

2026

Estudio la aleación de mediana entropía
Carbono-Boro-Nitrógeno en estructura
tipo grafeno desde primeros principios

Nicolás López
Anguiano



Universidad Autónoma de
Querétaro

Facultad de Ingeniería

Estudio la aleación de mediana entropía Carbono-Boro-Nitrógeno en estructura tipo grafeno desde primeros principios

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado
de

Ingeniero Físico

Presenta

Nicolás Anguiano López

Dirigido por:

Dr. José Alonso López Miranda

Co-Director:

Dr. Andrés Manuel Garay Tapia

Querétaro, Qro. a _____

La presente obra está bajo la licencia:
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>



CC BY-NC-ND 4.0 DEED

Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

Usted es libre de:

Compartir — copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato

La licenciante no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia

Bajo los siguientes términos:



Atribución — Usted debe dar [crédito de manera adecuada](#), brindar un enlace a la licencia, e [indicar si se han realizado cambios](#). Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciante.



NoComercial — Usted no puede hacer uso del material con [propósitos comerciales](#).



SinDerivadas — Si [remezcla, transforma o crea a partir](#) del material, no podrá distribuir el material modificado.

No hay restricciones adicionales — No puede aplicar términos legales ni [medidas tecnológicas](#) que restrinjan legalmente a otras a hacer cualquier uso permitido por la licencia.

Avisos:

No tiene que cumplir con la licencia para elementos del material en el dominio público o cuando su uso esté permitido por una [excepción o limitación](#) aplicable.

No se dan garantías. La licencia podría no darle todos los permisos que necesita para el uso que tenga previsto. Por ejemplo, otros derechos como [publicidad, privacidad, o derechos morales](#) pueden limitar la forma en que utilice el material.



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Licenciatura en Ingeniería Física

Estudio de la aleación de mediana entropía
Carbono-Boro-Nitrógeno en estructura tipo grafeno
desde primeros principios.

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Licenciado en Ingeniería Física

Presenta

Nicolás Anguiano López

Dirigido por

Dr. José Alonso López Miranda

Dr. José Alonso López Miranda
Presidente

Dr. Andrés Manuel Garay Tapia
Secretario

Dr. Josué de Jesús Trejo Alonso
Vocal

Dr. Aldrin Melitón Cervantes Contreras
Suplente

Dr. Rufino Nava Mendoza
Suplente

Centro Universitario, Querétaro, Qro. México
Fecha de aprobación por el Consejo Universitario 2026

Estudio de la aleación de mediana entropía Carbono-Boro-Nitrógeno en estructura tipo grafeno desde primeros principios

Estudiante:

Nicolás Anguiano López
Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ)
Facultad de Ingeniería

Codirector:

Dr. Andrés Manuel Garay Tapia
Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMA-V)
Unidad Monterrey

Director:

Dr. José Alonso López Miranda
Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ)
Facultad de Ingeniería

28 de mayo de 2026

Índice

| | | |
|-------------------|--|-----------|
| Índice de figuras | V | |
| Índice de tablas | 1 | |
| I | Introducción | 7 |
| II | Materiales intermetálicos en relación al estudio | 10 |
| a | Grafeno | 10 |
| b | Ternario $B - C - N$ en 2D | 11 |
| c | Estudios teóricos | 13 |
| c.1 | Propiedades mecánicas | 15 |
| c.2 | Propiedades electrónicas | 16 |
| d | Estudios experimentales | 17 |
| III | Aleaciones de entropía | 19 |
| a | Análisis termodinámico | 19 |
| b | Definición basada en la entropía | 20 |
| c | Definición basada en composición | 21 |
| d | Definición basada en solución sólida | 22 |
| e | Los 4 efectos principales en AAE y AME | 22 |
| f | Propiedades de las AAE y AME | 24 |
| g | Estudios previos | 26 |
| h | Aleación de mediana entropía Carbono-Boro-Nitrógeno en estructura tipo grafeno ($AME C - B - N ETG$) | 28 |
| IV | Fundamentos del estado sólido y DFT | 30 |
| a | Estado sólido | 30 |
| b | Red de Bravais | 30 |
| c | Densidad de estados electrónicos | 33 |
| d | Teorema de Bloch | 35 |
| e | Estructura de bandas electrónicas | 36 |
| f | Aleaciones | 38 |
| g | Teoría de densidad funcional | 38 |
| g.1 | Aproximación Born-Oppenheimer | 38 |
| g.2 | Aproximación Hartree Fock | 39 |
| g.3 | Teoremas de Hohenberg-Khon | 40 |
| g.4 | Ecuaciones de Khon-Sham | 41 |
| g.5 | Aproximaciones | 41 |
| g.6 | Pseudopotenciales | 42 |
| V | Hipótesis | 45 |

| | | |
|-------------|---|-----------|
| VI | Objetivos | 46 |
| VII | Metodología | 47 |
| a | Estructuras base | 48 |
| b | Optimización geométrica | 49 |
| b.1 | Convergencia de energía de corte y kpoints | 49 |
| b.2 | Optimización de parámetros de red | 50 |
| c | Propiedades electrónicas | 51 |
| d | Entalpías de formación y de mezcla | 52 |
| e | Diagrama ternario | 52 |
| VIII | Resultados y discusión | 54 |
| a | Parámetros de red | 54 |
| a.1 | Constantes de red | 54 |
| a.2 | Volumen, área y energía | 56 |
| b | Función de localización electrónica (ELF) | 58 |
| c | Densidad de estados electrónicos (DOS) | 64 |
| d | Entalpías de mezcla | 69 |
| e | Entalpías de formación | 72 |
| f | Diagramas ternarios de entalpía de mezcla y formación | 75 |
| IX | Conclusión | 79 |
| a | Mejoras a futuro | 80 |
| X | Anexo I: VASP script | 81 |
| XI | Anexo II: Análisis de optimización geométrica en sistemas puros Carbono, Boro y Nitrógeno (ETG). | 83 |
| a | Grafeno | 84 |
| b | Boro | 85 |
| c | Nitrógeno | 86 |
| XII | Anexo III: Análisis de optimización geométrica en sistemas puros Carbono, Boro y Nitrógeno (Intermetálicos). | 87 |
| a | Grafito | 88 |
| b | β -Boro | 89 |
| c | Nitrógeno (N_2) | 90 |
| XIII | Anexo IV: Análisis de optimización geométrica en sistemas binarios (Intermetálicos). | 91 |
| a | Carburo de Boro ($r - B_4C$) | 92 |
| b | Nitruro de Boro ($h - NB$) | 93 |
| c | Nitruro de Carbono ($h - C_3N_4$) | 94 |

| | | |
|-------------|---|------------|
| XIV | Anexo V: Optimización de parámetros de red (Relajación del área) para composiciones binarias $C-B$, $B-N$ y $N-C$ en solución sólida (SS) en estructura tipo grafeno (ETG). | 95 |
| a | Carbono Boro C_xB_{1-x} | 95 |
| b | Boro Nitrógeno B_xN_{1-x} | 96 |
| c | Nitrógeno Carbono N_xC_{1-x} | 97 |
| XV | Anexo VI: Optimización de parámetros de red (Relajación atómica) en el sistema Carbono-Boro de solución sólida (SS) y en estructura tipo grafeno (ETG). | 98 |
| a | <i>SS</i> $C_{0.125}B_{0.875}$ (ETG) | 99 |
| b | <i>SS</i> $C_{0.25}B_{0.75}$ (ETG) | 100 |
| c | <i>SS</i> $C_{0.375}B_{0.625}$ (ETG) | 101 |
| d | <i>SS</i> $C_{0.42}B_{0.58}$ (ETG) | 102 |
| e | <i>SS</i> $C_{0.50}B_{0.50}$ (ETG) | 103 |
| f | <i>SS</i> $C_{0.58}B_{0.42}$ (ETG) | 104 |
| g | <i>SS</i> $C_{0.625}B_{0.375}$ (ETG) | 105 |
| h | <i>SS</i> $C_{0.75}B_{0.25}$ (ETG) | 106 |
| i | <i>SS</i> $C_{0.75}B_{0.25}$ (ETG) | 107 |
| XVI | Anexo VII: Optimización de parámetros de red (Relajación atómica) en el sistema Boro-Nitrógeno de solución sólida (SS) y en estructura tipo grafeno (ETG). | 108 |
| a | <i>SS</i> $B_{0.25}N_{0.75}$ (ETG) | 109 |
| b | <i>SS</i> $B_{0.375}N_{0.625}$ (ETG) | 110 |
| c | <i>SS</i> $B_{0.42}N_{0.58}$ (ETG) | 111 |
| d | <i>SS</i> $B_{0.50}N_{0.50}$ (ETG) | 112 |
| e | <i>SS</i> $B_{0.58}N_{0.42}$ (ETG) | 113 |
| f | <i>SS</i> $B_{0.625}N_{0.375}$ (ETG) | 114 |
| g | <i>SS</i> $B_{0.75}N_{0.25}$ (ETG) | 115 |
| h | <i>SS</i> $B_{0.875}N_{0.125}$ (ETG) | 116 |
| XVII | Anexo VIII: Optimización de parámetros de red (Relajación atómica) en el sistema Nitrógeno-Carbono de solución sólida (SS) y en estructura tipo grafeno (ETG) | 117 |
| a | <i>SS</i> $N_{0.125}C_{0.875}$ (ETG) | 118 |
| b | <i>SS</i> $N_{0.25}C_{0.75}$ (ETG) | 119 |
| c | <i>SS</i> $N_{0.375}C_{0.625}$ (ETG) | 120 |
| d | <i>SS</i> $N_{0.42}C_{0.58}$ (ETG) | 121 |
| e | <i>SS</i> $N_{0.50}C_{0.50}$ (ETG) | 122 |
| f | <i>SS</i> $N_{0.58}C_{0.42}$ (ETG) | 123 |
| g | <i>SS</i> $N_{0.625}C_{0.375}$ (ETG) | 124 |

Índice de figuras

| | | |
|----|---|----|
| 1 | Estructura para el grafeno (Jain et.al., 2013; Horton et al., 2025). | 10 |
| 2 | Estructura de bandas para el grafeno (Bostwick et al., 2006). | 11 |
| 3 | Diagrama ternario de composición para el $B - C - N$ indicando las posibles fases intermedias (Angizi et.al., 2020). | 12 |
| 4 | Modelos DFT para estructuras hexagonales para el BCN, con distintos ambientes de coordinación (Angizi et.al., 2020). | 13 |
| 5 | Variación de la energía de formación contra el factor de enlace γ (Angizi et.al., 2020). | 14 |
| 6 | Supercelda representativa de una monocapa hexagonal BCN (Azevedo y De Paiva, 2006). | 15 |
| 7 | a) Representación del modelo DFT de la estructura hexagonal $BCN(3)$ con energía relativa $0 eV$. También podemos observar la resistencia a la fractura contra la tensión en las direcciones, nombradas como, b) armchair y c) zigzag (Angizi et.al., 2020). | 15 |
| 9 | Ancho de banda prohibida como función del dopaje BN en grafeno, para distintos sistemas (Kaloni et al., 2014). | 17 |
| 10 | Representación de diagrama ternario entrópico | 19 |
| 11 | Clasificación de una aleación mediante entropía configuracional (Ozkan y Karaoglanli, 2021) | 21 |
| 12 | Representación de los diferentes arreglos dentro de las AAE (Nemani et al., 2023). | 22 |
| 13 | Representación del efecto de distorsión de red en una celda general (Nemani et al., 2023). | 23 |
| 14 | Esquema de las propiedades para las AAE (Ozkan y Karaoglanli, 2021). | 24 |
| 15 | Gráfica del límite elástico contra la resistencia a la fractura comparando distintos materiales contra aleaciones de alta (CrMnFeCoNi) y mediana entropía (CrCoNi) (George et al., 2019). | 25 |
| 16 | Gráfica de resistencia a la tracción contra la elongación comparando materiales comunes con aleaciones de alta entropía (Ye et al., 2015). | 25 |
| 17 | Comparación de propiedades mecánicas entre AAE y AME (Garcia Filho et al., 2022) | 27 |
| 18 | Representación de la formación de un cristal a través de la unión de la red de Bravais y una base (Kittel, 2003). | 31 |
| 19 | Representación de la celda de Weeigner-Seitz (Simon, 2013). | 31 |
| 20 | Redes en dos dimensiones a) cuadrada, b)Hexagonal, c)Rectangular y d)Rectangular centrada (Kittel,2003). | 32 |
| 22 | Representación del espacio k para el sólido tridimensional (Kuno, 2012). | 34 |
| 23 | Representación del espacio k para el pozo cuántico bidimensional (Kuno, 2012). | 34 |
| 24 | Densidad de estados para el Silicio semiconductor (Yi Qin Gao, Yuri Georgievskii y R.A. Marcus, 1999). | 35 |
| 25 | Modelo del electrón libre y casi libre (Kaxiras y Joannopoulos, 2019) | 37 |

| | | |
|----|---|----|
| 26 | Zona de Brillouin para una celda FCC con su respectiva estructura de bandas (Kaxiras y Joannopoulos, 2019). | 37 |
| 27 | Representación gráfica de la diferencia entre el uso del pseudopotencial y el potencial original (Kaxiras y Joannopoulos, 2019). | 44 |
| 29 | Arreglos atómicos para las soluciones sólidas por el método SQS. | 48 |
| 30 | Diagrama de pasos para la optimización geométrica de un material (Elaboración propia). | 49 |
| 32 | ELF para C,B y N (ETG). | 59 |
| 33 | ELF para las composiciones $C_x - B_{1-x}$ | 59 |
| 34 | ELF para las composiciones $B_x - N_{1-x}$ | 60 |
| 35 | ELF para las composiciones $N_x - C_{1-x}$ | 61 |
| 36 | ELF deslocalizado del boro B_3 alrededor de $SS C_{0.125} - B_{0.875}$ (ETG) y $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG) | 62 |
| 37 | Casos del nitrógeno dentro de $SS B_{0.58} - N_{0.42}$ (ETG) | 63 |
| 38 | DOS para C,B y N (ETG). | 64 |
| 39 | Densidad de estados para las composiciones $C_x - B_{1-x}$ | 65 |
| 40 | Densidad de estados para las composiciones $B_x - N_{1-x}$ | 66 |
| 41 | Densidad de estados para las composiciones $N_x - C_{1-x}$ | 67 |
| 42 | Entalpías de mezcla ΔH_{mix} para las composiciones binarias $C_x - B_{1-x}$, $B_x - N_{1-x}$ y $N_x - C_{1-x}$ de solución sólida (ETG) | 69 |
| 43 | Entalpías de formación ΔH_f para las composiciones binarias $C_x - B_{1-x}$, $B - N_{1-x}$ y $N_x - C_{1-x}$ de solución sólida (ETG) | 72 |
| 44 | Diagramas ternarios de entalpía de mezcla y formación para la AME $C - B - N$ (ETG). | 75 |
| 45 | Zonas factibles en los diagramas ternarios de entalpía de mezcla y formación para la AME $C - B - N$ (ETG). | 76 |
| 46 | Zonas factibles en los diagramas ternarios de entalpía de mezcla y formación para la AME $C - B - N$ (ETG). | 76 |
| 48 | Optimización geométrica del grafeno | 84 |
| 49 | Optimización geométrica del Boro (ETG) | 85 |
| 50 | Optimización geométrica del Nitrógeno (ETG) | 86 |
| 51 | Optimización geométrica del grafito | 88 |
| 52 | Optimización geométrica del β -B | 89 |
| 53 | Optimización geométrica del N_2 | 90 |
| 54 | Optimización geométrica del carburo de boro ($r - B_4C$) | 92 |
| 55 | Optimización geométrica del $h - NB$ | 93 |
| 56 | Optimización geométrica del ($h - C_3N_4$) | 94 |
| 57 | Ajuste EDE BM para las composiciones $C_x B_{1-x}$ (Relajación en área) | 95 |
| 58 | Ajuste EDE BM para las composiciones Boro Nitrógeno $B_x N_{1-x}$ (Relajación en área) | 96 |
| 59 | Ajuste EDE BM para las composiciones Nitrógeno Carbono $N_x C_{1-x}$ (Relajación en área) | 97 |

| | | |
|----|---|-----|
| 60 | Ajuste EDE BM para la composición Carbono Boro $C_{0.125}B_{0.875}$ (Relajación atómica) | 99 |
| 61 | Ajuste EDE BM para la composición Carbono Boro $C_{0.25}B_{0.75}$ (Relajación atómica) | 100 |
| 62 | Ajuste EDE BM para la composición Carbono Boro $C_{0.375}B_{0.625}$ (Relajación atómica) | 101 |
| 63 | Energía contra área para la composición Carbono Boro $C_{0.42}B_{0.58}$ (Relajación atómica) | 102 |
| 64 | Ajuste EDE BM para la composición Carbono Boro $C_{0.50}B_{0.50}$ (Relajación atómica) | 103 |
| 65 | Ajuste EDE BM para la composición Carbono Boro $C_{0.58}B_{0.42}$ (Relajación atómica) | 104 |
| 66 | Ajuste EDE BM para la composición Carbono Boro $C_{0.625}B_{0.375}$ (Relajación atómica) | 105 |
| 67 | Ajuste EDE BM para la composición Carbono Boro $C_{0.75}B_{0.25}$ (Relajación atómica) | 106 |
| 68 | Ajuste EDE BM para la composición Carbono Boro $C_{0.875}B_{0.125}$ (Relajación atómica) | 107 |
| 69 | Ajuste EDE BM para las composición Boro Nitrógeno $B_{0.25}N_{0.75}$ (Relajación atómica) | 109 |
| 70 | Energía contra área para las composición Boro Nitrógeno $B_{0.375}N_{0.625}$ (Relajación atómica) | 110 |
| 71 | Ajuste EDE BM para las composición Boro Nitrógeno $B_{0.42}N_{0.58}$ (Relajación atómica) | 111 |
| 72 | Ajuste EDE BM para las composición Boro Nitrógeno $B_{0.50}N_{0.50}$ (Relajación atómica) | 112 |
| 73 | Ajuste EDE BM para las composición Boro Nitrógeno $B_{0.58}N_{0.42}$ (Relajación atómica) | 113 |
| 74 | Ajuste EDE BM para las composición Boro Nitrógeno $B_{0.625}N_{0.375}$ (Relajación atómica) | 114 |
| 75 | Ajuste EDE BM para las composición Boro Nitrógeno $B_{0.75}N_{0.25}$ (Relajación atómica) | 115 |
| 76 | Energía contra área para las composición Boro Nitrógeno $B_{0.875}N_{0.125}$ (Relajación atómica) | 116 |
| 77 | Ajuste EDE BM para las composición Nitrógeno Carbono $N_{0.125}C_{0.875}$ (Relajación atómica) | 118 |
| 78 | Ajuste EDE BM para las composición Nitrógeno Carbono $N_{0.25}C_{0.75}$ (Relajación atómica) | 119 |
| 79 | Ajuste EDE BM para las composición Nitrógeno Carbono $N_{0.375}C_{0.625}$ (Relajación atómica) | 120 |
| 80 | Ajuste EDE BM para las composición Nitrógeno Carbono $N_{0.42}C_{0.58}$ (Relajación atómica) | 121 |

| | | |
|----|--|-----|
| 81 | Ajuste EDE BM para las composición Nitrógeno Carbono $N_{0.50}C_{0.50}$ (Relajación atómica) | 122 |
| 82 | Ajuste EDE BM para las composición Nitrógeno Carbono $N_{0.58}C_{0.42}$ (Relajación atómica) | 123 |
| 83 | Ajuste EDE BM para las composición Nitrógeno Carbono $N_{0.625}C_{0.375}$ (Relajación atómica) | 124 |

Índice de tablas

| | | |
|----|--|----|
| 1 | Parámetros para las 14 redes de Bravais en 3 dimensiones (Kittel, 2003). . . | 32 |
| 2 | Constantes de red (Å) para sistemas puros y binarios en sus fases de mayor estabilidad | 54 |
| 3 | Constantes de red para sistemas puros en estructura tipo grafeno (ETG) (Å). | 55 |
| 4 | Constantes de red (Å) para sistemas binarios de solución sólida (SS) en estructura tipo grafeno (ETG) | 55 |
| 5 | Valores mínimos de volumen ($\frac{\text{Å}^3}{\text{átomo}}$) y energía ($\frac{eV}{\text{átomo}}$) para sistemas puros y binarios intermetálicos. | 56 |
| 6 | Valores mínimos de área ($\frac{\text{Å}^2}{\text{átomo}}$) y energía ($\frac{eV}{\text{átomo}}$) para sistemas puros en estructura tipo grafeno (ETG) | 56 |
| 7 | Valores mínimos de área ($\frac{\text{Å}^2}{\text{átomo}}$) y energía ($\frac{eV}{\text{átomo}}$) para los sistemas binarios de solución sólida (SS) en estructura tipo grafeno (ETG). | 57 |
| 8 | Tamaño energético de las brechas entre estados de valencia y conducción E_{gap} (eV) para los sistemas binarios | 68 |
| 9 | Valores máximos y mínimos de entalpía de mezcla ΔH_{mix} ($\frac{kJ}{mol}$) para las composiciones binarias de solución sólida (SS) en estructura tipo grafeno (ETG). | 70 |
| 10 | Error absoluto medio (MAE) ($\frac{kJ}{mol}$), raíz cuadrada del error absoluto (RSME) ($\frac{kJ}{mol}$) y error máximo (Max E) ($\frac{kJ}{mol}$) como métricas de error entre las entalpías de mezcla ΔH_{mix} para los sistemas SS (ETG) y el ajuste Redlick-Kister. $x_{Max E}$ representa la composición en la que se encuentra el error máximo. | 71 |
| 11 | Valores máximos y mínimos de entalpía de formación ΔH_f ($\frac{kJ}{mol}$) para sistemas binarios SS (ETG). | 74 |
| 12 | Error absoluto medio (MAE) ($\frac{kJ}{mol}$), Raíz cuadrada del error absoluto (RSME) ($\frac{kJ}{mol}$) y Error máximo (Max E) ($\frac{kJ}{mol}$) como métricas de error entre las entalpías de formación ΔH_f para los sistemas SS (ETG) y el ajuste Redlick-Kister. $x_{Max E}$ representa la composición en la que se encuentra el error máximo. | 74 |
| 13 | Puntos k y energía de corte (eV), a la que convergieron los sistemas puros intermetálicos. | 87 |
| 14 | Puntos k y energía de corte (eV), a la que convergieron los sistemas binarios intermetálicos. | 91 |

Dedicatoria

A mi familia

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a mi padre, a mi madre y a mis dos hermanas por brindarme todo el apoyo necesario. Por motivarme y acompañarme en este proceso. No hay algo que me de mayor agradecimiento y orgullo que mi familia. Muchas gracias por todo.

Agradezco al Dr. José Alonso López Miranda por la asesoría y por el apoyo. Gracias por estar al pendiente de mi y de mis compañeros tesisistas en todo el trayecto. Le agradezco la introducción a los estudios por primeros principios y su contribución a mi formación profesional.

Agradezco al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) por proporcionarme las herramientas necesarias para el desarrollo de este estudio. También agradezco al Dr. Andrés Manuel Garay Tapia y al M. C. Ramón Ernesto Suárez Hernández, a quien además le deseo éxito en la obtención de su título de doctorado.

Agradezco al Dr. Aldrin, al Dr. Josué y al Dr. Rufino, quienes no solo les agradezco por ser parte de mi sínodo de tesis, sino también por su acompañamiento durante la carrera. Gracias por su entusiasmo y dedicación.

A todos mis amigos y amigas, quienes conocí en la universidad y me acompañaron durante la carrera. A todos les agradezco por permitirme pasar mis mejores momentos. Les deseo éxito en sus vidas. Me gustaría mencionar algunos grupos que marcaron mis años universitarios; Ricardo, Esteban, Renato, Jared, Andrés y Enrique, ustedes fueron mis primeros amigos en la universidad, gracias por estar hasta el final; Brisa y Neto, quienes me acompañaron a la distancia y me brindaron su apoyo, los aprecio mucho; Eduardo, Miguel, Katia y Derek, a quienes les agradezco por incluirme en Tiltadittos Gaming; Isa, Enrique y Ale, una consecuencia inesperadamente maravillosa de haber reprobado electrodinámica; Christopher y Giovanni, gracias por acompañarme en los últimos años de este proceso, su compañía es algo que no podré olvidar, gracias por enseñarme lo que es jugar por diversión y no por competencia, talento, gusto o dedicación.

La mayor parte de nosotros curiosamente no es nuestra y es justamente lo que nos hace únicos.

Abreviaturas

- AAE: Aleación de alta entropía.
- ABE: Aleación de baja entropía.
- AME: Aleación de mediana entropía.
- B-M: Birch–Murnaghan.
- $C - B - N$: Carbono-Boro-Nitrógeno
- CVD: Del inglés *Chemical Vapor Deposition* o deposición química de vapor.
- DFT: Del inglés *Density Functional Theory* o teoría del funcional de la densidad.
- DOS: Del inglés *Density of States* o densidad de estados.
- ELF: Del inglés *Electron Localization Function* o función de localización electrónica.
- ETG: Estructura tipo grafeno.
- MAE: Del inglés *Mean Absolute Error* o error medio absoluto.
- PAW: Del inglés *Projector Augmented Wave* o ondas aumentadas con proyectores.
- PBE: Perdew–Burke–Ernzerhof.
- PS: Poliestireno.
- R-K: Redlich–Kister.
- RMSE: Del inglés *Root Mean Square Error* o raíz del error cuadrático medio.
- SQS: Del inglés *Solid Quasirandom Structure* o estructura sólida casi aleatoria.
- SS: Solución Sólida.
- VASP: Del inglés *Vienna Ab Initio Simulation Package*.

Resumen

Las aleaciones de mediana entropía (AME) buscan la estabilidad del material a través del aumento de entropía configuracional, dado por el uso de tres o cuatro elementos, una distribución aleatoria de posiciones atómicas y una cantidad considerable de átomos, favoreciendo las propiedades mecánicas, electrónicas y de conversión y transporte de energía. En estudios previos, el análisis de composiciones para el $B_xC_yN_z$ en estructura tipo grafeno (ETG) demuestra el potencial del material como posible semiconductor, electrodo, almacén de hidrógeno e incluso como sistema recolector de carbono. Dichos antecedentes justifican el estudio presente, donde se analiza la estabilidad del sistema AME $C - B - N$ (ETG) a través de diagramas ternarios de entalpía de mezcla ΔH_{mix} y de formación ΔH_f . Los cálculos realizados por primeros principios encuentran su base en la teoría del funcional de la densidad (DFT). El modelo geométrico analítico de Scatchard proporciona la información del ternario al interpolar las entalpías para los sistemas binarios de solución sólida, $SS C_x - B_{1-x}$ (ETG), $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG) y $SS N_x - C_{1-x}$ (ETG), cuyo comportamiento se adquiere del ajuste por polinomios Redlich-Kister. Como parte de las propiedades electrónicas, se presenta la función de localización electrónica (ELF) y la densidad de estados accesibles (DOS), las cuales permiten identificar enlaces covalentes y un comportamiento metálico para la mayoría de las composiciones binarias. Los diagramas ternarios revelan de forma general estabilidad e inestabilidad termodinámica en todas las composiciones, para ΔH_{mix} y ΔH_f , respectivamente. Las zonas ricas en boro y nitrógeno generan particularidades, como las aglomeraciones B_3 (agregación, $\Delta H_f \ll 0$) y la formación de moléculas N_2 (segregación, $\Delta H_f \gg 0$). La composición AME $C_{0.90}B_{0.05}N_{0.05}$ (ETG) resulta como propuesta factible en ambos casos.

Palabras clave: Aleación de mediana entropía, grafeno, boro, nitrógeno, entalpía de mezcla, entalpía de formación, estabilidad.

Abstract

Medium entropy alloys (MEA) search for material stability by increasing the configurational entropy, arising from the use of three or four elements, a random distribution of atomic positions, and a considerable amount of atoms, favoring mechanical, electronic, and energy conversion and transport properties. Previous studies analyzed the compositions for $B_xC_yN_z$ on graphene like structures (GS), showing its potential as a possible semiconductor, electrode, hydrogen storage material, and even as a carbon collector system. These backgrounds justify the present work, where the stability is analyzed for the system $MEA\ C - B - N$ (ETG) via ternary diagrams of mixing ΔH_{mix} and formation ΔH_f enthalpies. First-principles calculations are performed within the framework of density functional theory (DFT). The geometrical analytic Scatchard model provides the ternary information by interpolating the binary enthalpy of solid solution systems, $SS\ C_x - B_{1-x}$ (ETG), $SS\ B_x - N_{1-x}$ (ETG) y $SS\ N_x - C_{1-x}$ (ETG), which its behavior is given from the Redlich-Kister polynomial adjustment. For the electronic properties, the electronic localization function (ELF) and the density of states (DOS) are presented, allowing the identification of covalent bonding and metallic behavior for almost all binary compositions. The ternary diagram reveals general thermodynamic stability and instability overall compositions for ΔH_{mix} and ΔH_f respectively. Rich zones of boron and nitrogen give rise to particularities such as B_3 clusters (aggregation $H_f \ll 0$) and N_2 molecules formation (segregation $H_f \gg 0$). $MEA\ C_{0.90}B_{0.05}N_{0.05}$ (ETG) results as a feasible proposition in both cases.

Keywords: Medium entropy alloy, graphene, boron, nitrogen, mixing enthalpies, formation enthalpies, stability.

I. Introducción

Desde su síntesis en 2004, el grafeno no ha dejado de ser uno de los mejores candidatos a semiconductores, debido a la característica en sus bandas electrónicas conocida como conos de Dirac y su baja dimensionalidad (Martínez-Guerra et al., 2015). Ello impulsó la búsqueda de materiales bidimensionales similares, en especial aquellos basados en sus elementos vecinos en la tabla periódica.

El compendio de estudios reportados en Angizi et al. (2020), respecto al sistema ternario intermetálico $C - B - N$ en estructura tipo grafeno (ETG), indica un comportamiento semiconductor con una banda prohibida modulable en un rango de 0.5 eV a 3.1 eV . Asimismo, su capacidad como catalizador lo involucra en aplicaciones de almacenamiento y transferencia de energía. Sin embargo, existen aún retos ante la síntesis del sistema ternario intermetálico $C - B - N$, como son la segregación de fase y la impredecibilidad respecto a la distribución de estos tres elementos en el material (Angizi et al., 2020).

En este contexto, el concepto de aleación de mediana entropía (AME) resulta ser una estrategia capaz de favorecer la miscibilidad entre el carbono, el boro y el nitrógeno, utilizando la impredecibilidad en la distribución a favor de la estabilidad del material. Este enfoque se deriva del estudio de aleaciones de alta entropía (AAE), una alternativa relativamente reciente para el diseño de aleaciones, introducida en 2004 (Yeh et al., 2004; Cantor et al., 2004). Las AAE y AME se basan en el incremento de la entropía configuracional ΔS_{conf} para favorecer la estabilidad termodinámica de soluciones sólidas aleatorias (SS), las cuales implican una distribución aleatoria de átomos en la estructura cristalina. La principal diferencia entre las AAE y las AME, es el número de elementos utilizados, ya que AME acepta de tres a cuatro elementos, mientras que las AAE utilizan cinco elementos o más (Miracle, 2019).

Si bien la entropía configuracional ΔS_{conf} otorga estabilidad estructural, no indica que tan estable es el material respecto a los elementos que lo componen. Motivo por el cual se realiza un diagrama ternario de entalpía de mezcla (ΔH_{mix}) y otro de formación (ΔH_f) para la AME $C - B - N$ (ETG). Mientras que las entalpías de mezcla (ΔH_{mix}) ofrecen un panorama de la miscibilidad de los elementos en una estructura específica, las entalpías de formación (ΔH_f) toman en cuenta la relación del material de estudio con las estructuras intermetálicas y las fases puras de los elementos individuales. Lo que además brinda información respecto a aglomeraciones y segregaciones no deseadas (Sholl y Steckel, 2009).

Para crear los diagramas ternarios, se aplica el modelado geométrico analítico de Scatchard, el cual utiliza el comportamiento de las entalpías de mezcla (ΔH_{mix}) y de formación (ΔH_f) para los sistemas binarios de solución sólida (SS) en estructura tipo grafeno (ETG): $C_x - B_{1-x}$, $B_x - N_{1-x}$ y $N_x - C_{1-x}$. Dicho comportamiento se obtiene mediante un ajuste con polinomios

Redlich-Kister (Podgoršek et al., 2016).

Este trabajo se aborda como un estudio de primeros principios, dentro de un marco de investigación basado en la teoría del funcional de la densidad, DFT, por sus siglas en inglés (Density Functional Theory). La DFT estudia el sistema desde el estado base, tomando la densidad electrónica como variable fundamental para obtener las propiedades electrónicas del material, en lugar de resolver numéricamente el problema de muchas partículas para la ecuación de Schrödinger (Bonini, 2020).

Agregando al estudio, se calculan propiedades electrónicas como la densidad de estados y la función de localización electrónica para los sistemas puros y binarios de solución sólida (SS) en estructura tipo grafeno (ETG), con el fin de entender el comportamiento electrónico y la formación enlaces.

La estructura inicial de estos materiales se basa en la técnica de soluciones sólidas quasialeatorias, SQS por sus siglas en inglés (Solid Quasirandom Structures). Esto permitirá simular posiciones atómicas aleatorias en una teoría que se destaca por su periodicidad (Zunger et al., 1990). Dichas estructuras fueron proporcionadas por el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV).

En síntesis, el presente estudio se centra en el análisis de estabilidad termodinámica, con enfoque en la entalpía, para la aleación de mediana entropía Carbono-Boro-Nitrógeno en una estructura tipo grafeno, denotada como $AME\ C - B - N$ (ETG), empleando primeros principios dentro del marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT).

Las siguientes secciones amplían la información relacionada al objetivo del estudio:

- Capítulo II: Antecedentes del grafeno y composiciones intermetálicas encontradas para el $B_xC_yN_z$ (ETG).
- Capítulo III y IV: Marco teórico del estudio. En el capítulo III, se trata el concepto de aleaciones de alta entropía (AAE) y mediana entropía (AME). En el capítulo IV se desarrolla la base del estado sólido y las aproximaciones necesarias para simplificar el estudio de la interacción entre electrones y núcleo, dentro de un sólido.
- Capítulo V: Hipótesis formal del estudio.
- Capítulo VI: Se describe tanto el objetivo general del estudio como los objetivos complementarios.
- Capítulo VII: Se desarrolla con más precisión la metodología comentada anteriormente.

- Capítulo VIII: Se presentan y discuten los resultados obtenidos.
- Capítulo IX: Se extraen las ideas más importantes del estudio y se proponen consideraciones a futuro.

II. Materiales intermetálicos en relación al estudio

En esta sección se presentan antecedentes respecto a los materiales intermetálicos en los que se basa el presente estudio. Se toma en cuenta la evolución del grafeno y el comportamiento relacionado a la formación del $B - C - N$ en una estructura hexagonal ordenada.

a. Grafeno

El grafeno (Figura 1) es una estructura formada a base de carbono que cuenta con una dimensionalidad 2D. En 2004, Novoselov y sus colaboradores realizaron el primer aporte al remover capas de grafito con cinta adhesiva hasta aislar una sola capa. Después, empezaron a mejorar los métodos de síntesis para este material, como lo fueron: crecimiento epitaxial, depósito de vapores, reducción de etanol con Na, entre otros (Martínez-Guerra et al., 2015; Novoselov et al., 2004).

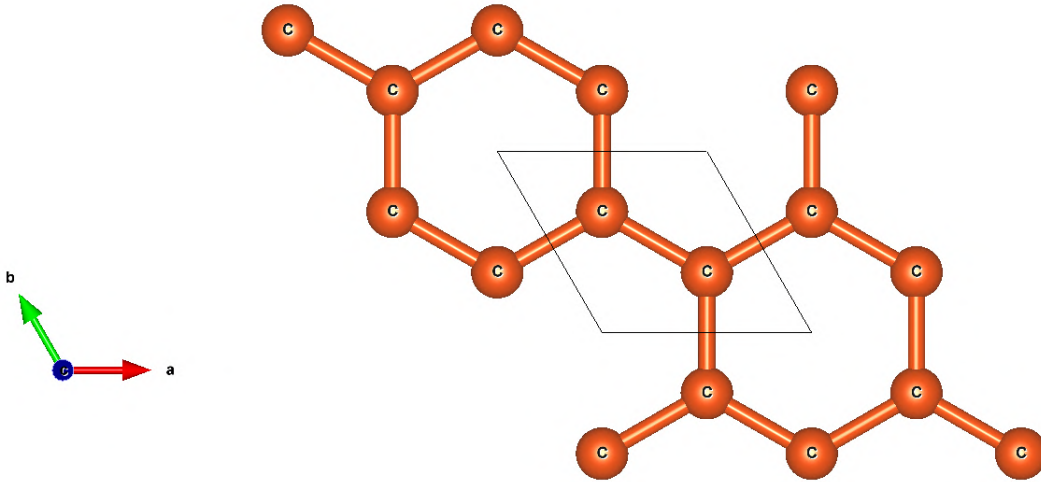


Figura 1: Aplicación de la celda unidad del grafeno (Jain et.al., 2013; Horton et al., 2025)

La importancia del grafeno radica en sus propiedades electrónicas. En este material, los electrones se mueven a una velocidad constante, a distancias de micras sin dispersión. La movilidad de los electrones portadores es $200,000 \frac{cm^2}{Vs}$. Lo que permite dicha movilidad es que la relación de dispersión de un material común se caracteriza por un comportamiento parabólico $E(\vec{k}) \approx \frac{k^2}{2m}$, mientras que en el grafeno es aproximadamente lineal $E(\vec{k}) = v_F k$, donde $v_F = 1 \times 10^6 \frac{m}{s}$ es una constante que representa la velocidad de Fermi. Este comportamiento se observa en la estructura de bandas de la Figura 2, en el punto de alta simetría K (Martínez-Guerra et al., 2015).

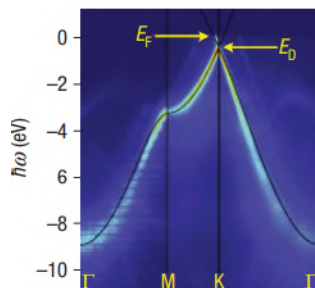


Figura 2: Espectro de funciones experimental en función del momento en las direcciones principales dentro de la zona de Brillouin (Bostwick et al., 2006).

El grafeno posee distintas aplicaciones, entre ellas el almacenamiento de energía en baterías y supercapacitores. También es posible generar membranas nanoporosas de grafeno, las cuales, dependiendo del tamaño del poro, pueden usarse para la filtración y desalinización con una eficiencia desde 33 % hasta 100 %. Respecto a la parte electrónica, el material tiene aplicación como biosensor para moléculas orgánicas, células microbiales y biomoléculas (Bostwick et al., 2006).

b. Ternario $B - C - N$ en 2D

En Angizi et al. (2020), encontramos un compendio de las investigaciones relacionadas al $B - C - N$, en una estructura hexagonal bidimensional, por lo que mencionaremos algunos datos de interés.

Desde el descubrimiento del grafeno en 2004, las investigaciones se han desarrollado en torno a materiales análogos en formas 2D, como los nitruros, sulfuros, selenuros, entre otros. A pocos meses de la llegada del grafeno, se mostró la capacidad de exfoliar la estructura hexagonal de nitruro de boro ($h - BN$), a la que se conoció como grafeno blanco. Estas nanocapas de nitruro de boro, BNNSs por sus siglas en inglés (Boron Nitride Nanosheets), donde los átomos tienen enlaces covalentes con hibridación sp^2 , revelan propiedades mecánicas y térmicas similares a las del grafeno. Aunque el $h - BN$, a diferencia del grafeno, es un aislante con un ancho de banda indirecta entre 5.1 eV y 6 eV (Angizi et al., 2020).

Existen otros materiales relacionados que dan pie a la formación del $B_xC_yN_z$. Sin embargo, es necesario entender la interacción entre estos elementos dentro del diagrama de composición ternario (Figura 3) antes analizar el comportamiento de su síntesis. El diagrama utiliza los elementos y compuestos más óptimos (estables y metaestables), incluyendo estructuras en bulto y bidimensionales (Angizi et al., 2020).

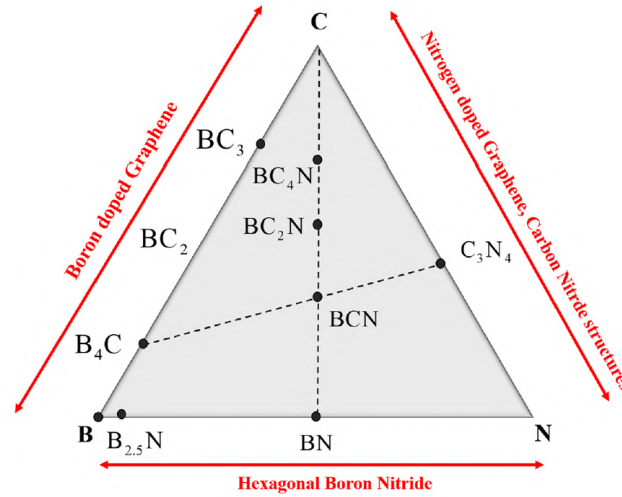


Figura 3: Diagrama ternario de composición para el $B - C - N$ indicando las posibles fases intermedias de mayor estabilidad (Angizi et al., 2020).

Las esquinas del diagrama corresponden a las fases puras, donde, para el carbono, se han utilizado estructuras gráficas en general, además del grafeno. En la esquina del boro, se ha utilizado el borofeno, aunque se reconoce su inestabilidad termodinámica, toxicidad y falta de investigación. A lo largo de esta zona, encontraremos diferentes estructuras metaestables como B_4C , BC_2 y BC_3 , siendo estas las fases más óptimas. Estas fases están principalmente formadas por la incorporación de átomos de boro en la estructura tipo diamante, con diferentes posiciones en la red y variando las cantidades. Las áreas $B - C$ son híbridas tipo sp^3 , lo que podría complicar la obtención de la configuración 2D deseada en las películas $B - C - N$ (Angizi et al., 2020).

A lo largo de la parte $C - N$ en el triángulo, se observa el nitruro de carbono (C_3N_4). Se ha observado que el C_3N_4 en su forma gráfica, tiene una estructura en capa y esta formada por enlaces fuertes covalentes. En cada capa, el primer conjunto de átomos N (grupo N_1) tiene una configuración sp^2 y están enlazados a 3 átomos coordinados de carbono. Después los átomos C se enlazan con una hibridación sp^2 con dos átomos coordinados N (grupo N_2) en un anillo de triazina (1, 3, 5) para formar una capa de $h - C_3N_4$. La estructura hexagonal debería poder preservarse en esta composición (Angizi et al., 2020).

La zona inferior del diagrama ternario representa las morfologías entre el boro y el nitrógeno ($B - N$). Donde el punto medio refiere al nitruro de boro (BN) con una tasa estequiométrica 1 : 1. El BN posee varias configuraciones estructurales, pero por la naturaleza de la investigación se considera la forma hexagonal sp^2 (Angizi et al., 2020).

La síntesis del material es factible, aunque puede desviarse de la proporción $B : C : N$ 1 : 1 : 1 (Angizi et al., 2020).

c. Estudios teóricos

La estabilidad química del $B - C - N$ hexagonal proviene de las energías relativas de la estructura, causadas por las interacciones atómicas entre los elementos. Todas las estructuras buscan minimizar su energía libre para poder aproximarse al equilibrio térmico (Thomas y Lee, 2019).

En el estudio por primeros principios de Thomas y Lee (2019), se analizan las estructuras $BCN(1)$, $BCN(2)$ y $BCN(3)$, con energías mínimas relativas de 0.04 eV , 0.44 eV y 0 eV , respectivamente. Estas estructuras son aquellas con la mayor cantidad de enlaces $C - C$ y $B - N$, proporcionando estabilidad a dichos sistemas. Las tres estructuras preservan la estequiometría $B_2C_2N_2$ como se observa en la Figura 4, lo único que cambia es su ambiente de coordinación, existiendo estructuras intermedias entre los arreglos $B_2C_2N_2$ deseados. En el caso de la estructura $BCN(1)$, observada en la Figura 4a, se tienen estructuras intermedias B_3N_3 y B_2NC_3/BN_2C_3 . Para la estructura en la Figura 4b, $BCN(2)$, además de las estructuras intermedias en $BCN(1)$ existen también hexágonos en composición B_3C_3 . De esta forma, la estructura que conserva mejor su arreglo atómico, además de poseer la energía mínima de mayor equilibrio, es $BCN(3)$, participando como base en otros estudios, por ejemplo, en Zhang et al. (2019) (Thomas y Lee, 2019).

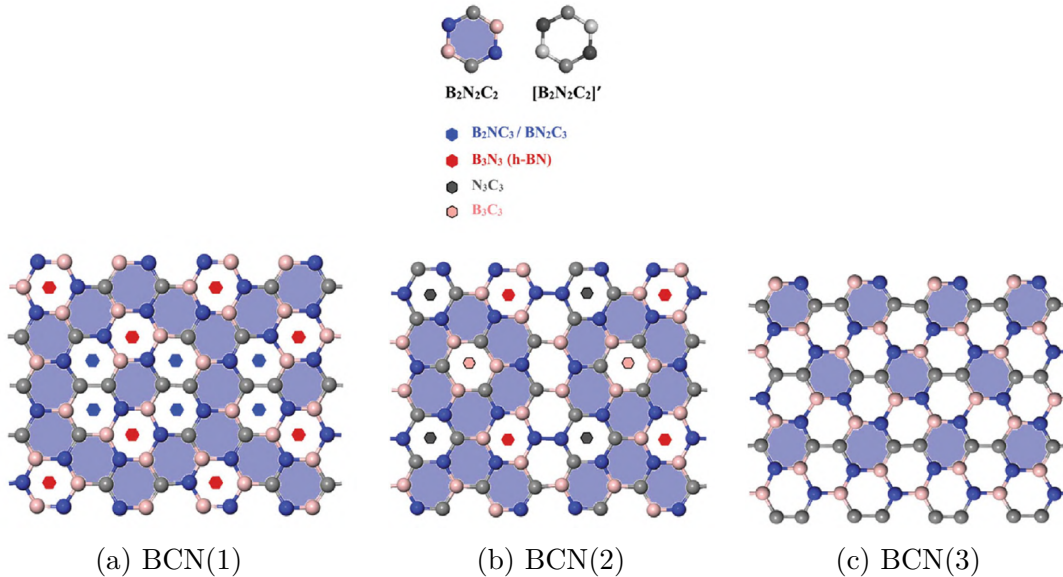


Figura 4: Modelos basados en DFT para estructuras hexagonales BCN, con distintos ambientes de coordinación: a) $BCN(1)$, b) $BCN(2)$ y c) $BCN(3)$. (Thomas y Lee, 2019).

