución de la entropía electrónica a la energía libre de Gibbs. Ya que nosotros nos hemos centrado en simulaciones de dinámica molecular clásica, no tenemos posibilidad de obtener este valor, y por lo tanto lo estamos despreciando al calcular la entropía total. Sería interesante contrastar si es apropiado despreciar su aportación o no.

Referencias

- [1] Luckman Yeboah, Peter Agyemang, Ayinawu Malik, Prince Acheampong, Joseph Morgan, Rose Addo, and Boris Henyo. Exploring the frontier of semiconductor technologies: Innovations, sustainability and future opportunities—a review, 2024.
- [2] T. Stachel and R.W. Luth. Diamond formation — where, when and how? *Lithos*, 220-223:200–220, 2015.
- [3] Vadim V. Brazhkin and Vladimir L. Solozhenko. Myths about new ultrahard phases: Why materials that are significantly superior to diamond in elastic moduli and hardness are impossible. *Journal of Applied Physics*, 125(13), 2019.
- [4] D. A. Broido, L. Lindsay, and A. Ward. Thermal conductivity of diamond under extreme pressure: A first-principles study. *Phys. Rev. B*, 86, 2012.
- [5] Enzo Ungersboeck. Propiedades básicas de la estructura del diamante. <https://www.iue.tuwien.ac.at/phd/ungersboeck/node27.html#f:diamond>. Fecha de último acceso: 2025-07-27.
- [6] Mingfei Xu, Dawei Wang, Kai Fu, Dinusha Herath Mudiyanse, Houqiang Fu, and Yuji Zhao. A review of ultrawide bandgap materials: properties, synthesis and devices. *Oxford Open Materials Science*, 2(1):itac004, 2022.
- [7] J. Isberg. Diamond electronic devices. *AIP Conference Proceedings*, 1292(1):123–128, 2010.
- [8] Ioffe Institute. Electronic Archive - Semiconductors. <https://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/index.html>, 2025. Fecha de último acceso: 2025-05-27.
- [9] Charles Kittel and Donald F. Holcomb. *Introduction to Solid State Physics, 8th Ed.* John Wiley & Sons Inc, 2007.
- [10] Chris J.H. Wort and Richard S. Balmer. Diamond as an electronic material. *Materials Today*, 11(1):22–28, 2008.
- [11] James Shigley, Reza Abbaschian, and Carter Clarke. Gemesis laboratory-created diamonds. *Gems & Gemology*, 38:301–309, 2002.
- [12] E. Berdermann and Mircea Ciobanu. *CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors Edited by Ricardo S. Sussmann © 2009 John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 978-0-470-06532-7*, pages 227 – 255. John Wiley & Sons Inc, 2009.
- [13] S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, S. Mita, A. Sawabe, A. Reznik, C. Uzan-Saguy, and R. Kalish. Growth and characterization of phosphorus doped n-type diamond thin films. *Diamond and Related Materials*, 7(2):540–544, 1998.
- [14] Jürgen Spitaler and Stefan K. Estreicher. Perspectives on the theory of defects. *Frontiers in Materials*, Volume 5, 2018.
- [15] Crystal Structure. <https://studytronics.weebly.com/crystal-structure--defects.html>. Fecha de último acceso: 2025-09-14.
- [16] Vienna Ab initio Simulation Package. <https://www.vasp.at/>, 2025. Fecha de último acceso: 2025-07-27.
- [17] Albert P. Bartók. Gaussian approximation potential: an interatomic potential derived from first principles quantum mechanics, 2010.

- [18] Sandia National Labs y Temple University. Simulador LAMMPS. <https://www.lammps.org/>. Fecha de último acceso: 2025-05-27.
- [19] Aidan P. Thompson, H. Metin Aktulga, Richard Berger, Dan S. Bolintineanu, W. Michael Brown, Paul S. Crozier, Pieter J. in 't Veld, Axel Kohlmeyer, Stan G. Moore, Trung Dac Nguyen, Ray Shan, Mark J. Stevens, Julien Tranchida, Christian Trott, and Steven J. Plimpton. Lammops - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Computer Physics Communications*, 271:108–171, 2022.
- [20] J. Tersoff. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys. Rev. B*, 37:6991–7000, 1988.
- [21] J. Tersoff. Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon. *Phys. Rev. Lett.*, 61:2879–2882, 1988.
- [22] Donald W. Brenner. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Phys. Rev. B*, 42:9458–9471, 1990.
- [23] Steven J. Stuart, Alan B. Tutein, and Judith A. Harrison. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 112(14):6472–6486, 2000.
- [24] Donald W Brenner, Olga A Shenderova, Judith A Harrison, Steven J Stuart, Boris Ni, and Susan B Sinnott. A second-generation reactive empirical bond order (rebo) potential energy expression for hydrocarbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(4):783, 2002.
- [25] Steven J. Stuart, Alan B. Tutein, and Judith A. Harrison. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 112(14):6472–6486, 2000.
- [26] Thomas C. O'Connor, Jan Andzelm, and Mark O. Robbins. Airebo-m: A reactive model for hydrocarbons at extreme pressures. *The Journal of Chemical Physics*, 142(2):024903, 2015.
- [27] J. H. Los and A. Fasolino. Intrinsic long-range bond-order potential for carbon: Performance in monte carlo simulations of graphitization. *Phys. Rev. B*, 68:024107, 2003.
- [28] Jonathan T. Willman, Kien Nguyen-Cong, Ashley S. Williams, Anatoly B. Belonoshko, Stan G. Moore, Aidan P. Thompson, Mitchell A. Wood, and Ivan I. Oleynik. Machine learning interatomic potential for simulations of carbon at extreme conditions. *Phys. Rev. B*, 106:L180101, 2022.
- [29] James F. Ziegler and Jochen P. Biersack. *The Stopping and Range of Ions in Matter*, pages 93–129. Springer US, Boston, MA, 1985.
- [30] Patrick Rowe, Volker L. Deringer, Piero Gasparotto, Gábor Csányi, and Angelos Michaelides. An accurate and transferable machine learning potential for carbon. *The Journal of Chemical Physics*, 153(3):034702, 2020.
- [31] George A. Marchant, Miguel A. Caro, Bora Karasulu, and Livia B. Pártay. Exploring the configuration space of elemental carbon with empirical and machine learned interatomic potentials. *npj Computational Materials*, 9(1), 2023.
- [32] Minaam Qamar, Matous Mrovec, Yury Lysogorskiy, Anton Bochkarev, and Ralf Drautz. Atomic cluster expansion for quantum-accurate large-scale simulations of carbon. *Journal of chemical theory and computation : JCTC.*, 19(15), 2023.