En (Azevedo y De Paiva (2006), se contribuye con un análisis del factor de enlace para el $B - C - N$, utilizando específicamente las siguientes estructuras: BC_2N , BCN , $B_3C_3N_2$ y BC_3 . En dicho estudio se menciona que, al no ser constantes las tasas atómicas, las energías

de formación deberían calcularse evaluando la estabilidad energética.

La energía de formación de una estructura por átomo ($E/atom$) se calcula con la siguiente ecuación (Azevedo y De Paiva, 2006):

$$E_{\frac{f}{atom}} = \frac{(E_{tot} - \sum n_i \mu_i)}{n_{at}} \quad (1)$$

donde E_{tot} es la energía total de la estructura, mientras que n_i , n_{at} y μ son el número de átomos para cada elemento, el número total de átomos y los potenciales químicos de los átomos, respectivamente.

Azevedo y De Paiva (2006), usando las energías calculadas en sus sistemas, obtienen el siguiente factor de enlace:

$$\gamma = \frac{n_{CC} + n_{BN}}{n_{BC} + n_{NC}} \quad (2)$$

donde n_{CC} , n_{BN} , n_{BC} y n_{NC} son el número de enlaces entre los elementos marcados en sus índices. Se vuelve claro que a mayor incremento de γ , la proporción entre enlaces $C - C$ y $B - N$ incrementa, dando una menor formación de enlaces $B - C$ o $N - C$, como se muestra en la Figura 5 (Azevedo y De Paiva, 2006):

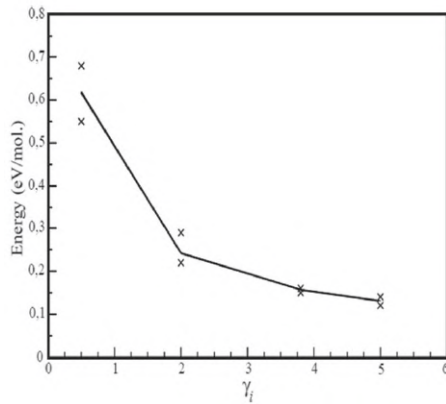


Figura 5: Variación de la energía de formación contra el factor de enlace γ (Azevedo y De Paiva, 2006).

Esto implica una menor energía de formación para la estructura y por ello, mayor estabilidad en la fase BCN (Figura 6)(Azevedo y De Paiva, 2006).

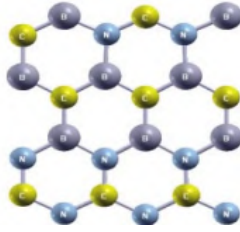


Figura 6: Supercelda representativa de una monocapa hexagonal BCN (Azevedo y De Paiva, 2006).

c.1. Propiedades mecánicas

En Zhang et al. (2019), se menciona que el contenido de carbono es el parámetro más importante de la estructura. El modulo de Young para el grafeno, en promedio, es de 860.9 GPa y el de $h - BN$ es de 716.3 GPa . Aunque, los resultados experimentales han sido de 1.01 TPa y 0.86 TPa para el grafeno y el BN, respectivamente (Zhang et al., 2019).

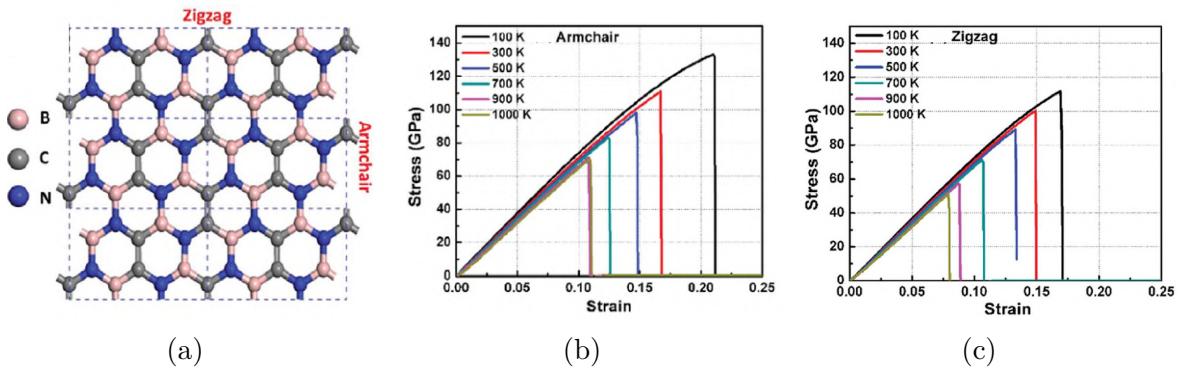


Figura 7: a) Representación del modelo DFT de la estructura hexagonal $BCN(3)$ con energía relativa 0 eV . También podemos observar la resistencia a la fractura contra la tensión en las direcciones, nombradas como b) armchair y c) zigzag (Zhang et al., 2019).

El modulo de Young es afectado por la temperatura, decreciendo conforme la temperatura aumenta. Como consecuencia, se alcanza una deformación plástica a menor tensión, como se observa en la Figura 7 (Zhang et al., 2019).

En Chen et al. (2010), se realizó un estudio para entender los comportamientos tribológicos en películas de BCN con variaciones de carbono, entre el $26.9 \text{ wt } \%$ – $61.3 \text{ wt } \%$. Películas obtenidas a través de pulverización magnetronica reactiva (PMR), donde se muestra una mejora en la dureza de 11 GPa a 18 GPa , mientras que el coeficiente de fricción μ decrece de 0.4 a 0.2 .

Al realizar una microscopía electrónica de barrido (MEB), se observa que el $B - C - N$ puede tener una estructura amorfa, donde se tienen los siguientes tipos de enlace: $C - C \text{ sp}^2$,

$C - N sp^2$ y $C - N sp^3$. Éste último enlace, $C - N sp^3$, afecta en el incremento de la dureza del material. Mientras que, cualquier reducción de la fricción se debe a las contribuciones de enlaces sp^2 (Chen et al., 2010).

Se refuerzan estos comportamientos al explorar la investigación realizada por Kurapov et al. (2002), donde también se realizaron películas BCN sintetizadas por deposición química en fase de vapor mejorada con plasma, PECVD por sus siglas en inglés (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition). La dureza y el estrés residual incrementan a la par del contenido en boro. El nitrógeno puede mejorar la dureza del material, siempre que su contribución permanezca por debajo del 10 at%. La dureza puede aumentar incluso hasta 1614.7 HV al minimizar las fases suaves incluyendo $sp^2 B - N$ y $C - N$, y aumentando las fases sp^3 , controlando las condiciones de síntesis, en especial, la concentración del precursor.

c.2. Propiedades electrónicas

Existen dos factores que determinan la estructura de bandas para las fases $B - C - N$: 1) Las tasas atómicas que pueden formar las composiciones $B_x C_y N_z$ y 2) La distribución de átomos que puede dar diferentes posibilidades de enlaces (Peng y De, 2012).

En Kaloni et al. (2014), se utiliza DFT para realizar una comparación de las propiedades electrónicas del grafeno al ser dopado por distintas cantidades de $h - BN$. En la Figura 8 observamos la estructura de bandas para cada caso en el estudio:

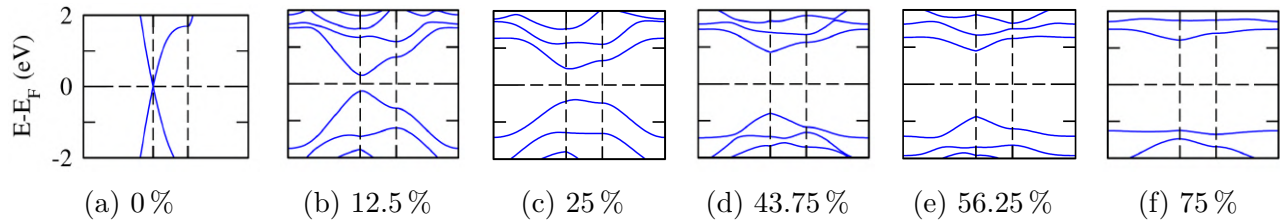


Figura 8: Estructura de bandas electrónica para el grafeno dopado por $h - BN$ en distintos porcentajes (Kaloni et al., 2014).

El estudio nos ofrece un mayor entendimiento al incrementar el número de capas (Figura 9) (Kaloni et al., 2014):

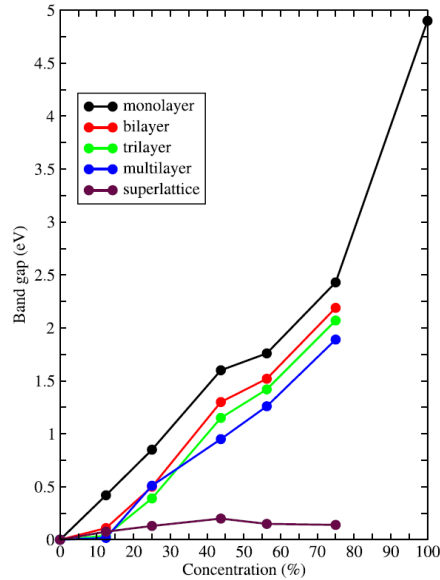


Figura 9: Ancho de banda prohibida como función del dopaje BN en grafeno, para distintos sistemas (Kaloni et al., 2014).

Además de estas estructuras en forma de grafeno, es conveniente hablar de un intermetálico investigado en Zhang et al. (2016). Dicho estudio por primeros principios propone la composición en bulto $B_{13}CN$, que en términos de composición $x_{(0.0-1.0)}$ se refiere a $B_{0.87}C_{0.06}N_{0.06}$, la cual se encuentra en la parte inferior izquierda del diagrama ternario $B-C-N$ (Figura 3). Esta composición tiene una estructura romboédrica, más parecida al carburo de boro B_4C , con arreglos tipo icosaedro característicos de este material (Zhang et al., 2016).

d. Estudios experimentales

En este apartado se realizará una mención a los estudios relacionados con la síntesis de los materiales intermetálicos $B-C-N$ en estructuras de grafeno y grafito.

Sen et al. (2013), realiza la caracterización de tres borocarbonitruros intermetálicos en estructura tipo grafeno, sintetizados por estado sólido. Las composiciones analizadas, $B_{0.15}C_{0.73}N_{0.12}$, $B_{0.32}C_{0.42}N_{0.25}$ y $B_{0.43}C_{0.36}N_{0.26}$ (normalizado, $B_{0.41}C_{0.34}N_{0.25}$), se prevén como materiales tipo ánodo y se utilizan en baterías ión-litio.

Jeon et al. (2013) desarrolla en su estudio una manera de controlar la conductividad eléctrica de películas sintetizadas en sustratos SiO_2 por el método de deposición de vapor termoquímica, TCVD por sus siglas en inglés (Thermal Chemical Vapor Deposition), dependiendo de la cantidad de poliestireno (PS) dentro del precursor. Las composiciones, con estructura tipo grafito, halladas en las películas fueron: $C_{0.64}B_{0.31}N_{0.5}$, $C_{0.77}B_{0.19}N_{0.04}$ y $C_{0.82}B_{0.15}N_{0.03}$.

Qin et al. (2011) desarrolló el crecimiento de capas $B_{0.38}C_{0.27}N_{0.35}$ gráficas en sustratos de Si , por el método de deposición química de vapor por plasma de microondas, MPCVD por sus siglas en inglés (Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition).

Los dos problemas generales para la obtención de este material son: la segregación de fase y la impredecibilidad en el dominio del C , B y N . Este material tiene oportunidades como semiconductor, el cual podría variar su ancho de banda entre $0.5 eV$ y $3 eV$, dependiendo de la composición. Entre sus aplicaciones se encuentran la conversión y almacenamiento de energía, además del funcionamiento como biosensor electroquímico y catalizador (Angizi et al., 2020).

III. Aleaciones de entropía

En 2004, bajo dos grupos distintos, se publicaron dos artículos que dieron origen a las aleaciones de alta entropía. Uno de ellos, dirigido por Jien-Wei Yeh en Taiwan y el otro por Brian Cantor en Reino Unido. Ambos realizaron varios experimentos en los que intentaban comprender las aleaciones multicomponentes, pero con motivaciones distintas. En el equipo de Yeh, se ve a la entropía como un agente estabilizador para las aleaciones multicomponente. Su principal aleación en este primer artículo fue $CuCoNiCrAlFe$. El equipo de Cantor se adentró en las zonas centrales inexploradas de los diagramas de fase. La aleación estudiada por el equipo de Cantor fue $FeCrMnNiCo$. Dichas motivaciones tuvieron como consecuencia algunas variaciones en las definiciones para las AAE (Yeh et al., 2004; Cantor et al., 2004).

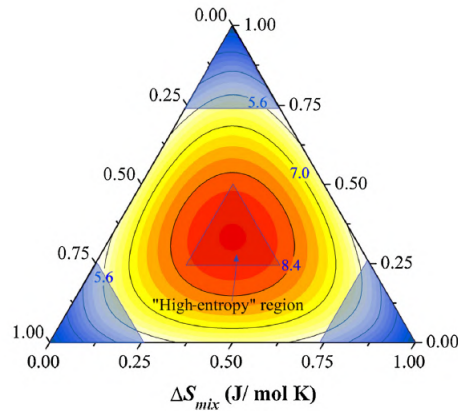


Figura 10: Diagrama ternario entrópico generalizado (Ye et al., 2015).

Como se observa en la Figura 10, ambos equipos, aunque de manera indirecta, se encontraban analizando el mismo objeto de estudio.

a. Análisis termodinámico

La estabilidad termodinámica de un sistema, a temperatura y volumen constante, esta dada por (Greiner et al., 1995):

$$G = H - TS \quad (3)$$

donde T (K) es la temperatura del sistema, S ($\frac{kJ}{mol \cdot K}$) la entropía, H ($\frac{kJ}{mol}$) es la entalpía ($H = U + pV$) y G ($\frac{kJ}{mol}$) es la energía libre de Gibbs, siendo este último un potencial termodinámico introducido por J.W. Gibbs en 1875 (Greiner et al., 1995). Este potencial permite predecir las transformaciones de fase en un material, ya sea que se obtenga a partir de la mezcla de elementos en una misma estructura (ΔG_{mix}) o a partir de las fases más estables

de los elementos constituyentes (ΔG_f) (Easo et al., 2019; Gao et al., 2016).

Los resultados en Yeh et al. (2004) y Cantor et al. (2004) indican que el aumento de entropía (ΔS) favorece la estabilidad de sistemas multicomponente en soluciones sólidas aleatorias. Para ello, es necesario el aumento de la entropía configuracional (ΔS_{conf}), ya que es la mayor contribución de ΔS . De la termodinámica estadística, tenemos (Gao et al., 2016):

$$\Delta S_{conf} = k_B \ln w \quad (4)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y w es el número de configuraciones en que la energía disponible se reparte entre las partículas o elementos de un sistema. En el caso de una solución sólida de n componentes, donde cada componente i posee una fracción molar X_i , se tiene la siguiente entropía configuracional:

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i \quad (5)$$

donde R es la constante de un gas ideal.

Sin embargo, este estudio se centra en la contribución de entalpía (ΔH) en el estado fundamental del material, lo que permite encontrar valores $\Delta H \approx 0 \frac{kJ}{mol}$. Esta condición es relevante por las siguientes razones :

- El material no muestra tendencias de segregación ($\Delta H \gg 0 \frac{kJ}{mol}$) o aglomeración ($\Delta H \ll 0 \frac{kJ}{mol}$) dentro del material (Gao et al., 2016).
- A mayores temperaturas, la entropía será la principal contribución de la energía libre de Gibbs (ΔG).
- Utilizar exclusivamente la entalpía (ΔH) permite el uso de la teoría del funcional de la densidad (DFT) sin ningún inconveniente en relación con la restricción $T = 0 K$ (Sholl et al., 2009).

En el siguiente apartado se relaciona el valor de entropía configuracional ΔS_{config} con la clasificación del material.

b. Definición basada en la entropía

La definición más utilizada para las AAE, es la definición entrópica, en la que, dependiendo del valor dado por la entropía configuracional, se le clasifica a la aleación (Figura 11) (Ozkan y Karaoglanli, 2021):

- Aleaciones de Baja Entropía (ABE): Aleaciones comunes, de un solo elemento principal con adiciones de otros elementos en menor cantidad con la finalidad de mejorar las propiedades requeridas. El valor de entropía configuracional es de $\Delta S_{conf} \leq 0.69 R$ (Ozkan y Karaoglanli, 2021).
- Aleación de Mediana Entropía (AME): Aleaciones de dos a cuatro elementos principales. No necesitan cumplir con la equimolaridad. El valor de la entropía configuracional se encuentra en un rango de $0.69 R \leq \Delta S_{conf} \leq 1.61 R$ (Ozkan y Karaoglanli, 2021; Nemani et al., 2023).
- Aleaciones de Alta Entropía (AAE): Definidas de forma general como aleaciones de al menos cinco elementos en composición equiatómica o casi equiatómica. El valor de su entropía configuracional es de $\Delta S_{conf} \geq 1.61 R$ (Ozkan y Karaoglanli, 2021).

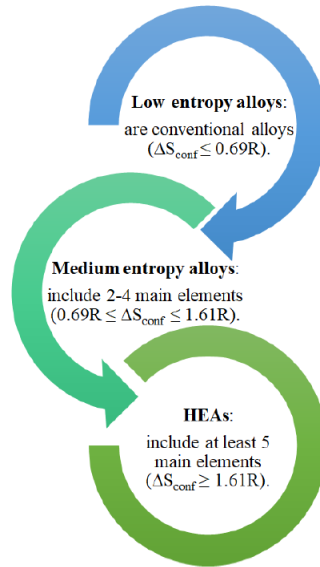


Figura 11: Clasificación de la aleación dependiendo de la entropía configuracional (Ozkan y Karaoglanli, 2021).

c. Definición basada en composición

En los primeros artículos se solía mencionar que las AAE estaban compuestas de cinco o más elementos en forma equimolar. Posteriormente, en Yeh (2006) se menciona que los elementos principales (recordando que incluso las AAE pueden tener añadidos de otros elementos con menos del 5% de composición) pueden tener porcentajes entre 5% – 35%, es decir, no es necesaria la equimolaridad. Lo que incrementa aún más el número de configuraciones posibles. Sin embargo, esta definición no pone ninguna restricción en cuanto a la magnitud de entropía configuracional.

d. Definición basada en solución sólida

En ninguna de las dos definiciones anteriores se restringe si la solución debe ser un intermetálico, una solución sólida o algún otro tipo de arreglo.

Los distintos arreglos en la estructura de las AAE, donde tenemos transiciones entre orden y desorden se observa en la Figura 12.

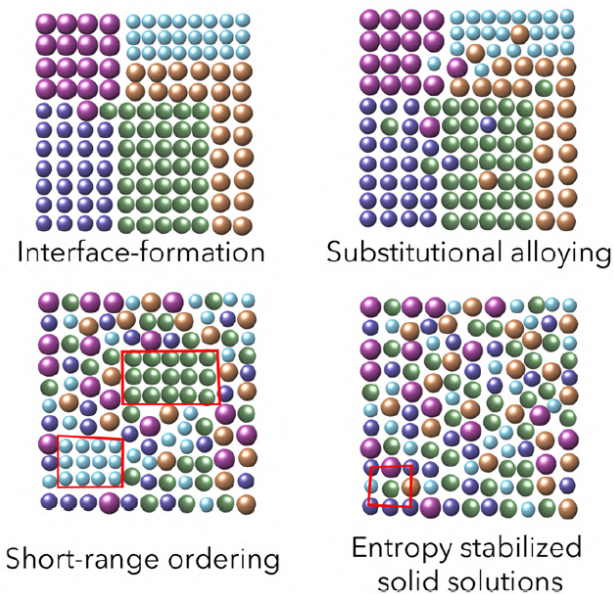


Figura 12: Representación de los diferentes arreglos dentro de las AAE. Teniendo la formación de interfaces, aleado sustitucional, ordenamiento de corto alcance y la solución sólida estabilizada por entropía (Nemani et al., 2023).

Las soluciones sólidas se destacaron por ser obtenidas como consecuencia del incremento de la entropía configuracional, dentro de los estudios de Cantor et al. (2004) y Yeh et al. (2004). La formación de soluciones sólidas se relaciona con las propiedades de estos materiales. Es por ello que algunos autores, como Otto et al. (2013), consideran dicho arreglo como requisito para definir una aleación como Aleación de Alta Entropía .

Si bien las definiciones son diversas, de forma general, las AAE son aleaciones casi equimolares de al menos cinco elementos, asociadas a encontrar soluciones sólidas al controlar la entropía configuracional (Nemani et al., 2023).

e. Los 4 efectos principales en AAE y AME

Existen 4 efectos que participan en el desarrollo de las aleaciones de alta y mediana entropía, AAE y AME.

- Efecto de aumento de entropía: Una mayor cantidad de entropía configuracional incrementa la formación de soluciones sólidas (Figura 10). La entropía de mezcla mejora la solubilidad entre los elementos y previene la separación de fase. La formación de fases intermetálicas es posible debido a enlaces de gran fuerza. Sin embargo, al incluir una mayor cantidad de elementos, estas fases se ven afectadas en su grado de ordenamiento de manera significativa (Ozkan y Karaoglanli,2021; Yeh, 2006).
- Efecto de distorsión de red: Agregar átomos de soluto sustitucionales en una matriz solvente causa el desplazamiento de los átomos vecinos, generando una distribución de tensión-deformación (Figura 13), lo que afecta a ciertas características como el parámetro de red, la resistencia térmica, el endurecimiento, la resistencia eléctrica, etc. Dicha distribución de tensión es irregular, debido a la diferencia de tamaño atómico, provocando gradientes de tensión que ralentizan el movimiento de los iones, es decir, provoca una difusión lenta. Este efecto es importante y necesario para la obtención de una solución sólida (Ozkan y Karaoglanli, 2021; Yeh, 2006; Pickering y Jones, 2016).

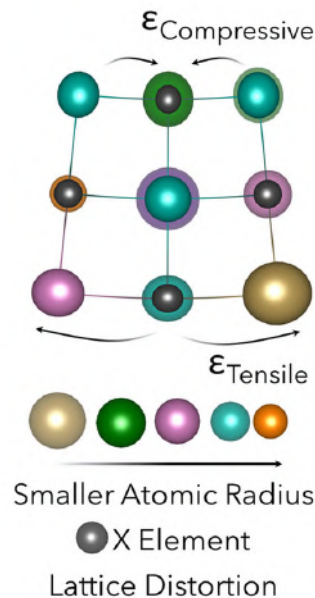


Figura 13: Representación del efecto de distorsión de red en una celda general (Nemani et al., 2023).

- Efecto de difusión lenta: La difusión lenta hace referencia a que los átomos se mueven lentamente. En las AAE y AME la difusión es más lenta que en las aleaciones convencionales debido a las fluctuaciones en las energías de potencial, las cuales se encuentran relacionadas con las especies involucradas en la difusión. En una solución sólida, de elementos puros o diluidos, la energía potencial asociada a cada sitio de red es aproximadamente igual. Pero en las AAE y AME existen sitios donde la configuración de enlace tiene mayor preferencia para algunas especies. Ello provoca la formación de

trampas temporales y localizadas que reducen las tasas de difusión. Además, se suma la contribución por parte del efecto de distorsión de red (Ozkan y Karaoglanli, 2021; Pickering y Jones, 2016).

- Efecto cóctel: Este efecto es algo abstracto, básicamente, las propiedades que no pueden ser obtenidas por un solo elemento pueden ser obtenidas al mezclar muchos elementos. Las propiedades de las AAE pueden ser ajustadas al cambiar la composición y añadiendo distintos elementos a la aleación (Ozkan y Karaoglanli, 2021).

f. Propiedades de las AAE y AME

Ya hemos descrito el concepto de las AAE y AME, pero aún falta entender la atracción de estos materiales como objeto de estudio.



Figura 14: Esquema de las propiedades para las AAE (Ozkan y Karaoglanli, 2021).

Estas aleaciones tienen propiedades de todo tipo (Figura 14). Las propiedades mecánicas son superiores, contando con una alta resistencia a la fractura bajo condiciones criogénicas, además de una excelente resistencia y ductilidad (George et al., 2019).

En la Figura 15 y en la Figura 16 podemos ver una gráfica donde se realiza una comparación entre aleaciones de alta y mediana entropía contra otros tipos de materiales comunes:

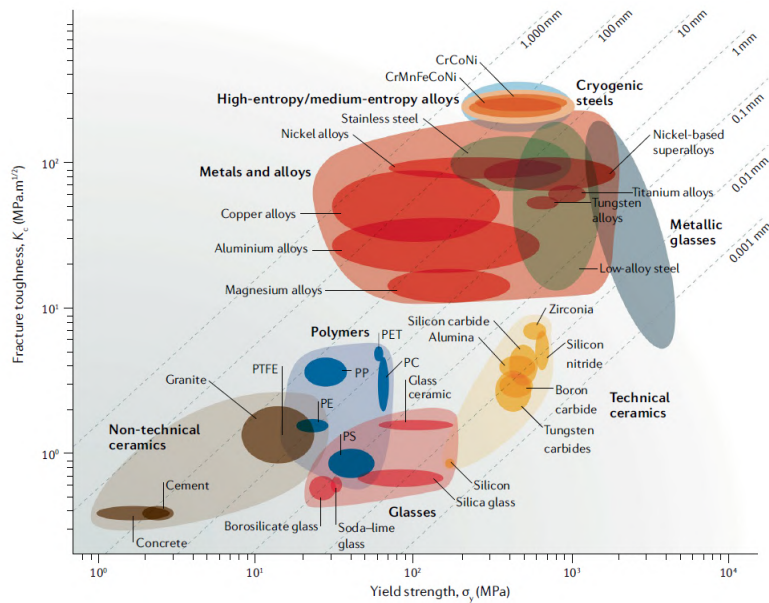


Figura 15: Gráfica del límite elástico contra la resistencia a la fractura comparando distintos materiales contra aleaciones de alta (CrMnFeCoNi) y mediana entropía (CrCoNi), ambas con base CrCoNi (George et al., 2019).

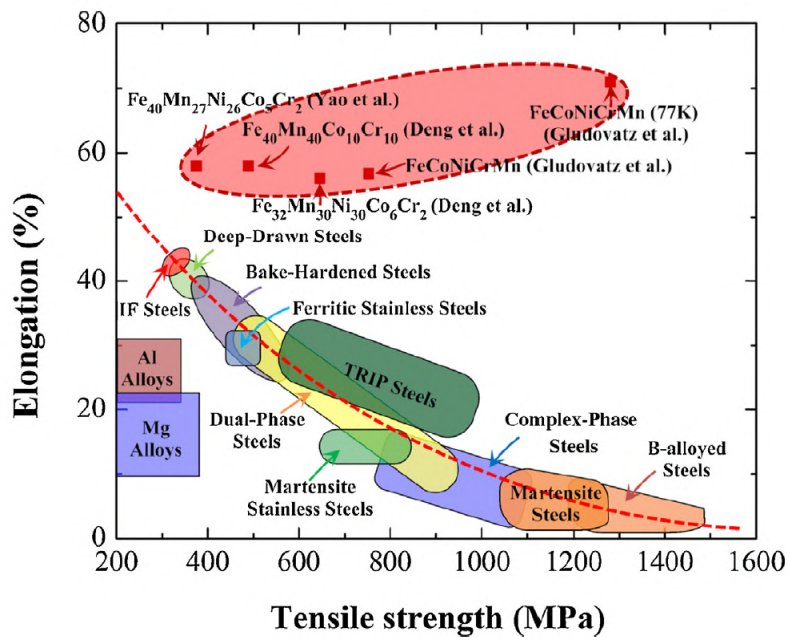


Figura 16: Gráfica de resistencia a la tracción contra la ductilidad comparando materiales comunes con aleaciones de alta entropía : $Fe_{40}Mn_{27}Ni_{26}Co_5Cr_2$, $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$, $Fe_{32}Mn_{30}Ni_{30}Co_6Cr_2$, $FeMnNiCoCr$ (a temperatura ambiente) y $FeMnNiCoCr$ (a 77K) (Ye et al., 2015).

Entre otras características, las AAE y AME se ajustan a aplicaciones a altas temperaturas, como consecuencia de la difusión lenta. De hecho, la conductividad térmica es demasiado baja en estos materiales (Ozkan y Karaoglanli, 2021).

Se tiene también alta resistencia a la corrosión y al desgaste. De hecho, la resistencia al desgaste se puede incrementar a través de nitruración. El añadido de elementos como el Titanio (Ti), Aluminio (Al), Manganeso (Mn), Molibdeno (Mo) y Niobio (Nb) incrementan tanto la resistencia al desgaste como la resistencia a la corrosión a altas temperaturas (Ozkan y Karaoglanli, 2021). Estas aleaciones también poseen alta resistencia eléctrica y buenas propiedades magnéticas. Si se adicionan elementos magnéticos, la propiedad se incrementa, mientras que el uso de elementos como el Cromo (Cr) la reduce (Ozkan y Karaoglanli, 2021).

g. Estudios previos

Desde el surgimiento de las AAE, no se ha frenado su desarrollo, se han investigado distintas aleaciones para enfoques distintos. A continuación, algunos de los estudios realizados.

Sreeramagiri et al. (2022) manufacturaron a través de adición la AAE $AlCoCrFeNi$, utilizando dos procesos; deposición de metal por láser, LMD por sus siglas en inglés (Laser Metal Deposition), y fusión por lecho de polvo, PBF por sus siglas en inglés (Powder Bed Fusion). El material obtenido por LMD resultó de mayor calidad que el de PBF, debido a que, en el segundo método, se formaron grietas entre las capas depositadas. La conclusión resultó en que dos materiales producidos por distintas técnicas, aunque ambas pertenezcan a la manufactura por adición, no poseerán necesariamente la misma calidad (Brechtel et al., 2023).

Se desarrolló una red neuronal por parte de Zhu et al. (2022), cuya función es predecir la formación de AAE. Las fases analizadas fueron amorfas, de solución sólida e intermetálicas, tomando en cuenta características como la temperatura de fusión, la entalpía de mezcla y la electronegatividad. El modelo resultó tener una precisión del 81.9%. La concentración de electrones de valencia y la diferencia de tamaño atómico son parámetros vitales para su funcionamiento (Brechtel et al., 2023).

Li Wenshu et al. (2022), fabricaron la aleación de Cantor $CrMnFeCoNi$ a través de metalurgia en polvo para estudiar el comportamiento del tasa de deformación. Las muestras fueron sujetas a rangos de deformación desde $2300s^{-1}$ a $288s^{-1}$. Durante la prueba, se formaron zonas simétricas que mejoran las propiedades mecánicas, además de granos ultrafinos equiaxiales. Los autores marcan la posibilidad de dicha aleación para aplicaciones donde existan deformaciones por impactos de alta velocidad (Brechtel et al., 2023).

Garcia Filho et al. (2022) realizó una revisión de propiedades mecánicas y microestructurales en aleaciones derivadas de la AAE de Cantor. Las propiedades de tenacidad y resistencia en la AME $CrCoNi$ son mejores que en la aleación de Cantor original. En la Figura 17 se observa una comparación entre las propiedades mecánicas (Brechtel et al., 2023).

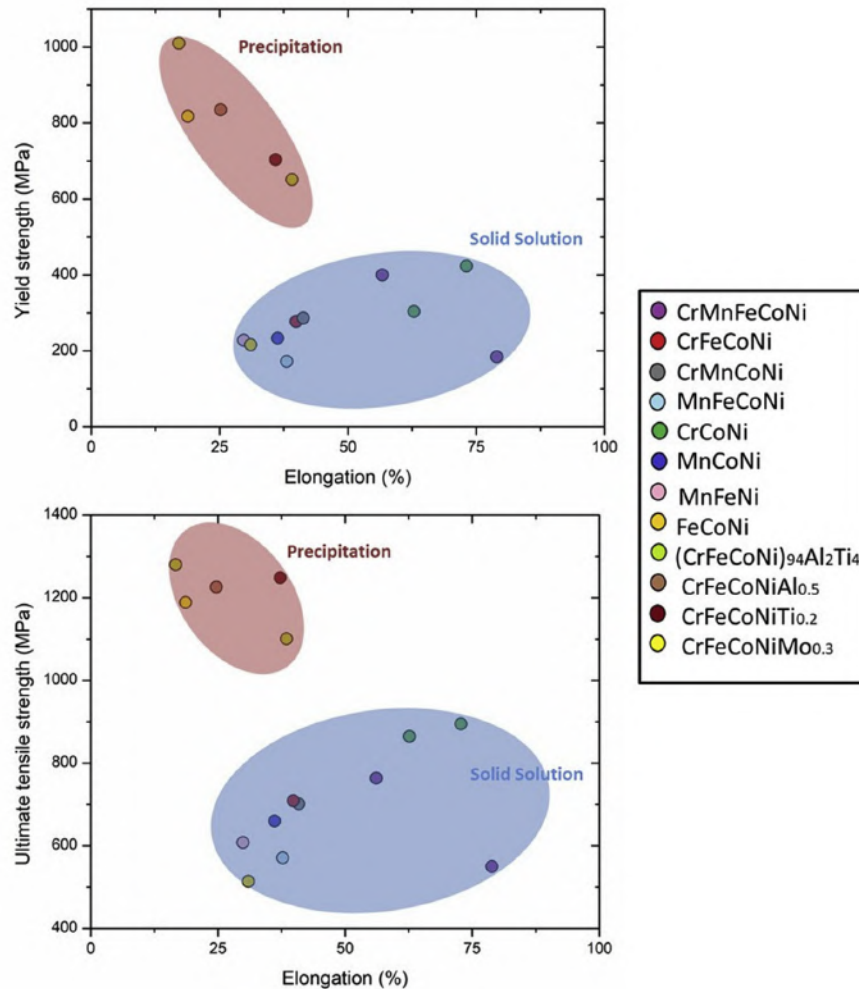


Figura 17: Gráficas de comparación entre las propiedades de las AAE y las AME. En la gráfica superior se tiene el límite elástico, en MPa, contra la elongación. En la figura inferior se tiene la resistencia de última tracción, en MPa, contra la elongación (Garcia Filho et al.,2022).

El equipo de Xiong et al. (2023), a través del método de Monte Carlo, realizó una comparación entre las propiedades del carburo de alta entropía $(TiZrTa)C$ y carburos convencionales, como el TiC , ZrC y TaC . Se usaron estudios desde primeros principios y de dinámica molecular. Las AME analizadas poseen una excelente estabilidad mecánica y termodinámica, mostradas en presiones de 100 GPa y temperaturas de 1500 K . También cuentan con una excelente dureza y resistencia a la fractura a altas temperaturas. Estos carburos de mediana

entropía pueden reemplazar a los carburos convencionales en lo que respecta a aplicaciones de alta temperatura. Como conclusión del estudio, el método utilizado ofrece una ventaja en el diseño de carburos multicomponentes (Brechtel et al., 2023).

Kumar et al. (2022), fabricaron la AAE $TiTaNbMoZr$ de forma aditiva para pruebas de biocompatibilidad. En los experimentos realizados, muestras de esta AAE se sumergieron en una solución que simulaba el fluido corporal con rangos de pH entre 4.4 y 7.4. Al caracterizar las muestras por difracción de rayos X (DRX) y microscopio electrónico de barrido (MEB), concluyeron que dichas AAE representan una nueva clase de biomateriales metálicos, teniendo aplicación como implantes de rodilla (Brechtel et al., 2023).

h. Aleación de mediana entropía Carbono-Boro-Nitrógeno en estructura tipo grafeno (AME $C - B - N$ ETG)

En este apartado se responde con mayor precisión a la elección del material y su concepto.

Puede ser confuso escuchar al $C - B - N$ como una aleación, puesto que es común relacionar dicha palabra con el uso de metales según la definición tradicional.

La RAE (s.f) describe una aleación como “Producto homogéneo, obtenido por fusión, compuesto de dos o más elementos químicos, uno de los cuales, al menos, debe ser un metal”. Sin embargo, el $C - B - N$ no posee un metal, su nombre de aleación de mediana entropía fue escogido por los orígenes dentro de este ámbito entrópico. La evolución de este tema nos ha entregado una gran variedad de nombres y, aún hoy en día, sigue actualizándose.

Yeh et al. (2004), menciona que una aleación de alta entropía es aquella compuesta por cinco o más elementos principales en proporciones equimolares. La concentración de dichos elementos puede estar en un rango entre 5% – 35%. Esto otorga el nombre de aleación de alta entropía debido a la configuración. Sin embargo, como detalle de dicha definición, utilizar porcentajes mayores a 20% y considerando 5 elementos, rompería la definición equimolar. Además, la definición no especifica el uso de elementos metálicos.

Una definición corregida sale por parte de Yeh et al. (2006) posteriormente. En este artículo se menciona principalmente el debido uso de elementos metálicos. Además de mencionar que no es necesaria la equimolaridad, solo el rango de 5% – 35% en la concentración de los elementos. El artículo comienza a clasificar las aleaciones entrópicas como alta, mediana y baja entropía.

Savage (2021) registró el comentario de un científico de materiales llamado Robert Ritchie, quien menciona, en 2021, sobre la expansión de la idea de alta entropía a materiales no metálicos. Aunque, la idea se estaba tratando desde algunos años antes, al incluir los cerámicos de alta entropía, es probable que se refiriera más a un material puramente hecho a base de elementos no metálicos, puesto que los cerámicos que se han estudiado aún poseen elementos metálicos en combinación con metaloides.

En algunos estudios como en Xiong et al. (2023), utiliza el término carboruro de mediana entropía CME, al realizar un añadido de carbono a una aleación de mediana entropía. En este artículo se estudió la aleación $(TiZrTa)C$.

Nemani et al. (2023), ofrece un estudio de las aleaciones de alta entropía en 2D. Se menciona el uso de subredes no metálicas dentro de otras AAE en 2D. Se concluye que las AAE 2D tienen potencial para aplicaciones de transferencia y conversión de energía. Además, nombra al carboronitruro $(B_xC_yN_z)$ como una aleación, con la capacidad de utilizarse como subred. Entre las aplicaciones a futuro para este material esta el almacenamiento de hidrógeno y el “secuestro” de carbono.

Existen algunos otros nombres posibles, como cerámicos de alta entropía CAE, aleaciones multicomponente, entre otros. Por estas razones, ante la variedad de nombres, se ha decidido dejar el nombre aleación de mediana entropía (AME) al $C - B - N$ (ETG) de este estudio, respaldado por la definición original de Yeh et al. (2004) y el uso del término aleación por Nemani et al. (2023).

Además del potencial mencionado por Nemani et al. (2023), la selección de los materiales fue debido a investigaciones en relación al material, y la cercanía de los elementos en la tabla periódica, lo que favorece en cuestión de electronegatividad y, en parte, al tamaño atómico.

IV. Fundamentos del estado sólido y DFT

Esta sección proporciona la teoría necesaria para entender los fundamentos de los materiales cristalinos a escala atómica. Además, se incluye una breve síntesis de las consideraciones realizadas para la teoría del funcional de la densidad (DFT).

a. Estado sólido

Si bien existen demasiadas ramas para la ciencia de materiales y para la física de la materia condensada, el enfoque se realizará en el área de estado sólido. La física del estado sólido estudia los sólidos cristalinos, es decir, los sólidos en los cuales los átomos se encuentran en un arreglo periódico dentro de la red. A través de estos arreglos, es notable la formación de estructuras repetidas de forma continua, conocidas como estructuras cristalinas. Debido a estas características, tenemos propiedades de simetría que ayudan a simplificar los cálculos relacionados con un conjunto numeroso de partículas (Hofmann, 2015; Kittel, 2003).

b. Red de Bravais

La red mencionada con anterioridad es una abstracción matemática, definida como un conjunto de puntos espaciados periódicamente. Suponiendo dos puntos, r y r' , se puede obtener uno a través del otro de la siguiente manera (Hofmann, 2015; Kittel, 2003):

$$r' = r + u_1a_1 + u_2a_2 + u_3a_3 \quad (6)$$

Donde a_1, a_2 y a_3 son las constantes de red y u_1, u_2 y u_3 son números enteros. Este conjunto de vectores definido por r' se denomina red de Bravais (Hofmann, 2015; Kittel, 2003).

Una operación de traslación de la red, se define como el desplazamiento de un cristal mediante un vector de traslación (Kittel, 2003):

$$R = u_1a_1 + u_2a_2 + u_3a_3 \quad (7)$$

Además de la traslación existen más operaciones de simetría. Un ejemplo son las operaciones de rotación y reflexión denominadas operaciones puntuales. A través de las operaciones de simetría es como se explica la replica periódica de las redes y sus estructuras (Kittel, 2003).

La estructura cristalina puede definirse como la unión de una red con una base, observado en la Figura 18. La base es el átomo o el conjunto de átomos que definen la composición del cristal (Kittel, 2003).

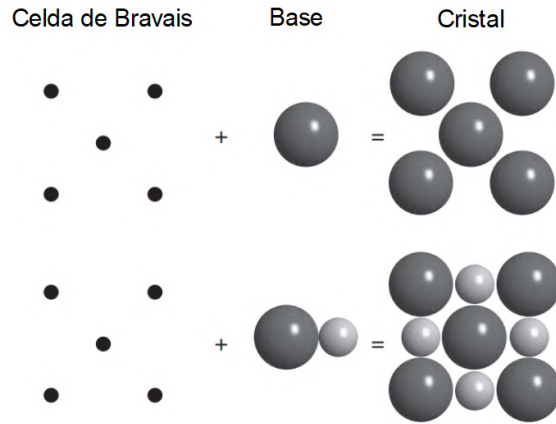


Figura 18: Representación de la formación de un cristal a través de la unión de la red de Bravais y una base (Kittel, 2003).

Se denomina celda primitiva o celda unidad primitiva, a la celda de menor volumen que puede llenar el espacio a través de su repetición. La celda unidad, al igual que la primitiva, puede llenar el espacio, sin embargo, tiene una mayor cantidad de puntos de red. El volumen de una celda se calcula como (Hofmann, 2015; Kittel, 2003):

$$V_c = |a_1 \cdot a_2 \times a_3| \quad (8)$$

Existe otro tipo de celda, que se obtiene encogiendo la celda primitiva. El procedimiento para un caso bidimensional es (Kittel, 2003):

- a. Realizaremos líneas rectas de un punto a otro de la red. Estos puntos deben ser próximos.
- b. En el punto medio de las líneas dibujadas y normal a ellas, se dibujaran líneas rectas.

En el caso tridimensional, se utilizan planos en vez de líneas. El volumen más pequeño que se pueda apreciar es denominado como celda de Wigner-Seitz (Kittel, 2003). Celda mostrada en la Figura 19:

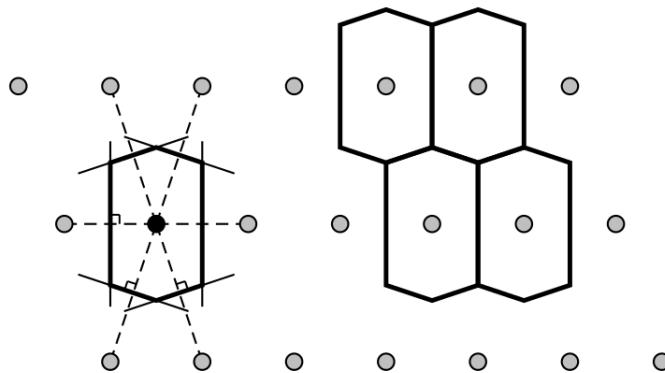
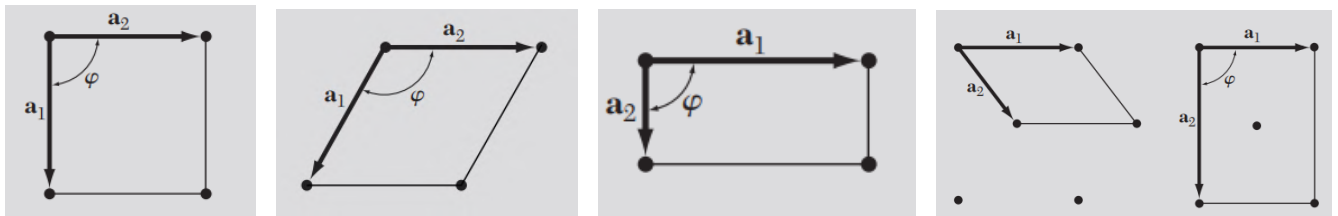


Figura 19: Representación de la celda de Weeigner-Seitz (Simon, 2013).

Se mencionó con anterioridad las simetrías que se pueden tener, como es el caso de la operación de rotación. Esta operación se enfoca en el hecho de que podemos encontrar la red a través de rotaciones del eje de $2\pi, \frac{2\pi}{2}, \frac{2\pi}{3}, \frac{2\pi}{4}$ y $\frac{2\pi}{6}$. Estas rotaciones son denotadas por los símbolos 1, 2, 3, 4 y 6 (Kittel, 2003).

Las redes bidimensionales reportadas en Kittel, 2003 se encuentran en la Figura 20:



(a) Red cuadrada. $|a_1| = |a_2|; \phi = 90^\circ$ (b) Red hexagonal $|a_1| = |a_2|; \phi = 120^\circ$ (c) Red rectangular $|a_1| \neq |a_2|; \phi = 90^\circ$ (d) Red rectangular centrada para celda primitiva y unidad. $|a_1| \neq |a_2|; \phi = 90^\circ$

Figura 20: Redes en dos dimensiones (Kittel, 2003).