- [33] Toheeb Olatunji. Computational analysis of the bulk modulus of solid argon using molecular dynamics. 11 2024.
- [34] Friedrich W. Hehl and Yakov Itin. The cauchy relations in linear elasticity theory. *Journal of elasticity and the physical science of solids*, 66(2):185–192, 2002.
- [35] Guangtu Gao, Kevin Van Workum, J David Schall, and Judith A Harrison. Elastic constants of diamond from molecular dynamics simulations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(32):S1737, 2006.
- [36] H. J. McSkimin and Jr. Andreatch, P. Elastic moduli of diamond as a function of pressure and temperature. *Journal of Applied Physics*, 43(7):2944–2948, 1972.
- [37] G. Clavier, N. Desbiens, E. Bourasseau, V. Lachet, N. Brusselle-Dupend, and B. Rousseau. Computation of elastic constants of solids using molecular simulation: comparison of constant volume and constant pressure ensemble methods. *Molecular Simulation*, 43(17):1413–1422, 2017.
- [38] Martin T Dove. *Structure and Dynamics: An Atomic View of Materials*. Oxford University Press, 2003.
- [39] Pablo García Fernandes. Aproximación armónica y modos de vibración en un sólido. https://personales.unican.es/garciapa/solids/vib_solido/aprox_armonica.html#vibsol-cadena-monoatomica1, 2023. Fecha de último acceso: 2025-08-09.
- [40] Martin T. Dove. *Structure and Dynamics: An Atomic View of Materials*. Oxford University Press, 2003.
- [41] Carmen Martín Valderrama. Caracterización estructural de silicio amorfo mediante modelado computacional, 2020.
- [42] J. L. Warren, J. L. Yarnell, G. Dolling, and R. A. Cowley. Lattice dynamics of diamond. *Phys. Rev.*, 158:805–808, 1967.
- [43] J. L. Warren, J. L. Yarnell, G. Dolling, and R. A. Cowley. Lattice dynamics of diamond. *Phys. Rev.*, 158:805–808, 1967.
- [44] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, 1976.
- [45] Christoph Freysoldt, Blazej Grabowski, Tilmann Hickel, Jörg Neugebauer, Georg Kresse, Anderson Janotti, and Chris G. Van de Walle. First-principles calculations for point defects in solids. *Rev. Mod. Phys.*, 86:253–305, 2014.
- [46] S.V. Peletminskii A.I. Akhiezer. *Methods of Statistical Physics*. Pergamon Press, 1981.
- [47] Donald A. McQuarrie. *Statistical Thermodynamics*. Harper & Row Publishers, 1973.
- [48] Aron Walsh, Alexey A. Sokol, and C. Richard A. Catlow. Free energy of defect formation: Thermodynamics of anion frenkel pairs in indium oxide. *Phys. Rev. B*, 83, 2011.
- [49] J. Paulet Climent. Modelado computacional de nuevos materiales de interés en tecnología electrónica: el diamante (pendiente de publicar), 2025.
- [50] S. A. Solin and A. K. Ramdas. Raman spectrum of diamond. *Phys. Rev. B*, 1:1687–1698, 1970.

- [51] H. J. McSkimin and Jr. Andreatch, P. Elastic moduli of diamond as a function of pressure and temperature. *Journal of Applied Physics*, 43(7):2944–2948, 1972.
- [52] Andrew C. Victor. Heat capacity of diamond at high temperatures. *The Journal of Chemical Physics*, 36(7):1903–1911, 1962.
- [53] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59:1758–1775, 1999.
- [54] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50:17953–17979, 1994.
- [55] Zohan Syah Fatomi, Ari Dwi Nugraheni, and Sholihun. Vibrational effect on vacancy concentration in diamond: The density-functional-theory calculation. *Computational Condensed Matter*, 32:e00708, 2022.
- [56] Diki Purnawati, Nurul Fajariah, Harmon Prayogi, Juan Paolo Bermundo, Ari Dwi Nugraheni, and Sholihun . Dissociation-energy calculations of c-multivacancies in diamond: the density-functional-theory study. *Japanese Journal of Applied Physics*, 62(5):051002, may 2023.
- [57] J. P. Goss, R. Jones, and P. R. Briddon. Stress tensors and dilatation of interstitial defects in diamond. *Phys. Rev. B*, 65:035203, 2001.
- [58] S. Kollarics, F. Simon, A. Bojtor, K. Koltai, G. Klujber, M. Szieberth, B.G. Márkus, D. Beke, K. Kamarás, A. Gali, D. Amirari, R. Berry, S. Boucher, D. Gavryushkin, G. Jeschke, J.P. Cleveland, S. Takahashi, P. Szirmai, L. Forró, E. Emmanouilidou, R. Singh, and K. Holczer. Ultrahigh nitrogen-vacancy center concentration in diamond. *Carbon*, 188:393–400, 2022.