Para las redes tridimensionales tenemos la configuración de los parámetros de red en la Tabla 1, además, se tiene una representación de las celdas en la Figura 21:

Tabla 1: Parámetros para las 14 redes de Bravais en 3 dimensiones (Kittel, 2003).

| Sistema | Número de redes | Restricciones |
|--------------|-----------------|--|
| Triclínica | 1 | $a_1 \neq a_2 \neq a_3; \alpha \neq \beta \neq \gamma$ |
| Monoclínica | 2 | $a_1 \neq a_2 \neq a_3; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ |
| Ortorrómbica | 4 | $a_1 \neq a_2 \neq a_3; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Tetragonal | 2 | $a_1 = a_2 \neq a_3; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Cúbica | 3 | $a_1 = a_2 = a_3; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Trigonal | 1 | $a_1 = a_2 = a_3; \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$ |
| Hexagonal | 1 | $a_1 = a_2 \neq a_3; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$ |

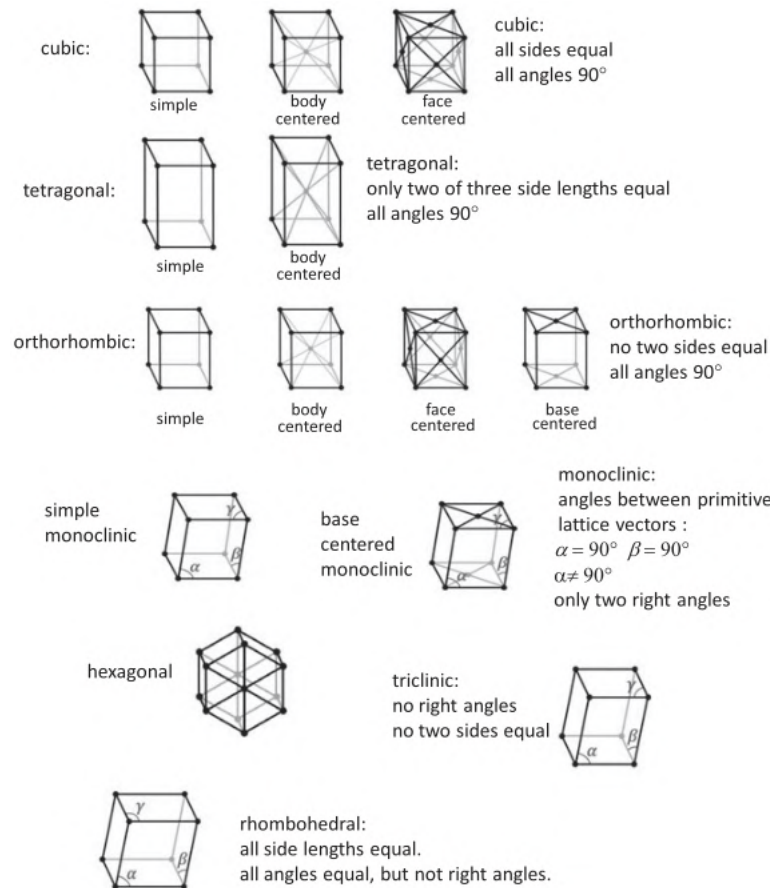


Figura 21: Celda convencional de las 14 redes de Bravais (Simon, 2013).

c. Densidad de estados electrónicos

Al trabajar con muchos electrones dentro de un sólido, se debe recordar el principio de “exclusión de Pauli”: No pueden existir dos electrones con los mismos números cuánticos. Sin embargo, en algunos casos la degeneración, es decir, la capacidad de obtener la misma energía para más estados, es posible. Esto vuelve compleja la obtención de las funciones de onda de cada partícula. Es aquí donde, como solución, utilizamos la densidad de estados $\rho(E)$. Se utiliza, en algunos casos, la densidad en función de la energía, aunque también es posible utilizar otras variables como es el caso de las frecuencias $\rho(\omega)$, en su respectivo intervalo ω y $\omega + d\omega$ (Steven, 2013; Kittel, 2003; Kuno, 2012).

La densidad de estados representa el número de orbitales por unidad de intervalo de energía, también vista como una distribución de los estados de energía que se encuentran disponibles para el sistema (Kittel, 2003; Kuno, 2012).

$$N_{tot} = \int_{E_1}^{E_2} \rho_{\text{energía}}(E) dE \quad (9)$$

La densidad de estados nos permite realizar algunos otros cálculos, como las probabilidades de transición ópticas o los promedios de transición respecto a la absorción y emisión de luz (Kuno, 2012).

Podemos tomar algunos ejemplos en relación a la partícula en la caja, para distintas dimensiones en la Figura 22 y Figura 23 (Kuno, 2012).

La densidad de estados para un sólido tridimensional (Kuno, 2012):

$$\rho(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_{eff}}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

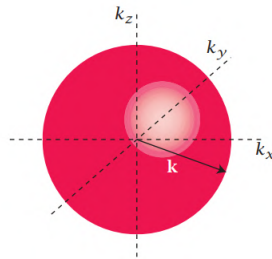


Figura 22: Representación del espacio k para el sólido tridimensional (Kuno, 2012).

La densidad de estados para un pozo cuántico bidimensional (Kuno, 2012):

$$\rho(E) = \frac{m_{eff}}{\pi \hbar^2} E^0 \quad (11)$$

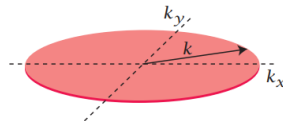


Figura 23: Representación del espacio k para el pozo cuántico bidimensional (Kuno, 2012).

La densidad de estados para un cable unidimensional (Kuno, 2012):

$$\rho(E) = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{2m_{eff}}{\hbar^2}} E^{-\frac{1}{2}} \quad (12)$$

En la Figura 24 se encuentra la densidad de estados para el Silicio 3D.

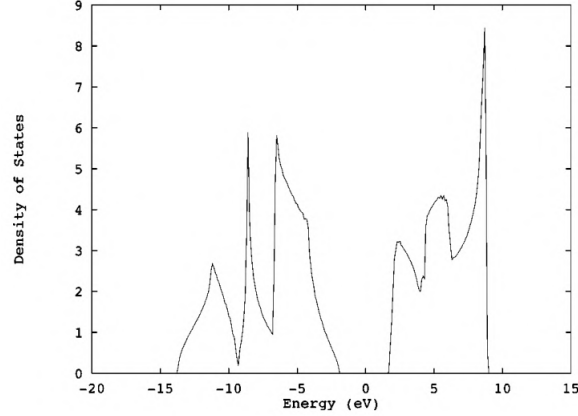


Figura 24: Densidad de estados para el Silicio semiconductor, con dos átomos en la celda unidad. El nivel de Fermi se encuentra localizado en 0 eV (Yi et al., 1999).

d. Teorema de Bloch

Debido a las propiedades de la red, el potencial, el cual es experimentado por los electrones, adquiere la siguiente forma debido a la peridiocidad (Kaxiras y Joannopoulos, 2019; Ashcroft y Mermin, 2011):

$$V(r + R) = V(r) \quad (13)$$

Las condiciones son aptas para cambiar el espacio a través de una transformada de Fourier, de tal modo que las consecuencias de la peridiocidad sean más apreciables (Kaxiras y Joannopoulos, 2019):

$$V(r) = \int V(q)e^{iq \cdot r} dq = V(R + r) = \int V(q)e^{iq \cdot (r+R)} dq \quad (14)$$

Los valores que permanecen para $V(q)$ son aquello que cumplen la siguiente condición (Kaxiras y Joannopoulos, 2019):

$$e^{iq \cdot R} = 1 \quad (15)$$

Estos valores de q , forman un conjunto de vectores G . Estos vectores y su espacio se les denomina como vector y espacio recíprocos. Los vectores G son los inversos de los vectores R (Kaxiras y Joannopoulos, 2019; Martin, 2004).

$$G = m_1 b_1 + m_2 b_2 + m_3 b_3 \quad (16)$$

Los vectores de red primitivos en el espacio recíproco están dados por (Kaxiras y Joannopoulos, 2019; Martin, 2004):

$$b_1 = 2\pi \frac{(a_2 \times a_3)}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \quad b_2 = 2\pi \frac{(a_3 \times a_1)}{a_2 \cdot (a_3 \times a_1)} \quad b_3 = 2\pi \frac{(a_1 \times a_2)}{a_3 \cdot (a_1 \times a_2)} \quad (17)$$

La condición dada en 10 se mantiene, debido a que $R \cdot G = 2\pi l$, lo que implica (Kaxiras y Joannopoulos, 2019):

$$e^{iG \cdot R} = 1 \quad (18)$$

Generalizando la propiedad periódica del potencial, se concluye que cualquier función que tenga la misma propiedad que la red de Bravais puede ser reescrita a través de la transformada de Fourier (Kaxiras y Joannopoulos, 2019):

$$f(r) = \sum_G e^{iG \cdot R} f(G) \quad (19)$$

Al aplicarlo a la función de onda obtenemos el conocido Teorema de Bloch, el cual refiere (Kaxiras y Joannopoulos, 2019):

Considerando el Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ de una partícula, la cual posee la propiedad de periodicidad en la red de Bravais (Kaxiras y Joannopoulos, 2019; Ashcroft y Mermin, 2011):

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2 \nabla_r^2}{2m_e} + V(r) \quad V(r + R) = V(r) \quad (20)$$

Donde \hbar es la constante de Planck dividida entre 2π . Sus eigenfunciones se pueden expresar de la siguiente forma (Kaxiras y Joannopoulos, 2019; Ashcroft y Mermin, 2011):

$$\psi_k(r + R) = e^{ik \cdot R} \psi_k(r) \quad (21)$$

Donde $\psi_k(r)$ son conocidos como estados de Bloch (Kaxiras y Joannopoulos, 2019).

e. Estructura de bandas electrónicas

En mecánica cuántica, solemos analizar las funciones de onda y las energías de una partícula, donde el caso más simple es el de la partícula libre. Si bien sirve para obtener algunas propiedades, como la capacidad calorífica, conductividad térmica, conductividad eléctrica, la susceptibilidad magnética y la electrodinámica de los metales, no funciona para algunos otros problemas, como diferenciar entre conductores, semiconductores y aislantes, obtener valores para el coeficiente de Hall o el entendimiento de las propiedades de transporte. Para un sólido es necesario considerar varios potenciales, aquí se toma en cuenta el modelo casi libre (Figura 25) (Kittel, 2003; Kuno, 2012).

Se le llama estructura de bandas, ya que, son regiones donde los electrones de los cristales están repartidos. En algunas de estas regiones no existen orbitales electrónicos ondulatorios y se les conoce como bandas prohibidas. Las bandas son el resultado de la interacción entre cargas por parte de los electrones y el núcleo (Kittel, 2003).

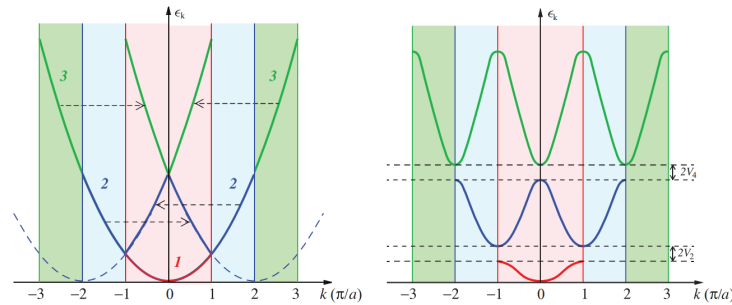


Figura 25: Del lado izquierdo tenemos el modelo del electrón libre y del lado derecho el modelo del electrón casi libre. La zona roja representa la primera zona de Brillouin, mientras que la azul representa la segunda zona de Brillouin y la zona verde representa la tercera zona de Brillouin (Kaxiras y Joannopoulos, 2019).

Si las bandas están completamente llenas o vacías de electrones se le conoce al material como un aislante. La característica de un conductor es que las bandas están llenas parcialmente. Y en el caso de que una o dos bandas estén ligeramente llenas o vacías se le considerará como semiconductor. Un ejemplo para el caso de un conductor se visualiza en la Figura 26 (Kittel, 2003).

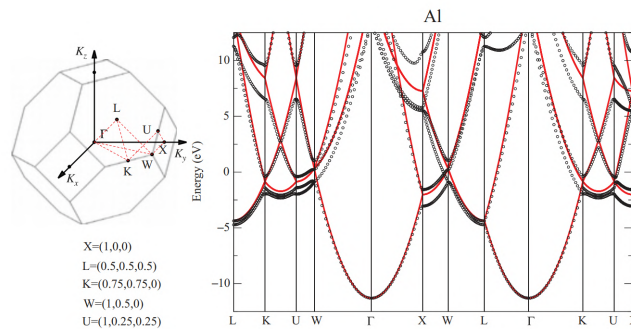


Figura 26: Del lado izquierdo tenemos la zona de Brillouin para una FCC. Del lado derecho tenemos las bandas del aluminio (punteadas) y las del modelo del electrón del electrón libre para una FCC (línea roja) (Kaxiras y Joannopoulos, 2019).

Al aumentar la temperatura, la energía térmica puede promover la transición de un electrón de la banda de valencia (banda llena) a la banda de conducción (banda vacía), dicha probabilidad depende de la magnitud del ancho de banda prohibida, lo que nos permite diferenciar entre los semiconductores y los aislantes (Kuno, 2012).

f. Aleaciones

La teoría desarrollada para la teoría de bandas necesita que el cristal sea invariante ante traslaciones. El problema de este concepto es que, al crear una aleación, podríamos romper dicha propiedad. Sin embargo, con concentraciones bajas no se verá afectada la teoría. Además, también podemos seguir manteniendo la propiedad con mayor probabilidad si usamos elementos de la misma columna en la tabla periódica, aunque no es una regla. Podemos llegar a tener dos tipos de aleaciones: ordenadas y desordenadas. En las aleaciones desordenadas, tendremos valores de los elementos A y B distribuidos al azar, lo cual dará como resultado una solución sólida. En el caso de aleaciones ordenadas, tendríamos $A_x B_{(1-x)}$, en el que nosotros decidiríamos el valor de x . En el caso de usar una estructura cúbica, si tomamos x como $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ o $\frac{3}{4}$ es más probable que tengamos una distribución espacial ordenada, lo que se reflejaría en una solución intermetálica para nuestro sistema (Kittel, 2003).

g. Teoría de densidad funcional

La formulación de la teoría de densidad funcional fué publicada en 1964 por Hohenberg y Khon (Martin, 2020).

La teoría de densidad funcional (DFT) se fundamenta en que cualquier propiedad de un sistema de partículas interactuantes puede ser vista como un funcional de la densidad del estado base $n_0(r)$. Es decir, en vez de lidiar con la ecuación de Schrödinger para muchos cuerpos, se utiliza la densidad total electrónica $n(r)$. Esto simplifica las cosas, ya que la función de onda para muchos cuerpos no necesita ser especificada explícitamente (Kaxiras y Joannopoulos, 2019).

En 1965, Mermin extendió los argumentos de Hohenberg-Khon a los ensambles, de temperatura finita, canónico y gran canónico. En este mismo año Khon y Sham dieron la formulación para esta teoría (Martin, 2020).

g.1. Aproximación Born-Oppenheimer

Un sólido visto de forma simple se conforma de núcleos y electrones interactuantes entre sí. Tener la ecuación que rige a un sólido permite obtener los estados del sistema y su espectro de energías. La base para ello radica en la ecuación de Schrödinger, donde $\Psi(\{R; r\})$ depende de las coordenadas de todos los electrones r y núcleos atómicos R . Este Hamiltoniano, esta compuesto de: la energía cinética de los electrones, como primer término; la energía cinética de los núcleos, como segundo término; la energía potencial entre los mismos electrones, como tercer término; la energía potencial entre los mismos núcleos, como cuarto término; y por último, la energía potencial entre electrones y núcleos, como quinto término (Shalíмова, 1975):

$$\mathcal{H}(\{R : r\}) = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{R_I}^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \dots$$

$$\dots \sum_i \sum_I \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} + \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{R_I - R_J} \quad (22)$$

donde r representa los grados de libertad electrónicos y R los grados de libertad iónicos. Para el desarrollo de las siguientes ecuaciones, tomemos en cuenta : \hbar que es la constante de Planck dividida entre 2π , M_I es la masa del ión I y m_e es la masa del electrón, e su carga (cantidad positiva), Z_I es la carga de valencia (núcleo mas electrones core o principales) del ión I , los índices I, J y i, j son los grados de libertad iónicos y electrónicos, respectivamente (Kaxiras y Joannopoulos, 2019).

Debido a la enorme cantidad de variables independientes dentro del cristal, esta ecuación solamente puede ser resuelta de forma aproximada (Shalíмова, 1975).

Si tomamos en cuenta las masas entre los electrones m_e y los núcleos M , veremos que $M \gg m_e$, debido a ello, la velocidad del movimiento de los electrones es mayor que la de los núcleos. Esto permite considerar que los electrones se encuentran en un campo de potencial de núcleos fijos. Como consecuencia, la energía cinética de los núcleos se hace cero y el potencial de los núcleos es considerado como constante, el cual se elimina al escoger el punto origen de lectura correcto (Shalíмова, 1975):

$$\mathcal{H}(\{R : r\}) = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_i \sum_I \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} \quad (23)$$

Otra aproximación utilizada es de valencia, la cual indica que solo es necesario utilizar los electrones de valencia que se mueven en el potencial de iones fijos (Shalíмова, 1975).

g.2. Aproximación Hartree Fock

Entre las primeras aproximaciones, se encuentra la aproximación Hartree, la cual asume una forma específica para las funciones de onda variacionales (para muchos cuerpos), las cuales, no toman en cuenta el principio de exclusión de Pauli. Para ello, se consideran los electrones como partículas independientes (Kaxiras y Joannopoulos, 2019).

$$\Psi^H(r) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (24)$$

El principio de exclusión de Pauli se añade al restringir la ocupación de cada estado a un par de electrones con spin opuesto. El estado de mínima energía será considerado como un estado estacionario en el sistema. Las variaciones de la función de onda tendrá como consecuencia una variación igual a cero en la energía (Kaxiras y Joannopoulos, 2019).

El potencial utilizado debe ser el potencial efectivo relacionado a la repulsión Coulombiana, el cual, en este caso se le conoce como potencial directo. Aquí se considera la interacción entre un electrón y los otros en el sistema (Kaxiras y Joannopoulos, 2019).

Sin embargo, una mejor aproximación fue elaborada al considerar el comportamiento fermiónico de los electrones en la función de onda de muchos cuerpos $\Psi(r)$. Podemos lograr esto, al tomar en cuenta una función de onda que tenga la propiedad de ser antisimétrica, es decir, los signos cambiarán cada que las coordenadas de los dos electrones sean intercambiadas (Kaxiras y Joannopoulos, 2019).

Solo nos preocuparemos la simetría de la parte espacial en la función de onda de muchos cuerpos respecto al intercambio electrónico. La función de onda necesaria será (Kaxiras y Joannopoulos, 2019):

$$\Psi^{HF}(r) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \cdot & \psi_1(r_N) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \cdot & \psi_2(r_N) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_N(r_1) & \psi_N(r_2) & \cdot & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (25)$$

El potencial de intercambio es distinto al potencial directo de la aproximación de Hartree, ya que no se puede emplear en una expresión simple, la cual es una función local de la variable r y multiplica el estado de una partícula única $\psi_i(r)$. El potencial de intercambio es un operador integral no local y, en este caso, depende de dos variables espaciales r y r' . Esto implica, a nivel práctico, que es difícil de resolver analíticamente, además de ser computacionalmente ineficiente. Es entendible debido a que se trata de tomar en cuenta la propiedad de intercambio en la función de onda de muchos cuerpos (Kaxiras y Joannopoulos, 2019).

g.3. Teoremas de Hohenberg-Khon

Hohenberg y Khon formularon la teoría de densidad funcional como una teoría exacta para el sistema de muchos cuerpos, aplicable a cualquier sistema de partículas interactuantes, con un potencial externo. Esta teoría esta basada en dos teoremas (Martin, 2020):

- Para cualquier sistema de partículas interactuantes en un potencial externo $V_{ext}(r)$, dicho potencial esta determinado por la densidad de partícula $n_0(r)$ en el estado base (R.R.Martin, 2020).
- Existe un funcional universal de la energía $E[n]$ en términos de la densidad $n(r)$ para cualquier potencial externo. Para dicho potencial externo, el estado base de la energía del sistema es el valor correspondiente al mínimo global del funcional, y la densidad $n(r)$ que minimiza el funcional es la del estado base $n_0(r)$ (Martin, 2020).

g.4. Ecuaciones de Khon-Sham

Khon y Sham realizaron la propuesta de que la densidad del estado base del sistema interactuante original es igual que la de algún sistema no interactuante. Esto nos deja con ecuaciones independientes a la partícula para el sistema no interactuante, cuyas soluciones son exactas de forma numérica. Dichas ecuaciones son (Kaxiras y Joannopoulos, 2019; Martin, 2020):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V^{eff}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \zeta_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (26)$$

donde ϕ representa los estados, $n(\mathbf{r})$ la densidad, V^{eff} el potencial efectivo y ζ los eigenvalores de energía. Además, $n(\mathbf{r})$ y V^{eff} tienen la siguiente forma (Kaxiras y Joannopoulos, 2019; Martin, 2020):

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (27)$$

$$V^{eff}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) = V(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta \varepsilon^{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (28)$$

el primer término correspondiente al potencial externo dependiente de las interacciones iónicas, el segundo es el potencial Hartree y el tercero es la derivada funcional variacional del término de intercambio correlación $\varepsilon^{XC}[n(\mathbf{r})]$, también conocido como potencial de intercambio-correlación ($V^{XC}[n(\mathbf{r})]$) (Kaxiras y Joannopoulos, 2019; Martin, 2020):

$$\varepsilon^{KS}[n(\mathbf{r})] = \sum_i \langle \phi_i | \frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} | \phi_i \rangle + \iint \frac{e^2 n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{2|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \varepsilon^{XC}[n(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (29)$$

La dificultad radica en que los términos para muchos cuerpos se incorporan dentro de un funcional de intercambio-correlación para la densidad. La energía y densidad del estado base para el sistema original dependerá de la selección de dicho funcional (Kaxiras y Joannopoulos, 2019; Martin, 2020).

g.5. Aproximaciones

Se mostrarán a continuación dos de las aproximaciones utilizadas para la energía de intercambio correlación.

Primero, tomando en cuenta la forma de la energía ε^{XC} (Kaxiras y Joannopoulos, 2019):

$$\varepsilon_{XC}[n(\mathbf{r})] = \int \varepsilon^{XC}[n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (30)$$

donde $\varepsilon^{XC}[n(\mathbf{r})]$ es la energía por electrón en un punto \mathbf{r} , el cual depende de la densidad $n(\mathbf{r})$ de algunos vecinos del punto \mathbf{r} . Como la energía de Hartree incluye el promedio de

interacciones de Coulomb, la energía potencial $\epsilon^{XC}(\mathbf{r})$ involucra la función de probabilidad conjunta de cada par de electrones menos el término de Hartree. El término de intercambio correlación puede ser escrito como (Kaxiras y Joannopoulos, 2019):

$$\epsilon^{XC}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{n_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (31)$$

donde $n_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ es el hueco de intercambio correlación, es el término en el que se suman los términos de intercambio y correlación (Kaxiras y Joannopoulos, 2019).

La aproximación de densidad local (LDA) tiene su base en un gas homogéneo de electrones (GHE) (Toulouse, 2022; Martin, 2020) :

$$\epsilon_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{XC}^{GHE} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (32)$$

Al tomar en cuenta el spin se le conoce como aproximación de densidad de spin local (LSDA) (Toulouse, 2022; Martin, 2020) :

$$\epsilon_{XC}^{LSDA}[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{GHE}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})) \quad (33)$$

Esta aproximación local es la más general. Para sistemas no polarizados, la aproximación LDA puede ser más simple al fijar $n^\uparrow(\mathbf{r}) = n^\downarrow(\mathbf{r}) = \frac{n(\mathbf{r})}{2}$. La energía de intercambio esta dada de forma analítica y la energía de correlación ha sido calculada con precisión a través del método de Monte Carlo (Toulouse, 2022; Martin, 2020).

Para poder modificar gradientes de gran tamaño, de tal manera que se pudiera preservar las propiedades deseadas, se propuso la aproximación de gradiente generalizado (GGA), el cual tiene la siguiente forma (Toulouse, 2022; Martin, 2020):

$$\epsilon_{XC}^{GGA}[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}), |\nabla n^\uparrow(\mathbf{r})|, |\nabla n^\downarrow(\mathbf{r})|, \dots) d\mathbf{r} \quad (34)$$

g.6. Pseudopotenciales

El método, donde se realiza la separación entre los electrones internos y los de valencia, se le conoce como método pseudopotencial. Ello permite realizar un enfoque en los electrones de valencia, lo cuales, son primordiales para las interacciones en el sólido. Es decir, no se consideran los electrones internos y se crea un potencial más suave para los electrones de valencia (Kaxiras y Joannopoulos, 2019).

De forma explicita, se separan los estados de valencia de los internos, de forma que se pueda satisfacer la ecuación de Schrödinger como a continuación (Kaxiras y Joannopoulos, 2019):

$$\hat{\mathcal{H}} |\psi_v\rangle = \epsilon_v |\psi_v\rangle \quad (35)$$

$$\hat{\mathcal{H}} |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle \quad (36)$$

donde ψ_v representa la función de onda para los estados de valencia y ψ_i para los internos. Con ello se define un nuevo conjunto de estados de valencia para una partícula $|\tilde{\phi}_v\rangle$ através de la siguiente relación (Kaxiras y Joannopoulos, 2019):

$$|\psi_v\rangle = |\tilde{\phi}_v\rangle - \sum_i \langle \psi_i | \tilde{\phi}_v \rangle |\psi_i\rangle \quad (37)$$

Al aplicar al Hamiltoniano para los estados de valencia (Kaxiras y Joannopoulos, 2019):

$$\left[\hat{\mathcal{H}} + \sum_i (\epsilon_v - \epsilon_i) |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \right] |\tilde{\phi}_v\rangle = \epsilon_v |\tilde{\phi}_v\rangle \quad (38)$$

Los nuevos estados $|\tilde{\phi}_v\rangle$, llamados pseudofunciones de onda, poseen los mismos eigenvalores ϵ_v que los estados $|\psi_v\rangle$, sin embargo, necesitan un potencial modificado, llamado pseudopotencial, dado por (Kaxiras y Joannopoulos, 2019):

$$\mathcal{V}_{ion}^{\sim} = V + \sum_i (\epsilon_v - \epsilon_i) |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (39)$$

El pseudopotencial representa el potencial efectivo que los electrones de valencia sienten. Las pseudofunciones de onda son atraídas por el potencial de Coulomb, pero, al aislarse de los electrones internos, se obtiene un potencial más suave que despreja la singularidad $\frac{1}{r}$. Sin embargo, afuera de la región interna, los estados internos pierden efecto de forma exponencial, por lo que las pseudo funciones de onda experimentan un potencial de Coulomb igual al de un ión (Kaxiras y Joannopoulos, 2019).

Una representación en la que se sintetiza el concepto de pseudopotencial, se muestra en la Figura 27.

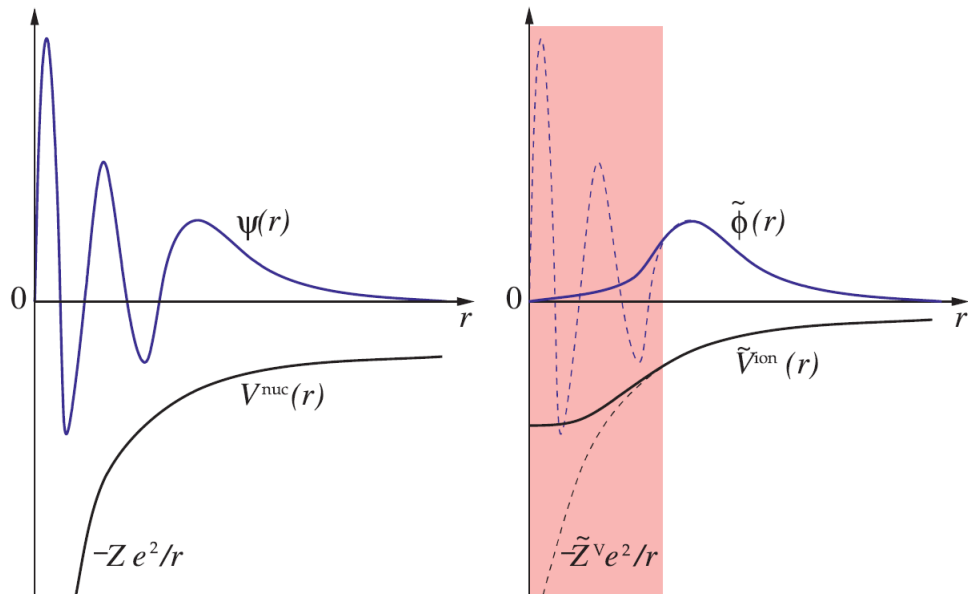


Figura 27: Representación gráfica de la diferencia entre el método pseudopotencial y su entorno original. La zona roja indica la región de los electrones internos (Kaxiras y Joannopoulos, 2019).

El pseudopotencial no está definido de una forma única. En la práctica, algunas características pueden ser utilizadas para definir pseudopotenciales que trabajen mejor reproduciendo el comportamiento de las funciones de onda de valencia (Kaxiras y Joannopoulos, 2019).

V. Hipótesis

El aumento de entropía configuracional favorece la estabilidad entre los elementos carbono, boro y nitrógeno, en una estructura tipo grafeno, siendo factible que la aleación de mediana entropía $AME\ C - B - N$ (ETG) presente composiciones estables, las cuales pueden identificarse mediante diagramas ternarios de entalpía de mezcla ΔH_{mix} y de formación ΔH_f , partiendo desde una misma estructura y desde los elementos en sus fases más estables, respectivamente.

VI. Objetivos

Crear un diagrama ternario de entalpía de mezcla ΔH_{mix} y de formación ΔH_f para la aleación de mediana entropía carbono-boro-nitrógeno en una estructura tipo grafeno *AME C – B – N (ETG)*, utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT), identificando las composiciones factibles para este material.

Objetivos específicos

- Optimizar geoméricamente cada uno de los sistemas a trabajar, lo que incluye la búsqueda de convergencia de la energía de corte y puntos k, además de encontrar sus energías y áreas mínimas.
- Obtener la función de localización electrónica (ELF) para los sistemas binarios de solución sólida en estructura tipo grafeno, en los que se basa la *AME C – B – N (ETG)*. Con ello, se describe de forma precisa los tipos de enlaces entre los elementos utilizados.
- Obtener la densidad de estados electrónicos (DOS) para los mismos sistemas, lo que permite entender su comportamiento electrónico.
- Realizar un análisis termodinámico a partir de la entalpía de mezcla ΔH_{mix} y de formación ΔH_f , utilizando los polinomios Redlich-Kister, para los sistemas binarios mencionados.
- Crear los diagramas ternarios de entalpía de mezcla ΔH_{mix} y de formación ΔH_f , a partir del modelo geométrico analítico de Scatchard.

VII. Metodología

Siguiendo la teoría del funcional de la densidad (DFT), mencionada en el marco teórico, se utiliza el programa VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) (Kresse y Furthmüller, 1996a; Kresse y Furthmüller, 1996b; Kresse y Hafner, 1993) para ejecutar los cálculos necesarios. El proceso realizado por VASP para obtener la información relacionada con el estado de mínima energía es a través de la resolución de las ecuaciones de Khon-Sham (Figura 28) (Martin, 2004). En el Anexo I se observa una forma general de los archivos utilizados para ejecutar los cálculos en VASP.

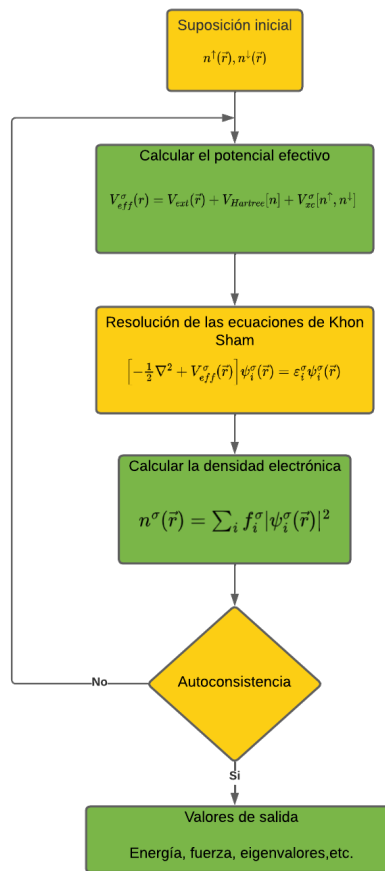


Figura 28: Esquema representativo de la autoconsistencia para la resolución de las ecuaciones de Khon Sham (Martin, 2004).

Se utiliza el pseudopotencial de ondas aumentadas por proyectores, PAW por sus siglas en inglés (Projector Augmented-Wave), el cual permite que el enfoque de los cálculos esté dirigido hacia los electrones de valencia: $2s^22p^2$ para el carbono, $2s^22p^1$ para el boro y $2s^22p^3$ para el nitrógeno (Blöchl, 1994; Kresse y Joubert, 1999). El funcional de intercambio y correlación, basado en la aproximación de gradiente generalizado, es el parametrizado por Perdew, Burke

y Ernzerhof (PBE), debido a su precisión para calcular las propiedades estructurales de los materiales (Buonocore et al., 2021; Perdew et al., 1996). La técnica PAW PBE reporta un equilibrio entre eficiencia y precisión en el cálculo de superceldas (Baachaoui et al., 2021; Zhang et al., 2016; Peng y De, 2012; Paudel et al., 2024).

a. Estructuras base

El grafeno se deriva de la celda unitaria del grafito. Para obtener la celda de grafeno, se aísla una capa de grafito al utilizar una distancia entre capas lo suficientemente grande como para evitar su interacción. En este estudio, dicho vacío es de 10\AA para todo sistema bidimensional hexagonal (Şahin et al., 2009; Wang et al., 2021).

En la Figura 29 se observan las estructuras iniciales utilizadas en los sistemas binarios de solución sólida (SS), $C - B$, $B - N$ y $N - C$, en estructura tipo grafeno (ETG), las cuales, se obtienen a través del método de estructuras especiales cuasi-aleatorias, SQS por sus siglas en inglés (Special Quasi-random Structures). Este método ayuda a la formación aproximada de una estructura configurada como un estado aleatorio, siempre y cuando se utilice una supercelda, ya que se obtiene una mejora en la simulación de la solución sólida a mayor volumen (Martin, 2020; Sluiter y Kawazoe, 2002).

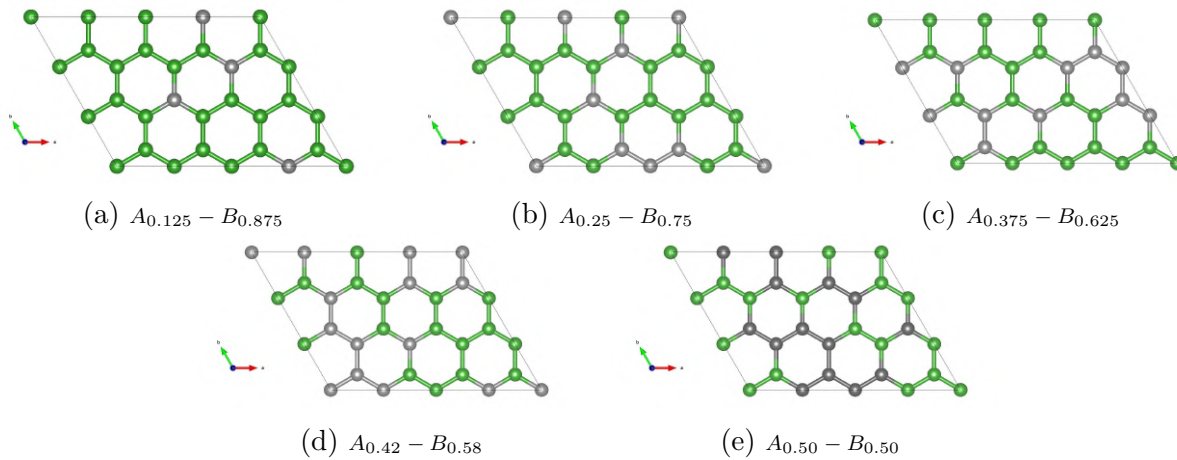


Figura 29: Arreglos atómicos en distintas composiciones, obtenidas mediante SQS, para el estudio de los sistemas binarios, simulando una solución sólida. Superceldas replicadas a partir de una expansión 4×3 de la celda unitaria del grafeno, donde A y B son la representación de los elementos involucrados (C , B o N , en este estudio) con una composición de x y $1 - x$, respectivamente.

Las estructuras intermetálicas utilizadas se tomaron del repositorio Materials Project (Jain et al., 2013; Horton et al., 2025).

b. Optimización geométrica

La optimización geométrica es un proceso realizado para todo material a estudiar en la teoría del funcional de la densidad. Se busca con precisión el valor de los parámetros utilizados en los cálculos (energía de corte y puntos k). El diagrama a continuación mostrará los pasos a realizar:

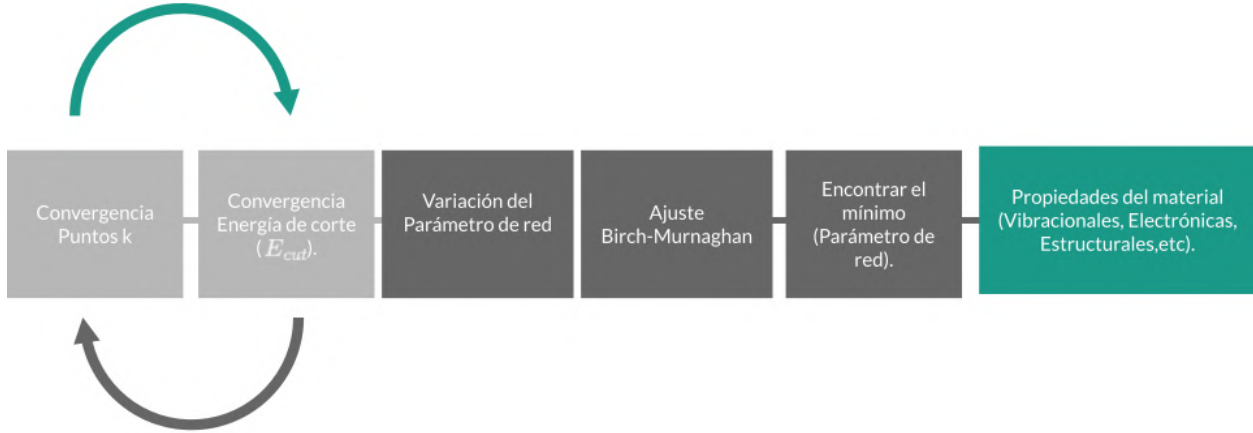


Figura 30: Diagrama de pasos para la optimización geométrica de un material (Elaboración propia).

Lo primero es realizar las convergencias de corte y puntos k . No hay un orden respecto a cual debería ir primero, solo debe ejecutarse una para proceder con la siguiente convergencia. Después se realizan variaciones de expansión y contracción al parámetro de red. Dichas variaciones son ajustadas con la ecuación de estado de Birch-Murnaghan que permite encontrar el valor mínimo de volumen y energía. Cuando este paso concluye, el material ha sido optimizado y se procede con la extracción de propiedades.

A continuación, se explica con mayor profundidad cada parte del proceso .

b.1. Convergencia de energía de corte y k points

El análisis del material requiere información estructural, como el parámetro de red. Previo a ello, se establecen dos parámetros fundamentales para el cálculo: la energía de corte, la cual tiene unidades de eV e indica la energía máxima dada para la energía cinética de las ondas planas. Su descripción matemática es $E = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$, pero, debido a que solo son de interés los resultados con energías bajas, se realiza un truncamiento (Sholl y Steckel, 2023):

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{cut}^2 \quad (40)$$

Por otro lado, se tienen las coordenadas que contienen los puntos k , pertenecientes al vector de ondas. En el espacio recíproco, los vectores k están dados por (Monkhorst y Pack, 1976;

Sholl y Steckel, 2023):

$$\vec{k} = x_1\vec{b}_1 + x_2\vec{b}_2 + x_3\vec{b}_3 \quad (41)$$

El valor a utilizar en los cálculos, para los puntos k y la energía de corte, se obtiene a través de convergencias numéricas contra la energía total del sistema (Sholl y Steckel, 2023).

Estas convergencias se realizarán para los sistemas puros (carbono, boro y nitrógeno) en estructura tipo grafeno (ETG). Se toman en cuenta los valores de convergencia válidos en común para los 3 elementos, como parámetros fijos en los cálculos de los sistemas binarios $SS C_x - B_{1-x}$ (ETG), $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG) y $SS N_x - C_{1-x}$ (ETG). Esto se debe a que, para sistemas múltiples en la misma estructura, se utiliza el mismo valor de convergencia (Sholl y Steckel, 2023).

La energía de corte para sistemas binarios de SS (ETG) tiene un valor de $E_{cut} = 600 eV$, que cumple con las convergencias para los 3 elementos puros, C , B y N , en la misma estructura. En el caso de los puntos k , se tiene un valor de $14 \times 14 \times 1$, para estos mismos elementos puros. Sin embargo, en los sistemas binarios se utilizan puntos k $14 \times 16 \times 1$, debido a un menor valor (proporcional) en el parámetro b .

En el caso de los sistemas en sus fases estables, se realizarán nuevamente las convergencias. Los datos relacionados con la energía de corte y puntos k se encuentran en los Anexos II y III para los elementos puros (ETG) y los elementos puros intermetálicos, respectivamente.

El criterio de convergencia entre las iteraciones para la resolución de las ecuaciones de Khon-Sham (autoconsistencia) es de $1 \times 10^{-6} eV$.

b.2. Optimización de parámetros de red

Para definir la estructura del cristal, dentro de los cálculos, es necesario conocer la constante de red \mathbf{a} . Este proceso requiere de dos pasos. El primero, donde se define el volumen de la celda, la cual llenará el espacio al repetirse de forma periódica. Y el segundo, donde se definen las posiciones atómicas en dicha celda (Sholl y Steckel, 2023).

A través de la teoría del funcional de la densidad (DFT), podemos encontrar la energía total del sistema $E_{tot}(a)$, dependiente de la constante de red a . Sin embargo, cada valor de la constante de red ofrecerá un valor distinto de energía. El valor adecuado siempre será el mínimo y puede ser encontrado con una ecuación de estado que relacione las variables correspondientes (Sholl y Steckel, 2023).

Para esta tarea, la ecuación de Birch-Murnaghan es de las más adecuadas. Además, puede adaptarse a la dimensión utilizada, como es la constante de red, el área o el volumen de la celda (Birch, 1947; Sholl y Steckel, 2023):

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B' \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 + \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (42)$$

La ecuación 42 se utiliza con frecuencia en la optimización de parámetros de red tridimensionales. Como ejemplo de ello, tenemos la investigación de Eya et.al. (2020) al investigar el $SrZrS_3$ en búsqueda de materiales con implicaciones fotovoltaicas, o Perebeinos et.al. (2004) al buscar las propiedades del TiF_3 , entre muchas otras investigaciones.

$$E(A) = E_0 + \frac{9A_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{A_0}{A} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B' \left[\left(\frac{A_0}{A} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 + \left[6 - 4 \left(\frac{A_0}{A} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (43)$$

Al trabajar las estructuras monocapa se utiliza la versión de la ecuación 43, donde el área es el concepto correspondiente.

Las ecuaciones 42 y 43 contienen: B_0 , que es el modulo en bulto a presión cero; B'_0 , como su derivada $(\frac{\partial B}{\partial P})_T$; y E_0 , que es la energía mínima o de equilibrio. V_0 y A_0 son el volumen y el área mínima o de equilibrio respectivamente (Sholl y Steckel, 2023).

c. Propiedades electrónicas

Entre las propiedades electrónicas calculadas se consideran: la densidad de estados, DOS por sus siglas en inglés (Density of States), y la función de localización electrónica, ELF por sus siglas en inglés (Electron Localization Function). La transición de la densidad de estados (DOS) entre los elementos puros en estructura tipo grafeno (ETG) y los sistemas binarios $SS C_x - B_{1-x}$ (ETG), $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG) y $SS N_x - C_{1-x}$ (ETG) permitirá entender el comportamiento electrónico de cada sistema. La función de localización electrónica brindará información respecto a los enlaces atómicos de nuestra aleación.

d. Entalpías de formación y de mezcla

Entre la información obtenida de los cálculos, se encuentra la energía total necesaria para obtener los valores de entalpía. Para la entalpía de formación (Liu, 2009):

$$\Delta H_F^\Phi(A_x B_{1-x}) \approx E^\Phi(A_x B_{1-x}) - [xE^\alpha(A) + (1-x)E^\beta(B)] \quad (44)$$

Las E son las energías calculadas a través de los primeros principios para la composición $A_x B_{1-x}$ en la estructura Φ y para los elementos puros A y B, en sus estructuras de equilibrio de mínima energía, α y β respectivamente. Para la entalpía de mezcla, la estructura es la misma para los tres sistemas $\Phi = \alpha = \beta$ y no necesita ser la estructura de mayor estabilidad (Liu Weigu, 2009; Serikov et al., 2014).

Se obtiene la entalpía de mezcla ΔH_{mix} y de formación H_f para las composiciones $SS C_x - B_{1-x}$ (ETG), $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG) y $SS N_x - C_{1-x}$ (ETG). Donde las estructuras más estables para los sistemas puros, son: para el carbono, el grafito; para el boro, la romboédrica en fase beta ($\beta - B$); y para el nitrógeno, la molécula diatómica (N_2) (Kaxiras y Joannopoulos, 2019; Masago, 2006).

En el caso de los sistemas binarios, el nitruro de boro en su forma hexagonal, $h - BN$, es el alótropo más estable. Para el binario, carbono y nitrógeno, se tiene el nitruro de carbono en forma hexagonal, tipo grafito, $h - C_3N_4$. Para el último caso, boro y carbono, se utilizará el carburo de boro $r - B_4C$ en estructura romboédrica (Li Weigu, 2019; Thomas, 2008; Li, 2024; Zakaryan et al., 2022).

e. Diagrama ternario

El modelo a utilizar para relacionar las entalpías de un ternario es el modelo geométrico analítico de Scatchard para soluciones ternarias (Chou, 2022):

$$\begin{aligned} \Delta H_{xyz}^{CBN}(x, y, z) = & xy [A_{CB}^0 + A_{CB}^1(2x - 1) + \dots] \\ & + yz [A_{BN}^0 + A_{BN}^1(z - y) + \dots] + zx [A_{NC}^0 + A_{NC}^1(2x - 1) + \dots] \end{aligned} \quad (45)$$

Este modelo obtiene el comportamiento entálpico para la aleación de mediana entropía (AME) $C - B - N$ (ETG) por medio de sus composiciones binarias: $SS C_x - B_{1-x}$ (ETG), $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG) y $SS N_x - C_{1-x}$ (ETG). Los coeficientes A_{ij}^0 , A_{ij}^1 , A_{ij}^2 y A_{ij}^3 son resultado del ajuste por polinomios Redlich-Kister. Dichos polinomios representan el comportamiento de las entalpías obtenidas por la ecuación (41) y, en el caso de un sistema binario, poseen la forma general (Redlich y Kister, 1948):

$$H(x) = x(1-x) \sum_{i=1}^k A_i (2x-1)^{i-1} \quad (46)$$

Los datos correspondientes a ΔH_{xyz}^{CBN} se graficarán en un diagrama ternario que permita identificar las zonas composicionales más estables, tanto para la entalpía de mezcla ΔH_{mix} como para la de formación ΔH_f . Los diagramas ternarios se modifican dependiendo de los rangos de composición e intervalos de entalpía factibles.

VIII. Resultados y discusión

En esta sección se encuentran los resultados obtenidos, incluyendo la optimización geométrica de cada material como base del estudio. Se calcula la densidad de estados electrónicos (DOS), la función de localización electrónica (ELF) y las entalpías de mezcla (ΔH_{mix}) y formación (ΔH_f) para los sistemas binarios de solución sólida (SS) en estructura tipo grafeno (ETG). Por último, se crea el diagrama ternario para la $AME\ C - B - N$ (ETG), donde se toman algunas consideraciones para la propuesta de composición.

a. Parámetros de red

En esta sección se presenta la información relacionada a las estructuras consideradas en el estudio de la $AME\ C - B - N$ (ETG). Se detallan los valores obtenidos para los parámetros de red, lo que involucra las constantes de red, así como sus energías, áreas y volúmenes en equilibrio.

a.1. Constantes de red

En la Tabla 2, se encuentran los valores para las constantes de red calculados en el presente estudio para los sistemas puros y sus compuestos binarios en sus formas más estables. Además, se agrega una comparación contra parámetros de red obtenidos de forma experimental, mostrando errores menores al 1.0% para las constantes a y b. Las constantes c, son aquellas con mayor error, aunque no exceden el 2.6%.

Tabla 2: Constantes de red (\AA) para sistemas puros y binarios en sus fases de mayor estabilidad .

| Elemento o Compuesto | Grupo espacial | DFT-PBE | | | Experimental | | | | Error (%) | | |
|----------------------------|----------------|---------|-------|-------|--------------|-------|-------|------------------------|-----------|-------|-------|
| | | a | b | c | a | b | c | Refencia | a | b | c |
| C | $P6_3/mmc$ | 2.47 | 2.47 | 6.79 | 2.46 | 2.46 | 6.71 | Howe et al. (2003) | 0.407 | 0.407 | 1.192 |
| C | $P6/mmm$ | 2.43 | 2.43 | - | 2.45 | 2.45 | - | Borysiuk et al. (2009) | 0.87 | 0.87 | - |
| $\beta - B$ | $R\bar{3}m$ | 10.92 | 10.92 | 23.71 | 10.95 | 10.95 | 23.82 | Sun et al. (2017) | 0.237 | 0.237 | 0.474 |
| C_3N_4 | $P\bar{6}m2$ | 4.78 | 4.78 | 7.08 | 4.79 | 4.79 | 6.9 | Li et al. (2003) | 0.125 | 0.125 | 2.565 |
| BN | $P\bar{6}m2$ | 2.52 | 2.52 | 6.8 | 2.5 | 2.5 | 6.66 | Xu et al. (2015) | 0.64 | 0.64 | 2.132 |
| B_4C | $R\bar{3}m$ | 5.65 | 5.65 | 12.11 | 5.62 | 5.62 | 12.14 | Zakaryan et al. (2022) | 0.48 | 0.48 | 0.272 |

Ha de tomarse en cuenta que el grafeno no posee constante c, debido a su bidimensionalidad.

El boro no es estable en la naturaleza, suele combinarse de forma rápida con otros elementos. Sin embargo, fue seleccionado en su estructura romboédrica en fase $\beta - B$, ya que es la forma sintetizada más estable a temperaturas altas (Sun et al., 2017).

Se decidió realizar una comparación con estos elementos/compuestos, ya que, el material a obtener, $AME\ C - B - N$ (ETG), no se ha sintetizado. El objetivo final consiste en la

predicción de su mayor estabilidad termodinámica. Tener referencias experimentales otorga un mayor sustento de información.

Existen otros dos sistemas que se han sintetizado, el boro y el nitrógeno en estructura tipo grafeno (ETG). Los parámetros de dichos materiales, añadiendo nuevamente el grafeno como referencia, son:

Tabla 3: Constantes de red para sistemas puros en estructura tipo grafeno (ETG) (\AA).

| Elemento | a | b |
|----------|------|------|
| C | 2.43 | 2.43 |
| B | 2.92 | 2.92 |
| N | 2.69 | 2.69 |

Tanto el boro como el nitrógeno, generan una mayor área de superficie que el caso del grafeno. En el caso del boro, esto puede relacionarse a su radio atómico .

Las estructuras para los sistemas binarios $SS C_x - B_{1-x}$ (ETG), $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG) y $SS N_x - C_{1-x}$ (ETG), que cuentan con una correcta optimización geométrica se encuentran a continuación:

Tabla 4: Constantes de red (\AA) para sistemas binarios de solución sólida (SS) en estructura tipo grafeno (ETG) .

| x | $C_x B_{1-x}$ | | $B_x N_{1-x}$ | | $N_x C_{1-x}$ | |
|-------|---------------|------|---------------|------|---------------|------|
| | a | b | a | b | a | b |
| 0.125 | 10.48 | 7.86 | - | - | 9.80 | 7.35 |
| 0.25 | 10.90 | 8.18 | 10.14 | 7.61 | 9.74 | 7.30 |
| 0.375 | 10.82 | 8.12 | 10.53 | 7.90 | 9.69 | 7.27 |
| 0.42 | 10.76 | 8.07 | 10.14 | 7.60 | 9.68 | 7.26 |
| 0.50 | 10.65 | 7.98 | 10.38 | 7.79 | 9.77 | 7.33 |
| 0.58 | 10.52 | 7.89 | 10.63 | 7.97 | 10.46 | 7.85 |
| 0.625 | 10.51 | 7.88 | 10.36 | 7.77 | 9.86 | 7.39 |
| 0.75 | 10.28 | 7.71 | 10.37 | 7.77 | - | - |
| 0.875 | 10.08 | 7.56 | 10.52 | 7.89 | - | - |

Como observación, hay una clara tendencia en el sistema $SS C_x - B_{1-x}$ (ETG), al aumentar la cantidad de carbono, los parámetros de red son menores dependiendo del elemento en mayor cantidad, ya que se intenta alcanzar las constantes en sus formas puras. Esto es difícil de visualizar en los otros dos sistemas, $B_x - N_{1-x}$ y $N_x - C_{1-x}$.

Las constantes de red más grandes se encuentran en las composiciones; $x = 0.25$, para $SS C_x - B_{1-x}$ (ETG); $x = 0.58$ para $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG); y $x = 0.58$ para $SS N_x - C_{1-x}$

(ETG). En este último caso, la diferencia de la constante de red con las otras composiciones en dicho sistema es demasiado grande y sobrepasa los 10 \AA .

Las composiciones que no se encuentran en la tabla carecen de un punto de equilibrio en el ajuste de la EDE Birch-Murnaghan. Las gráficas correspondientes a los ajustes Birch Murnghan para los sistemas binarios de solución sólida (SS) en estructura tipo grafeno (ETG), pueden encontrarse en los Anexos V, VI, VII y VIII

a.2. Volumen, área y energía

En la siguiente tabla encontramos las áreas y energías de los sistemas puros y binarios relacionados al C , B y N , en sus fases de mayor estabilidad.

Tabla 5: Valores mínimos de volumen ($\frac{\text{\AA}^3}{\text{átomo}}$) y energía ($\frac{eV}{\text{átomo}}$) para sistemas puros y binarios intermetálicos.

| Elemento o Compuesto | Estructura | $\frac{\text{Volumen}}{\text{átomo}}$ | $\frac{\text{Energía}}{\text{átomo}}$ |
|----------------------------|--------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| C | $P6_3/mmc$ | 8.971 | -9.215 |
| $\beta - B$ | $R\bar{3}m$ | 7.778 | -6.678 |
| N_2 | Molécula diatómica | - | -8.321 |
| C_3N_4 | $P\bar{6}m2$ | 10.021 | -8.364 |
| BN | $P\bar{6}m2$ | 9.321 | -8.793 |
| B_4C | $R\bar{3}m$ | 7.431 | -7.240 |

En el caso del nitrógeno no se encuentra su volumen, ya que su forma estable es la molécula diatómica, por lo que solo necesitamos una celda de gran tamaño ($a = b = c = 10 \text{ \AA}$) para obtener su energía.

En el caso de los elementos puros en estructura tipo grafeno (ETG):

Tabla 6: Valores mínimos de área ($\frac{\text{\AA}^2}{\text{átomo}}$) y energía ($\frac{eV}{\text{átomo}}$) para sistemas puros en estructura tipo grafeno (ETG)

| Elemento | $\frac{\text{Área}}{\text{átomo}}$ | $\frac{\text{Energía}}{\text{átomo}}$ |
|----------|------------------------------------|---------------------------------------|
| C | 2.638 | -9.227 |
| B | 3.690 | -5.425 |
| N | 3.130 | -5.595 |

El nitrógeno y el boro (ETG), tienen valores de energía relativamente cercanos, con una diferencia de $0.17 eV$. Ambas energías mayores a la del grafeno.

En el caso de los sistemas binarios SS (ETG) tenemos:

Tabla 7: Valores mínimos de área ($\frac{\text{Å}^2}{\text{átomo}}$) y energía ($\frac{\text{eV}}{\text{átomo}}$) para los sistemas binarios de solución sólida (SS) en estructura tipo grafeno (ETG).

| x | $C_x - B_{1-x}$ | | $B_x - N_{1-x}$ | | $N_x - C_{1-x}$ | |
|-------|------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|
| | $\frac{\text{Área}}{\text{átomo}}$ | $\frac{\text{Energía}}{\text{átomo}}$ | $\frac{\text{Área}}{\text{átomo}}$ | $\frac{\text{Energía}}{\text{átomo}}$ | $\frac{\text{Área}}{\text{átomo}}$ | $\frac{\text{Energía}}{\text{átomo}}$ |
| 0.125 | 2.971 | -6.414 | - | - | 2.598 | -8.985 |
| 0.25 | 3.218 | -6.788 | 2.785 | -7.215 | 2.565 | -8.647 |
| 0.375 | 3.169 | -7.106 | 3.001 | -7.549 | 2.539 | -8.244 |
| 0.42 | 3.131 | -7.123 | 2.781 | -7.157 | 2.534 | -8.074 |
| 0.5 | 3.002 | -7.419 | 2.917 | -7.334 | 2.585 | -7.853 |
| 0.58 | 2.996 | -7.688 | 3.055 | -7.222 | 2.961 | -7.781 |
| 0.625 | 2.987 | -7.810 | 2.907 | -7.287 | 2.629 | -7.446 |
| 0.75 | 2.861 | -8.277 | 2.907 | -6.982 | - | - |
| 0.875 | 2.752 | -8.759 | 2.995 | -6.576 | - | - |

A pesar de que el sistema binario $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG), en las composiciones $x = 0.625$ y $x = 0.75$, tienen los mismos parámetros de red, las energías varían por 0.305 eV , además de tener posiciones atómicas diferentes las cuales podemos visualizar en el Anexo VII.

b. Función de localización electrónica (ELF)

Una propuesta realizada por Becke y Edgecombe (1990) para obtener mayor información de los enlaces en estructuras cristalinas y en sistemas moleculares fue la función de localización electrónica (ELF), definida como :

$$ELF(\mathbf{r}) = [1 + \chi(\mathbf{r})^2]^{-1} \quad (47)$$

donde $\chi(\mathbf{r}) = \frac{D(\mathbf{r})}{D_h(\mathbf{r})}$, siendo $D(\mathbf{r})$ la localización electrónica, mientras que $D_h(\mathbf{r})$ es la densidad respecto al gas de electrones uniforme. Dicho de otro modo, $\chi(\mathbf{r})$ es un índice de localización adimensional, teniendo como referencia la densidad uniforme de electrones de un gas (Becke y Edgecombe, 1990).

La escala de valores para el ELF es:

$$0 \leq ELF \leq 1 \quad (48)$$

Lo que en escala a color se reflejará como Figura 31:

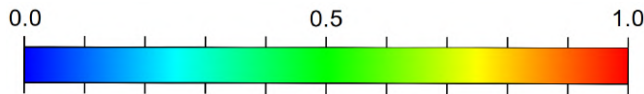


Figura 31: Escala de color utilizada para la función de localización electrónica (ELF), extraída de VESTA (Momma Y Izumi, 2011).

El valor de ELF indica el tipo de comportamiento en el material, un valor de $0.7 < ELF < 1.0$ indica localización electrónica evidente y enlace covalente fuerte. El rango $0.2 < ELF < 0.7$ indica localización electrónica similar a un gas de electrones, lo cual es característico de un enlace metálico (Koumpouras y Larsson, 2020). Si existe predominancia en el rango $0.0 < ELF < 0.2$ y los átomos resguardan los electrones, hablamos de un comportamiento iónico en el material (Liu et al., 2017).

Las funciones de localización electrónica para el carbono, el boro y el nitrógeno en estructura tipo grafeno (ETG) son observadas en la Figura 32. El grafeno y el B (ETG), Figura 32a y Figura 32b respectivamente, muestran la formación de enlaces covalentes dados por una alta localización electrónica. El N (ETG) (Figura 32c), muestra menor localización electrónica $ELF = 0.75$. Los sistemas puros en la misma estructura funcionan como extremos de composición $x = 0$ y $x = 1$ para los sistemas binarios de solución sólida (SS).

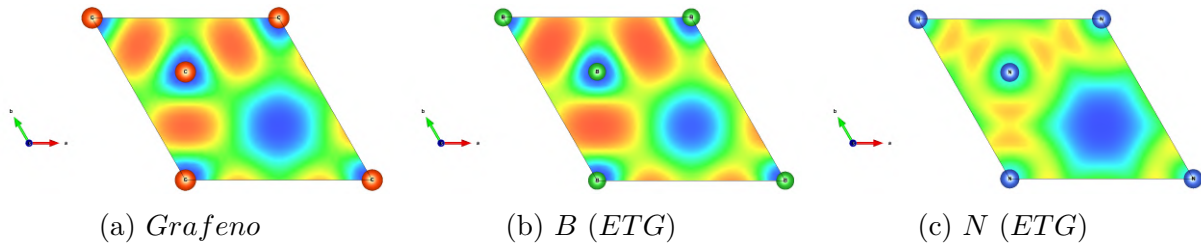


Figura 32: Función de localización electrónica (ELF) para el carbono, boro y nitrógeno (ETG)

Función de localización electrónica (ELF) para $SS C_x - B_{1-x}$ (ETG)

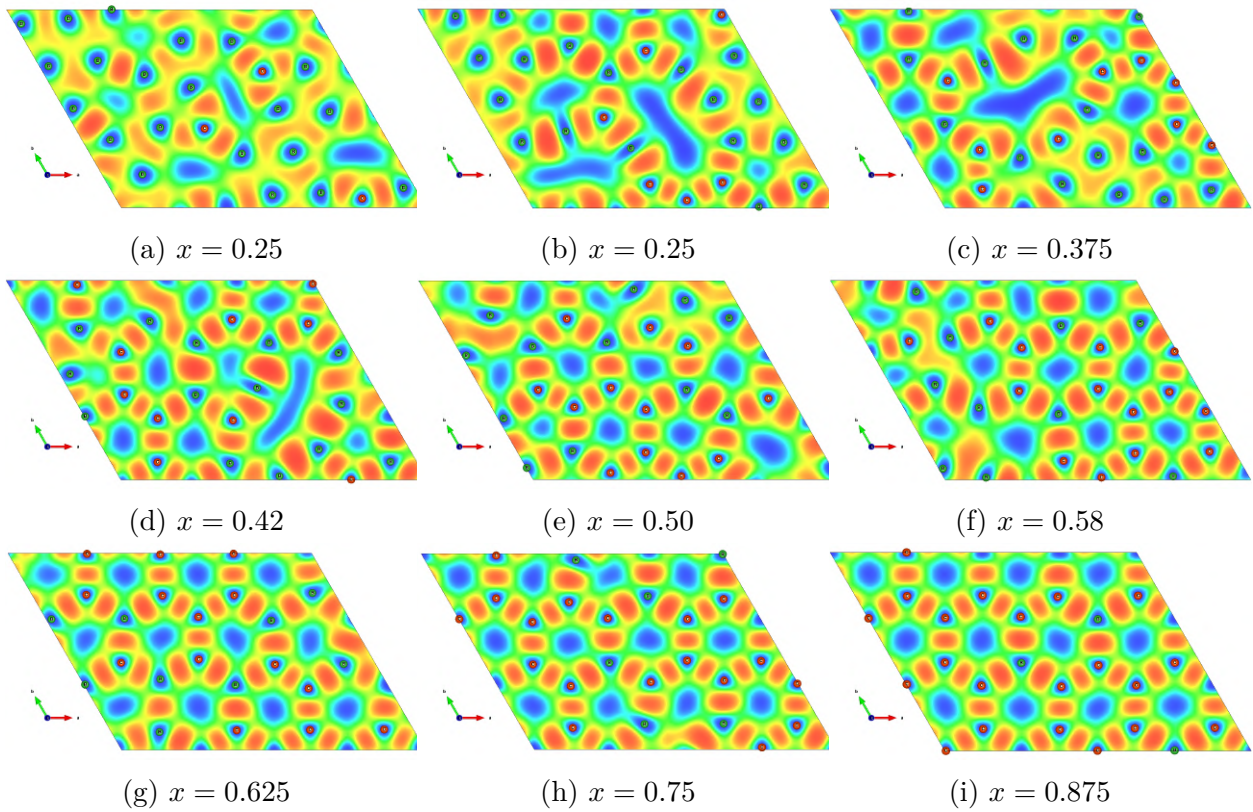


Figura 33: Función de localización electrónica para las composiciones factibles de Carbono Boro $C_x - B_{1-x}$, en solución sólida (SS) con una estructura tipo grafeno (ETG)

Función de localización electrónica (ELF) para $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG)

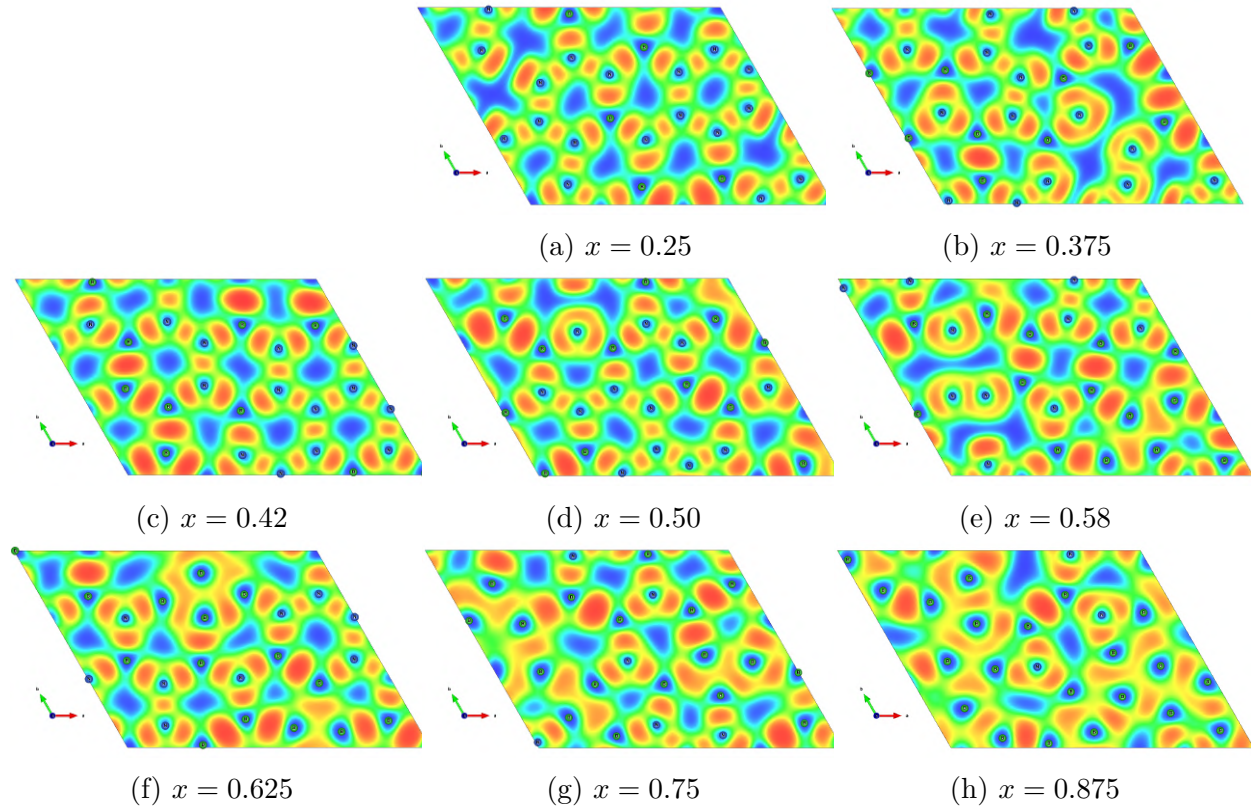


Figura 34: Función de localización electrónica para las composiciones factibles de Boro Nitrógeno $B_x - N_{1-x}$, en solución sólida (SS) con una estructura tipo grafeno (ETG)

Función de localización electrónica (ELF) para $SS N_x - C_{1-x}$ (ETG)

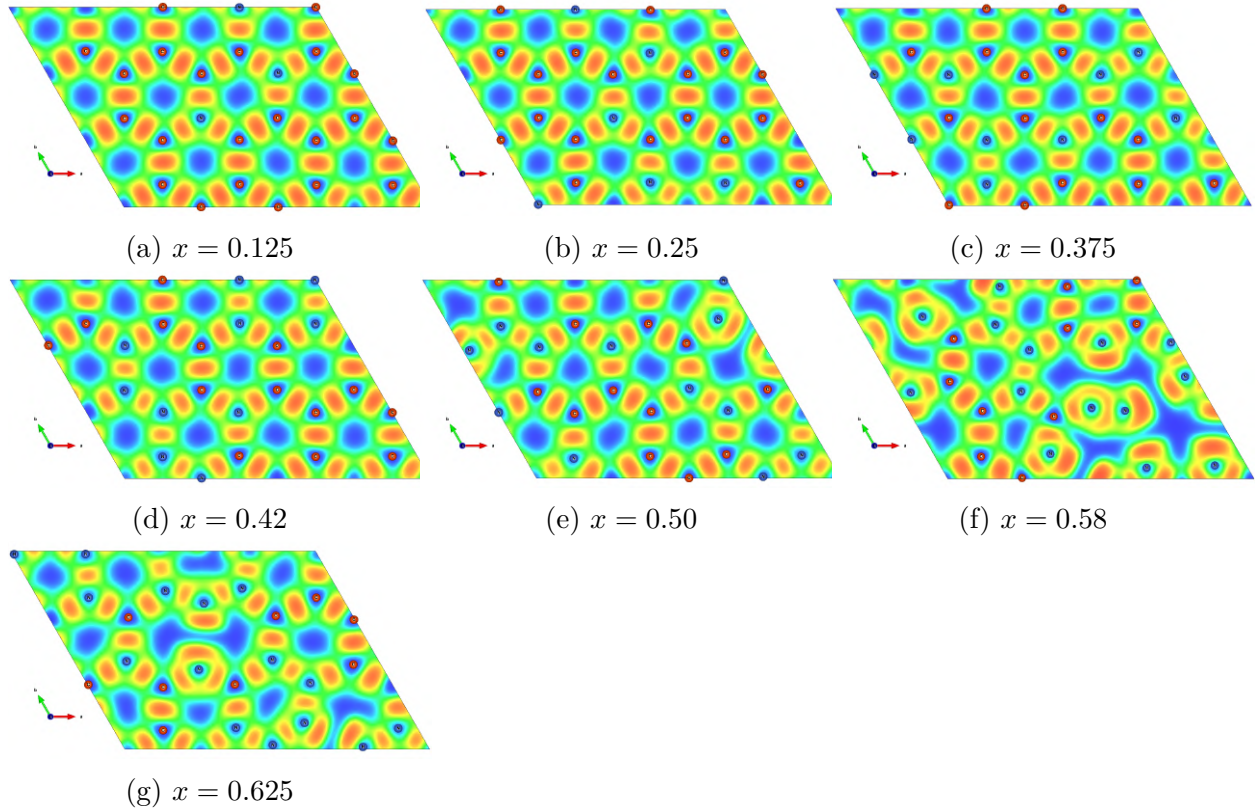


Figura 35: Función de localización electrónica para las composiciones factibles de Nitrógeno Carbono $N_x - C_{1-x}$, en solución sólida (SS) con una estructura tipo grafeno (ETG)

En las Figuras 33, 34 y 35 se observa la formación de enlaces covalentes debido a la alta localización electrónica en todas las composiciones de los 3 sistemas: $SS C_x - B_{1-x}$ (ETG), $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG) y $SS N_x - C_{1-x}$ (ETG). Las zonas de valor máximo encuentran sus valores en un rango $ELF > 0.93$.

Las altas concentraciones de carbono promueven la estabilidad de la estructura tipo grafeno. Sin embargo, la deformación de esta estructura, debido a la redistribución de los átomos, genera algunos comportamientos importantes que valen la pena resaltar.

En el estudio de Kaneti et al.(2021) respecto al borofeno, se analiza el comportamiento del boro al formar aglomeraciones entre 3 y 38 átomos. Los sistemas de estudio muestran como particularidad la formación de arreglos triangulares. La causa radica en la deficiencia electrónica del boro para formar enlaces altamente localizados en grandes concentraciones,

lo que promueve configuraciones de enlace multicentro y se refleja en el ELF a través de la deslocalización electrónica (Himmel, 2019; Rincon et al., 2009).

Dichas características son consistentes y observables en las regiones de boro B_3 para los sistemas $SS C_x - B_{1-x}$ (ETG) y $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG), en los rangos $x \leq 0.58$ (Figuras 33a-33f) y $x \geq 0.58$ (Figuras 34e-34h), respectivamente. La Figura 36 muestra las composiciones $SS C_{0.125} - B_{0.875}$ (ETG) y $SS B_{0.875} - N_{0.125}$ (ETG) donde es apreciable el comportamiento mencionado.

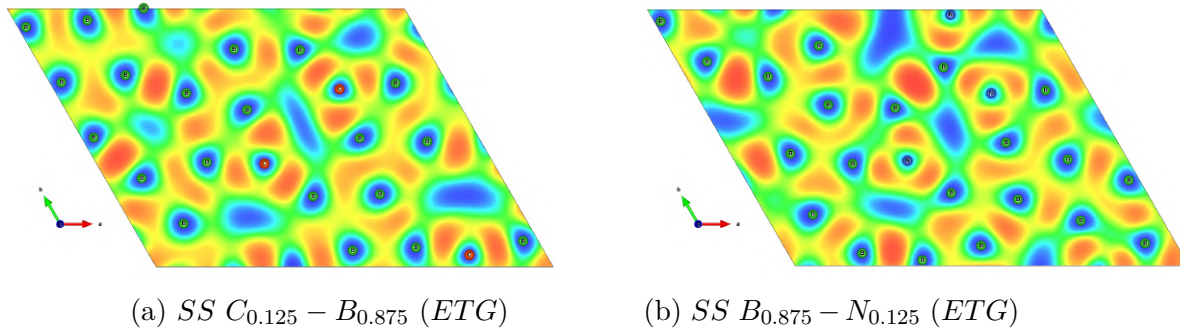


Figura 36: Deslocalización alrededor del boro B_3 alrededor de $SS C_{0.125} - B_{0.875}$ (ETG) y $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG)

Kaneti et al. (2021) menciona la formación de huecos en geometrías tetragonales, pentagonales o hexagonales al incrementar la concentración de boro, lo cual también coincide con los sistemas $SS C_x - B_{1-x}$ (ETG) y $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG).

El nitrógeno a temperatura ambiente se encuentra en forma de gas molecular N_2 , el cual posee un enlace triple fuerte. También existen sus estructuras en sólido, aunque sus enlaces son mayormente débiles (Martin, 2004).

El nitrógeno genera 3 configuraciones posibles entre los sistemas $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG) y $SS N_x - C_{1-x}$ (ETG), en rangos $x \leq 0.58$ y $x \geq 0.58$, respectivamente. Dos de estos casos se relacionan con el enlace triple en N_2 . En la Figura 37, se incluye un aumento visual en la composición $SS B_{0.58}N_{0.42}$ (ETG), la cual posee una distribución atómica que favorece las 3 configuraciones.

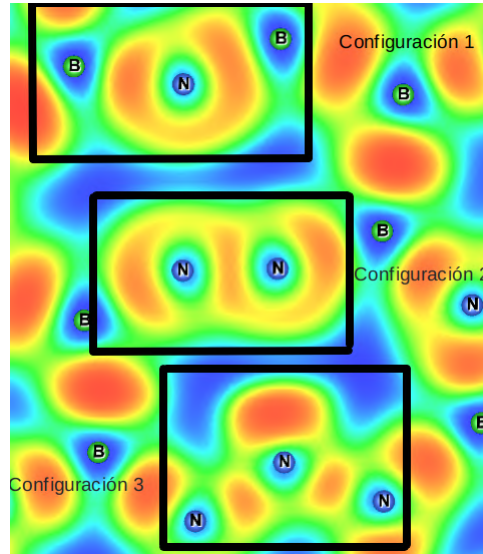


Figura 37: Aumento visual al ELF de la composición $SS B_{0.58} - N_{0.42}$ (ETG), la cual engloba las 3 configuraciones de enlace .

- a. Configuración 1: Deslocalización provocada por deficiencia electrónica del boro. Al igual que en el caso del boro en su arreglo atómico B_3 , el arreglo B_2N es deficiente electrónicamente, por lo que genera una deslocalización que estabiliza su configuración electrónica. Composiciones bajo esta configuración: $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG) , en $x = [0.375, 0.50, 0.58]$.
- b. Configuración 2: Redistribución de la localización electrónica debido al triple enlace N_2 . Los electrones localizados se distribuyen alrededor de los átomos de nitrógeno, reforzando el comportamiento molecular N_2 . Composiciones bajo esta configuración; $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG) , en $x = [0.375, 0.58]$; y $SS N_x - C_{1-x}$ (ETG), en $x = 0.58$
- c. Configuración 3: Aumenta la localización entre átomos N, lo que promueve la formación de un enlace. Este caso sucede con arreglos N_3 , BN_2 y C_2N , en dirección a otro átomo N. Composiciones bajo esta configuración; $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG) , en $x = [0.25, 0.50, 0.58]$; y $SS N_x - C_{1-x}$ (ETG), en $x = [0.58, 0.625]$.

c. Densidad de estados electrónicos (DOS)

La densidad de estados (DOS) permite clasificar el tipo de material estudiado como conductor, aislante, semiconductor o semimetal. En este estudio, la DOS viene proyectada por contribución elemental.

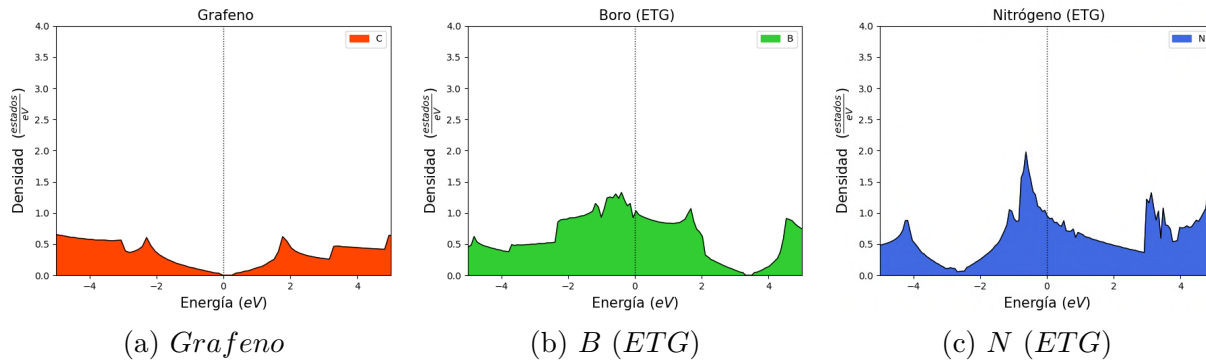


Figura 38: Densidad de estados (DOS) para el carbono, boro y nitrógeno (ETG).

El grafeno es un semimetal con un punto de Dirac justo en $E_f = 0.0$ eV, lo que coincide con la densidad obtenida en la Figura 38a (Kaxiras y Joannopoulos, 2019). La Figura 38b y 38c, pertenecen al boro y nitrógeno, respectivamente, en la misma estructura. Sin embargo, las Figuras 38b muestra un comportamiento similar al grafeno, moviendo la forma tipo cono a los estados de conducción, con energía $E = 3.3$ eV. En el caso del nitrógeno sucede similar (Figura 38c), pero el desplazamiento es hacia los estados de valencia en $E = -2.6$ eV.

La Figura 38 muestra una mayor contribución de estados para el nitrógeno (Figura 38c), continuando con el boro (Figura 38b) y finalizando con el carbono (Figura 38a). Este comportamiento difiere de los sistemas binarios, donde su contribución de estados va en el mismo sentido que la electronegatividad de estos elementos (de mayor a menor): primero nitrógeno, segundo carbono y, por último, boro.

El desplazamiento de la forma tipo cono es consistente con las densidades de estados para los sistemas binarios (Figuras 39-41). Sin embargo, hay algunas particularidades a destacar, originadas por la redistribución atómica.

Densidad de estados (DOS) para $SS C_x B_{1-x}$ (ETG)

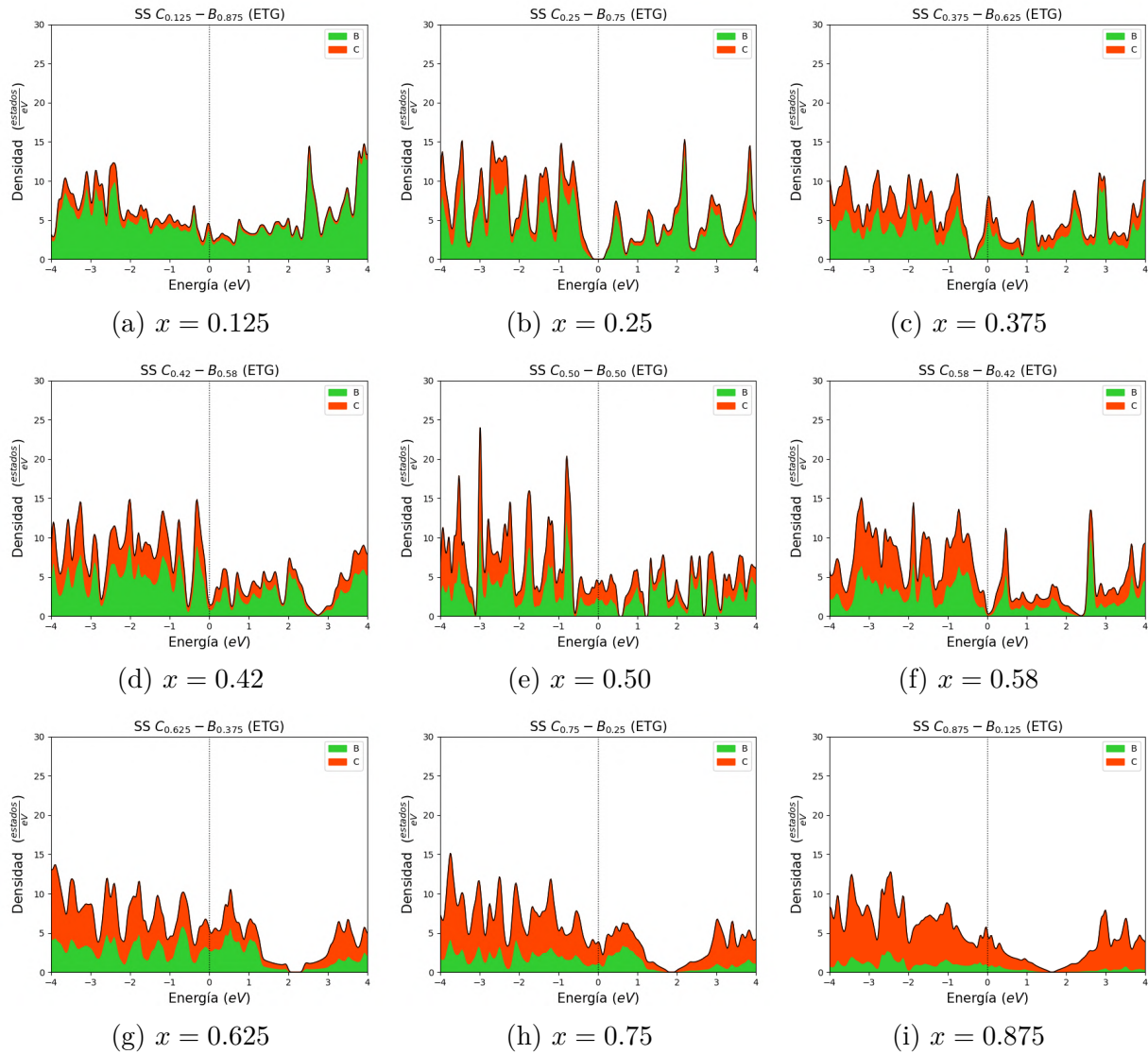


Figura 39: Densidad de estados para las composiciones factibles de Carbono Boro $C_x - B_{1-x}$, en solución sólida (SS) con una estructura tipo grafeno (ETG) .

Análisis del compuesto $SS - B_x N_{1-x} (ETG)$

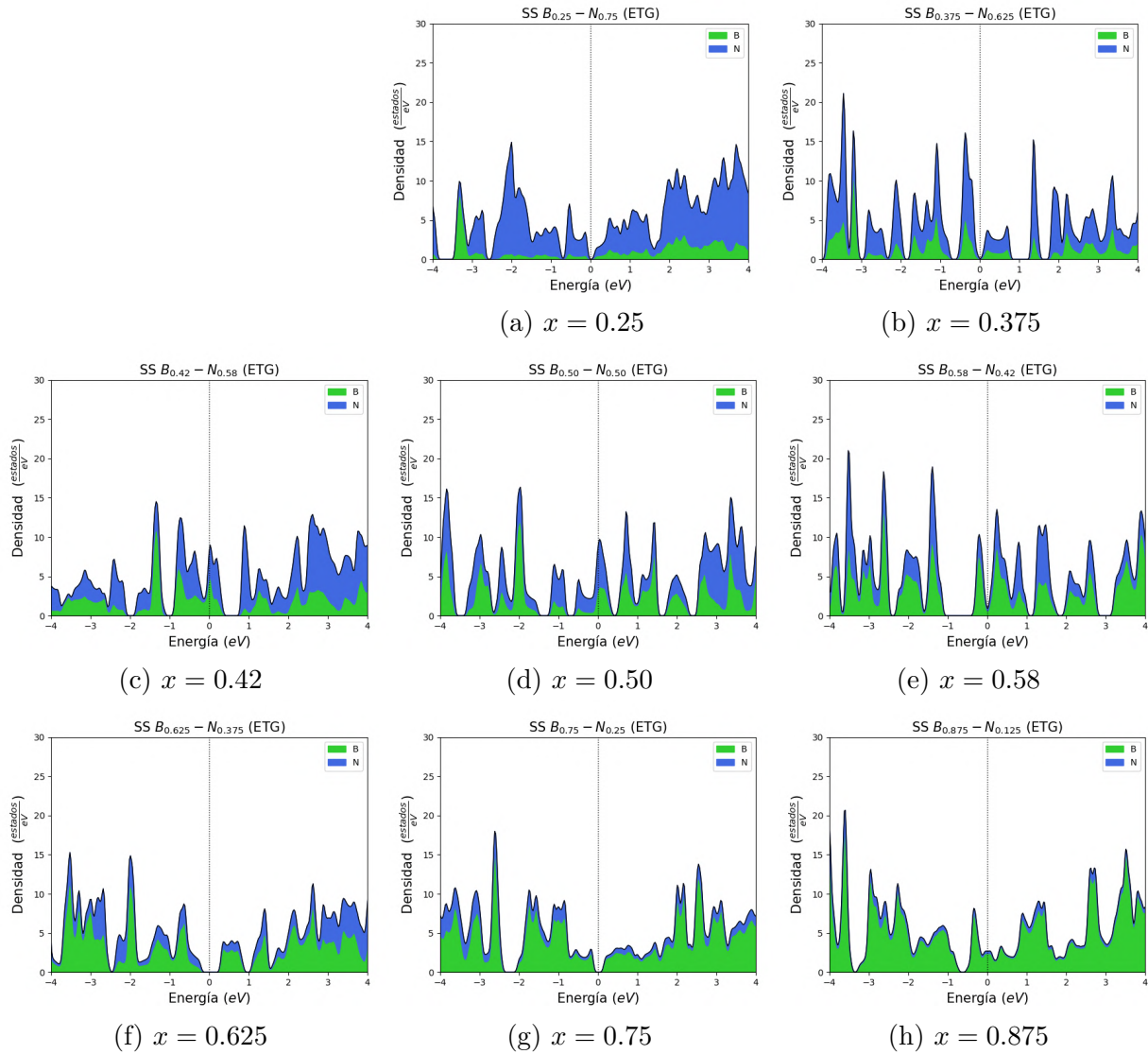


Figura 40: Densidad de estados para las composiciones factibles de Boro Nitrógeno $B_x - N_{1-x}$, en solución sólida (SS) con una estructura tipo grafeno (ETG) .

Densidad de estados (DOS) para $SS N_x C_{1-x}$ (ETG)

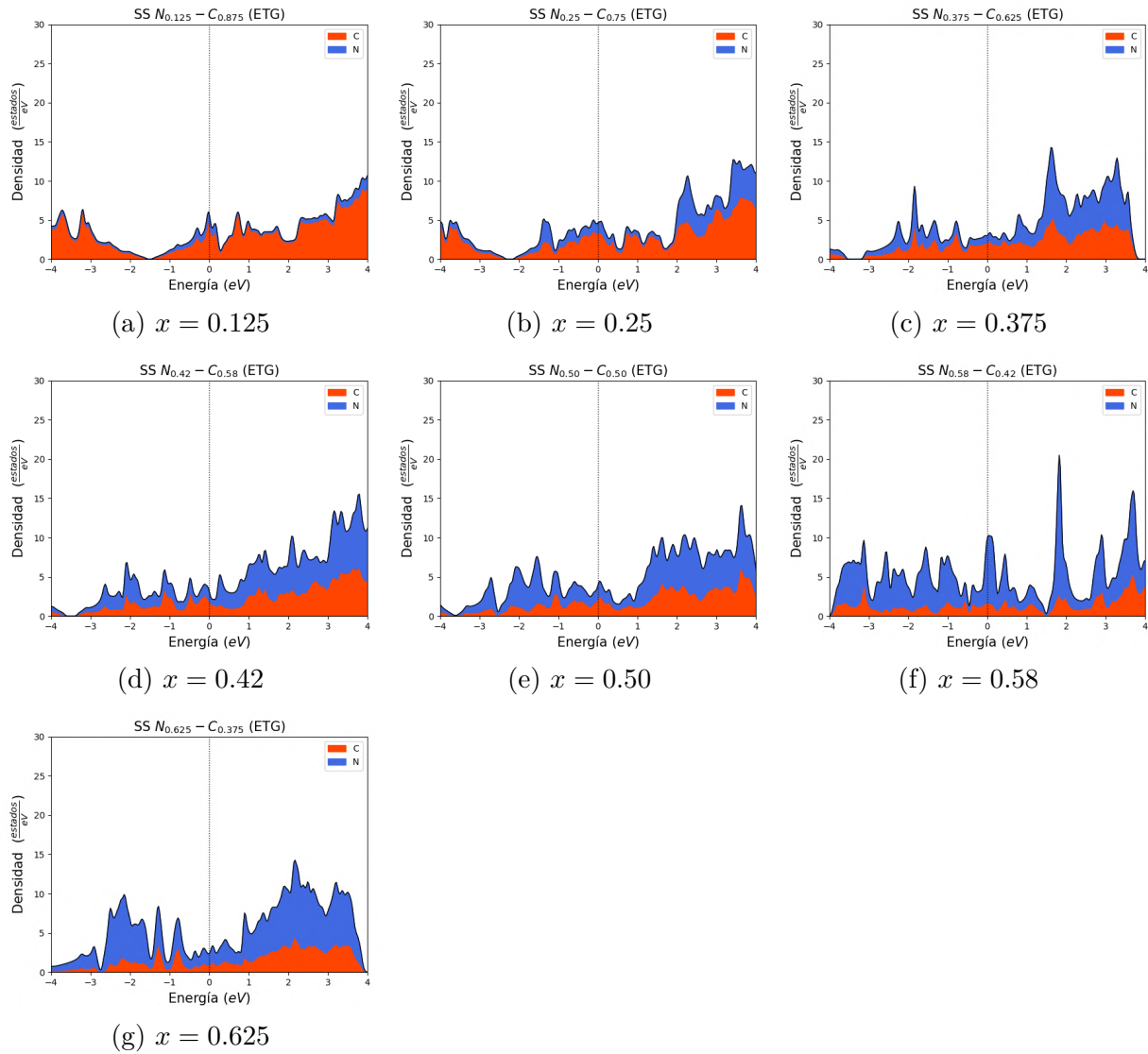


Figura 41: Densidad de estados para las composiciones factibles de Nitrógeno Carbono $N_x - C_{1-x}$, en solución sólida (SS) con una estructura tipo grafeno (ETG)

Los espacios entre los estados de valencia y los de conducción son reportados en la Tabla 8 .