Anexo I. Imágenes

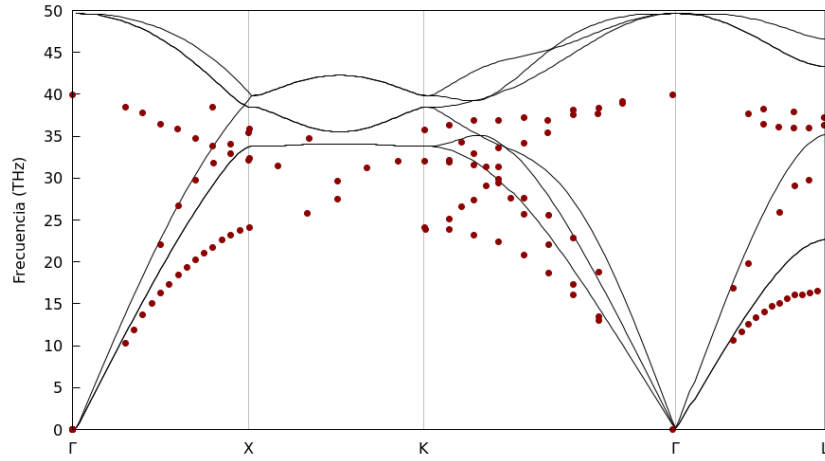


Figura 32: Relación de dispersión de fonones para el potencial AIREBO

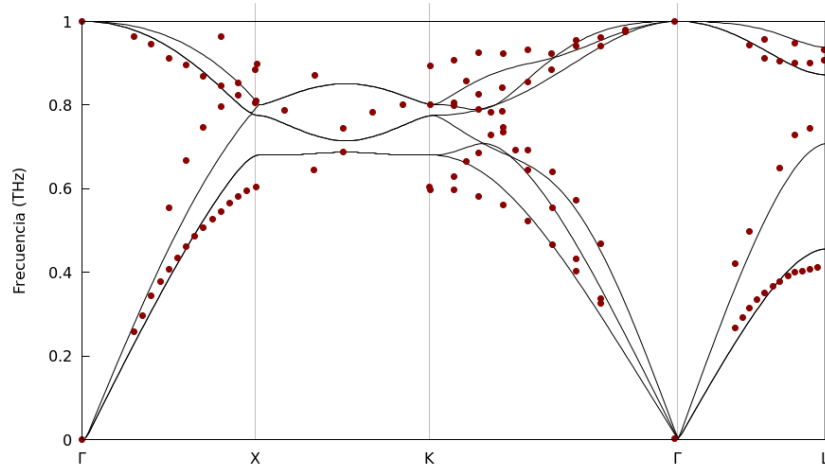


Figura 33: Relación de dispersión de fonones normalizada para el potencial AIREBO

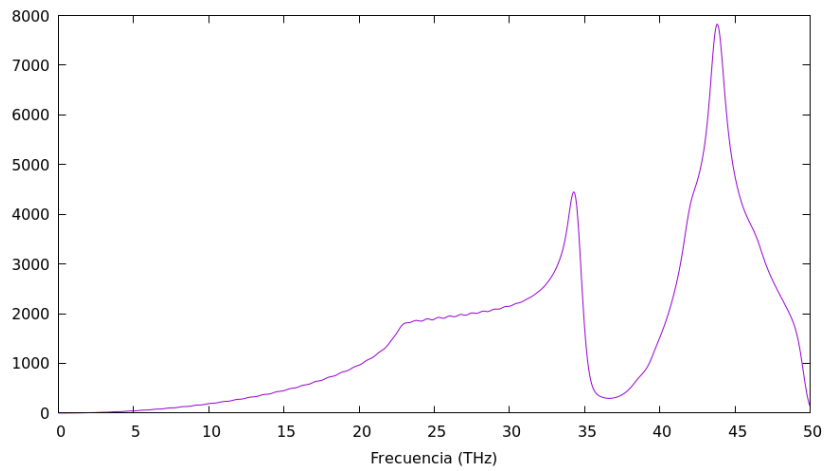


Figura 34: Densidad de estados de fonones para el potencial AIREBO con un tamaño de supercelda 4x4x4

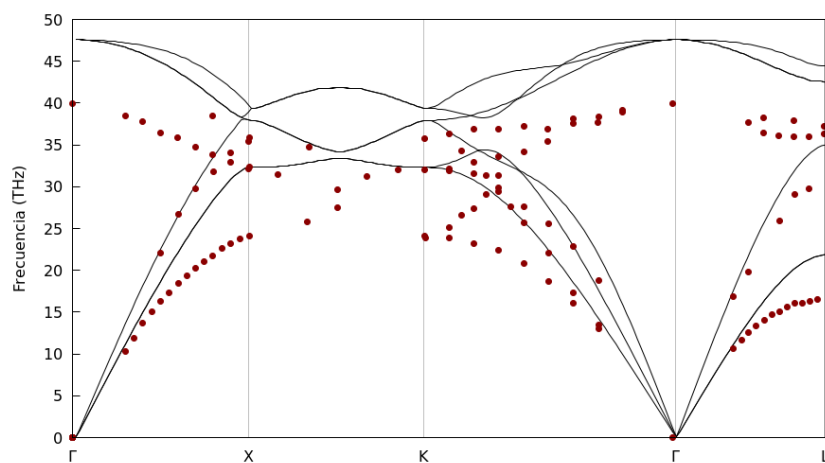


Figura 35: Relación de dispersión de fonones para el potencial AIREBOM

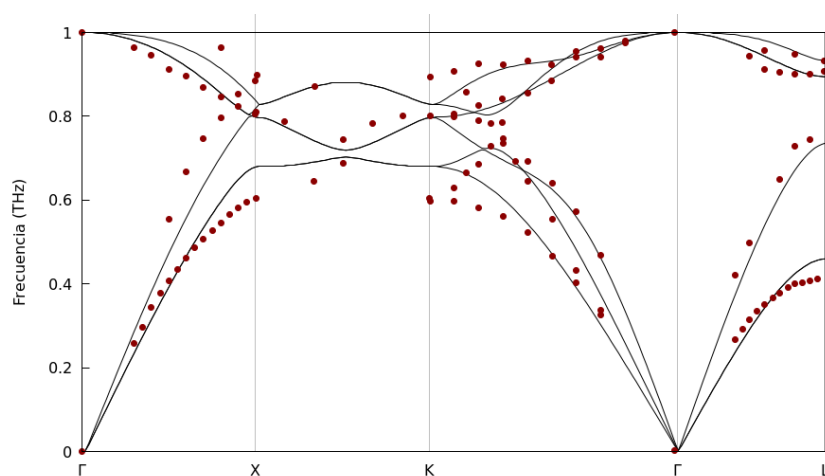


Figura 36: Relación de dispersión de fonones normalizada para el potencial AIREBOM

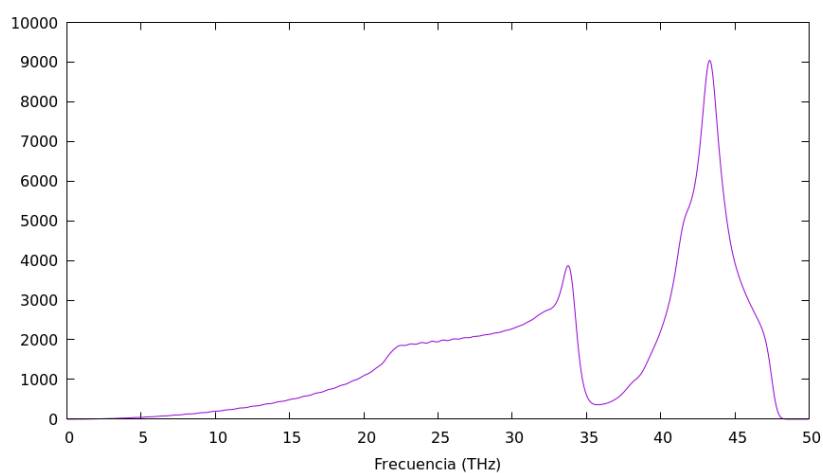


Figura 37: Densidad de estados de fonones para el potencial AIREBOM con un tamaño de supercelda 4x4x4