Tabla 8: Tamaño energético de las brechas entre estados de valencia y conducción E_{gap} (eV) para los sistemas binarios .

| Composición | E_{gap} |
|-------------------------------|-----------|
| $SS C_{0.25}B_{0.75}$ (ETG) | 0.359 |
| $SS B_{0.625}N_{0.375}$ (ETG) | 0.508 |
| $SS B_{0.75}N_{0.25}$ (ETG) | 0.401 |

Las composiciones de la Tabla 8 son consideradas como semiconductor con E_{gap} pequeño, $E_{gap} < 0.51$ eV Las tres composiciones portan su mayor contribución en boro.

El sistema $SS C_xB_{1-x}$ (ETG) maneja un comportamiento metálico en la mayoría de sus composiciones, exceptuando $x = 0.25$. El aumento de carbono a partir de $x = 0.42$, promueve el desplazamiento de la forma tipo cono . Al realizar el seguimiento, se encuentra que el E_{gap} en $x = 0.25$ no proviene de la forma tipo cono, si no, de otra brecha distinta a la analizada.

El sistema $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG) (Figura 40) y las composiciones $x = [0.58, 0.625]$ en el sistema $SS N_x - C_{1-x}$ (ETG) (Figuras 41f-41g), cuyas contribuciones de nitrógeno son elevadas, muestran picos pronunciados en la densidad de estados. Esto se refuerza a través del análisis ELF, donde el nitrógeno tiene preferencia por la formación de moléculas diatómicas. Dicha configuración molecular redistribuye la localización electrónica a su alrededor, por lo que aumenta la cantidad de estados en dichos niveles energéticos.

Todas las composiciones pertenecientes al sistema $SS N_x - C_{1-x}$ (ETG) carecen de un gap, lo que les asigna un comportamiento metálico. En este sistema se aprecia el desplazamiento de la forma tipo cono de un valor $E \approx -1.8eV$, en la composición $SS N_{0.125}C_{0.875}$ (ETG) (Figura 41a), hacia estados más interno en $E \approx 4.3eV$, en la composición $SS N_{0.625}C_{0.375}$ (ETG) (Figura 41g).

d. Entalpías de mezcla

La entalpía de mezcla ΔH_{mix} se define como la diferencia entre la energía total de una aleación y la suma de las energías dadas por cada elemento o compuesto contribuyente a dicha aleación. Todo calculado en la misma estructura (Serikov et al., 2014).

Por el mismo concepto, se descartan las composiciones que, a causa de su comportamiento más estable (Arreglos B_3 o moléculas N_2), modifican la estructura tipo grafeno. Composiciones descartadas: $x = [0.125, 0.25, 0.375]$ para $SS C_x B_{1-x}$ (ETG) y $x = [0.75, 0.875]$ para $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG).

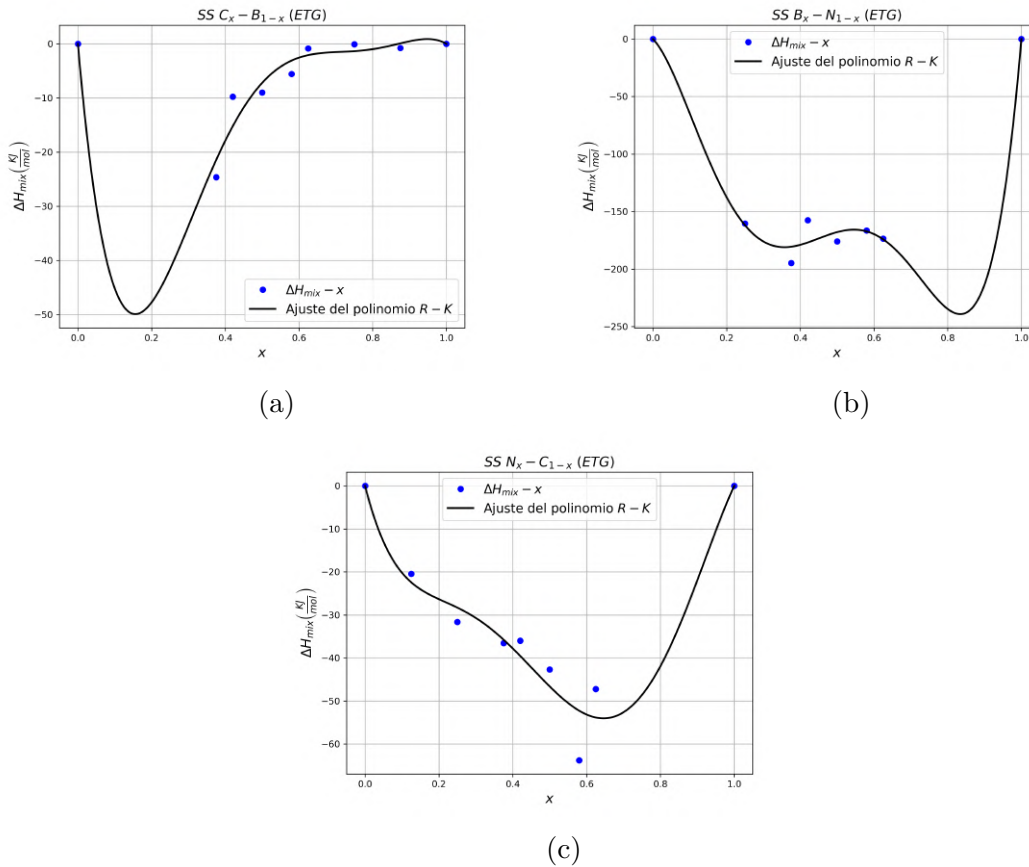


Figura 42: Entalpías de mezcla ΔH_{mix} para las composiciones binarias a) $C_x - B_{1-x}$, b) $B - N_{1-x}$ y c) $N_x - C_{1-x}$ de solución sólida (SS) en estructura tipo grafeno (ETG)

Las entalpías de mezcla ΔH_{mix} para los sistemas binarios $SS C_x - B_{1-x}$ (ETG), $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG) y $SS N_x - C_{1-x}$ (ETG) se observan en la Figura 42, con sus intervalos de valores en la Tabla 9 y sus respectivas métricas en la Tabla 10.

Los 3 sistemas binarios tienen una característica en común, entalpías ΔH_{mix} negativas en todos los rangos de composición.

En Gao et al. (2016) se describe la entalpía ΔH negativa como la fuerza impulsora para la formación de compuestos, mientras que la entalpía positiva representa la formación de estados segregados. Lo que indica miscibilidad en cada uno de los tres sistemas en estructura tipo grafeno.

En los sistemas $SS C_x - B_{1-x}$ (ETG) y $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG) , Figuras 42a y 42b respectivamente, la tendencia del ajuste hacia valores menores de entalpía cercanos a $x_B \approx 0.82$, indican la aglomeración del boro en arreglos B_3 .

Los sistemas $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG) y $SS N_x - C_{1-x}$ (ETG) , en sus respectivas zonas descartadas por la alta concentración de nitrógeno, $0.0 \leq x \leq 0.25$ y $0.625 \leq x \leq 1.0$, respectivamente, se presenta una pendiente casi recta hacia $\Delta H_{mix} = 0$. Este comportamiento refleja la búsqueda de estabilidad en valores más positivos, debido a su carácter de segregación en moléculas N_2 .

Los valores máximos y mínimos calculados los podemos observar en la siguiente tabla:

Tabla 9: Valores máximos y mínimos de entalpía de mezcla ΔH_{mix} ($\frac{kJ}{mol}$) para las composiciones binarias de solución sólida (SS) en estructura tipo grafeno (ETG).

| ΔH_{mix} | $SS C_x B_{1-x}$ (ETG) | $SS B_x N_{1-x}$ (ETG) | $SS N_x C_{1-x}$ (ETG) |
|------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|
| ΔH_{mix}^{max} | -0.070 ($x = 0.75$) | -157.590 ($x = 0.42$) | -20.465 ($x = 0.125$) |
| ΔH_{mix}^{min} | -24.642 ($x = 0.375$) | -194.669 ($x = 0.375$) | -63.777 ($x = 0.58$) |

En la Tabla 9 se muestran los valores máximos y mínimos de entalpía pertenecientes a las composiciones de cada sistema. Tomando en cuenta los valores ΔH_{mix}^{max} , y priorizando la tendencia $\Delta H_{mix} \rightarrow 0$ podemos ordenar las composiciones de la siguiente manera : $SS C_{0.75}B_{0.25}$ (ETG), $SS N_{0.125}C_{0.875}$ (ETG) y $SS B_{0.42}N_{0.58}$ (ETG). Estos valores, dados por la Tabla 9, coinciden con altas concentraciones de carbono, lo que demuestra su estabilidad en esta estructura.

Tabla 10: Error absoluto medio (MAE) ($\frac{kJ}{mol}$), raíz cuadrada del error absoluto (RSME) ($\frac{kJ}{mol}$) y error máximo (Max E) ($\frac{kJ}{mol}$) como métricas de error entre las entalpías de mezcla ΔH_{mix} para los sistemas SS (ETG) y el ajuste Redlick-Kister. $x_{Max E}$ representa la composición en la que se encuentra el error máximo.

| Sistema | MAE | RMSE | Max E | $x_{Max E}$ |
|--------------------------|-------|-------|--------|-------------|
| $SS C_x - B_{1-x}$ (ETG) | 1.805 | 2.433 | 5.499 | 0.42 |
| $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG) | 5.563 | 8.955 | 19.323 | 0.42 |
| $SS N_x - C_{1-x}$ (ETG) | 3.521 | 4.945 | 11.517 | 0.58 |

La raíz cuadrada del error cuadrático medio es una métrica de gran ayuda, aunque su desventaja radica en el aumento del error con puntos demasiado alejados al ajuste. Esto coincide con el sistema $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG) ($RMSE = 8.955 \frac{kJ}{mol}$), que posee un punto de composición disperso en $x = 0.42$.

Sin embargo, al revisar los valores de métrica en la Tabla 10 para los otros dos sistemas $SS C_x - B_{1-x}$ (ETG) ($RSME = 2.433 \frac{kJ}{mol}$) y $SS N_x - C_{1-x}$ (ETG) ($RSME = 4.945 \frac{kJ}{mol}$), se observa que los errores máximos, $Max E = 5.499 \frac{kJ}{mol}$ y $Max E = 11.517 \frac{kJ}{mol}$ respectivamente, pertenecen al mismo arreglo de SQS $A_{0.42}B_{0.58}$.

Los comportamientos descritos en esta sección son levemente estudiados, ya que utilizar la entalpía de mezcla ΔH_{mix} es equivalente a forzar el sistema a una estructura tipo grafeno, suponiendo que los elementos participantes se encuentran en la misma estructura. La optimización geométrica confirma la estabilidad del boro y nitrógeno en ETG. Sin embargo, el estudio puede ampliarse utilizando la entalpía de formación ΔH_f a continuación.

e. Entalpías de formación

La Figura 43, muestra las entalpías de formación ΔH_f para los sistemas binarios $SS C_x - B_{1-x}$ (ETG), $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG) y $SS N_x - C_{1-x}$ (ETG). Los valores máximos y mínimos, junto a las métricas correspondientes, se han registrado en la Tabla 11 y Tabla 12, respectivamente.

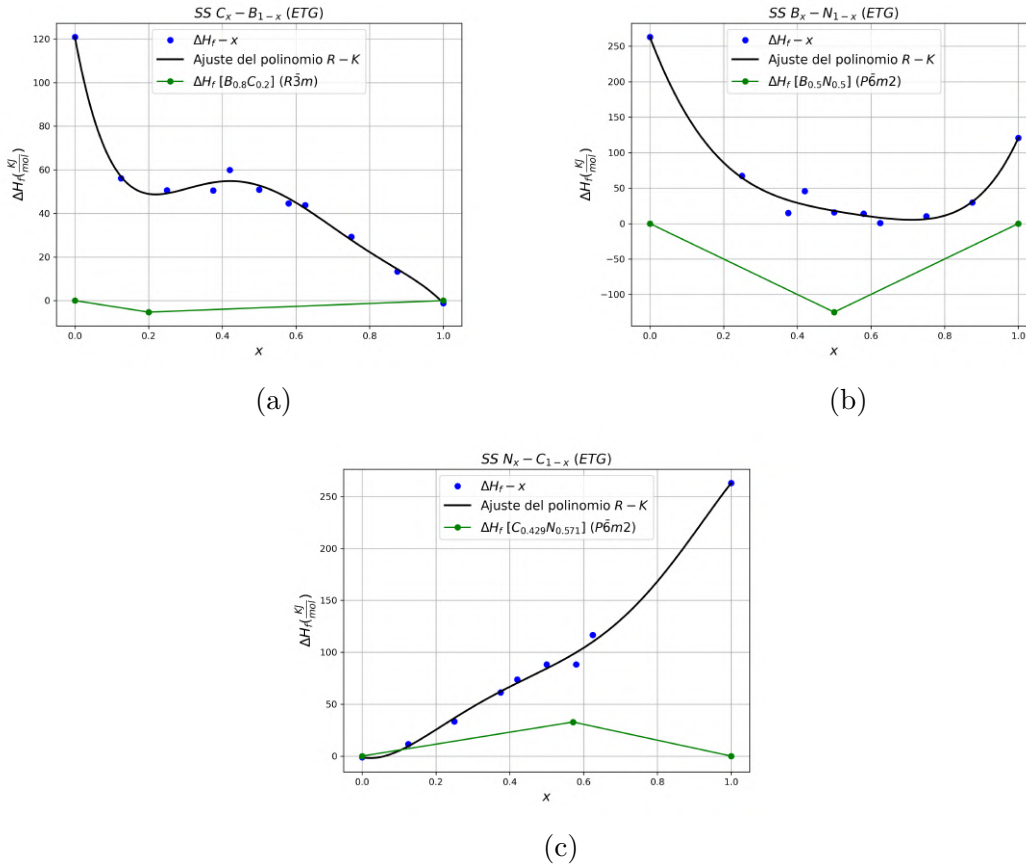


Figura 43: Entalpías de formación ΔH_f para las composiciones binarias a) $C_x - B_{1-x}$, b) $B_x - N_{1-x}$ y c) $N_x - C_{1-x}$ de solución sólida (SS) en estructura tipo grafeno (ETG). El punto verde indica la entalpía de formación calculada para la forma más estable del compuesto: B_4C en a), BN para b) y C_3N_4 para c). Los extremos de la línea verde representan los elementos en sus fases más estables

A diferencia de la entalpía de mezcla H_{mix} , la entalpía de formación H_f utiliza la diferencia entre la energía total del sistema y la suma de las energías de los elementos involucrados en sus estructuras de mayor estabilidad. Teniendo al boro $\beta - B$ en fase romboédrica, el nitrógeno en su forma molecular N_2 y el carbono en grafito ($h - C$).

Los comportamientos estudiados hasta ahora, al hablar de los elementos en grandes contribuciones a los sistemas binarios de solución sólida, coinciden con las características de estos elementos en su forma más estable; la forma hexagonal del carbono, notoria en el grafito $h - C$; la segregación del nitrógeno por la formación de moléculas N_2 en un gas; y la aglomeración del boro en arreglos triangulares B_3 , representado en el boro tipo β , $r - B$.

En las mismas gráficas de la Figura 43, se presentan las entalpías de formación para los compuestos intermetálicos más estables.

En el caso de $SS C_x B_{1-x}$ (ETG) tenemos el carburo de boro $r - B_4C$. En este caso no tenemos un valor experimental que pueda respaldar con mayor precisión el estudio. Sin embargo, en Yao et al. (2017), se obtiene un valor por el método de Monte Carlo el cual es de $\Delta H_f(B_4C) = -4.969 \frac{kJ}{mol}$. Tomando en cuenta que el valor calculado en este trabajo es de $\Delta H_f(B_4C) = -5.268 \frac{kJ}{mol}$ el error es de 6.02 %. El error es algo grande, sin embargo, existen variaciones por el método utilizado.

Para $SS B_x N_{1-x}$ (ETG), la composición intermetálica más conocida es el nitruro de boro ($h - BN$). En este caso, fue posible encontrar el valor experimental obtenido por Tomaszewicz (2002), mencionado en Weston et al. (2018). La entalpía de formación experimental es de $\Delta H_f(BN) = -125.439 \frac{kJ}{mol}$, mientras que la calculada en este estudio es de $\Delta H_f(BN) = -124.812 \frac{kJ}{mol}$, obteniendo un error del 0.49 %.

El compuesto intermetálico, que correspondería encontrar en la gráfica de entalpía de formación para el $SS N_x C_{1-x}$ (ETG) es el nitruro de carbono ($h - C_3N_4$). Su valor calculado es $\Delta H_f(C_3N_4) = 32.820 \frac{kJ}{mol}$. No se encontró un dato experimental ni computacional para poder realizar la comparación. Esto debido a que todas las formas binarias entre carbono y nitrógeno son metaestables. Sin embargo, se utilizó esta estructura por ser la más apta a temperatura ambiente, después de su sintetizado (Fang et al., 2011; Zhang et al., 2016; Li, K. et al., 2023).

El ajuste Redlich-Kister para los sistemas $SS C_x - B_{1-x}$ (ETG), $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG) y $SS N_x - C_{1-x}$ (ETG), observados en la Figura 33a, 33b y 33c, respectivamente, genera en las curvas puntos de inflexión que coinciden con los puntos ΔH_f para los compuestos binarios más estables, $r - B_4C$, $h - BN$ y $h - C_3N_4$. Dichas zonas deben evadirse en caso de tener una diferencia de entalpía muy pequeña, ya que, se tiende a una transición de fase.

Las entalpías de formación ΔH_f para los sistemas binarios $SS C_x - B_{1-x}$ (ETG), $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG) y $SS N_x - C_{1-x}$ (ETG), son todas positivas. De la misma manera, que las entalpías de mezcla ΔH_{mix} , veamos cuales fueron los máximos y mínimos calculados.

Tabla 11: Valores máximos y mínimos de entalpía de formación ΔH_f ($\frac{kJ}{mol}$) para sistemas binarios SS (ETG).

| ΔH_f | $SS C_x B_{1-x}$ (ETG) | $SS B_x N_{1-x}$ (ETG) | $SS N_x C_{1-x}$ (ETG) |
|--------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| ΔH_f^{max} | 59.897 ($x = 0.42$) | 67.117 ($x = 0.25$) | 116.747 ($x = 0.625$) |
| ΔH_f^{min} | 13.354 ($x = 0.875$) | 0.726 ($x = 0.625$) | 11.401 ($x = 0.125$) |

Al igual que en ΔH_{mix} , podemos ordenar los sistemas por su prioridad en la tendencia $\Delta H_f \rightarrow 0$. Utilizando los valores ΔH_f^{min} , en la Tabla 11, tenemos las composiciones: $SS B_{0.625} N_{0.375}$ (ETG), $SS N_{0.125} C_{0.875}$ (ETG) y $SS C_{0.875} B_{0.125}$ (ETG). Esto es compatible con los sistemas analizados, ya que el prioriza su estabilidad a través de la aglomeración.

Por la misma razón, los valores máximos $\Delta H_f^{max} = 67.117 \frac{kJ}{mol}$, y $\Delta H_f^{max} = 116.747 \frac{kJ}{mol}$ en la Tabla 11, pertenecientes las composiciones $SS B_{0.25} N_{0.75}$ (ETG) y $SS N_{0.625} C_{0.375}$ (ETG), coinciden con el comportamiento de segregación por parte del nitrógeno, al tener preferencia por su forma tipo gas con moléculas N_2 .

Tabla 12: Error absoluto medio (MAE) ($\frac{kJ}{mol}$), Raíz cuadrada del error absoluto (RMSE) ($\frac{kJ}{mol}$) y Error máximo (Max E) ($\frac{kJ}{mol}$) como métricas de error entre las entalpías de formación ΔH_f para los sistemas SS (ETG) y el ajuste Redlick-Kister. $x_{Max E}$ representa la composición en la que se encuentra el error máximo.

| Sistema | MAE | RMSE | Max E | $x_{Max E}$ |
|--------------------------|-------|-------|--------|-------------|
| $SS C_x - B_{1-x}$ (ETG) | 1.751 | 2.267 | 5.068 | 0.42 |
| $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG) | 5.725 | 8.865 | 19.238 | 0.42 |
| $SS N_x - C_{1-x}$ (ETG) | 3.521 | 4.945 | 11.516 | 0.58 |

Las métricas de error en las entalpías de formación H_f , para los sistemas binarios $SS C_x - B_{1-x}$ (ETG), $SS B_x - N_{1-x}$ (ETG) y $SS N_x - C_{1-x}$ (ETG), muestran similitud a las obtenidas en la Tabla 10 para las entalpías de mezcla ΔH_{mix} . Las métricas de ambos análisis son muy cercanas y el comportamiento relacionado al $RMSE$ en conjunto con sus respectivos valores $Max E$ señala nuevamente a la composición SQS $A_{0.42} B_{0.58}$.

f. Diagramas ternarios de entalpía de mezcla y formación

Al tener las formas de los polinomios, se aplica el modelo geométrico de Scatchard para la formación del diagrama ternario de entalpía de mezcla y de formación (Chou, 2022):

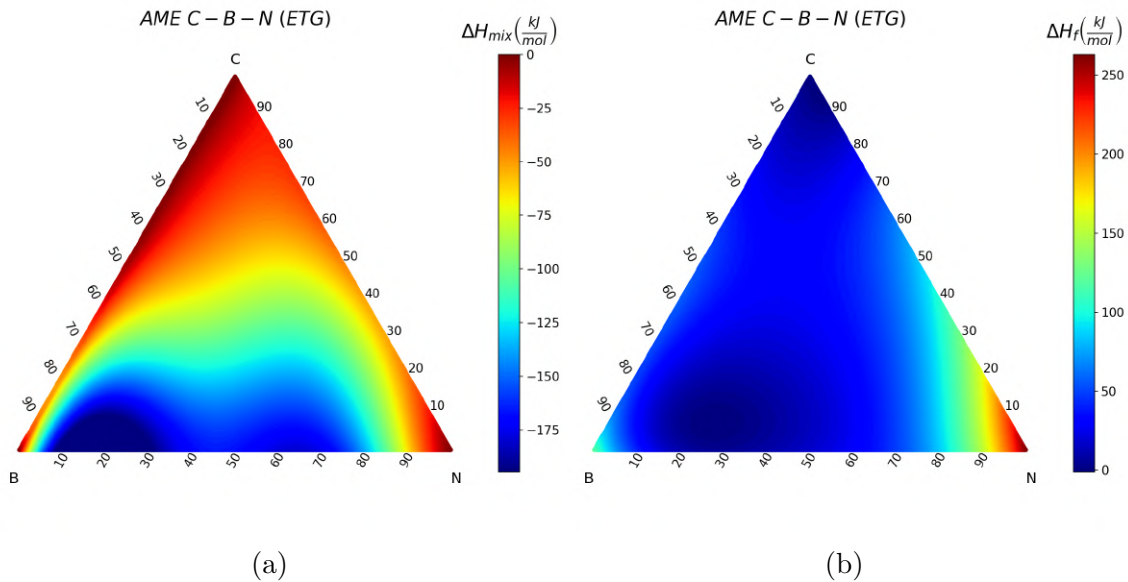


Figura 44: Diagramas de a) entalpía de mezcla y b) entalpía de formación para la $AME\ C - B - N$ (ETG).

En la Figura 44a y la Figura 44b, se ve reflejado el comportamiento de los sistemas binarios $SS\ C_x - B_{1-x}$ (ETG), $SS\ B_x - N_{1-x}$ (ETG) y $SS\ N_x - C_{1-x}$ (ETG), en las aristas de los diagramas ternarios. Es por ello, que el diagrama de entalpía de mezcla contiene valores completamente negativos, mientras que el diagrama de entalpía de formación contiene valores puramente positivos.

El diagrama se reduce, debido a las composiciones en las que no se encuentran puntos de mínima energía en equilibrio. Manteniendo el rango de entalpía, los diagramas ternarios con los cortes requeridos, se visualizan en la Figura 45.

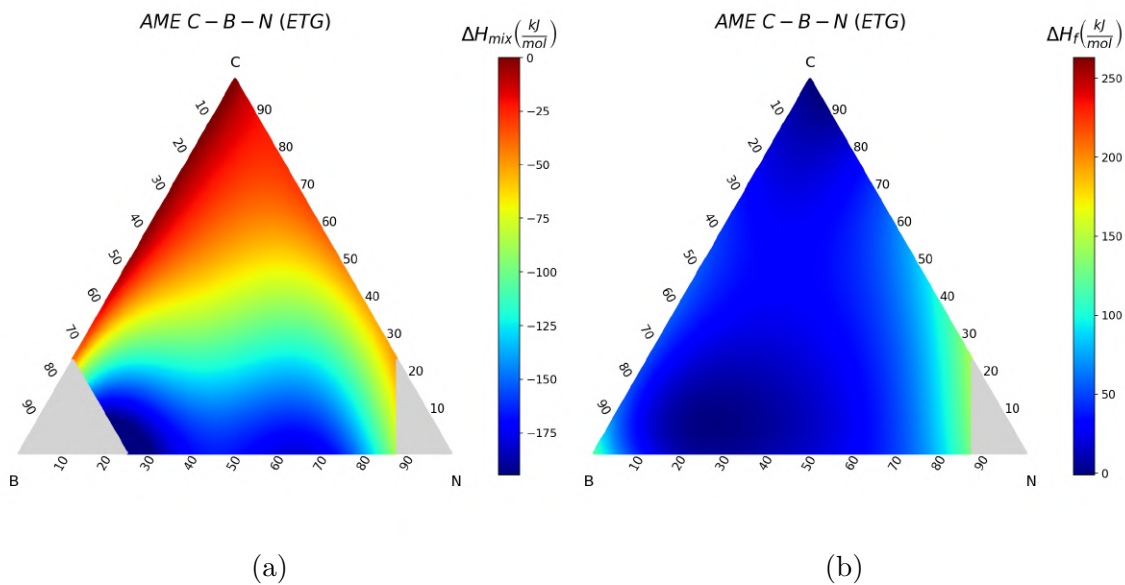


Figura 45: Zonas factibles en los diagramas de a) entalpía de mezcla y b) entalpía de formación para la $AME\ C - B - N$ (ETG). El color gris representa las zonas inválidas de la aleación.

Recordemos que la entalpía de formación ΔH_f , permite trabajar con 4 estructuras más, a comparación de ΔH_{mix} , motivo por el que la zona factible en el diagrama ternario ΔH_{mix} (Figura 45a) es más pequeña.

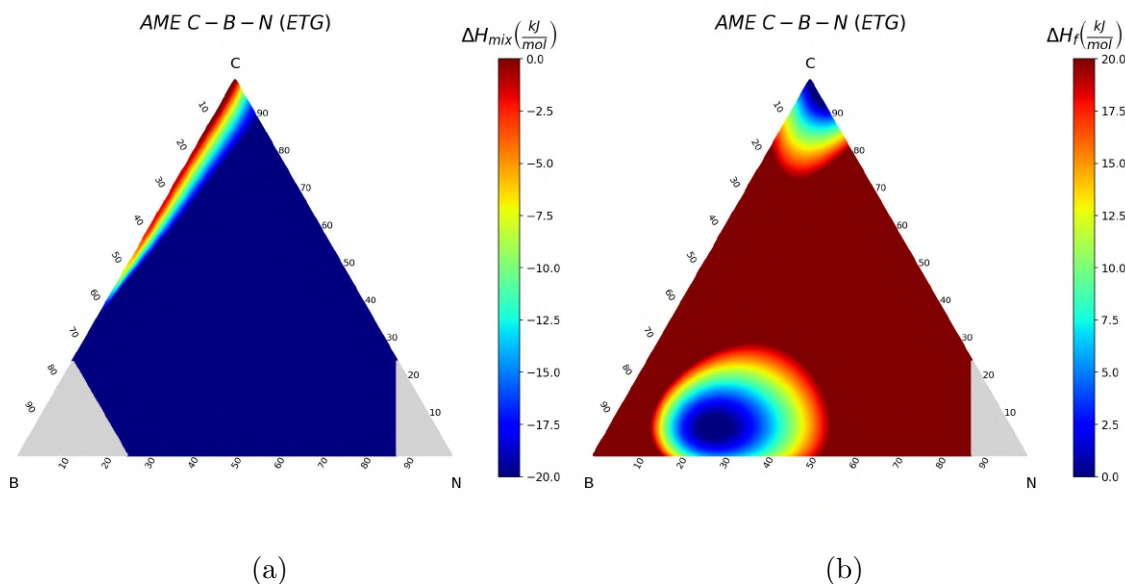


Figura 46: Diagramas de a) entalpía de mezcla (ΔH_{mix}) y b) entalpía de formación (ΔH_f) para la $AME\ C - B - N$ (ETG), con una reducción en el rango de valores.

Se realiza una modificación en los valores de entalpía ΔH_{mix} y ΔH_f , dejando un intervalo $-20 \frac{kJ}{mol} \leq \Delta H_{mix} \frac{kJ}{mol} \leq 0 \frac{kJ}{mol}$ y $0 \frac{kJ}{mol} \leq \Delta H_f \leq 20 \frac{kJ}{mol}$ (Figura 46). El objetivo es tener valores $\Delta H \approx 0 \frac{kJ}{mol}$ para evitar tendencias de segregación (N_2) o aglomeraciones no deseadas (B_3).

En la Figura 46a y Figura 46b, existe una zona en común, dada por altas concentraciones de carbono, que favorece la estructura tipo grafeno (ETG) para una aleación de mediana entropía (AME). La zona factible en el diagrama ternario ΔH_f para concentraciones altas de boro puede generar las aglomeraciones B_3 comentadas con anterioridad.

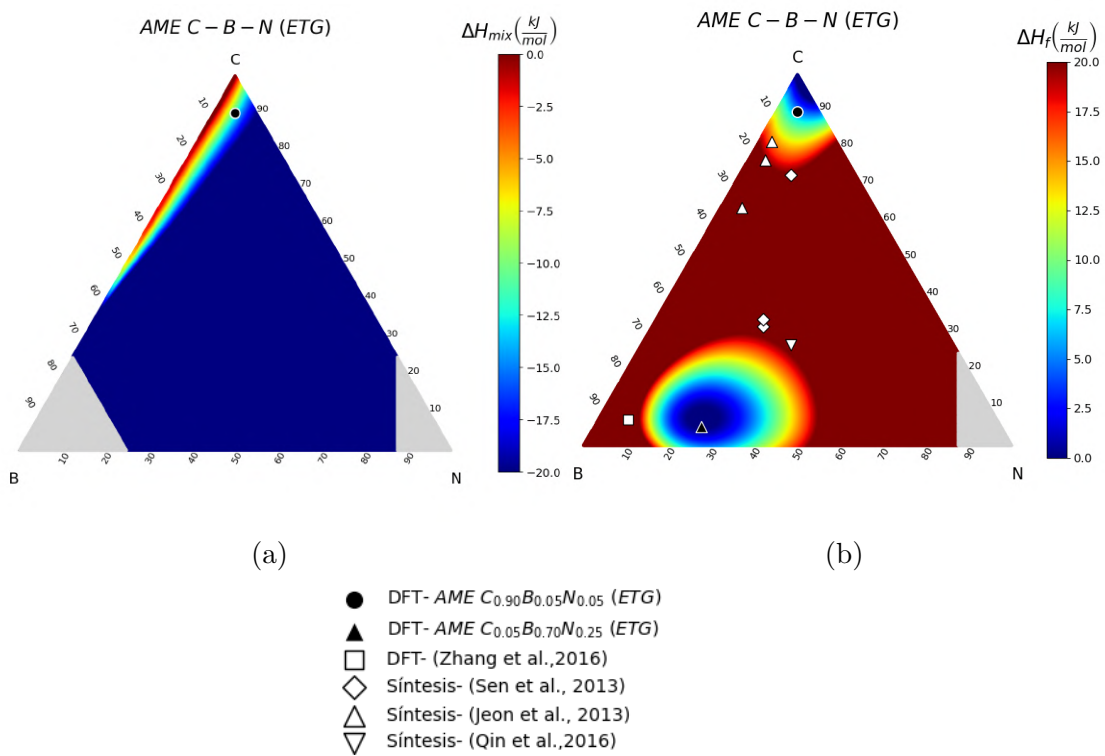


Figura 47: Composiciones propuestas $SS C_{0.90}B_{0.05}N_{0.05}$ (ETG) y $SS C_{0.05}B_{0.70}N_{0.25}$ (ETG) visualizadas (figuras de color negro) en los diagramas ternarios de a) entalpía de mezcla (ΔH_{mix}) y b) entalpía de formación (ΔH_f). Sistemas intermetálicos añadidos en el diagrama de entalpía de formación (ΔH_f).

El diagrama ternario $AME C - B - N$ (ETG) se complementa a través de estudios relacionados en composiciones intermetálicas $C_xB_yN_z$, tanto sintetizadas como por primeros principios. Las composiciones sintetizadas en dichos estudios son; $B_{0.15}C_{0.73}N_{0.12}$, $B_{0.32}C_{0.42}N_{0.25}$ y $B_{0.41}C_{0.34}N_{0.25}$, en ETG por Sen et al. (2013); $C_{0.64}B_{0.31}N_{0.5}$, $C_{0.77}B_{0.19}N_{0.04}$ y $C_{0.82}B_{0.15}N_{0.03}$, en estructura tipo grafito por Jeon et al. (2013); y $B_{0.38}C_{0.27}N_{0.35}$, en estructura tipo grafito por Qin et al. (2011). También se toma en cuenta la composición $B_{0.87}C_{0.06}N_{0.06}$, en estructura romboédrica, propuesta en el estudio por primeros principios Zhang et al. (2016). Estudios mencionados en el Capítulo II- Materiales intermetálicos en relación.

La Figura 47b muestra una separación entre las composiciones intermetálicas y las zonas factibles para la *AME C – B – N (ETG)*. Buscando no interceptar dichas zonas, lo que es primordial para evitar los cambios de fase, se propone la composición, rica en carbono, *AME C_{0.90}B_{0.05}N_{0.05} (ETG)*, que a pesar de la inestabilidad termodinámica, su valor de entalpía, $H_{mix} = -12.3 \frac{kJ}{mol}$ (Figura 47a) y $H_f = 5.738 \frac{kJ}{mol}$ (Figura 47b), favorece a la estructura deseada. Una segunda propuesta, con mayor contribución en boro, es *AME C_{0.05}B_{0.70}N_{0.25} (ETG)*, la cual cuenta con un valor de entalpía de formación $\Delta H_f \approx 0 \frac{kJ}{mol}$. La formación de dicha composición se restringe al uso de los elementos C, B y N en sus estructuras de mayor estabilidad, ya que no se dispone de zonas de entalpía de mezcla factibles dentro del diagrama ternario ΔH_{mix} (Figura 47a).

IX. Conclusión

La teoría del funcional de la densidad (DFT) muestra una excelente compatibilidad para el estudio termodinámico en aleaciones de mediana entropía (*AME*), favoreciendo el uso de la entalpía como principal propiedad. La técnica PAW-PBE describe con precisión los resultados del parámetro de red, con errores menores al 2.6 %, difiriendo poco en comparación con los compuestos experimentales utilizados como referencia: grafeno, $\beta - B$, N_2 , $h - C_3N_4$, $h - BN$ y $r - B_4C$. Respecto al grafeno, el cono de Dirac característico de este material encuentra su semejante como una brecha tipo cono visualizada en la densidad de estados del B (*ETG*) y N (*ETG*), en la banda de conducción y valencia, respectivamente. Dichas brechas características funcionan como una referencia de su ubicación dentro del DOS en sistemas con contribución de carbono: $SS - C_x - B_{1-x}$ (*ETG*) y $SS - N_x - C_{1-x}$ (*ETG*). Añadiendo a ello, la función de localización electrónica (ELF) mostró alta localización en la mayoría de los sistemas, deslocalizándose únicamente en concentraciones altas de boro y redistribuyendo la localización de los electrones en concentraciones altas de nitrógeno. La aleatoriedad de posiciones atómicas, dada por la formación de una solución sólida, puede provocar conflicto para encontrar un comportamiento semimetálico o semiconductor, como se observo en la densidad de estados para los sistemas binarios de este estudio, donde únicamente 3 composiciones se diferenciaban por poseer un $E_{gap} \leq 0.51eV$. Otra particularidad en los sistemas binarios, parte del análisis en la entalpía de mezcla (ΔH_{mix}) y de formación (ΔH_f), donde dichos sistemas presentan su mayor error Max_E en la configuración SQS $A_{0.42}B_{0.58}$. Lo que indicaría una deficiencia en la configuración atómica de dicho arreglo para representar una solución sólida. Por último, los valores negativos en el diagrama ternario para la entalpía de mezcla, $\Delta H_{mix} \leq 0 \frac{kJ}{mol}$, favorecen la miscibilidad entre los elementos C , B y N , en la estructura tipo grafeno (*ETG*), otorgando estabilidad (tendencia exotérmica) a la *AME* $C - B - N$ (*ETG*). Por otro lado, el diagrama ternario de entalpía de formación ΔH_f indica que, ante los elementos puros en sus fases más estables, no hay ninguna composición donde esta estructura tenga preferencia. Toda entalpía de formación para la *AME* $C - B - N$ (*ETG*), $\Delta H_f \geq 0 \frac{kJ}{mol}$. Estos valores positivos indican una tendencia endotérmica, por lo que se concluye que el material es inestable termodinámicamente. Las propuestas de composición son: *AME* $C_{0.90}B_{0.05}N_{0.05}$ (*ETG*) y *AME* $C_{0.05}B_{0.70}N_{0.25}$ (*ETG*). La primera composición resulta factible en ambos diagramas, mientras la segunda composición es válida únicamente para la entalpía de formación.

a. Mejoras a futuro

A modo de mejora, se conoce que el modelo geométrico es capaz de añadir las entalpías de los sistemas binarios intermetálicos en la expresión matemática. Incluso en ciertos casos, se utiliza información de ternarios o compuestos con la misma dimensionalidad. Relacionado al modelo, actualmente existe una gran variedad para el ajuste de las entalpías, además de Redlich-Kister, con lo que se podría alcanzar una mayor precisión.

Otro cambio es la búsqueda de un diferente modelo SQS que pueda mejorar la configuración atómica en la solución sólida para la composición $A_{0.42}B_{0.58}$, ya que, existieron algunas discrepancias al seguir el comportamiento entálpico tanto en ΔH_{mix} como en ΔH_f .

Entre los diversos textos de aleaciones de alta entropía (*AAE*), se menciona la estabilidad a través del aumento de entropía configuracional, dada por la cantidad de átomos, el número de elementos y su proporción. Trasladar este sistema, aleación de mediana entropía (*AME*), a una aleación de alta entropía (*AAE*) podría ofrecer otro intervalo de composiciones factibles.

En el caso de profundizar en las propiedades electrónicas de alguna composición propuesta en este estudio, se recomienda el uso de un funcional híbrido, como puede ser el PBE0.

X. Anexo I: VASP script

VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) tiene cuatro entradas principales:

- INCAR: Entrada con la configuración del material. Para cálculos autoconsistentes:

```
INCAR para optimizacion en sistemas (ETG)

1 | General
2 |   SYSTEM   = Nombre del sistema
3 |   PREC     = Accurate
4 |   ENCUT    = 600
5 |   SIGMA    = 0.05
6 |   ALGO     = Normal
7 |   EDIFF    = 1E-06
8 |   NELM     = 60
9 | Optimization
10 |  NSW      = 200
11 |  ISIF     = 2
12 |  ISMEAR   = 0
13 |  IBRION   = 2
14 |  LREAL    = Auto
15 | SPIN
16 |   ISPIN   = 1
17 | PDOS
18 |   LWAVE   = .FALSE.
```

Para no autoconsistentes principalmente se cambian las siguientes variables:

```
INCAR para DOS en sistemas (ETG)

1 | General
2 |   EDIFF    = 1E-07
3 | Optimization
4 |   NSW      = 0
5 |   ISMEAR   = 0
6 |   LORBIT   = 11
7 |   NEDOS    = 1200
8 |   ICHARG   = 2
9 |   LELF     = .TRUE.
```

Todos los demás parámetros se mantienen igual.

- POSCAR: Posiciones atómicas, elementos y vectores de red.

POSCAR A125B875

```
1 | Nombre_material
2 | 1.
3 | 9.870896000 0.000000000 0.000000000 #Parametro a
4 | -3.701586000 6.411336000 0.000000000 #Parametro b
5 | 0.000000000 0.000000000 10.000000000 #Parametro c
6 | A B #Elemento
7 | 3 21 #Numero de atomos por elemento
8 | Cartesian
9 | 3.701586000 6.411336000 5.000000000 A
10 | 4.935448000 4.274224000 5.000000000 A
11 | 2.467725234 2.849481954 5.000000000 A
12 | 6.169310000 6.411336000 5.000000000 B
13 | -1.233862000 6.411336000 5.000000000 B
14 | 1.233862000 6.411336000 5.000000000 B
15 | 8.637034000 2.137112000 5.000000000 B
16 | 1.233862000 2.137112000 5.000000000 B
17 | 3.701586000 2.137112000 5.000000000 B
18 | 6.169310000 2.137112000 5.000000000 B
19 | 7.403172000 4.274224000 5.000000000 B
20 | 0.000000000 4.274224000 5.000000000 B
21 | 2.467724000 4.274224000 5.000000000 B
22 | 1.233863234 0.712369954 5.000000000 B
23 | 3.701587234 0.712369954 5.000000000 B
24 | 6.169311234 0.712369954 5.000000000 B
25 | 8.637035234 0.712369954 5.000000000 B
26 | 0.000001234 2.849481954 5.000000000 B
27 | 4.935449234 2.849481954 5.000000000 B
28 | 7.403173234 2.849481954 5.000000000 B
29 | -1.233860766 4.986593954 5.000000000 B
30 | 1.233863234 4.986593954 5.000000000 B
31 | 3.701587234 4.986593954 5.000000000 B
32 | 6.169311234 4.986593954 5.000000000 B
```

- KPOINTS: Mallado usado en la zona de Brillouin.

Puntos k

```
1 | K-Points
2 | 0
3 | G
4 | 56 64 1
5 | 0 0 0
```

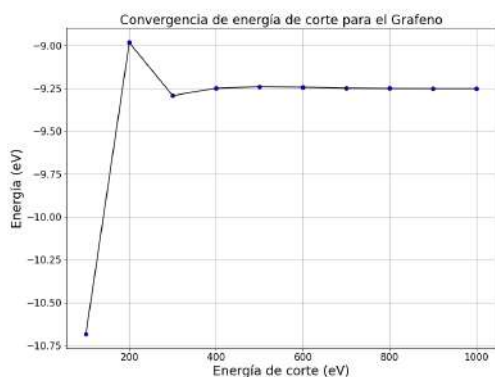
- POTCAR: Pseudopotencial.

XI. Anexo II: Análisis de optimización geométrica en sistemas puros Carbono, Boro y Nitrógeno (ETG).

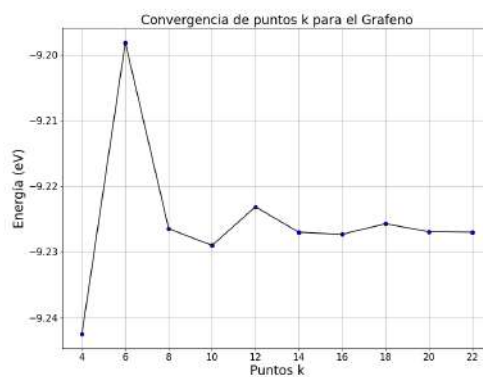
Este anexo está dedicado a mostrar las optimizaciones geométricas, a través del método Birch Murnaghan, para los sistemas puros en estructura tipo grafeno (ETG). La estructura es de tipo grafeno (ETG).

La energía de corte y los puntos k seleccionados para los tres sistemas, C , B y N , en (ETG), son 600 eV y 14 14 1.