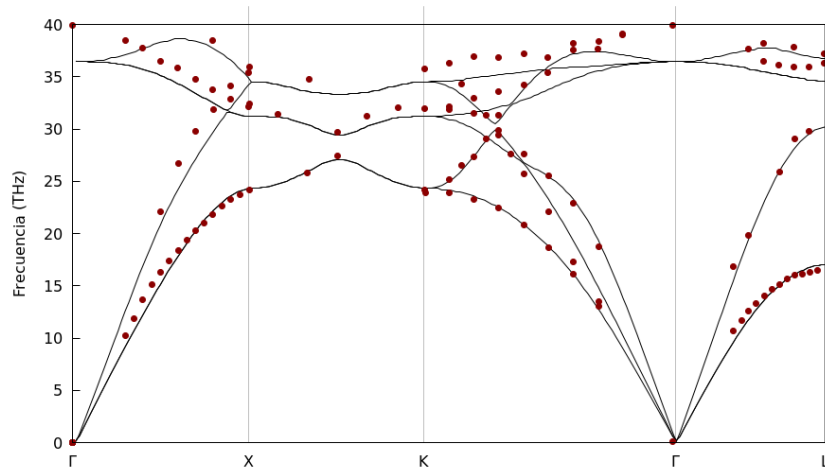


Figura 38: Relación de dispersión de fonones para el potencial GAP

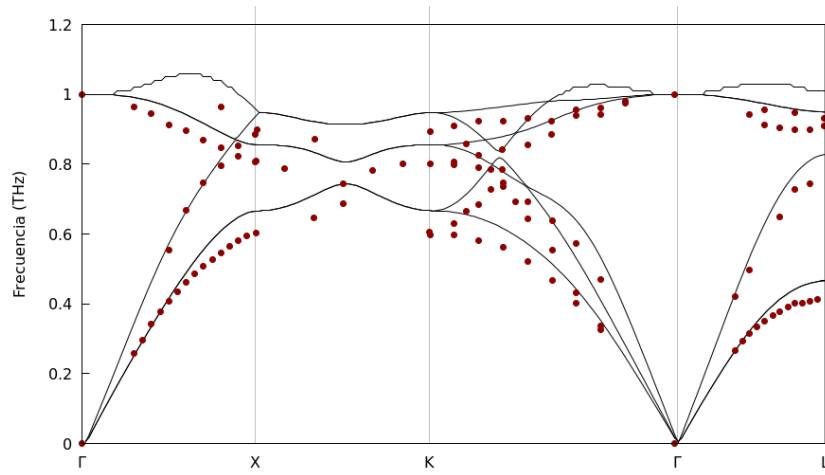


Figura 39: Relación de dispersión de fonones normalizada para el potencial GAP

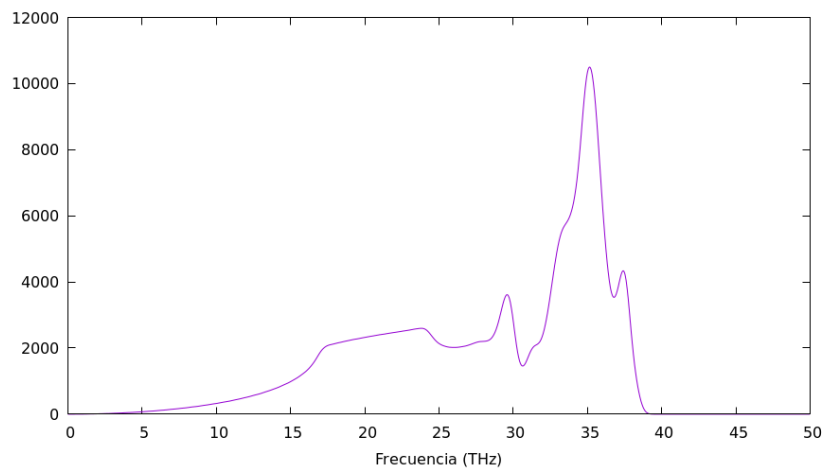


Figura 40: Densidad de estados de fonones para el potencial GAP con un tamaño de supercelda 4x4x4

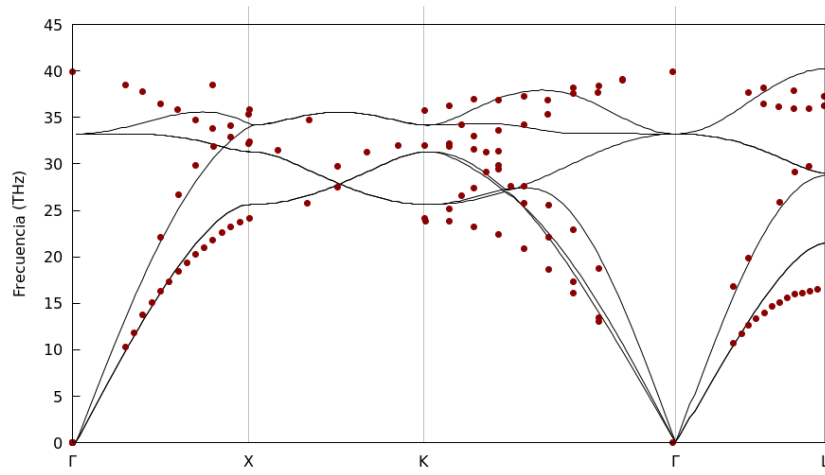


Figura 41: Relación de dispersión de fonones para el potencial LCBOP

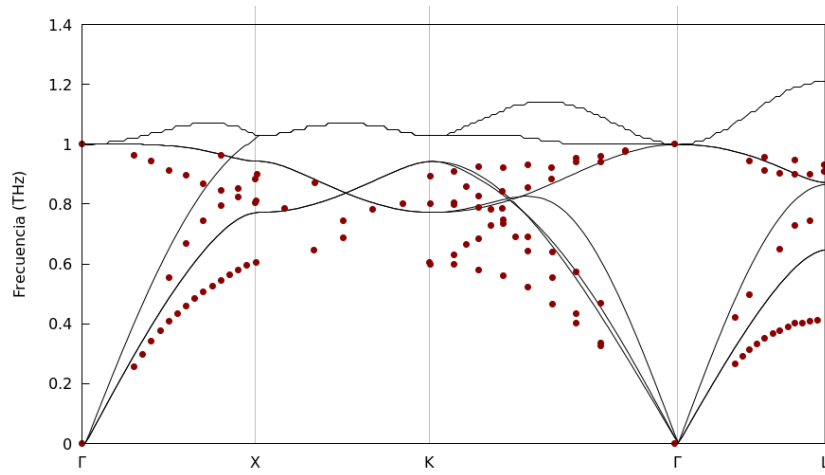


Figura 42: Relación de dispersión de fonones normalizada para el potencial LCBOP

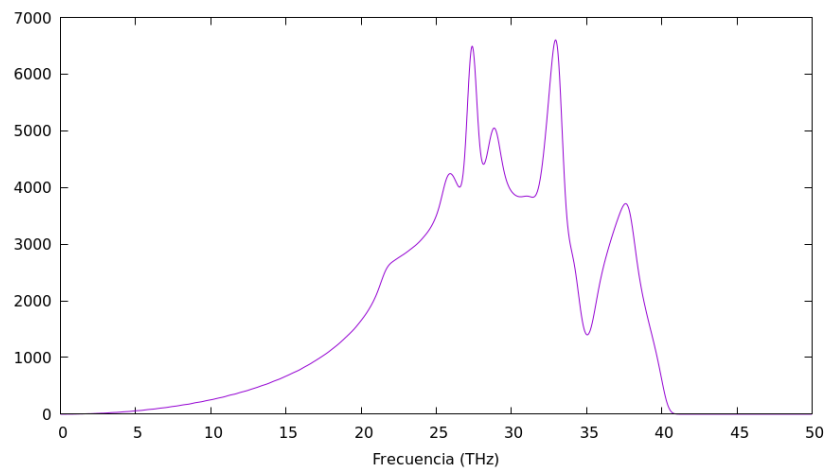


Figura 43: Densidad de estados de fonones para el potencial LCBOP con un tamaño de supercelda 4x4x4