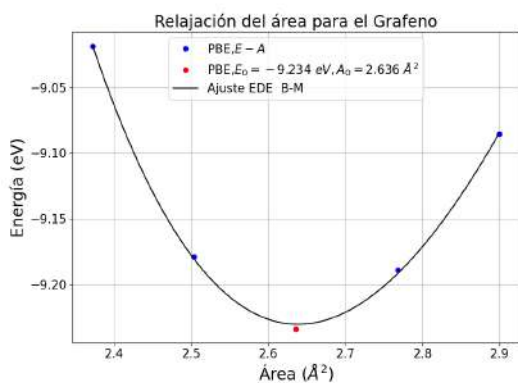
a. Grafeno



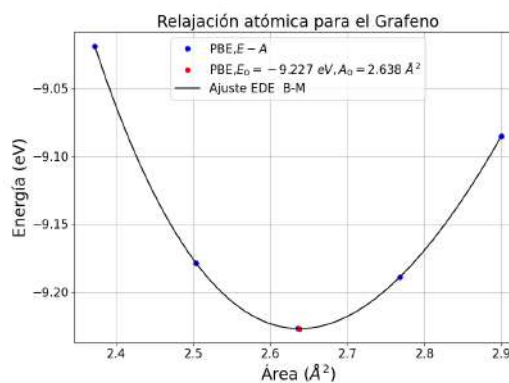
(a)



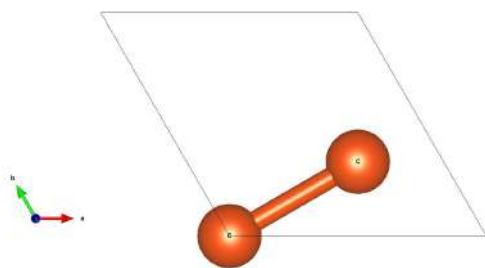
(b)



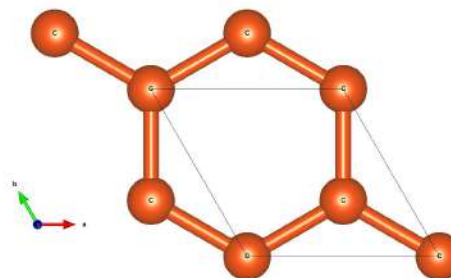
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 48: Optimización geométrica del grafeno. En a) se observa la convergencia de la energía de corte y en b) la convergencia de los puntos k. La optimización de parámetros de red se encuentra dividida en su relajación del área en c) y en su relajación atómica en d). En e) se visualiza la celda unitaria del grafeno y f) una ampliación de la estructura.

b. Boro

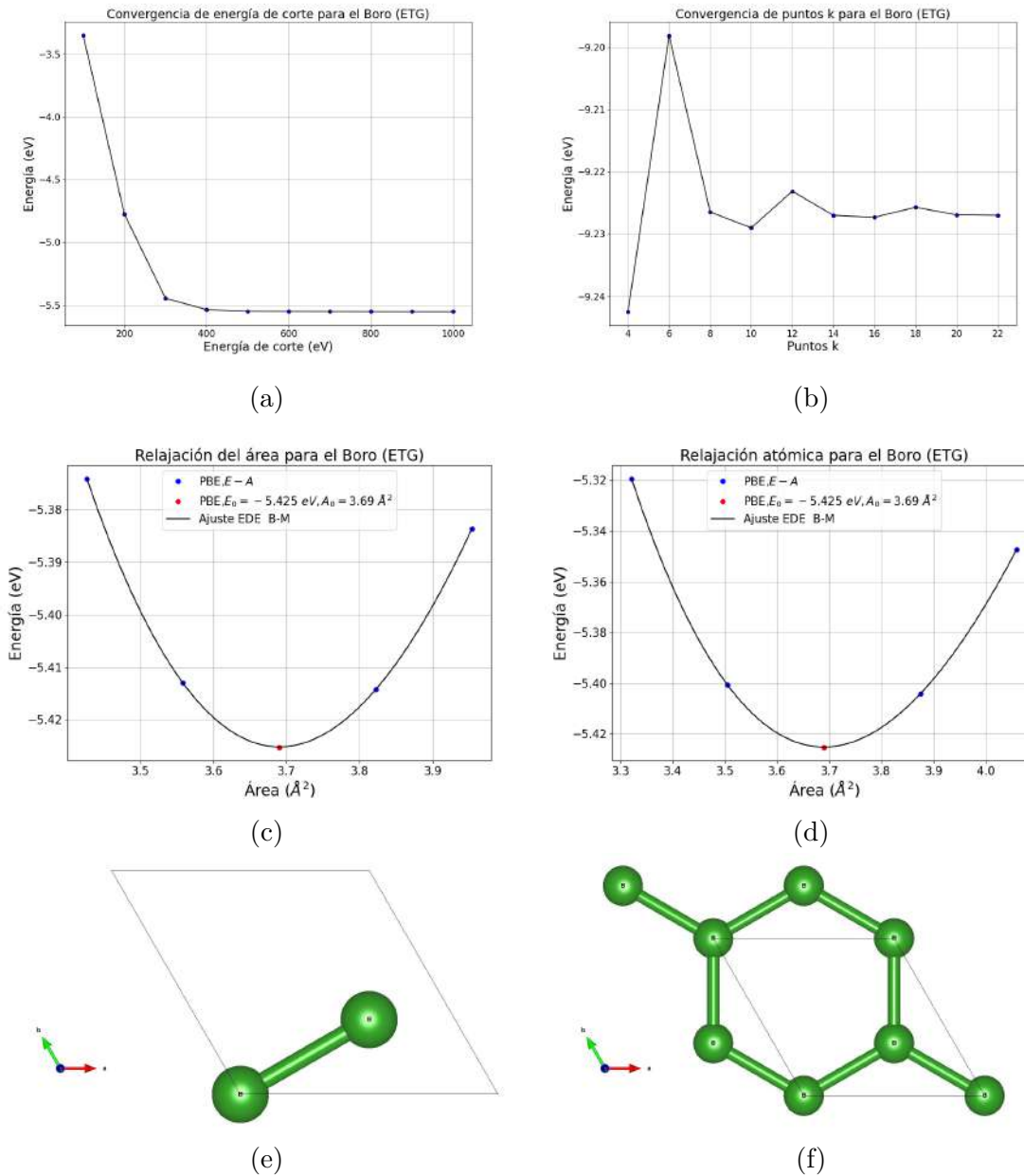


Figura 49: Optimización geométrica del boro en estructura tipo grafeno (ETG). En a) se observa la convergencia de la energía de corte y en b) la convergencia de los puntos k. La optimización de parámetros de red se encuentra dividida en su relajación del área en c) y en su relajación atómica en d). En e) se visualiza la celda unitaria del boro-ETG y f) una ampliación de la estructura.

c. Nitrógeno

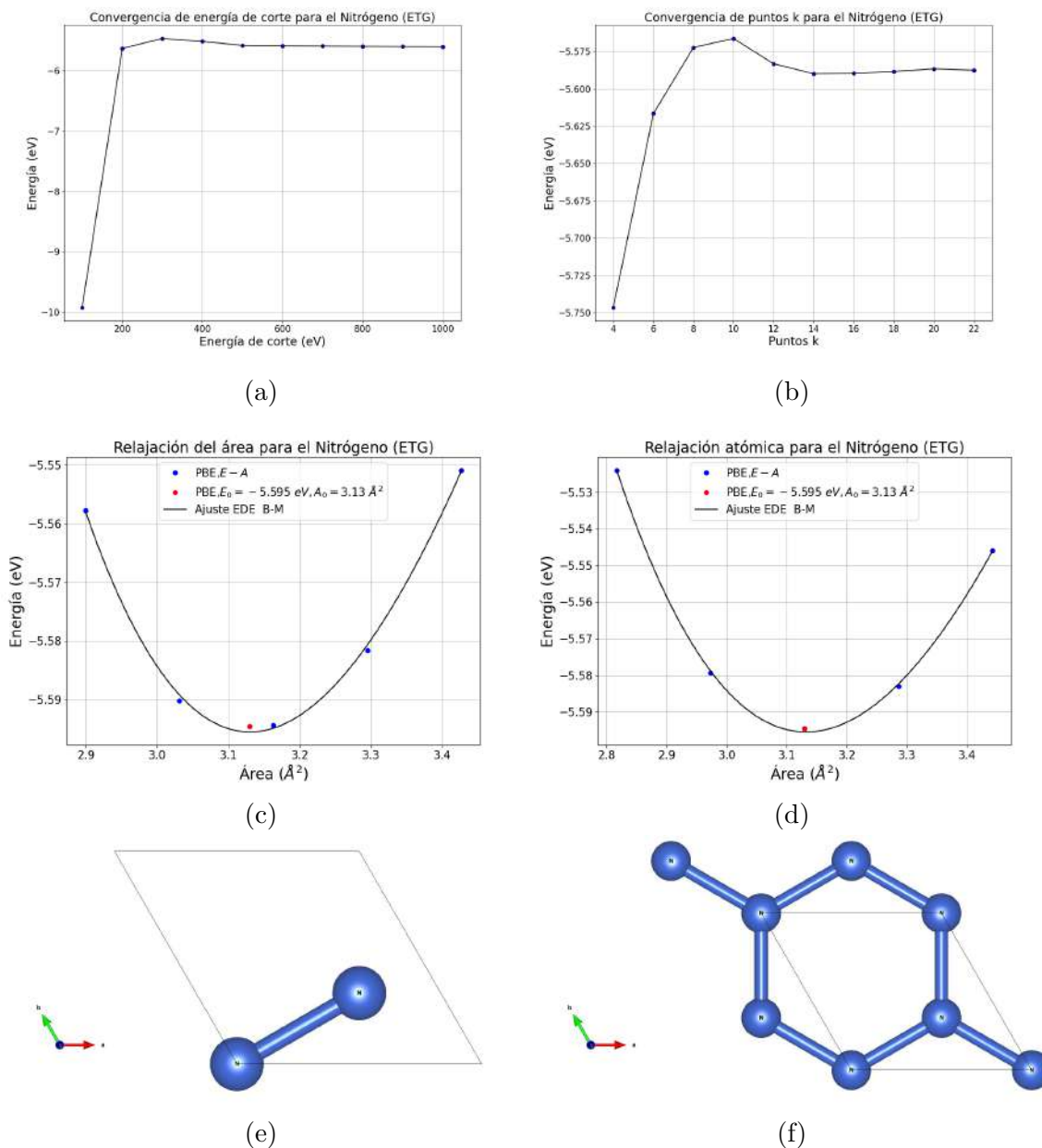


Figura 50: Optimización geométrica del nitrógeno en estructura tipo grafeno (ETG). En a) se observa la convergencia de la energía de corte y en b) la convergencia de los puntos k. La optimización de parámetros de red se encuentra dividida en su relajación del área en c) y en su relajación atómica en d). En e) se visualiza la celda unitaria del nitrógeno-ETG y f) una ampliación de la estructura.

XII. Anexo III: Análisis de optimización geométrica en sistemas puros Carbono, Boro y Nitrógeno (Intermetálicos).

Este anexo esta dedicado a mostrar las optimizaciones geométricas, a través del método Birch Murnaghan, para los sistemas puros en estructura intermetalica. La estructura de cada elementos se visualiza en las siguientes páginas.

Tabla 13: Puntos k y energía de corte E_{cut} (eV), a la que convergieron los sistemas puros intermetálicos.

| Elemento | Estructura | Puntos K | Ecut |
|----------|--------------------|----------|------|
| C | Hexagonal | 14 14 5 | 600 |
| B | Romboédrica | 4 4 2 | 400 |
| N | Molécula diatómica | 1 1 1 | 600 |

a. Grafito

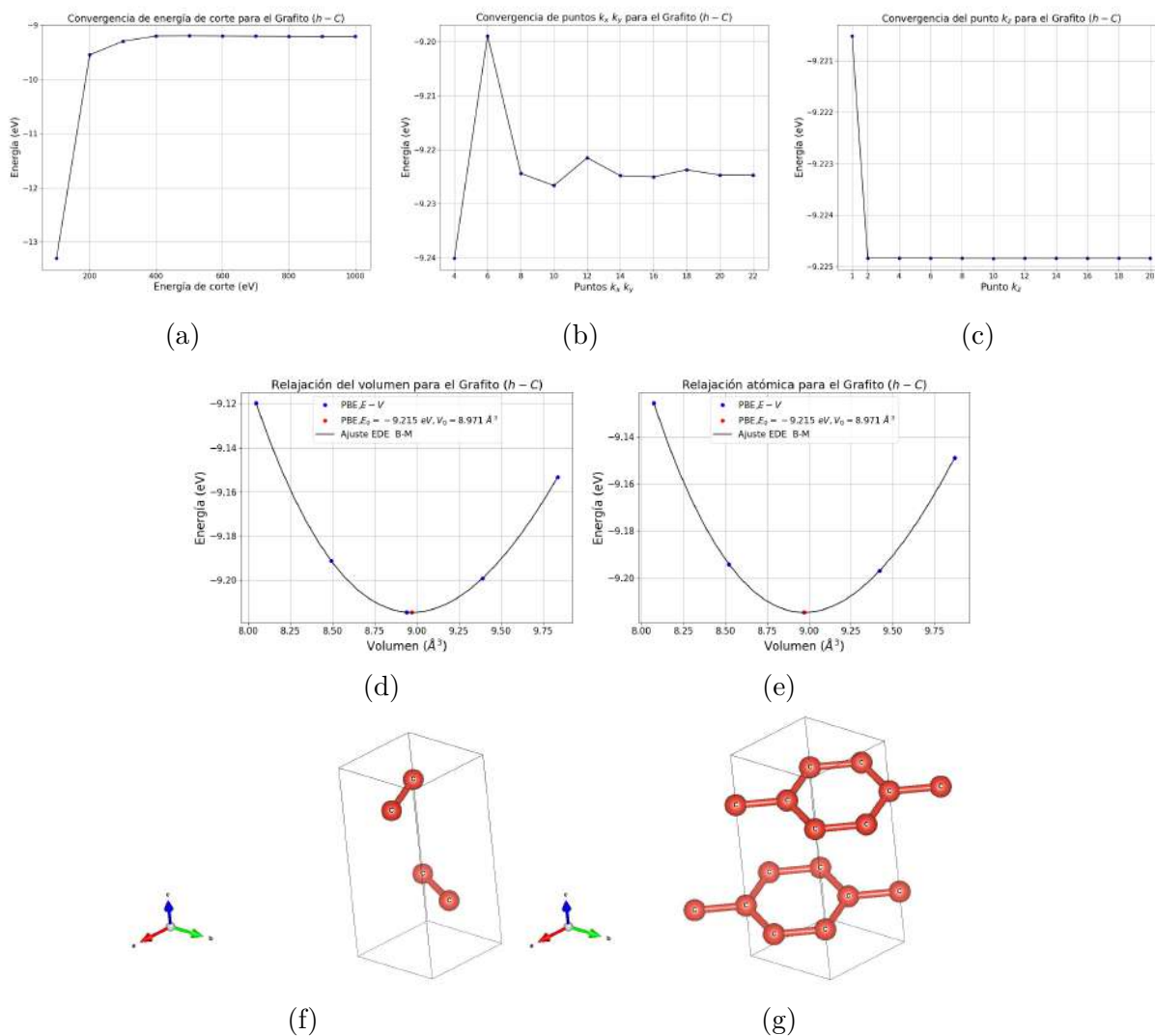
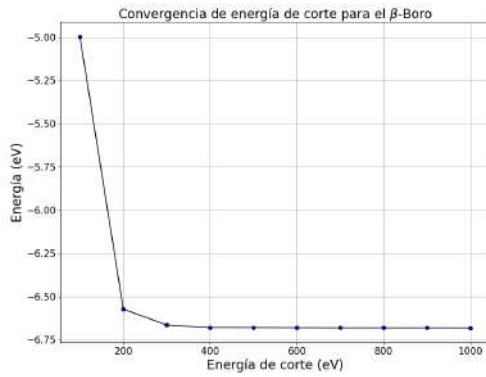
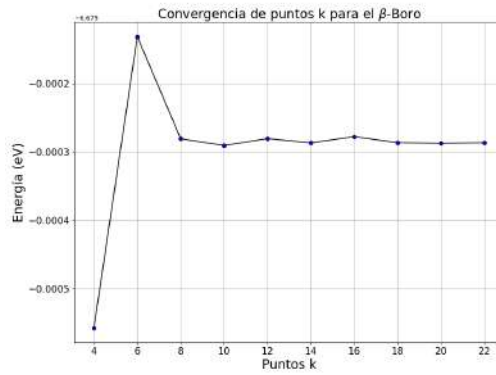


Figura 51: Optimización geométrica del grafito. En a) se observa la convergencia de la energía de corte. En b) tenemos la convergencia de los puntos k_x y k_y . En c) la convergencia del punto k_z . La optimización de parámetros de red se encuentra dividida en su relajación del área en d) y en su relajación atómica en e). En f) se visualiza la celda unitaria del grafito y en g) una ampliación de la estructura.

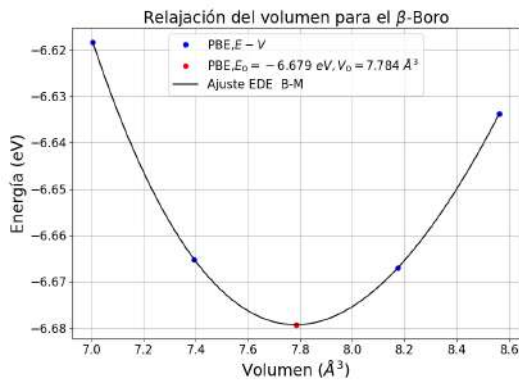
b. β -Boro



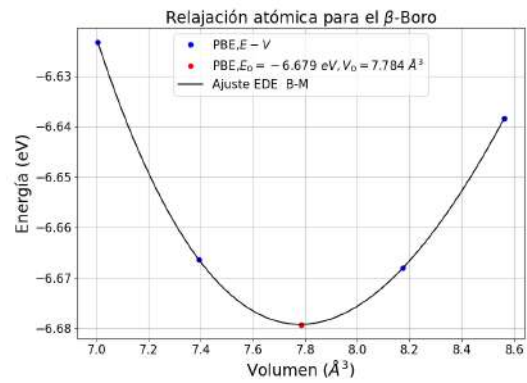
(a)



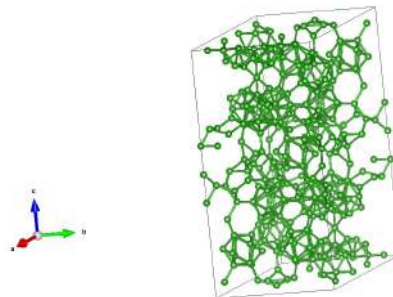
(b)



(c)



(d)

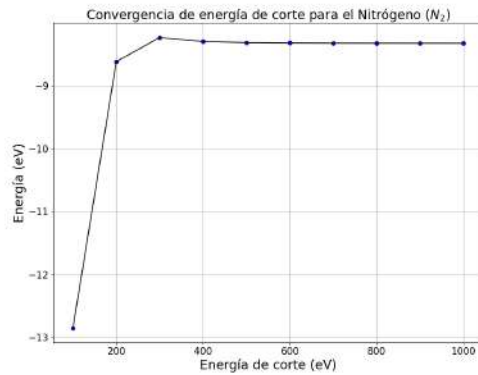


(e)

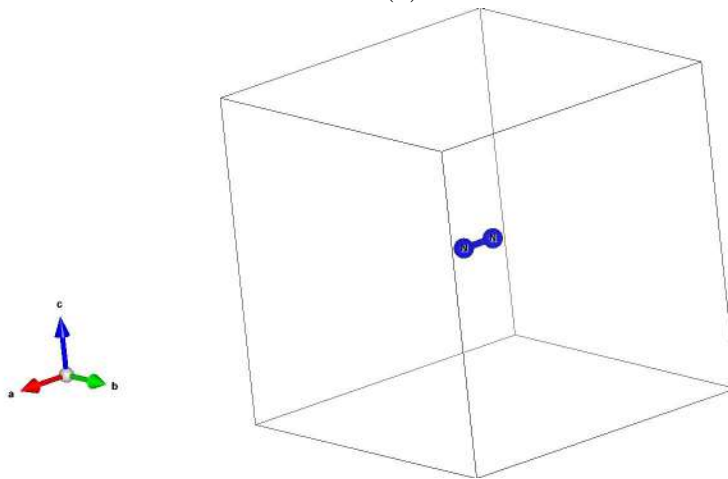
Figura 52: Optimización geométrica del β -B ($r - B$). En a) se observa la convergencia de la energía de corte y en b) la convergencia de los puntos k. La optimización de parámetros de red se encuentra dividida en su relajación del área en c) y en su relajación atómica en d). En e) se visualiza la celda primitiva del β -Boro.

c. Nitrógeno (N_2)

En este caso, los puntos k , se ha utilizado $k = 1\ 1\ 1$, debido a que necesitamos obtener la energía de la molécula sin interacción de otras moléculas. Además, como lo recomienda VASP, para el cálculo de una molécula solo se necesita relajar las posiciones atómicas, en una celda de gran tamaño $a = b = c = 10\text{Å}$. Se mantiene la estructura en el mismo volumen, debido a que solo importa la interacción entre átomos.



(a)



(b)

Figura 53: En a) tenemos la convergencia para la energía de corte para la molécula de Nitrógeno (N_2). En b) se visualiza la celda utilizada para la relajación de la molécula.

XIII. Anexo IV: Análisis de optimización geométrica en sistemas binarios (Intermetálicos).

Este anexo esta dedicado a mostrar las optimizaciones geométricas, a través del método Birch Murnaghan, para los sistemas binarios en estructura intermetalica. La estructura de cada elementos se visualiza en las siguientes páginas.

Tabla 14: Puntos k y energía de corte E_{cut} (eV), a la que convergieron los sistemas binarios intermetálicos.

| Compuesto | Estructura | Puntos K | Ecut |
|-----------|-------------|----------|------|
| C_3N_4 | Hexagonal | 6 6 4 | 600 |
| BN | Hexagonal | 8 8 4 | 600 |
| B_4C | Romboédrica | 6 6 3 | 600 |

a. Carburo de Boro ($r - B_4C$)

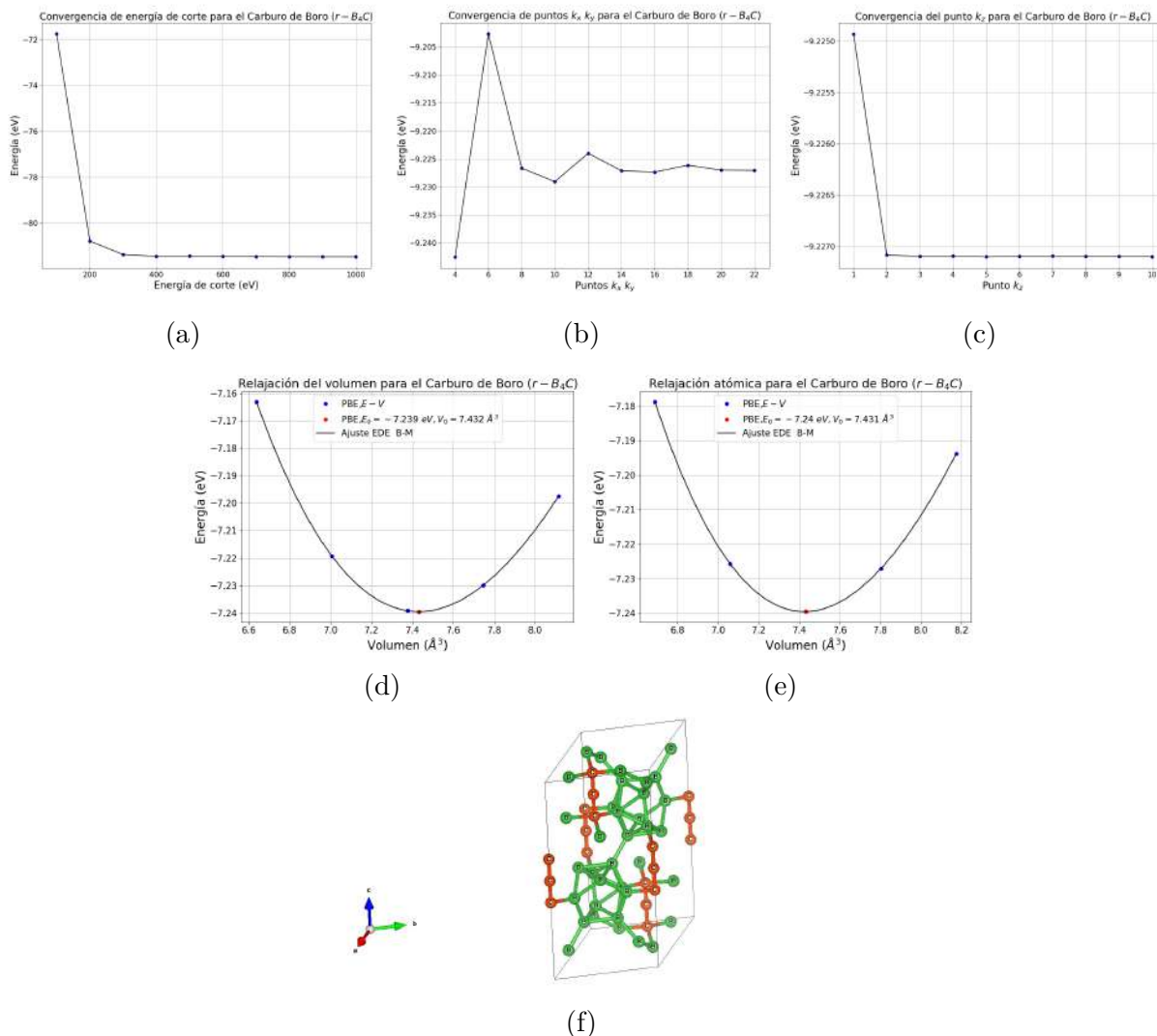


Figura 54: Optimización geométrica del carburo de boro ($r - B_4C$). En a) se observa la convergencia de la energía de corte. En b) tenemos la convergencia de los puntos k_x y k_y . En c) la convergencia del punto k_z . La optimización de parámetros de red se encuentra dividida en su relajación del área en d) y en su relajación atómica en e). En f) se visualiza la celda convencional.

b. Nitruro de Boro ($h - NB$)

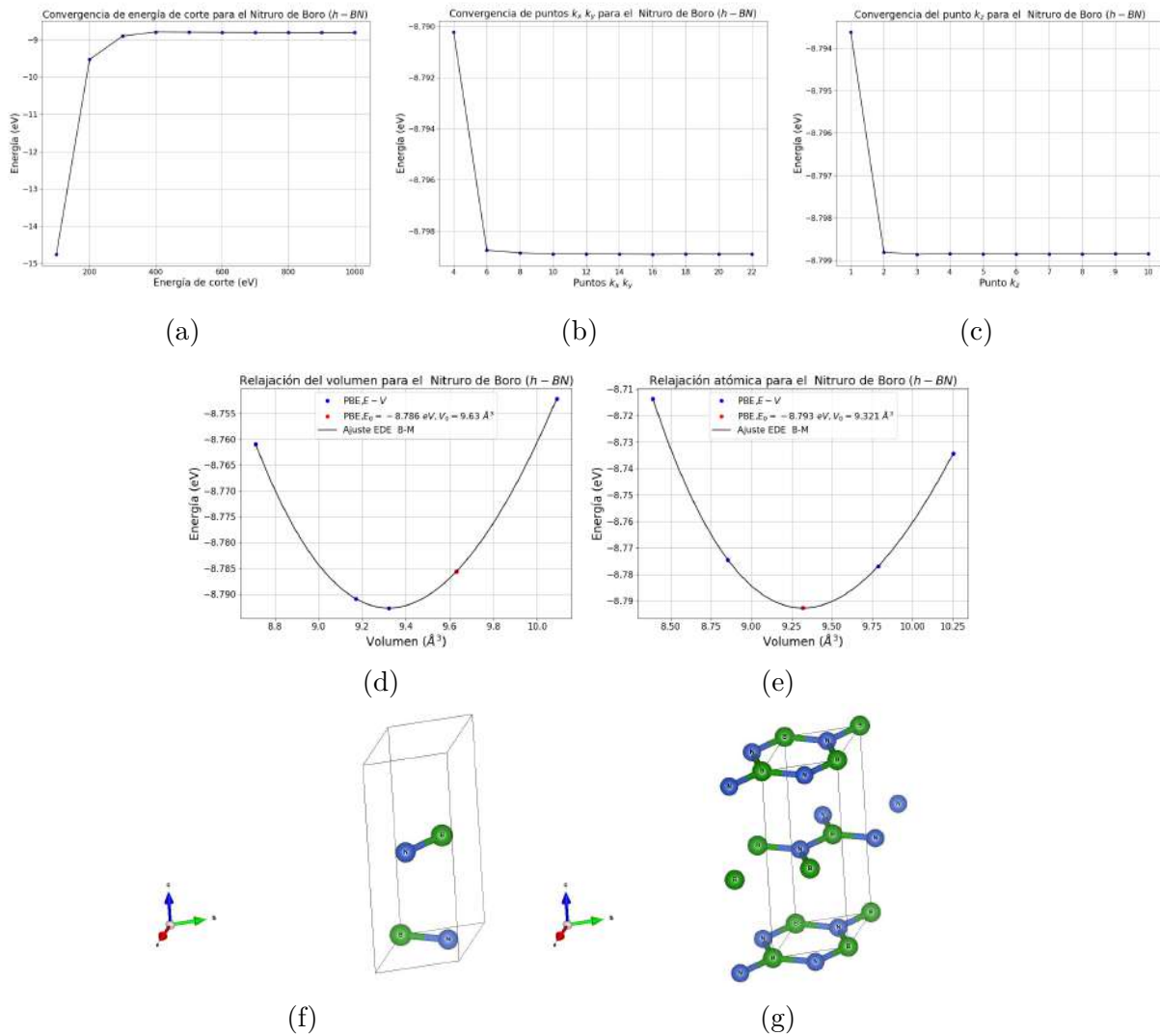


Figura 55: Optimización geométrica del nitruro de boro ($h - NB$). En a) se observa la convergencia de la energía de corte. En b) tenemos la convergencia de los puntos k_x y k_y . En c) la convergencia del punto k_z . La optimización de parámetros de red se encuentra dividida en su relajación del área en d) y en su relajación atómica en e). En f) se visualiza la celda unitaria y en g) una ampliación de la estructura.

c. Nitruro de Carbono ($h - C_3N_4$)

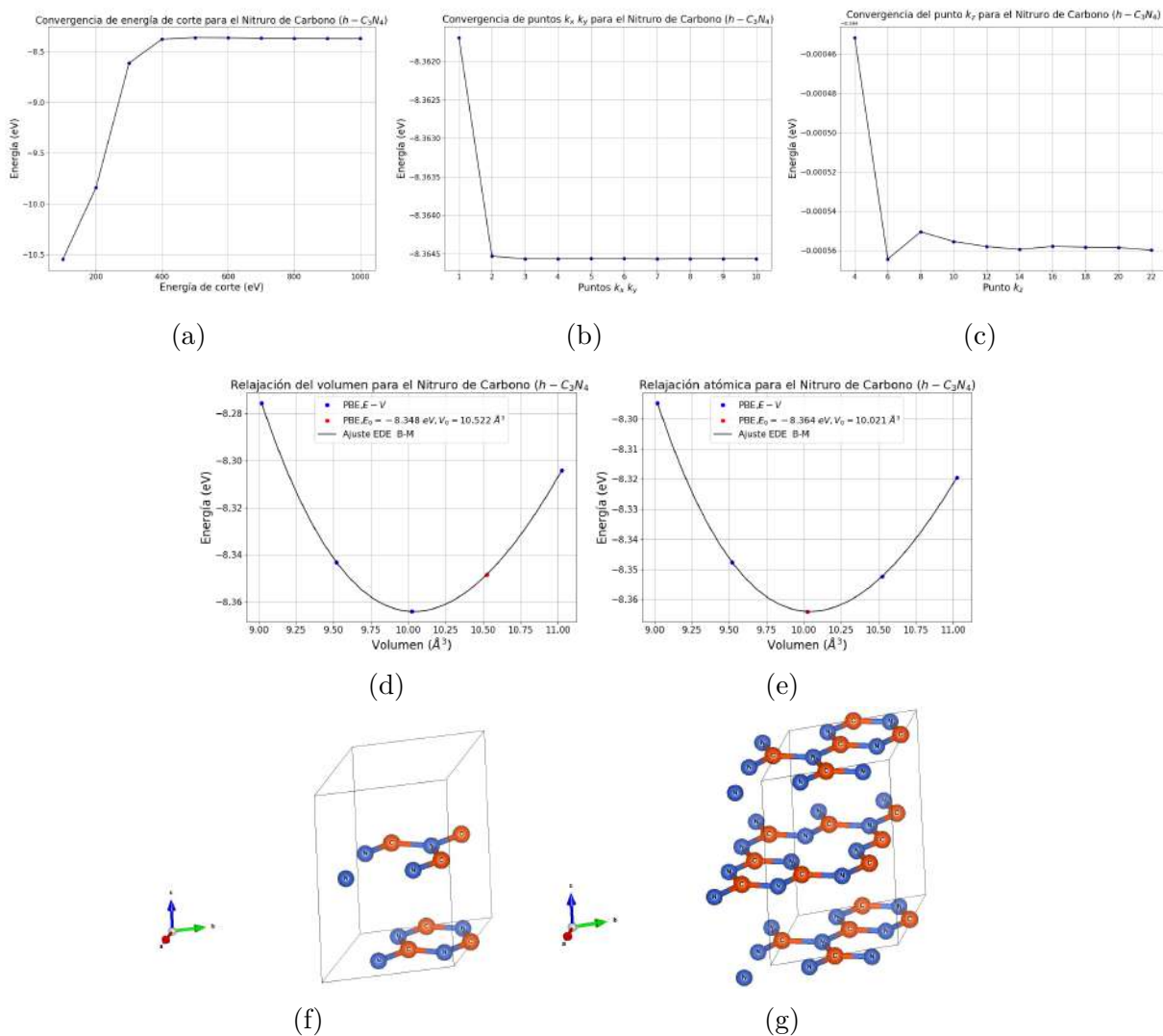


Figura 56: Optimización geométrica del nitruro de carbono ($h - C_3N_4$). En a) se observa la convergencia de la energía de corte. En b) tenemos la convergencia de los puntos k_x y k_y . En c) la convergencia del punto k_z . La optimización de parámetros de red se encuentra dividida en su relajación del área en d) y en su relajación atómica en e). En f) se visualiza la celda unitaria del grafito y en g) una ampliación de la estructura.

XIV. Anexo V: Optimización de parámetros de red (Relajación del área) para composiciones binarias $C - B$, $B - N$ y $N - C$ en solución sólida (SS) en estructura tipo grafeno (ETG).

a. Carbono Boro C_xB_{1-x}

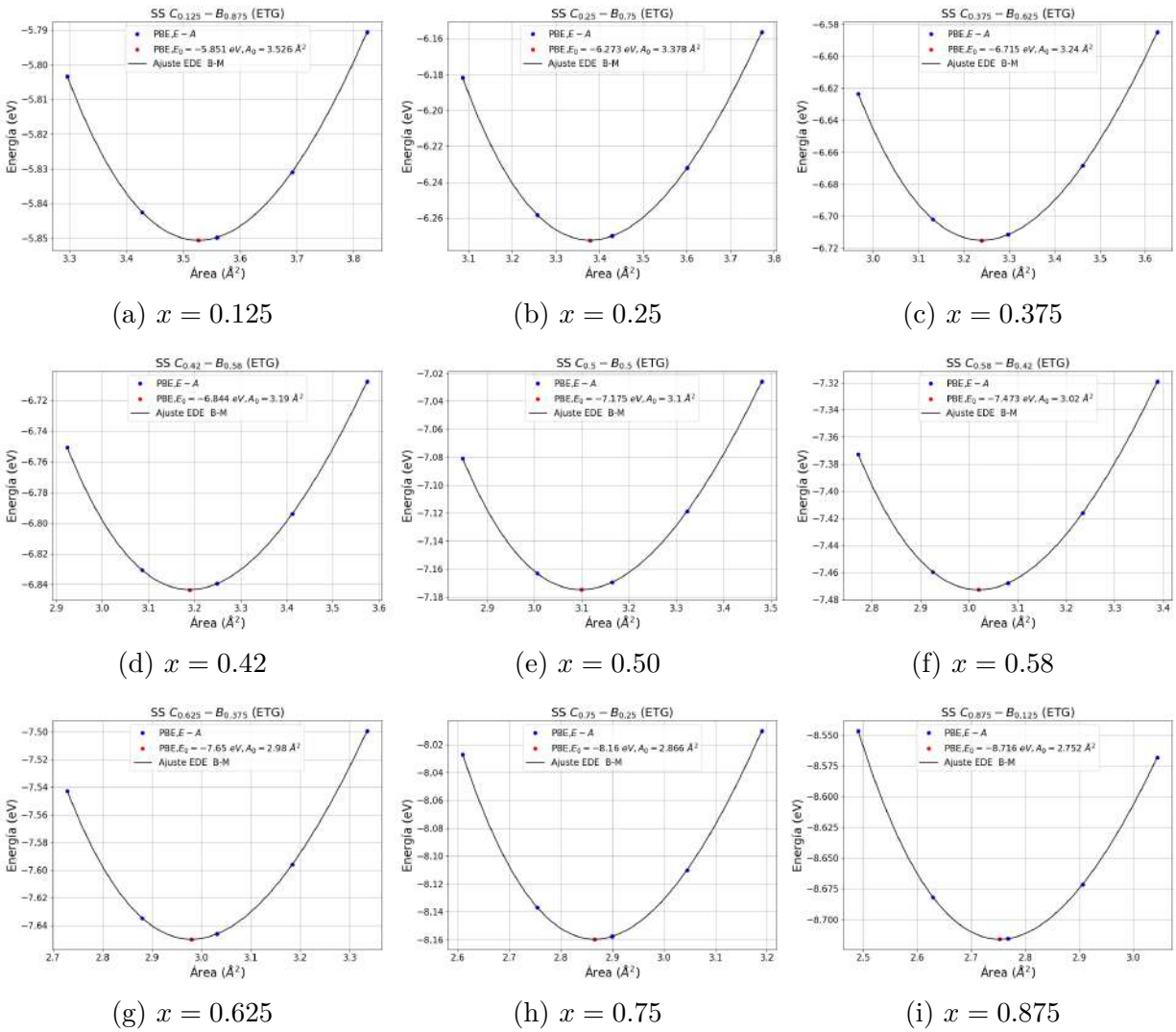


Figura 57: Ajuste realizado con la ecuación de estado Birch Murnaghan (EDE BM) para las nueve composiciones de Carbono Boro C_xB_{1-x} , en solución sólida con una estructura tipo grafeno (ETG), donde la relajación es únicamente de área.

b. Boro Nitrógeno B_xN_{1-x}

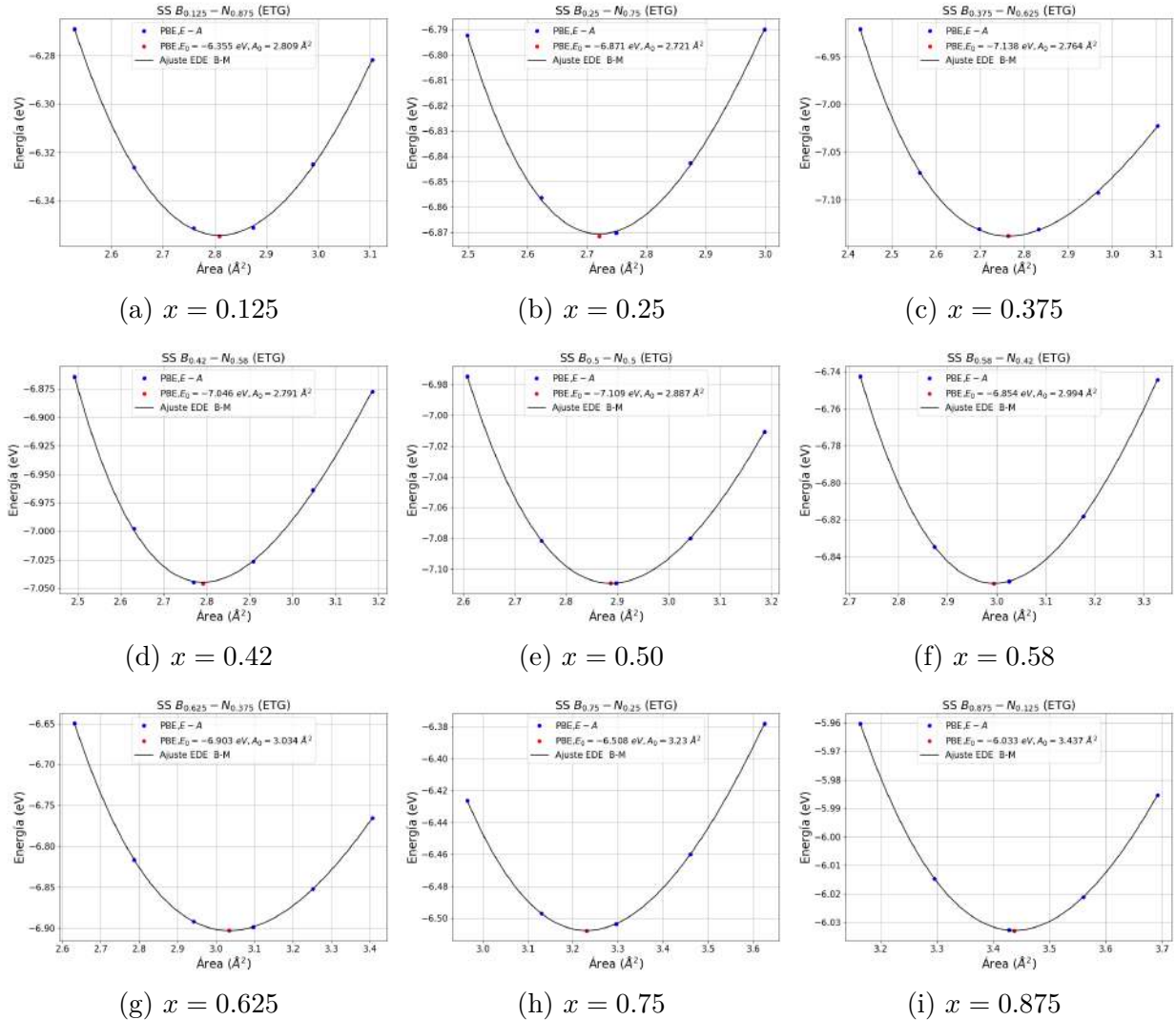


Figura 58: Ajuste realizado con la ecuación de estado Birch Murnaghan (EDE BM) para las nueve composiciones de Boro Nitrógeno B_xN_{1-x} , en solución sólida con una estructura tipo grafeno (ETG), donde la relajación es únicamente de área.

c. Nitrógeno Carbono N_xC_{1-x}

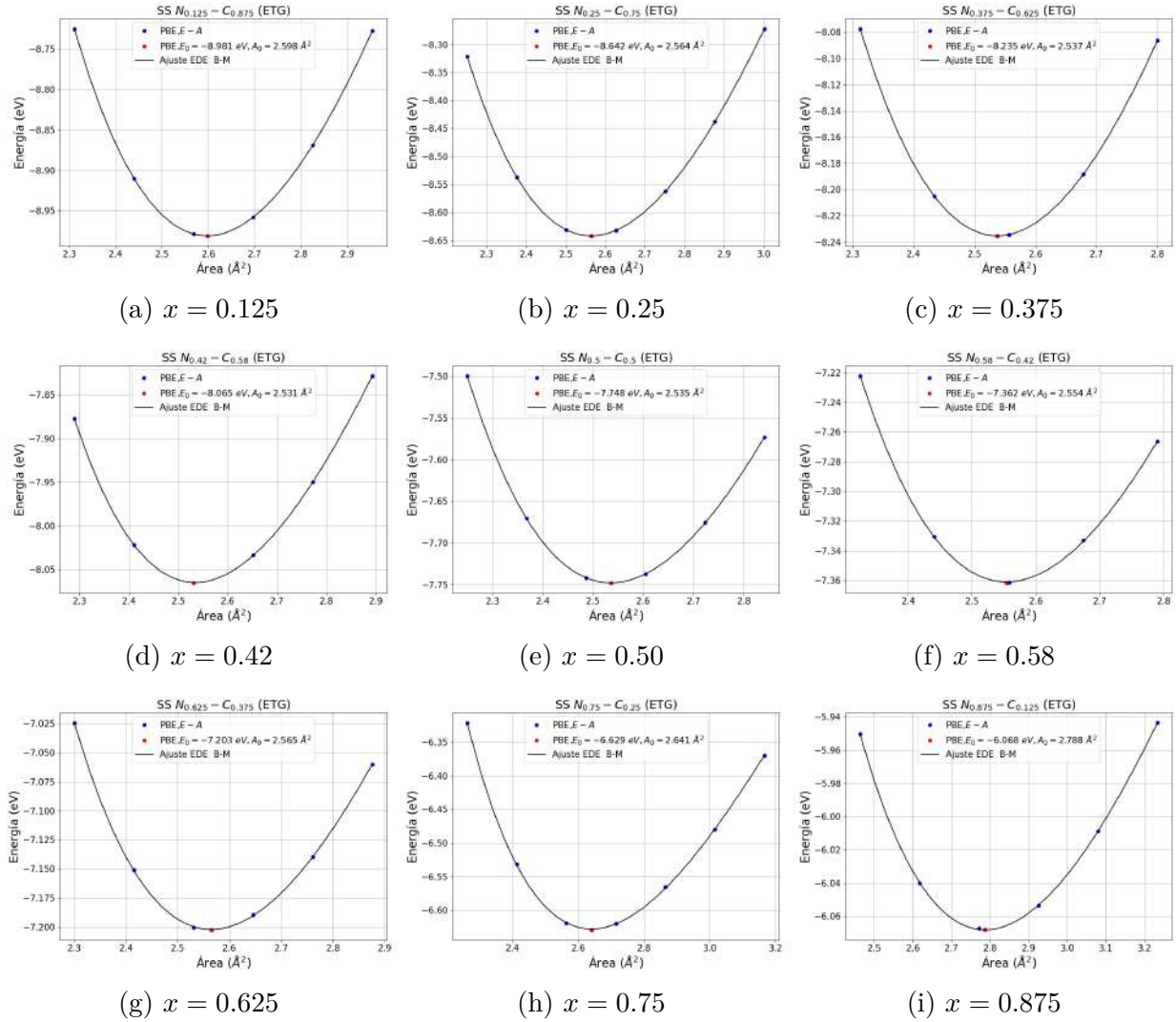
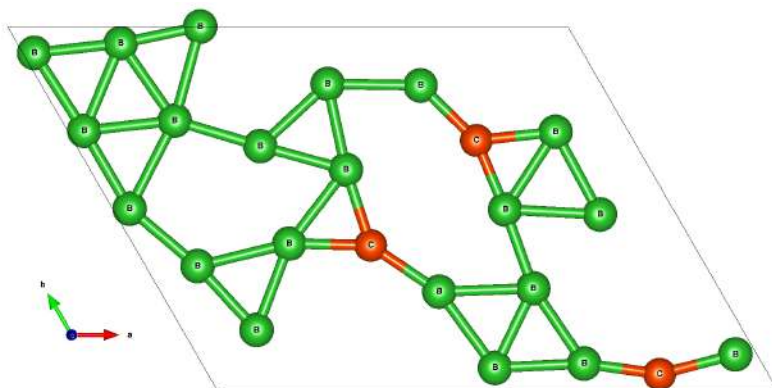
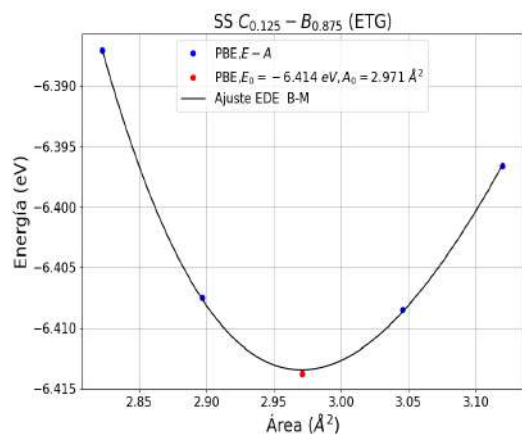


Figura 59: Ajuste realizado con la ecuación de estado Birch Murnaghan (EDE BM) para las nueve composiciones de Boro Nitrógeno B_xN_{1-x} , en solución sólida con una estructura tipo grafeno (ETG), donde la relajación es únicamente de área.