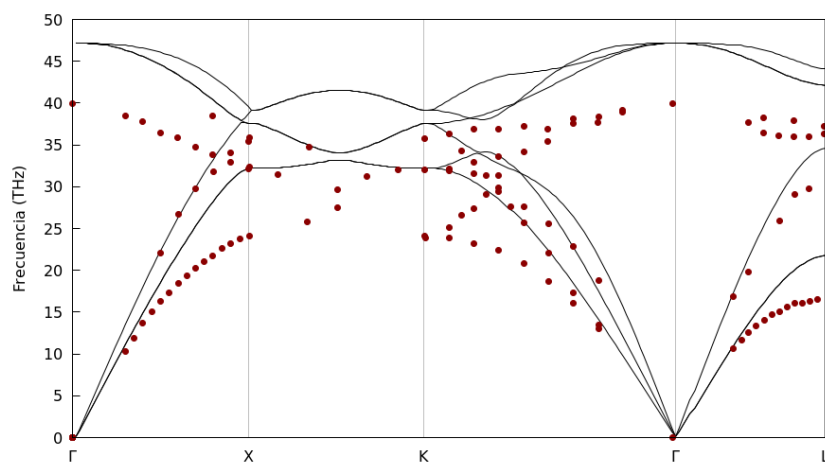


Figura 44: Relación de dispersión de fonones para el potencial REBO

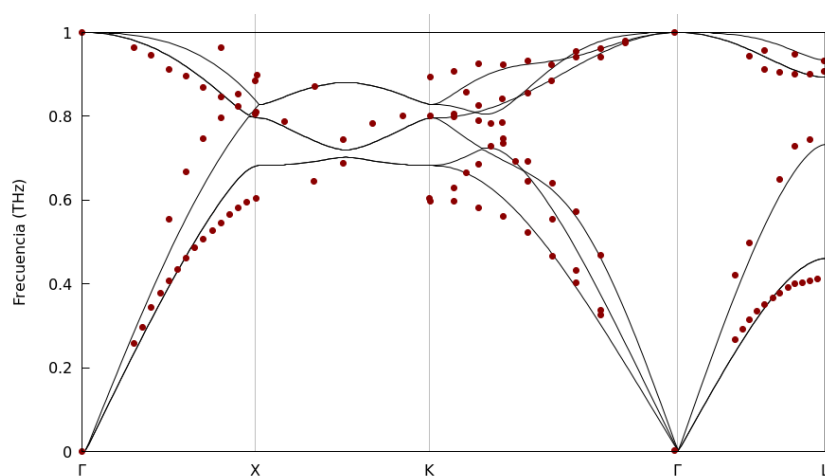


Figura 45: Relación de dispersión de fonones normalizada para el potencial REBO

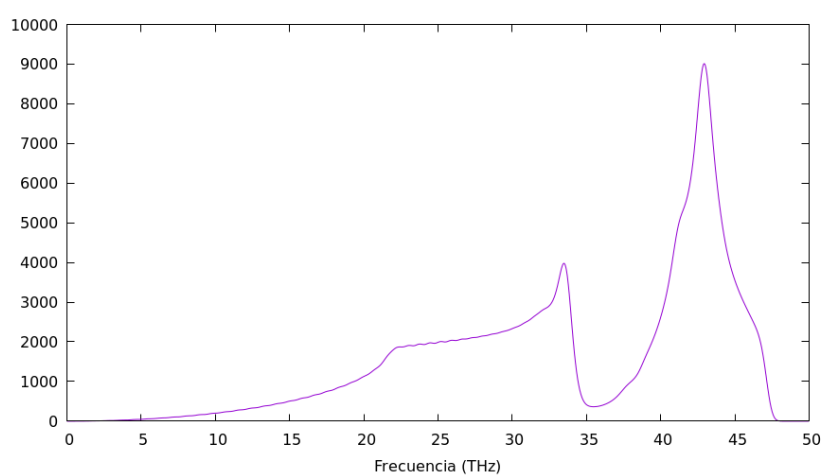


Figura 46: Densidad de estados de fonones para el potencial REBO con un tamaño de supercelda 4x4x4

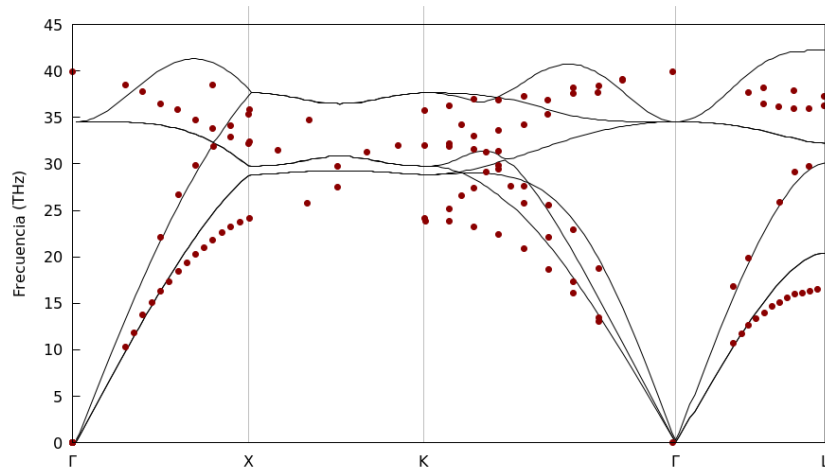


Figura 47: Relación de dispersión de fonones para el potencial SNAP-ZBL

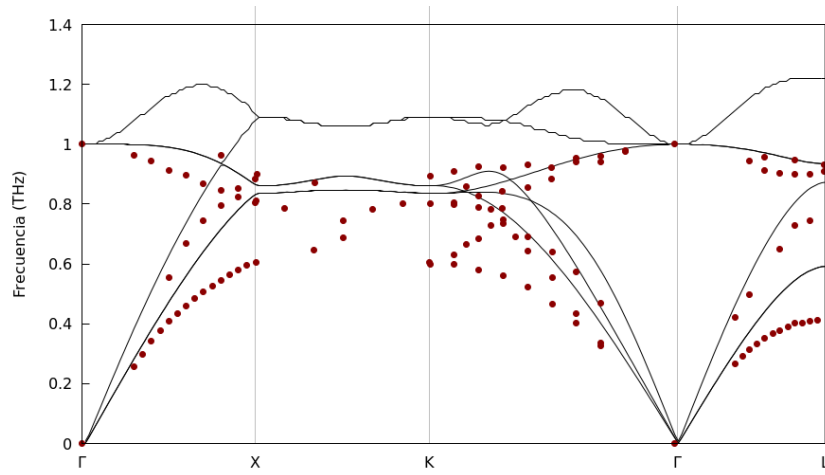


Figura 48: Relación de dispersión de fonones normalizada para el potencial SNAP-ZBL