XV. Anexo VI: Optimización de parámetros de red (Relajación atómica) en el sistema Carbono-Boro de solución sólida (SS) y en estructura tipo grafeno (ETG).

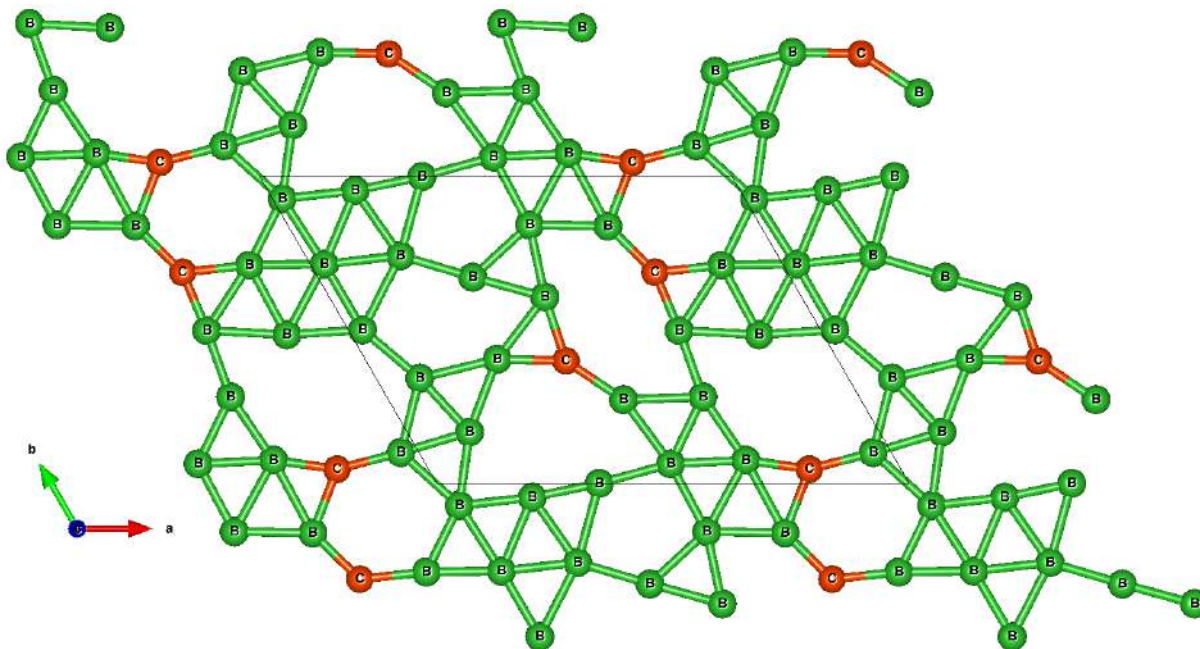
Este anexo esta dedicado a mostrar las energías finales obtenidas a través del método Birch Murnaghan, para los sistemas en estructura tipo grafeno de solución sólida, cuando se encuentran en relajación atómica. Se seleccionaran algunos puntos en aquellas estructuras no obtenidas para entender el comportamiento del sistema. En caso de formación de la estructura, será señalado solo el punto de mínima energía.

a. $SS C_{0.125}B_{0.875}$ (ETG)



(a) Ajuste $B - M$ (relajación atómica).

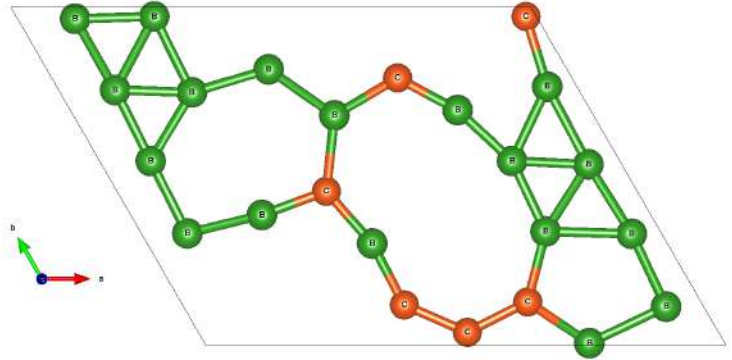
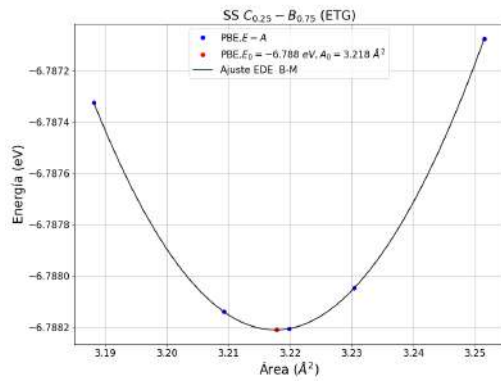
(b) Representación de celda unitaria



(c) Representación de la celda unitaria ampliada.

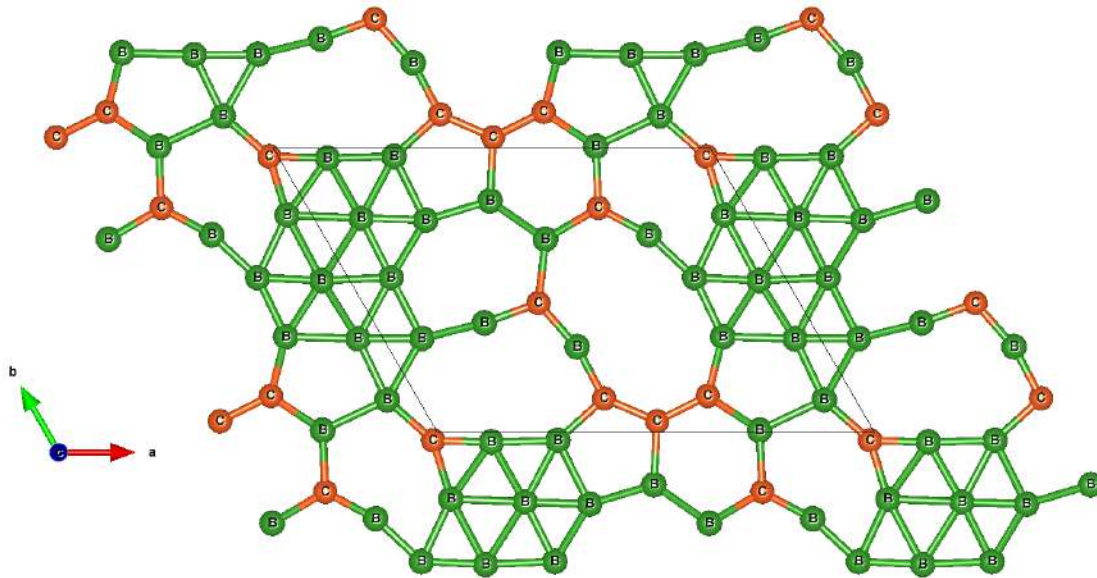
Figura 60: a) Ajuste realizado con la ecuación de estado Birch Murnaghan (EDE BM) para la composición Carbono Boro C_xB_{1-x} ($x = 0.125$), en solución sólida (SS) con una estructura tipo grafeno (ETG), donde la relajación es únicamente atómica. En b) se observa la celda unitaria y en c) la ampliación de dicha celda, visualizadas con VESTA.

b. $SS C_{0.25}B_{0.75}$ (ETG)



(a) Ajuste $B - M$ (relajación atómica).

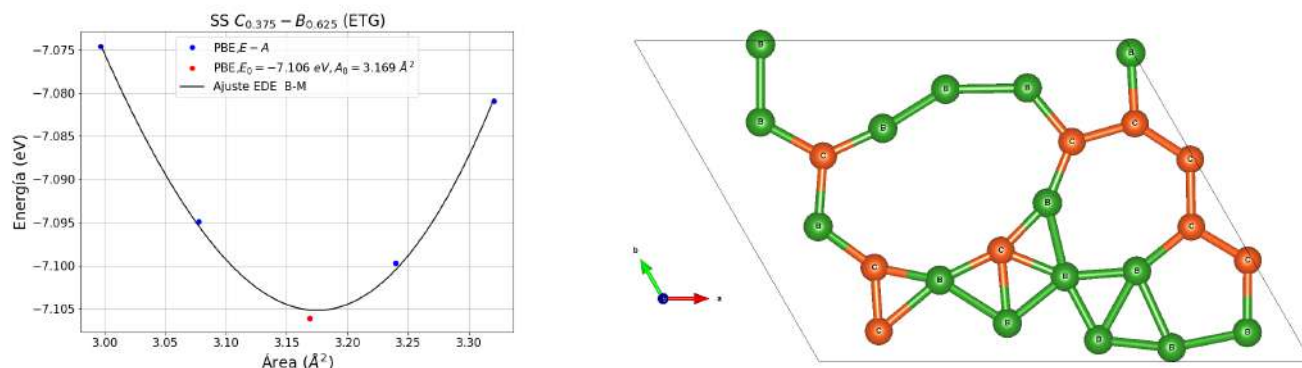
(b) Representación de celda unitaria



(c) Representación de la celda unitaria ampliada.

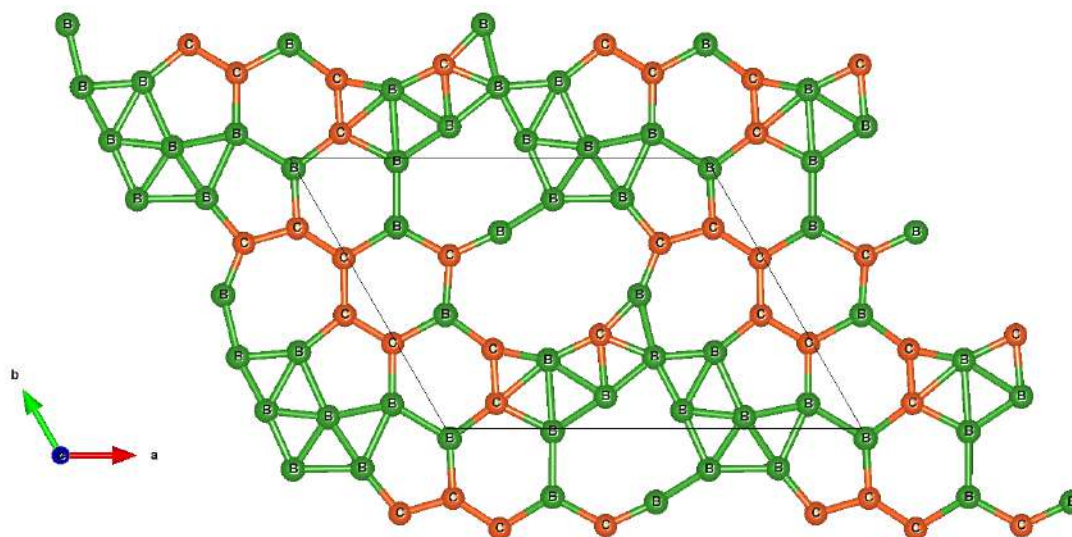
Figura 61: a) Ajuste realizado con la ecuación de estado Birch Murnaghan (EDE BM) para la composición Carbono Boro C_xB_{1-x} ($x = 0.25$), en solución sólida (SS) con una estructura tipo grafeno (ETG), donde la relajación es únicamente atómica. En b) se observa la celda unitaria y en c) la ampliación de dicha celda, visualizadas con VESTA.

c. $SS C_{0.375}B_{0.625}$ (ETG)



(a) Ajuste $B - M$ (relajación atómica).

(b) Representación de celda unitaria



(c) Representación de la celda unitaria ampliada.

Figura 62: a) Ajuste realizado con la ecuación de estado Birch Murnaghan (EDE BM) para la composición Carbono Boro C_xB_{1-x} ($x = 0.375$), en solución sólida (SS) con una estructura tipo grafeno (ETG), donde la relajación es únicamente atómica. En b) se observa la celda unitaria y en c) la ampliación de dicha celda, visualizadas con VESTA.

d. $SS C_{0.42}B_{0.58}$ (ETG)

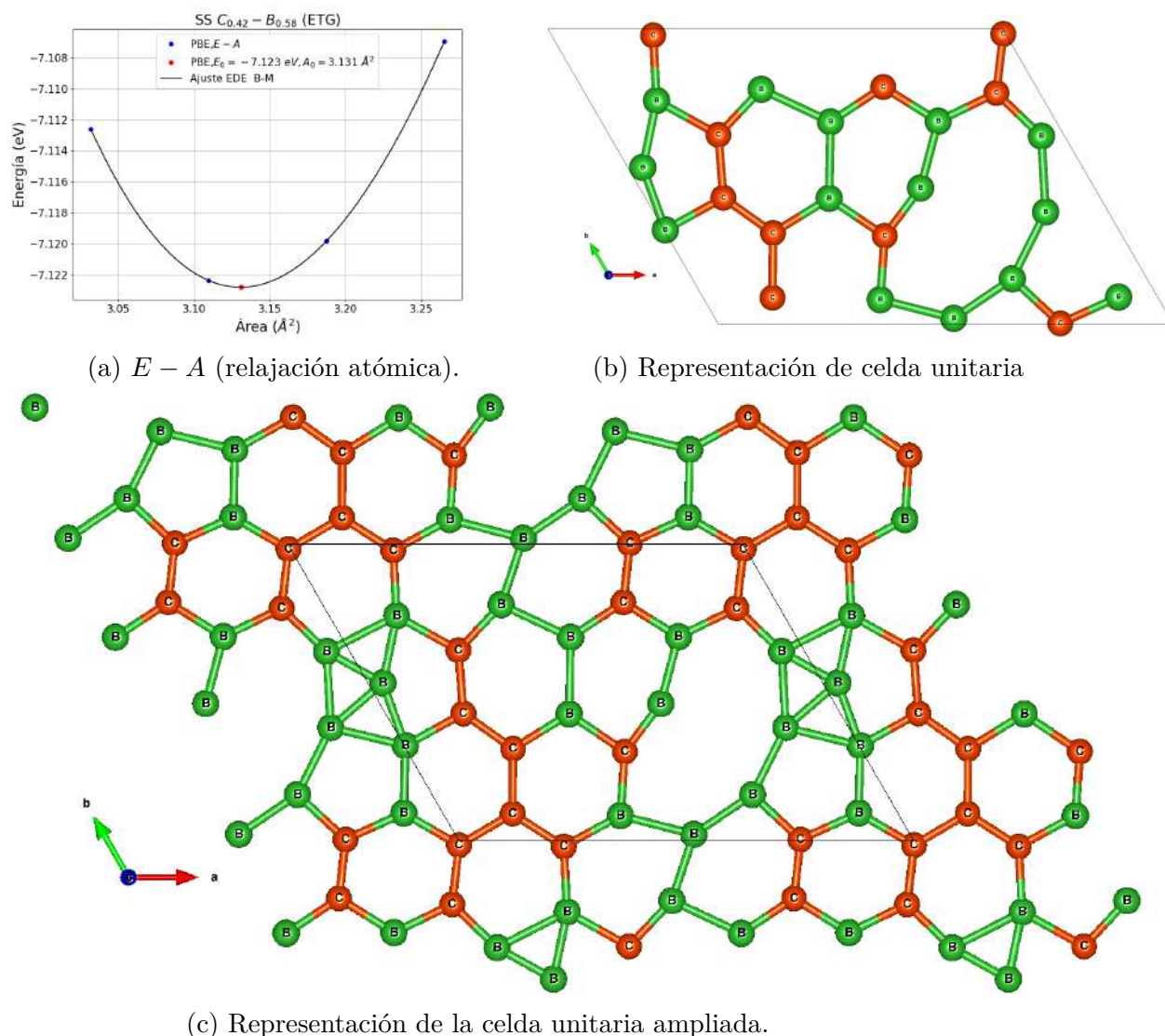
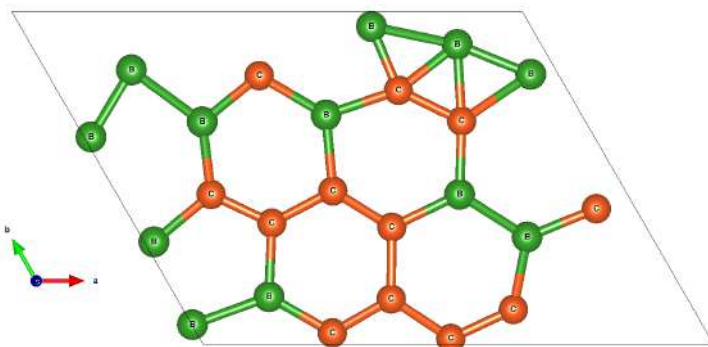
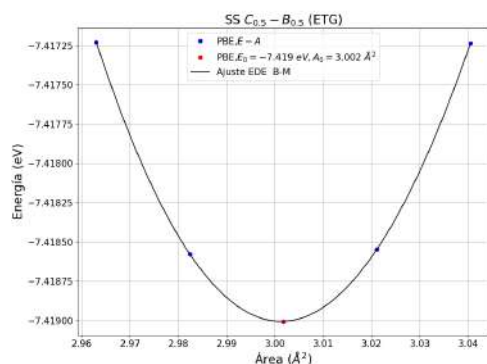


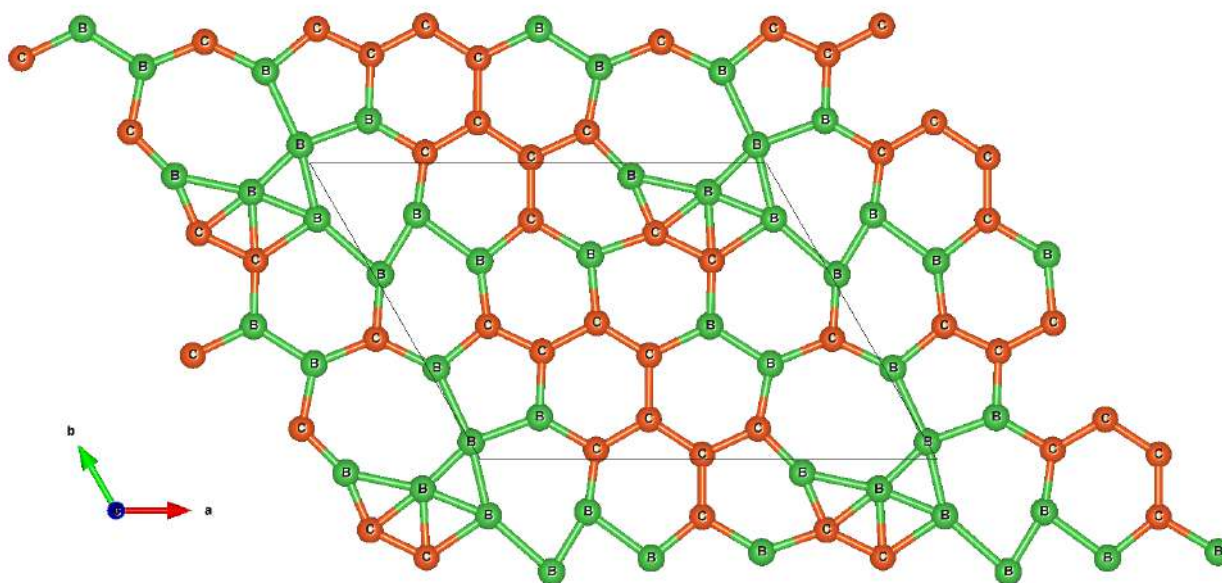
Figura 63: a) Representación de energía contra área para la composición Carbono Boro C_xB_{1-x} ($x = 0.42$), en solución sólida (SS) con una estructura tipo grafeno (ETG), donde la relajación es únicamente atómica. En b) se observa la celda unitaria y en c) la ampliación de dicha celda, visualizadas con VESTA.

e. $SS C_{0.50}B_{0.50}$ (ETG)



(a) Ajuste $B - M$ (relajación atómica).

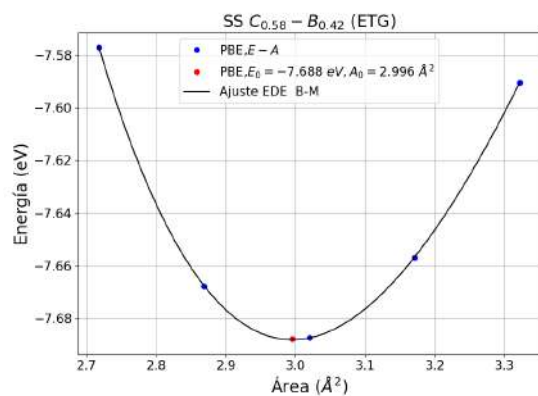
(b) Representación de celda unitaria



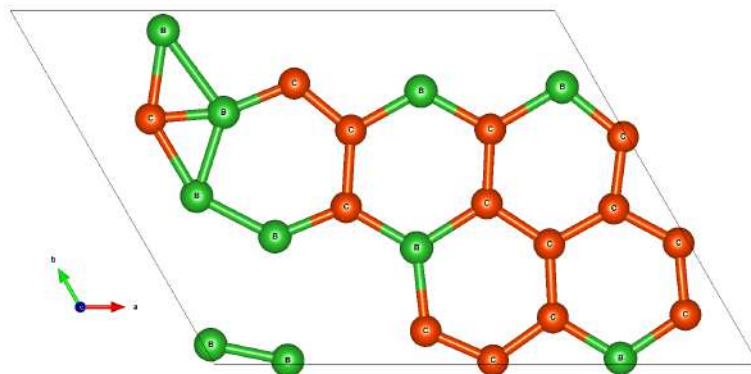
(c) Representación de la celda unitaria ampliada.

Figura 64: a) Ajuste realizado con la ecuación de estado Birch Murnaghan (EDE BM) para la composición Carbono Boro C_xB_{1-x} ($x = 0.50$), en solución sólida (SS) con una estructura tipo grafeno (ETG), donde la relajación es únicamente atómica. En b) se observa la celda unitaria y en c) la ampliación de dicha celda, visualizadas con VESTA.

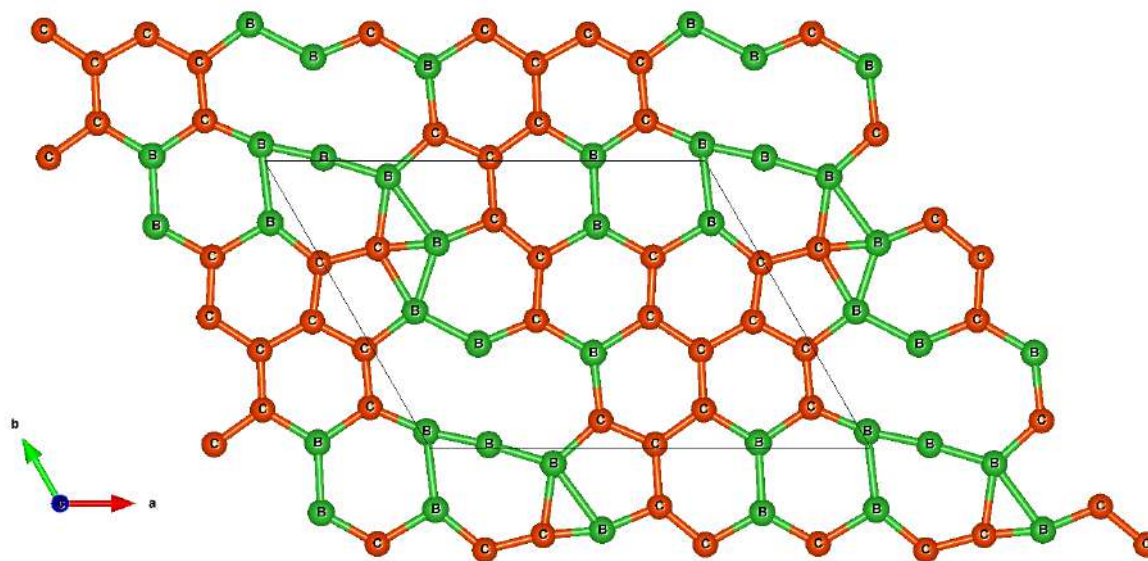
f. *SS* $C_{0.58}B_{0.42}$ (ETG)



(a) Ajuste $B - M$ (relajación atómica).



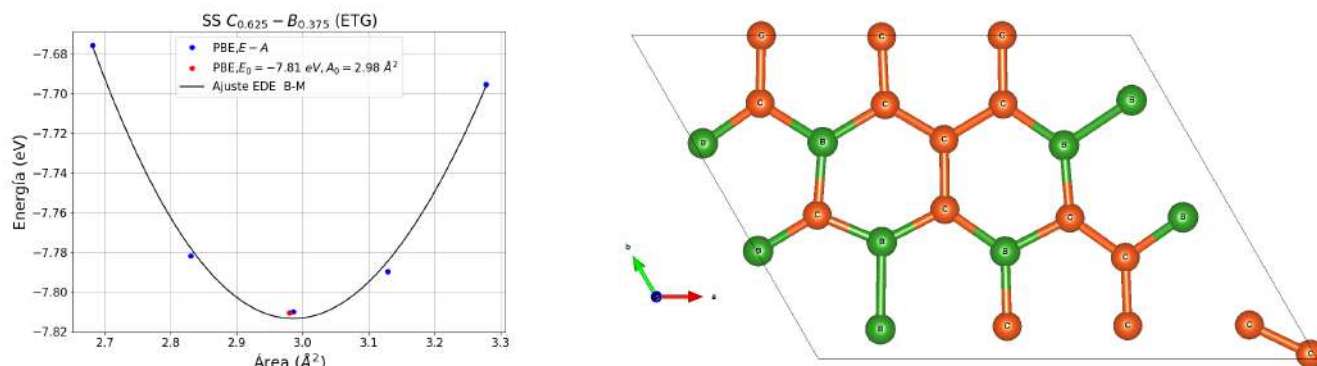
(b) Representación de celda unitaria



(c) Representación de la celda unitaria ampliada.

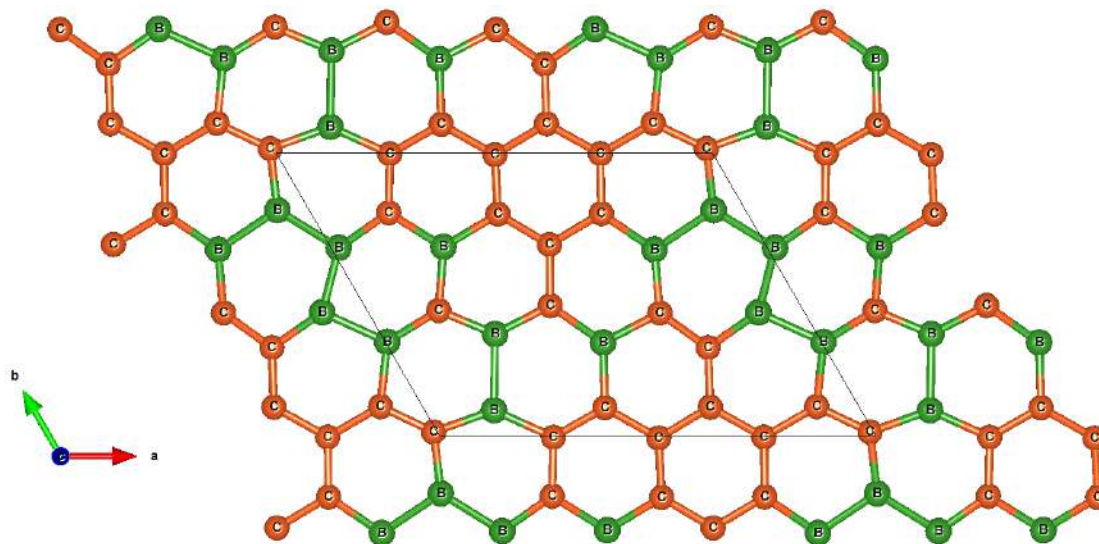
Figura 65: a) Ajuste realizado con la ecuación de estado Birch Murnaghan (EDE BM) para la composición Carbono Boro C_xB_{1-x} ($x = 0.58$), en solución sólida (SS) con una estructura tipo grafeno (ETG), donde la relajación es únicamente atómica. En b) se observa la celda unitaria y en c) la ampliación de dicha celda, visualizadas con VESTA.

g. $SS C_{0.625}B_{0.375}$ (ETG)



(a) Ajuste $B - M$ (relajación atómica).

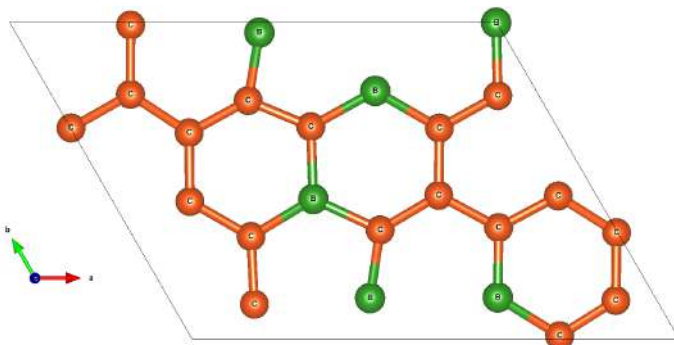
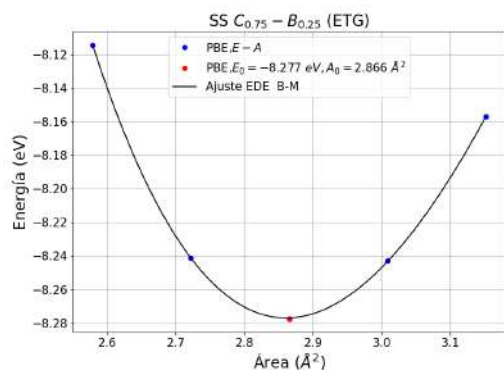
(b) Representación de celda unitaria



(c) Representación de la celda unitaria ampliada.

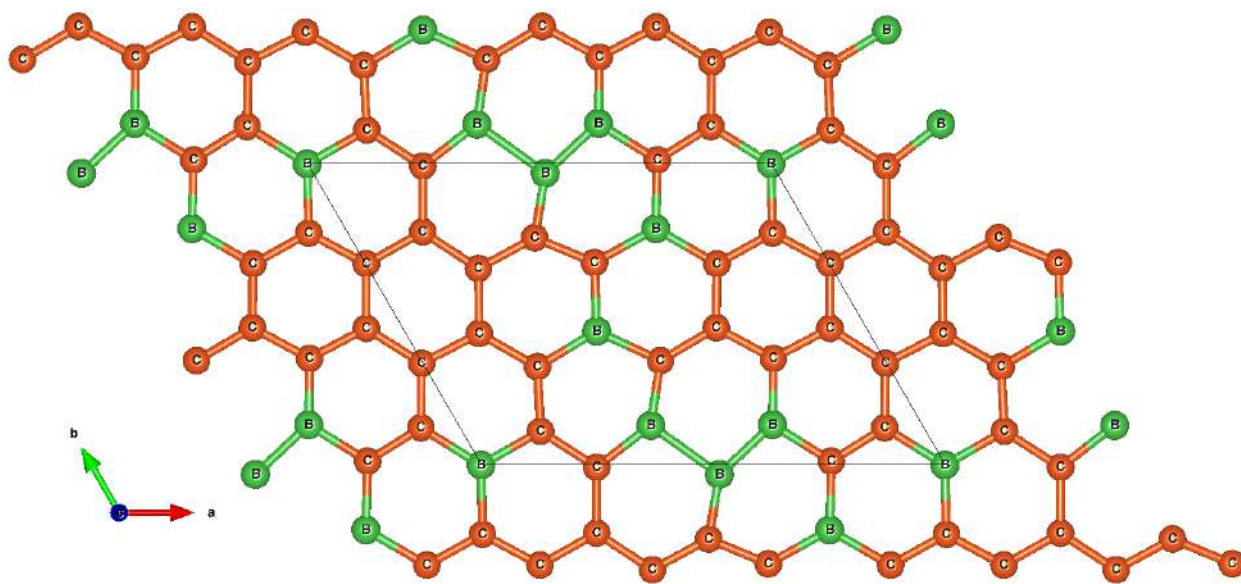
Figura 66: a) Ajuste realizado con la ecuación de estado Birch Murnaghan (EDE BM) para la composición Carbono Boro C_xB_{1-x} ($x = 0.625$), en solución sólida (SS) con una estructura tipo grafeno (ETG), donde la relajación es únicamente atómica. En b) se observa la celda unitaria y en c) la ampliación de dicha celda, visualizadas con VESTA.

h. *SS* $C_{0.75}B_{0.25}$ (ETG)



(a) Ajuste $B - M$ (relajación atómica).

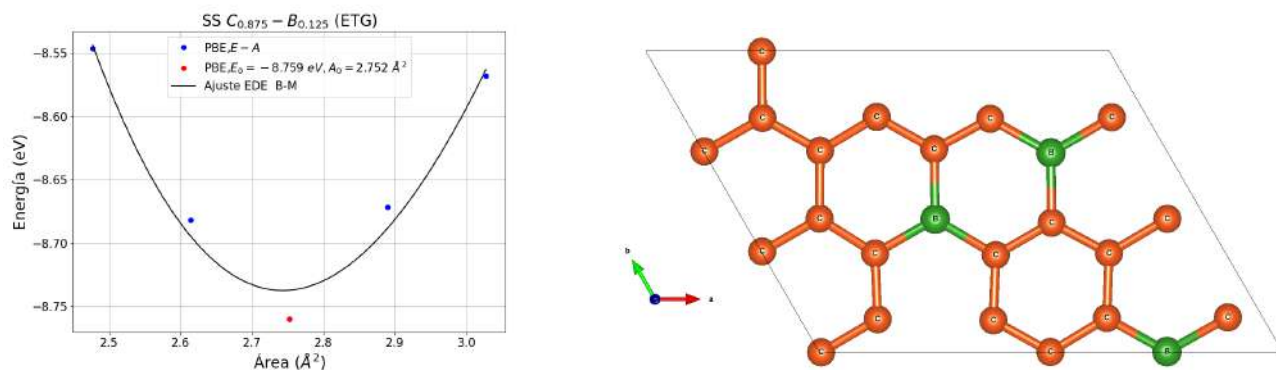
(b) Representación de celda unitaria



(c) Representación de la celda unitaria ampliada.

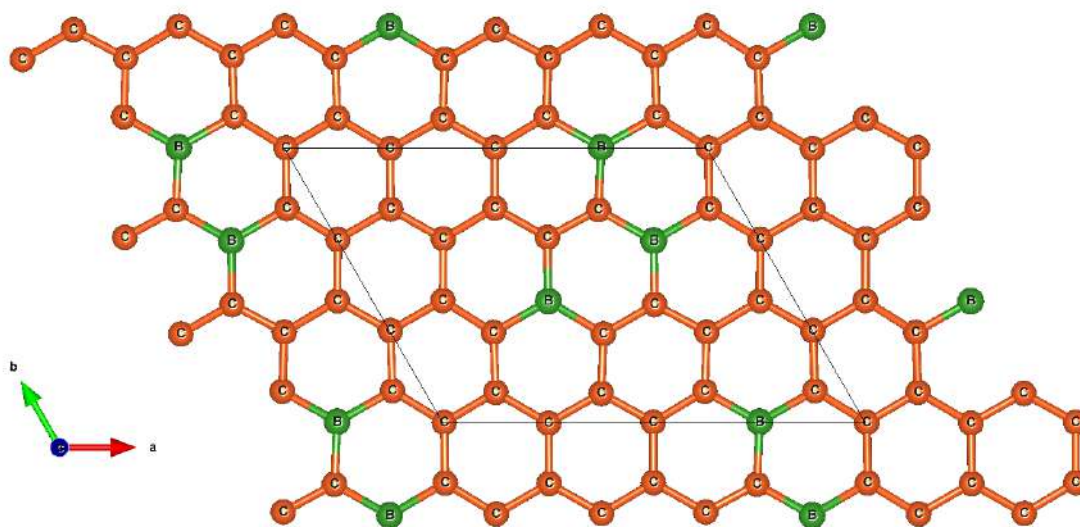
Figura 67: a) Ajuste realizado con la ecuación de estado Birch Murnaghan (EDE BM) para la composición Carbono Boro C_xB_{1-x} ($x = 0.75$), en solución sólida (SS) con una estructura tipo grafeno (ETG), donde la relajación es únicamente atómica. En b) se observa la celda unitaria y en c) la ampliación de dicha celda, visualizadas con VESTA.

i. $SS C_{0.75}B_{0.25}$ (ETG)



(a) Ajuste $B - M$ (relajación atómica).

(b) Representación de celda unitaria



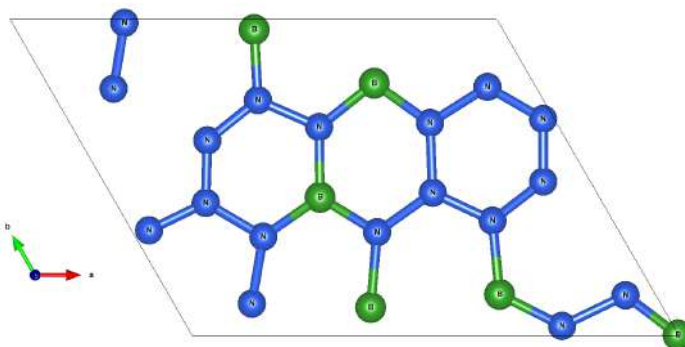
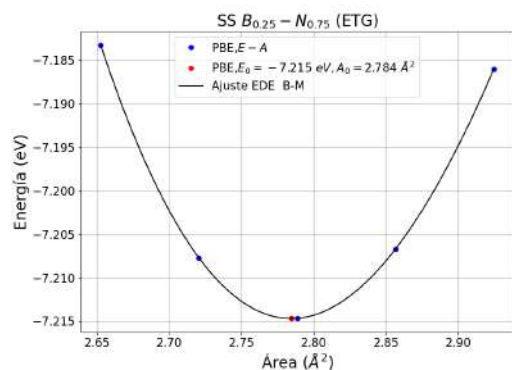
(c) Representación de la celda unitaria expandida.

Figura 68: a) Ajuste realizado con la ecuación de estado Birch Murnaghan (EDE BM) para la composición Carbono Boro C_xB_{1-x} ($x = 0.875$), en solución sólida (SS) con una estructura tipo grafeno (ETG), donde la relajación es únicamente atómica. En b) se observa la celda unitaria y en c) la expansión de dicha celda, visualizadas con VESTA.

XVI. Anexo VII: Optimización de parámetros de red (Relajación atómica) en el sistema Boro-Nitrógeno de solución sólida (SS) y en estructura tipo grafeno (ETG).

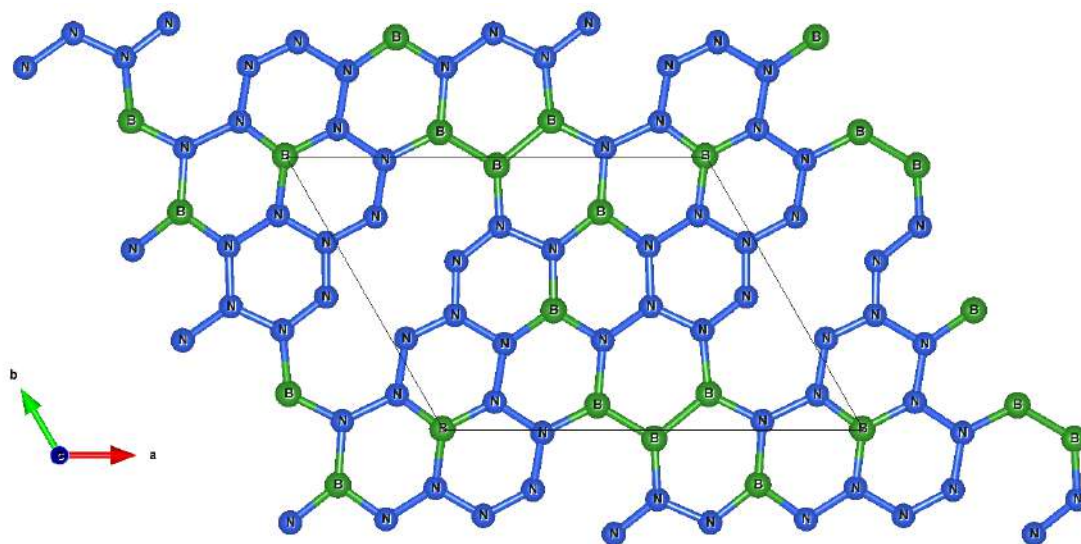
Este anexo esta dedicado a mostrar las optimizaciones geométricas, a través del método Birch Murnaghan, para el sistema Boro-Nitrógeno en estructura tipo grafeno de solución sólida. Se seleccionaran algunos puntos en aquellas estructuras no obtenidas para entender el comportamiento del sistema. En caso de formación de la estructura, será señalado solo el punto de mínima energía.

a. $SS B_{0.25}N_{0.75}$ (ETG)



(a) Ajuste $B - M$ (relajación atómica).

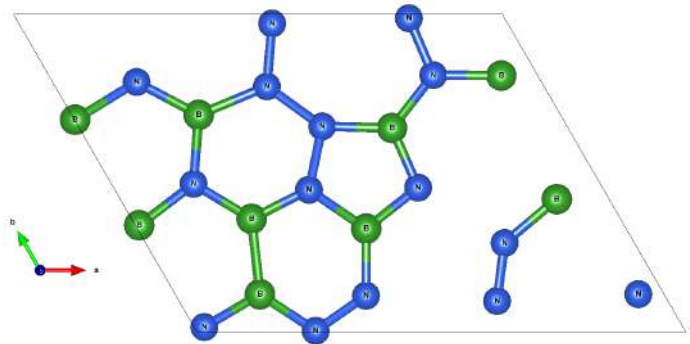
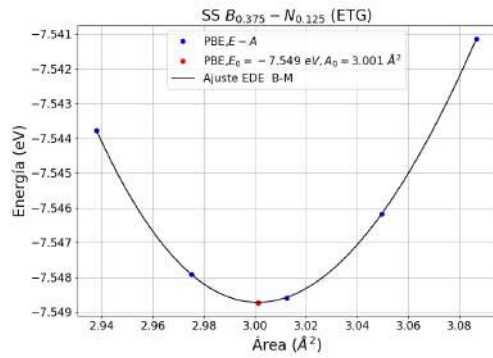
(b) Representación de celda unitaria



(c) Representación de la celda unitaria expandida.

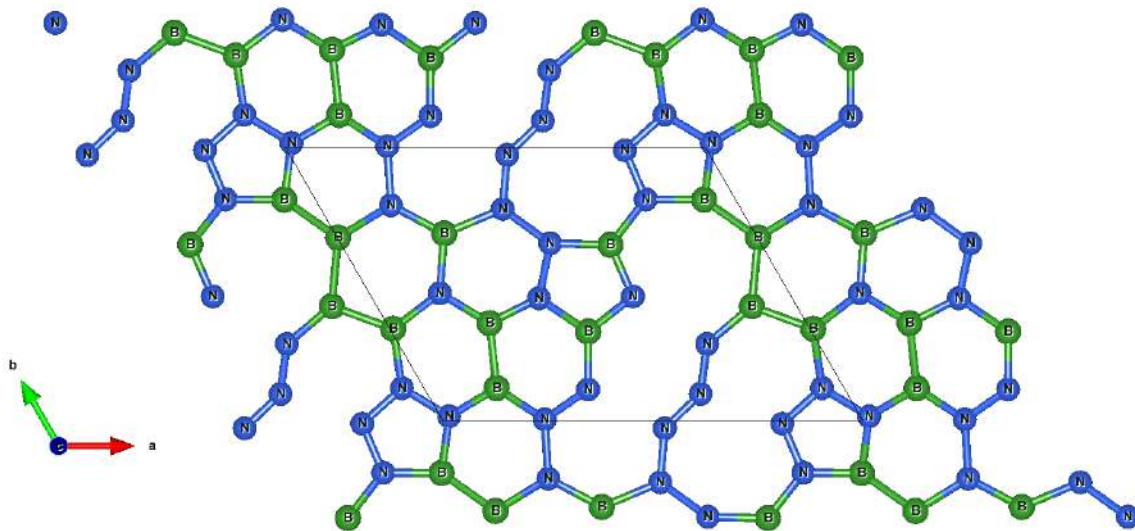
Figura 69: a) Ajuste realizado con la ecuación de estado Birch Murnaghan (EDE BM) para la composición Boro Nitrógeno B_xN_{1-x} ($x = 0.25$), en solución sólida (SS) con una estructura tipo grafeno (ETG), donde la relajación es únicamente atómica. En b) se observa la celda unitaria y en c) la expansión de dicha celda, visualizadas con VESTA.

b. $SS B_{0.375}N_{0.625}$ (ETG)



(a) $E - A$ (relajación atómica).