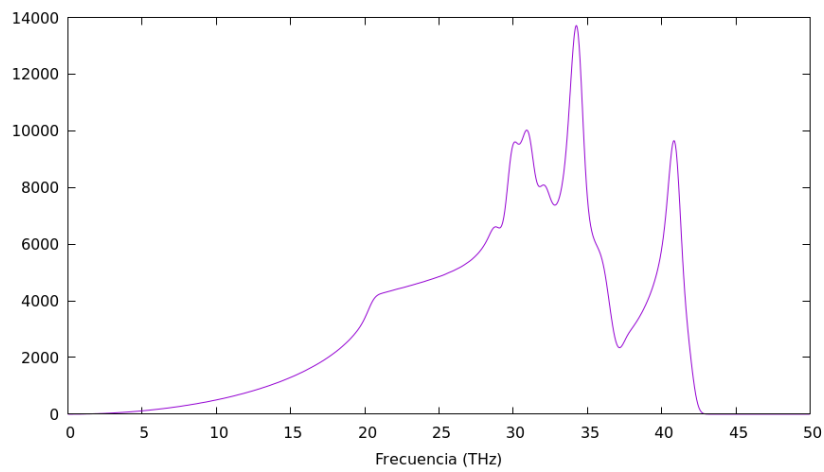


Figura 49: Densidad de estados de fonones para el potencial SNAP-ZBL con un tamaño de supercelda 5x5x5

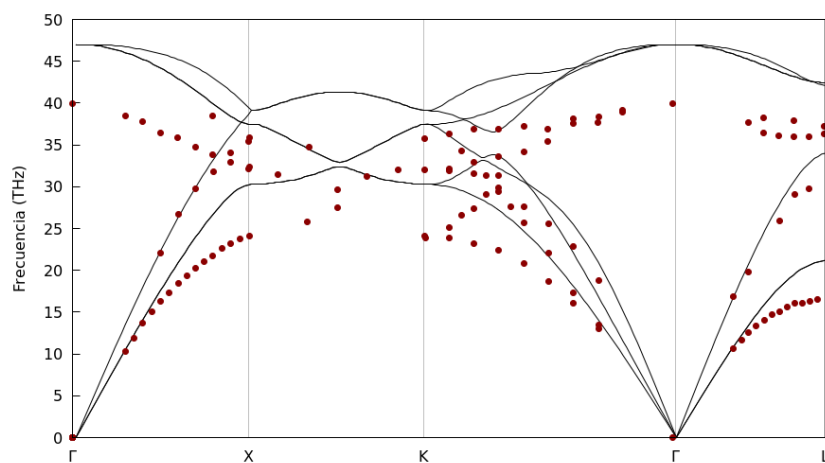


Figura 50: Relación de dispersión de fonones para el potencial Tersoff

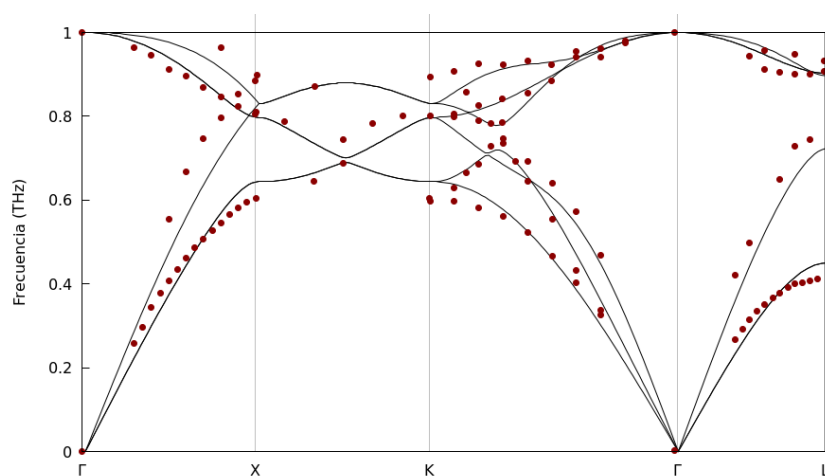


Figura 51: Relación de dispersión de fonones normalizada para el potencial Tersoff

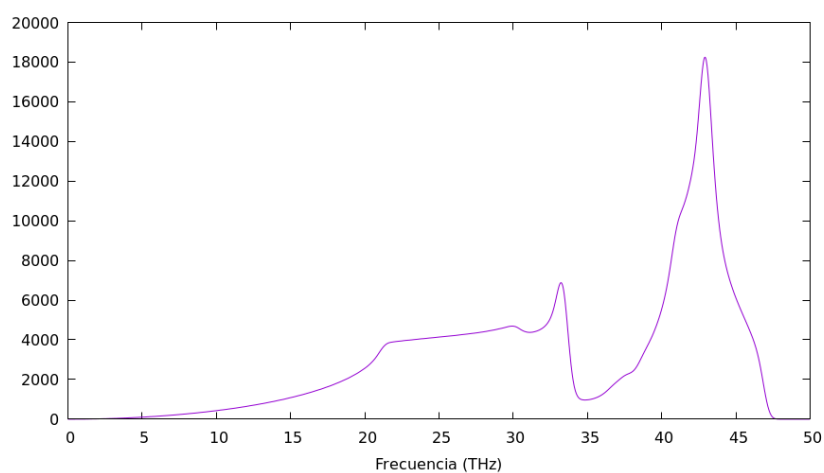


Figura 52: Densidad de estados de fonones para el potencial Tersoff con un tamaño de supercelda 5x5x5

Anexo II. Programas

A.II.1. Programa para el cálculo del calor específico

Código del programa desarrollado para calcular el calor específico a partir de las densidades de estados de fonones.

CV.C

```
#include <math.h>
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <string.h>

#define kb 1.380649e-23 // En Julios
double pdos[6000], w[6000], Cv[6000];
double x[6000];
double T, calor_especifico, junk, frecuencia, PDOS;
double Sum = 0.0;
double h = 1.054571817e-34; // Esto ya es hbar, es decir, h/2PI, en Julios
int i = 0;
int elementos = 0;
double volumen;

// Este programa calculará el calor específico a partir de las densidades
// de estados de fonones
int main(int argc, char * argv[]) {
    FILE * entrada;
    volumen = pow(6 * 3.566 * 0.00000001, 3);
    entrada = fopen("SC.PDOSn.THz.0.300000.txt", "r");

    while ((fscanf(entrada, "%lf %lf\n", & frecuencia, & PDOS)) != EOF) {
        w[i] = frecuencia * 1e12;
        pdos[i] = PDOS / volumen;
        i++;
        elementos++;
    }

    fclose(entrada);

    // Temperatura para la distribución de Plank, en Kelvin
    T = atof(argv[1]);

    for (i = 1; i < elementos; i++) {
        x[i] = (h * (w[i])) / (kb * T);
        Cv[i] = kb * pow(x[i], 2) * (pdos[i] * exp(x[i])) / (pow(exp(x[i]) - 1,
        2));
        calor_especifico += Cv[i];
    }

    printf("Calor específico: %.6e J/cm K\n", calor_especifico);

    return 0;
}
```

A.II.1. Programa para el cálculo de la entropía vibracional

Código del programa desarrollado para calcular la entropía vibracional de las redes a partir de los valores propios de la diagonalización de la matriz dinámica.

Svib.c

```
#include <math.h>
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <string.h>

const double kb = 1.380649e-23; //en Julios / Kelvin
double w[6000], g[6000], Sv[6000], e[6000];
double x[6000];
double T, Svib_defecto, Svib_perfecta, Svib_final, junk, frecuencia,
    energia;
double Sum = 0.0;
double h = 6.6260715e-34; //en Julios / segundo
int i = 0;
int elementos_defecto = 0;
int elementos_perfecta = 0;
int natomos_perfecta = 1728;
int natomos_defecto = -1;

// Este programa calculará tanto la Svib de la red perfecta como de la red
// con defecto, ya que la que aporta el defecto será la resta de ambas
// ponderada por el número de átomos del defecto. Se requiere entonces
// poner el número de defectos como. Si es vacante, ndefecto = -1, si es
// intersticial, ndefecto = +1.
int main(int argc, char * argv[]) {
    FILE * entrada;
    entrada = fopen("Eigenvalues.txt", "r");
    while ((fscanf(entrada, "%lf (rad/s)**2 %lf THz %lf meV %lf cm-1\n", &
        junk, & frecuencia, & energia, & junk)) != EOF) {
        w[i] = frecuencia * 1e12;
        e[i] = energia;
        i++;
        elementos_defecto++;
    }

    fclose(entrada);

    // Temperatura para la distribución de Plank, en Kelvin
    T = atof(argv[1]);

    for (i = 0; i < elementos_defecto; i++) {
        x[i] = (h * w[i]) / (2 * kb * T);
        Sv[i] = (x[i] * (cosh(x[i]) / sinh(x[i]))) - log(2 * sinh(x[i]));
        Sum += Sv[i];
    }

    Svib_defecto = kb * Sum;

    // Ahora tenemos la Svib de la red con defecto. Reiniciamos las variables
    // a 0 y calculamos la de la red perfecta.

    i = 0;
    Sum = 0;

    entrada = fopen("p_Eigenvalues.txt", "r");

    while ((fscanf(entrada, "%lf (rad/s)**2 %lf THz %lf meV %lf cm-1\n", &
        junk, & frecuencia, & junk)) != EOF) {
        w[i] = frecuencia * 1e12;
        e[i] = energia;
        i++;
    }
}
```

```

    elementos_perfecta++;
}

fclose(entrada);

for (i = 0; i < elementos_perfecta; i++) {
    x[i] = (h * w[i]) / (2 * kb * T);
    Sv[i] = (x[i] * (cosh(x[i]) / sinh(x[i]))) - log(2 * sinh(x[i]));
    Sum += Sv[i];
    //printf("Vuelta: %d      Sv[i]: %.30e      Sintermedio = %lf\n",i,Sv[i],
    Sum);
}

Svib_perfecta = kb * Sum;

// Tenemos ambas Sv. Ahora hacemos la resta ponderada

Svib_final = Svib_defecto - ((natomos_perfecta + natomos_defecto) *
    Svib_perfecta / natomos_perfecta);

printf("Svib defecto: %lf      Svib perfecta: %lf\n", Svib_defecto / kb,
    Svib_perfecta / kb);
printf("Entropía en S/kB: %lf\n", Svib_final / kb);
printf("Entropía vibracional: %.6e meV/K\n", Svib_final * 6.242e21);
printf("Entropía vibracional: %.6e eV/K\n", Svib_final * 6.242e18);
printf("Entropía vibracional: %.6e J/K\n", Svib_final);

return 0;
}

```