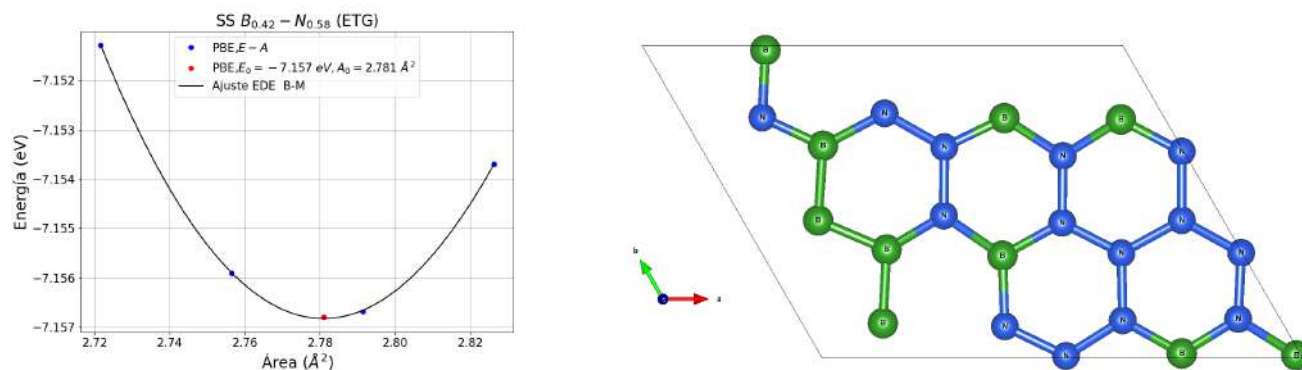
(b) Representación de celda unitaria



(c) Representación de la celda unitaria expandida.

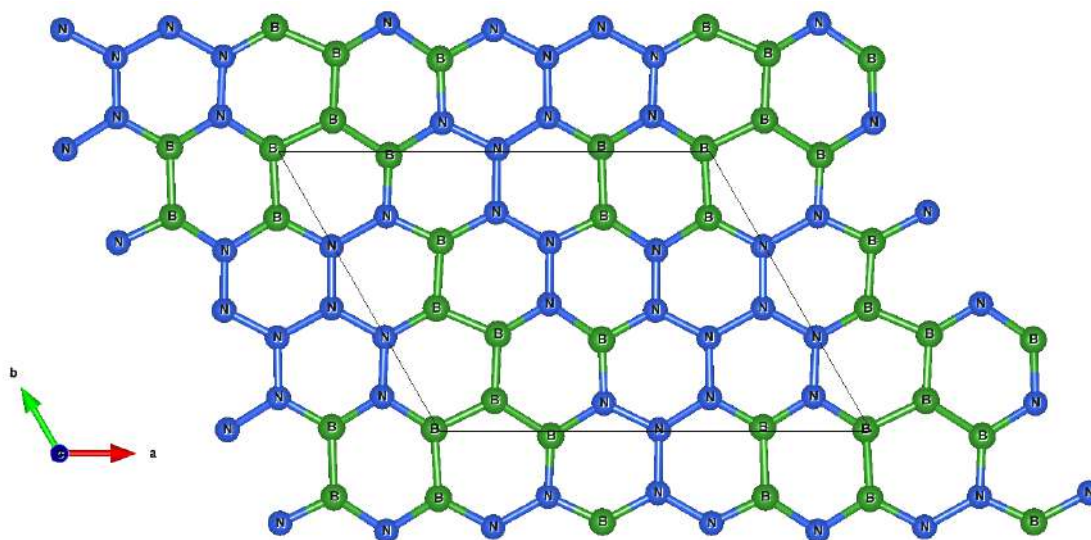
Figura 70: a) Representación de energía contra área para la composición Boro Nitrógeno B_xN_{1-x} ($x = 0.375$), en solución sólida (SS) con una estructura tipo grafeno (ETG), donde la relajación es únicamente atómica. En b) se observa la celda unitaria y en c) la expansión de dicha celda, visualizadas con VESTA.

c. $SS B_{0.42}N_{0.58}$ (ETG)



(a) Ajuste $B - M$ (relajación atómica).

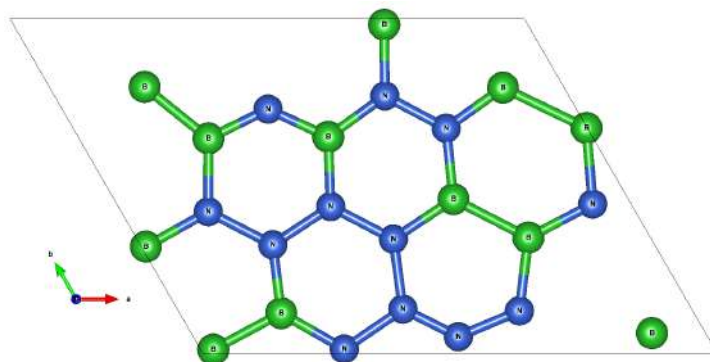
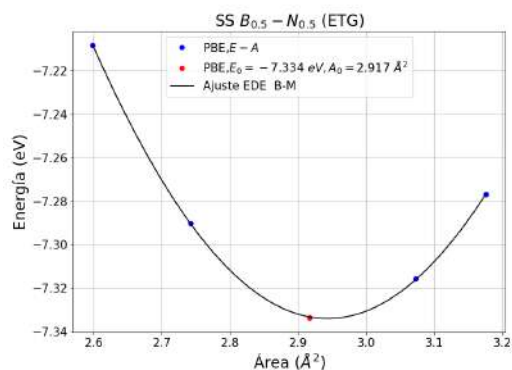
(b) Representación de celda unitaria



(c) Representación de la celda unitaria expandida.

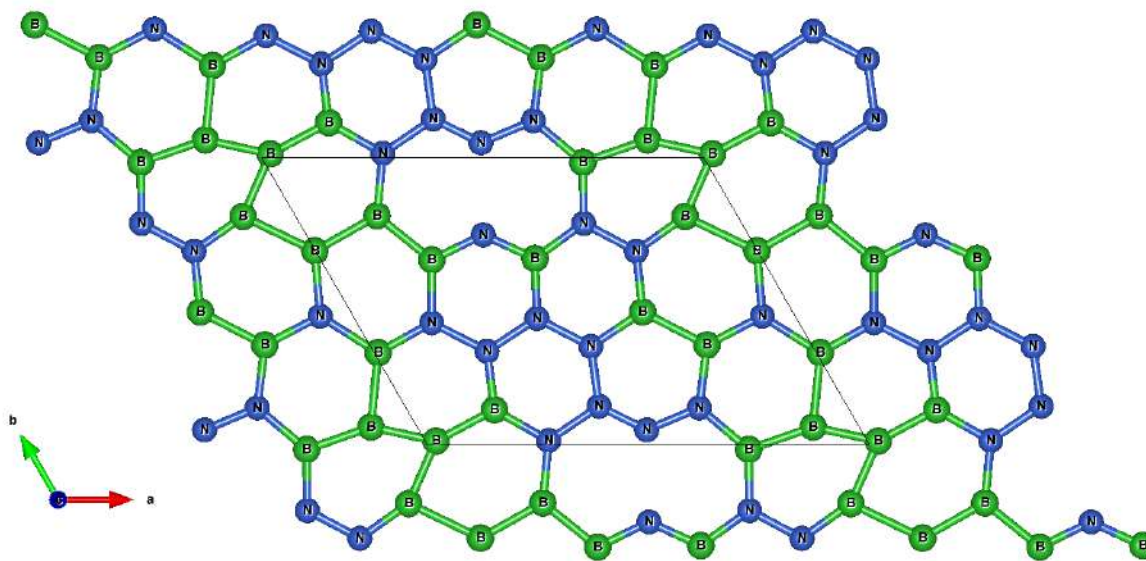
Figura 71: a) Ajuste realizado con la ecuación de estado Birch Murnaghan (EDE BM) para la composición Boro Nitrógeno B_xN_{1-x} ($x = 0.42$), en solución sólida (SS) con una estructura tipo grafeno (ETG), donde la relajación es únicamente atómica. En b) se observa la celda unitaria y en c) la expansión de dicha celda, visualizadas con VESTA.

d. $SS B_{0.50}N_{0.50}$ (ETG)



(a) Ajuste $B - M$ (relajación atómica).

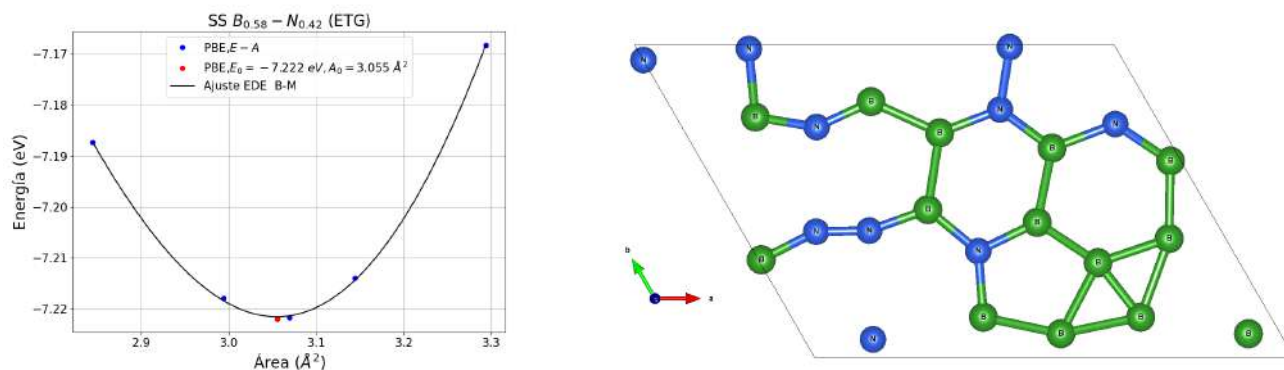
(b) Representación de celda unitaria



(c) Representación de la celda unitaria expandida.

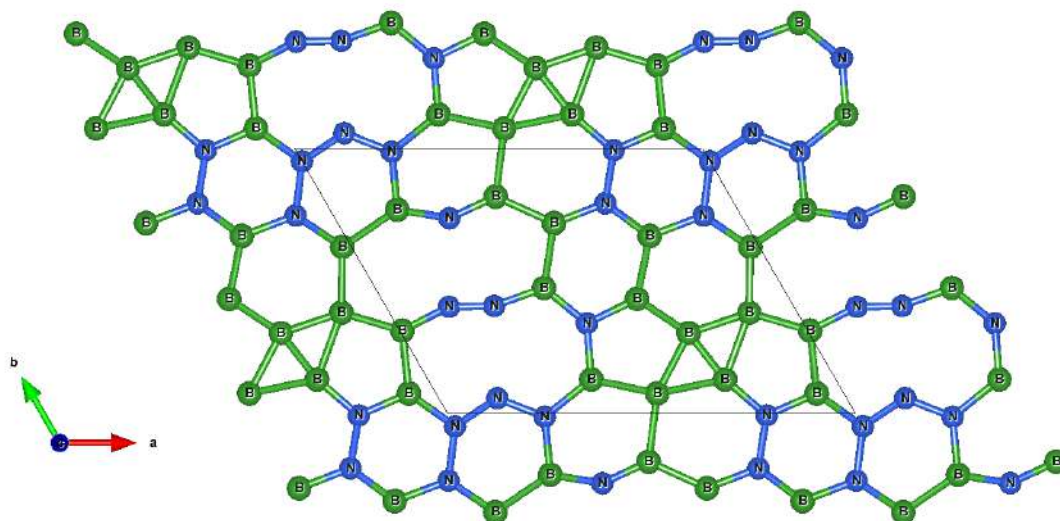
Figura 72: a) Ajuste realizado con la ecuación de estado Birch Murnaghan (EDE BM) para la composición Boro Nitrógeno B_xN_{1-x} ($x = 0.50$), en solución sólida (SS) con una estructura tipo grafeno (ETG), donde la relajación es únicamente atómica. En b) se observa la celda unitaria y en c) la expansión de dicha celda, visualizadas con VESTA.

e. $SS B_{0.58}N_{0.42}$ (ETG)



(a) Ajuste $B - M$ (relajación atómica).

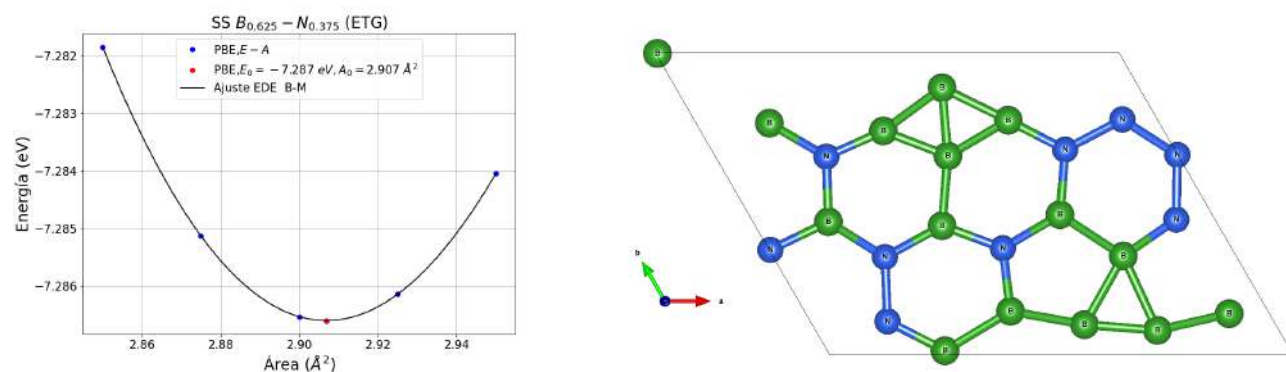
(b) Representación de celda unitaria



(c) Representación de la celda unitaria expandida.

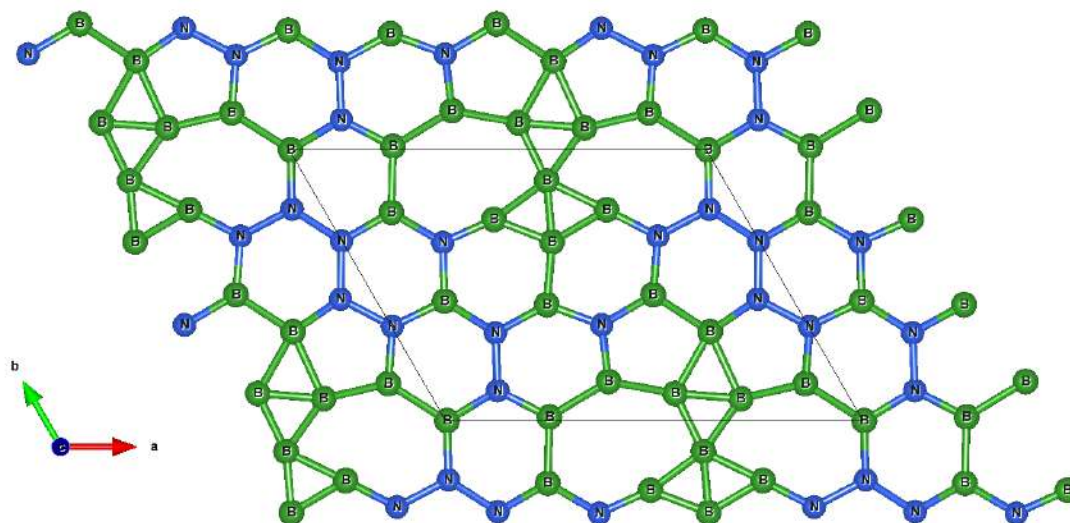
Figura 73: a) Ajuste realizado con la ecuación de estado Birch Murnaghan (EDE BM) para la composición Boro Nitrógeno B_xN_{1-x} ($x = 0.58$), en solución sólida (SS) con una estructura tipo grafeno (ETG), donde la relajación es únicamente atómica. En b) se observa la celda unitaria y en c) la expansión de dicha celda, visualizadas con VESTA.

f. $SS B_{0.625}N_{0.375}$ (ETG)



(a) Ajuste $B - M$ (relajación atómica).

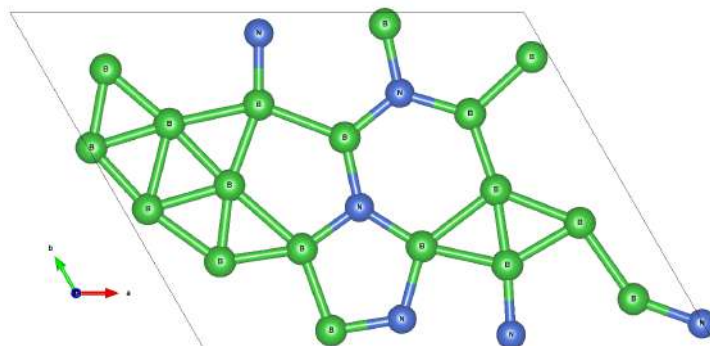
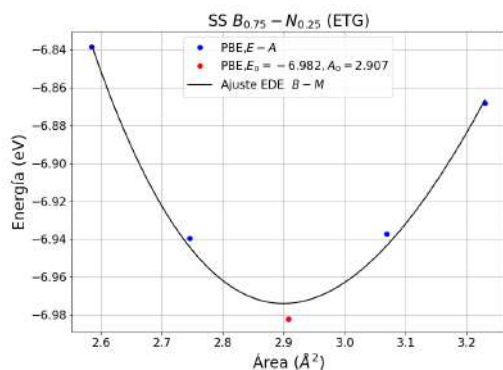
(b) Representación de celda unitaria



(c) Representación de la celda unitaria expandida.

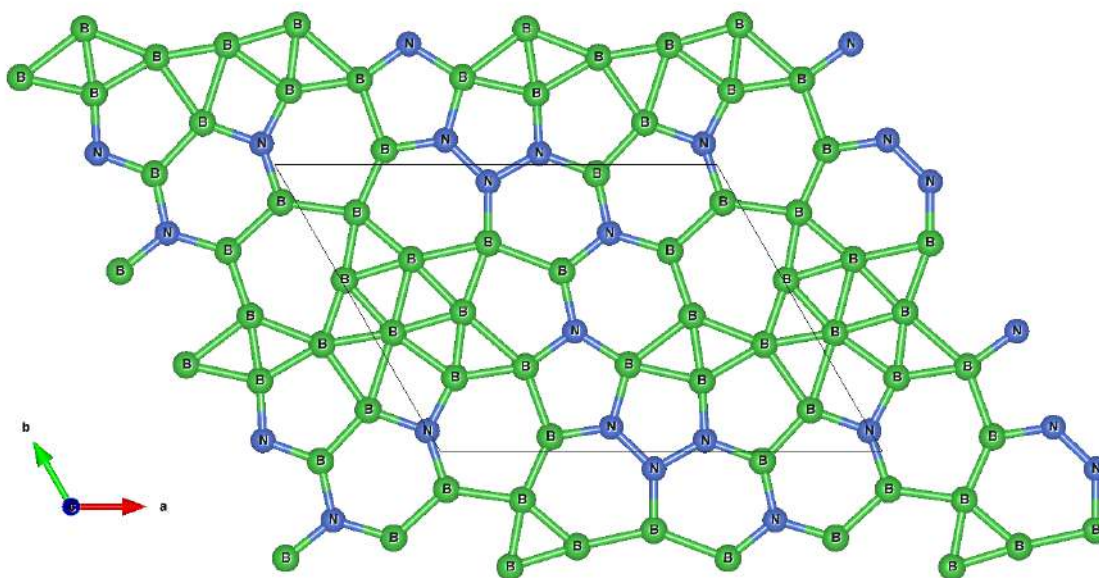
Figura 74: a) Ajuste realizado con la ecuación de estado Birch Murnaghan (EDE BM) para la composición Boro Nitrógeno B_xN_{1-x} ($x = 0.625$), en solución sólida (SS) con una estructura tipo grafeno (ETG), donde la relajación es únicamente atómica. En b) se observa la celda unitaria y en c) la expansión de dicha celda, visualizadas con VESTA.

g. $SS B_{0.75}N_{0.25}$ (ETG)



(a) Ajuste $B - M$ (relajación atómica).

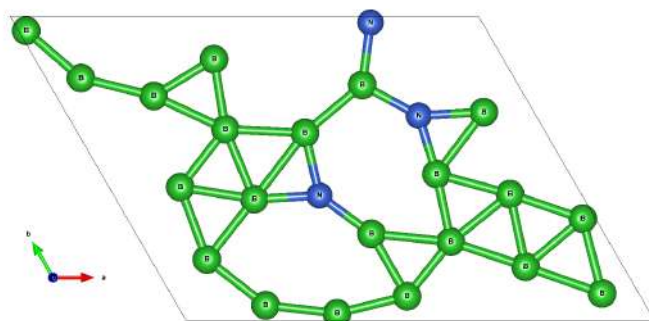
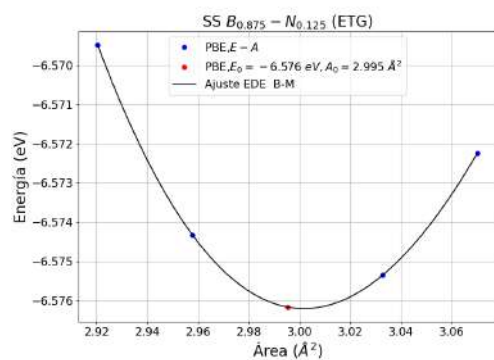
(b) Representación de celda unitaria



(c) Representación de la celda unitaria expandida.

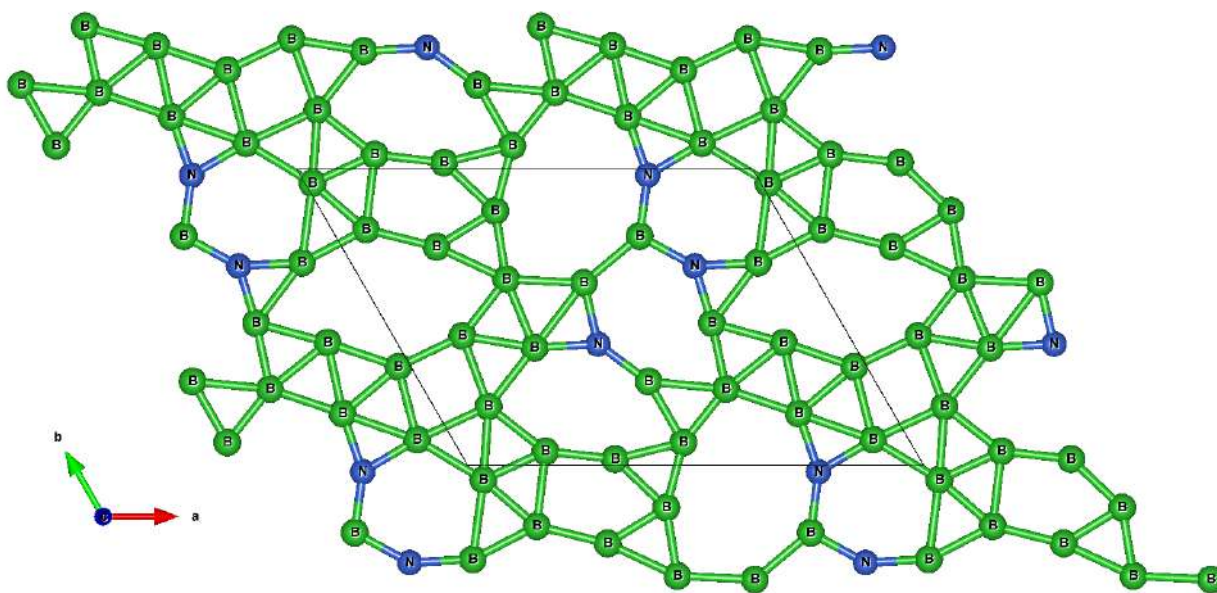
Figura 75: a) Ajuste realizado con la ecuación de estado Birch Murnaghan (EDE BM) para la composición Boro Nitrógeno B_xN_{1-x} ($x = 0.75$), en solución sólida (SS) con una estructura tipo grafeno (ETG), donde la relajación es únicamente atómica. En b) se observa la celda unitaria y en c) la expansión de dicha celda, visualizadas con VESTA.

h. $SS B_{0.875}N_{0.125}$ (ETG)



(a) $E - A$ (relajación atómica).

(b) Representación de celda unitaria



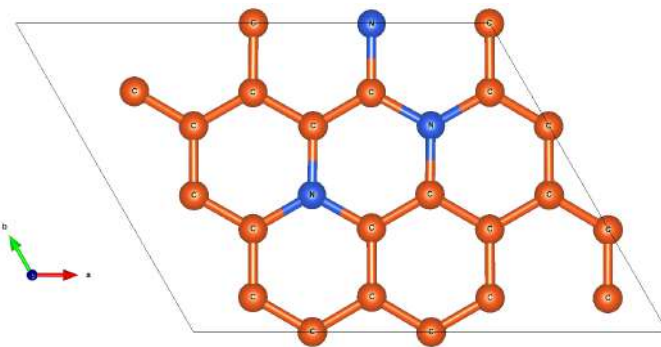
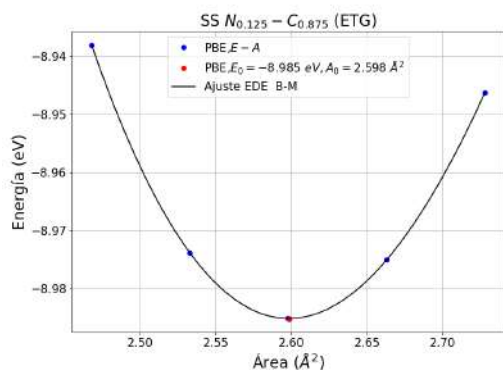
(c) Representación de la celda unitaria expandida.

Figura 76: a) Representación de energía contra área para la composición Boro Nitrógeno B_xN_{1-x} ($x = 0.875$), en solución sólida (SS) con una estructura tipo grafeno (ETG), donde la relajación es únicamente atómica. En b) se observa la celda unitaria y en c) la expansión de dicha celda, visualizadas con VESTA.

XVII. Anexo VIII: Optimización de parámetros de red (Relajación atómica) en el sistema Nitrógeno-Carbono de solución sólida (SS) y en estructura tipo grafeno (ETG)

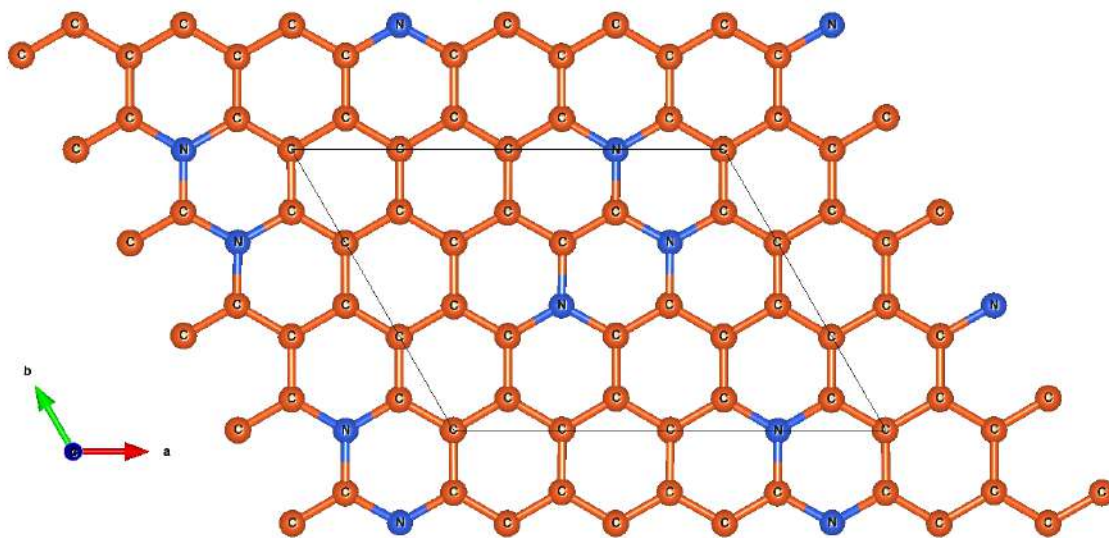
Este anexo está dedicado a mostrar las optimizaciones geométricas, a través del método Birch Murnaghan, para el sistema Nitrógeno-Carbono en estructura tipo grafeno de solución sólida. Se seleccionaron algunos puntos en aquellas estructuras no obtenidas para entender el comportamiento del sistema. En caso de formación de la estructura, será señalado solo el punto de mínima energía.

a. $SS N_{0.125}C_{0.875}$ (ETG)



(a) Ajuste $B - M$ (relajación atómica).

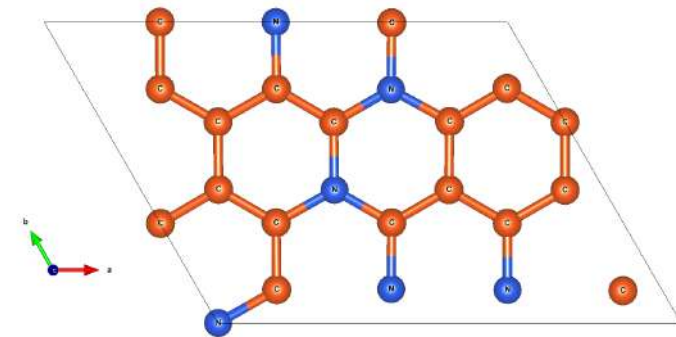
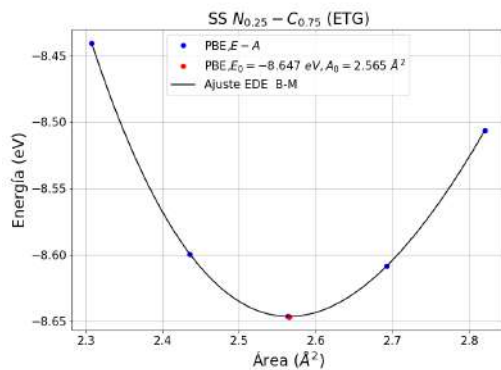
(b) Representación de celda unitaria



(c) Representación de la celda unitaria expandida.

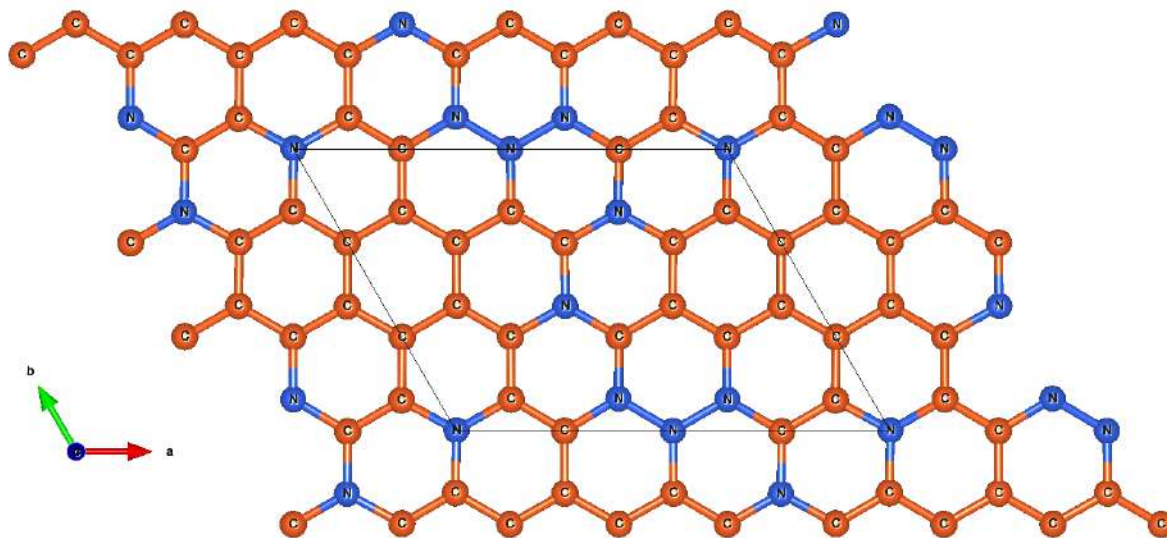
Figura 77: a) Ajuste realizado con la ecuación de estado Birch Murnaghan (EDE BM) para la composición Boro Nitrógeno N_xC_{1-x} ($x = 0.125$), en solución sólida con una estructura tipo grafeno (ETG), donde la relajación es únicamente atómica. En b) se observa la celda unitaria y en c) la expansión de dicha celda, visualizadas con VESTA.

b. $SS N_{0.25}C_{0.75}$ (ETG)



(a) Ajuste $B - M$ (relajación atómica).

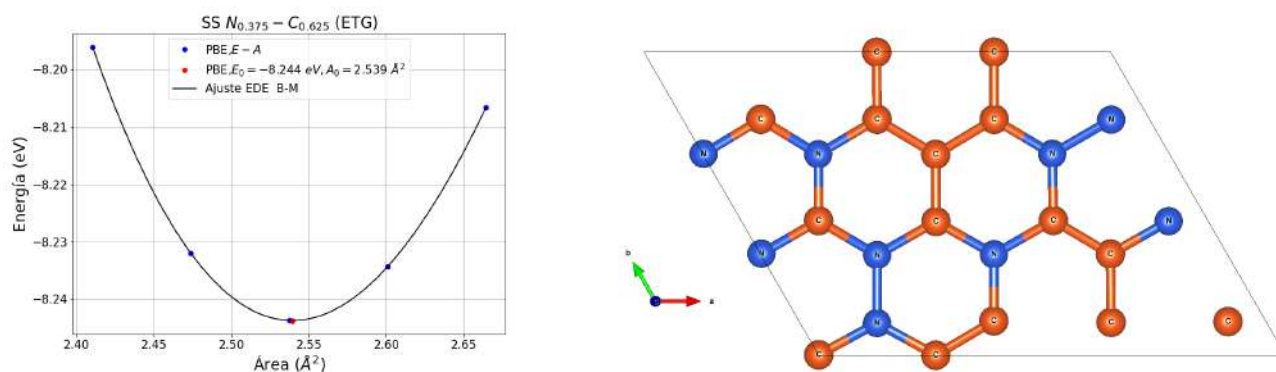
(b) Representación de celda unitaria



(c) Representación de la celda unitaria expandida.

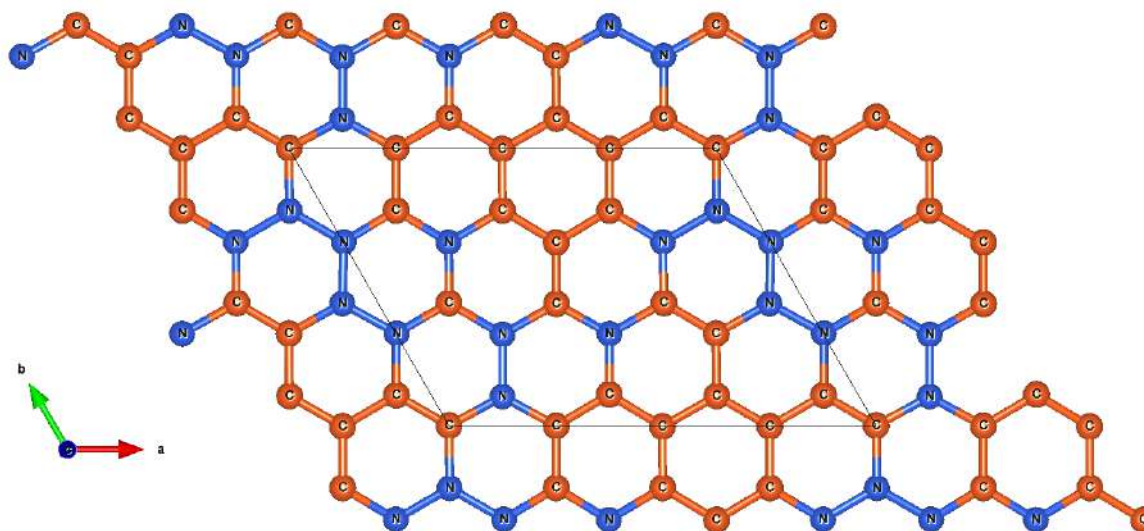
Figura 78: a) Ajuste realizado con la ecuación de estado Birch Murnaghan (EDE BM) para la composición Nitrógeno Carbono N_xC_{1-x} ($x = 0.25$), en solución sólida con una estructura tipo grafeno (ETG), donde la relajación es únicamente atómica. En b) se observa la celda unitaria y en c) la expansión de dicha celda, visualizadas con VESTA.

c. $SS N_{0.375}C_{0.625}$ (ETG)



(a) Ajuste $B - M$ (relajación atómica).

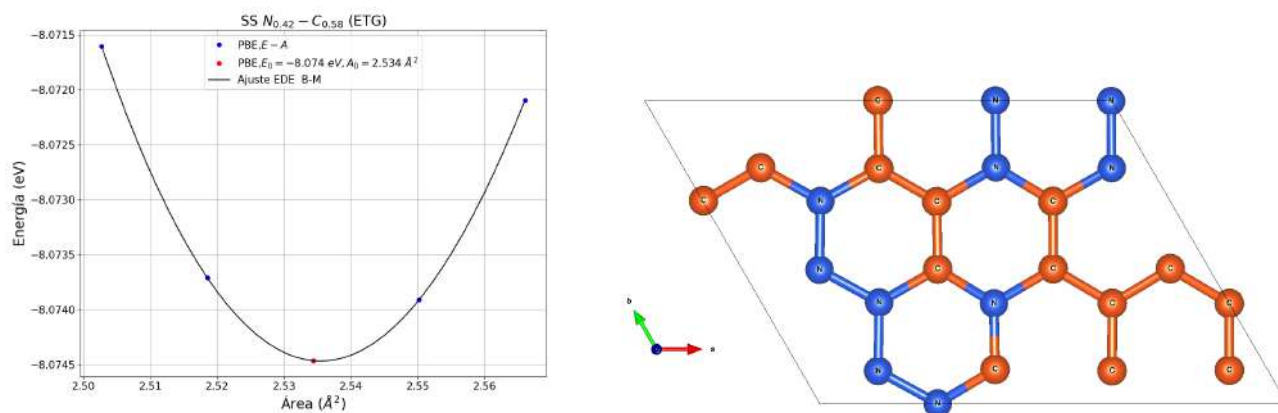
(b) Representación de celda unitaria



(c) Representación de la celda unitaria expandida.

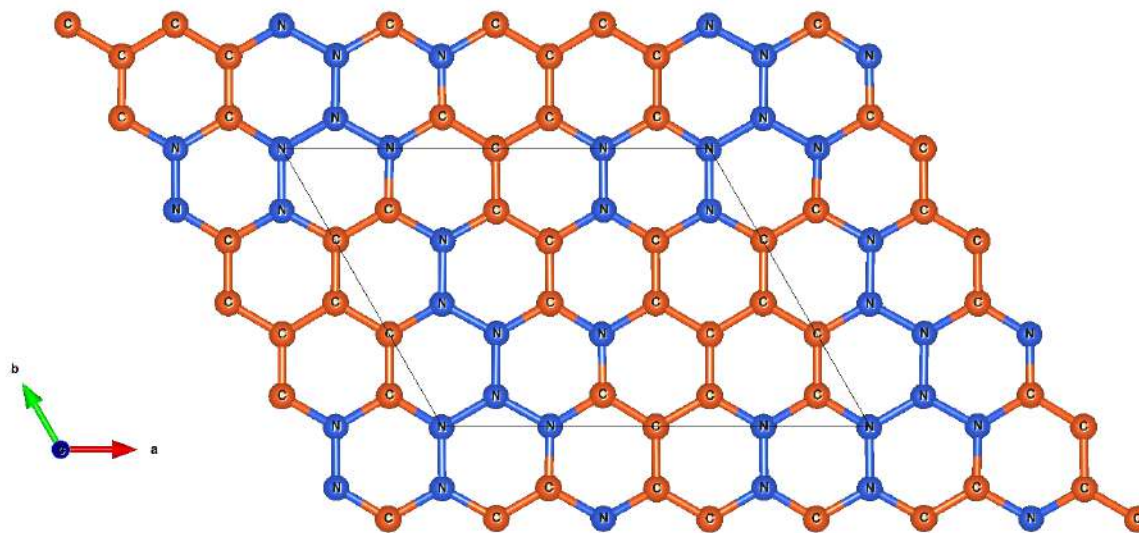
Figura 79: a) Ajuste realizado con la ecuación de estado Birch Murnaghan (EDE BM) para la composición Nitrógeno Carbono N_xC_{1-x} ($x = 0.375$), en solución sólida con una estructura tipo grafeno (ETG), donde la relajación es únicamente atómica. En b) se observa la celda unitaria y en c) la expansión de dicha celda, visualizadas con VESTA.

d. $SS N_{0.42}C_{0.58}$ (ETG)



(a) Ajuste $B - M$ (relajación atómica).

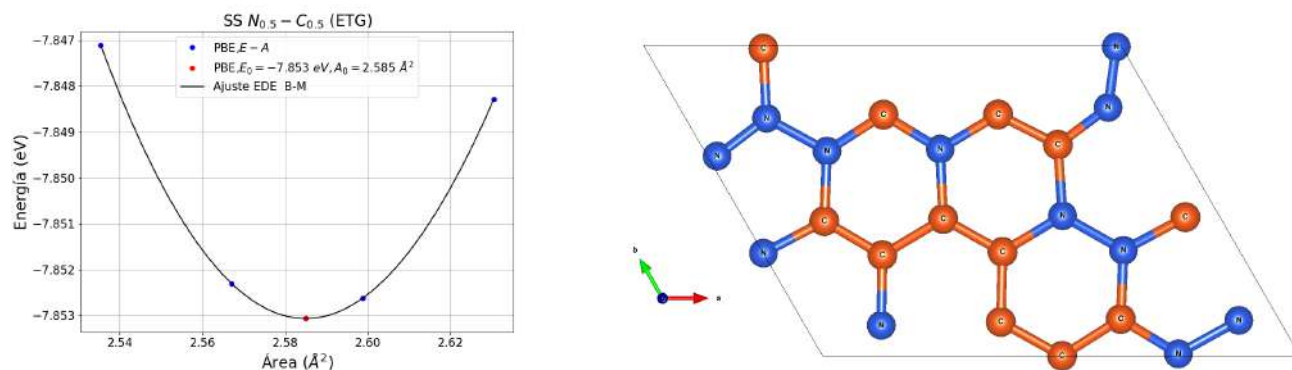
(b) Representación de celda unitaria



(c) Representación de la celda unitaria expandida.

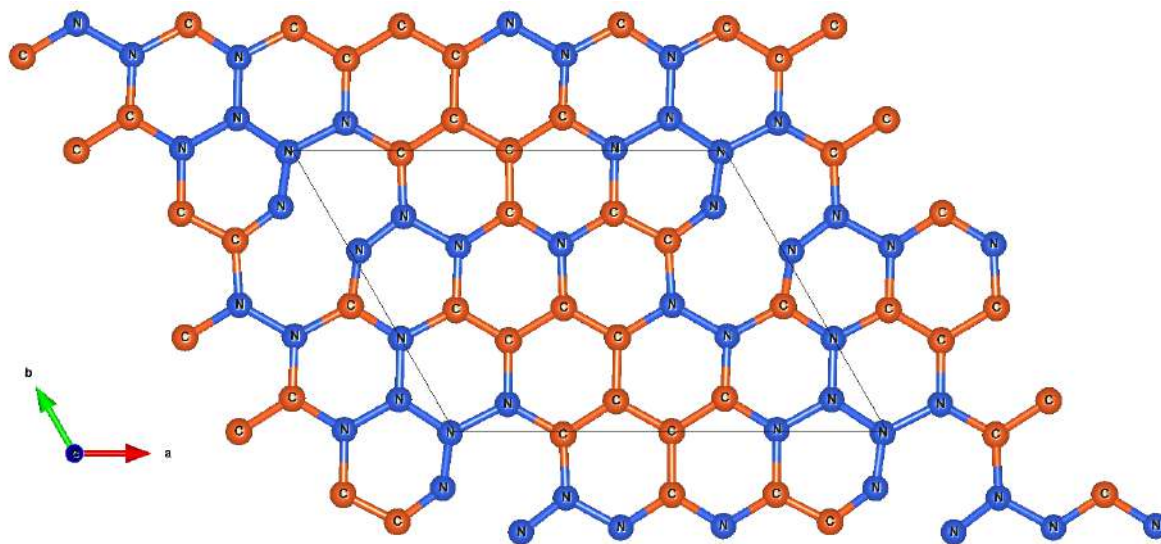
Figura 80: a) Ajuste realizado con la ecuación de estado Birch Murnaghan (EDE BM) para la composición Nitrógeno Carbono N_xC_{1-x} ($x = 0.42$), en solución sólida con una estructura tipo grafeno (ETG), donde la relajación es únicamente atómica. En b) se observa la celda unitaria y en c) la expansión de dicha celda, visualizadas con VESTA.

e. $SS N_{0.50}C_{0.50}$ (ETG)



(a) Ajuste $B - M$ (relajación atómica).

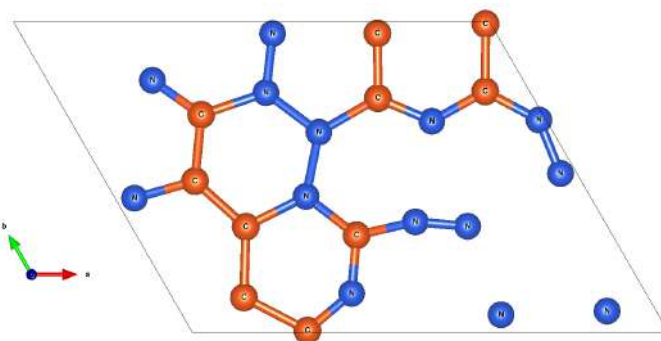
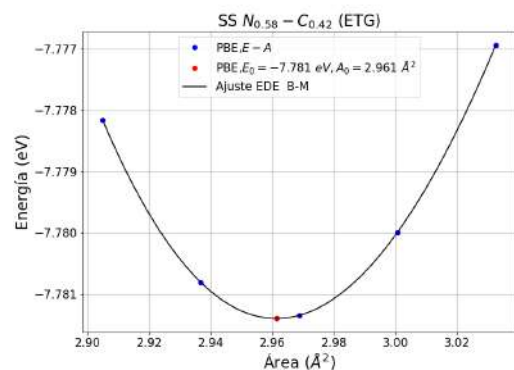
(b) Representación de celda unitaria



(c) Representación de la celda unitaria expandida.

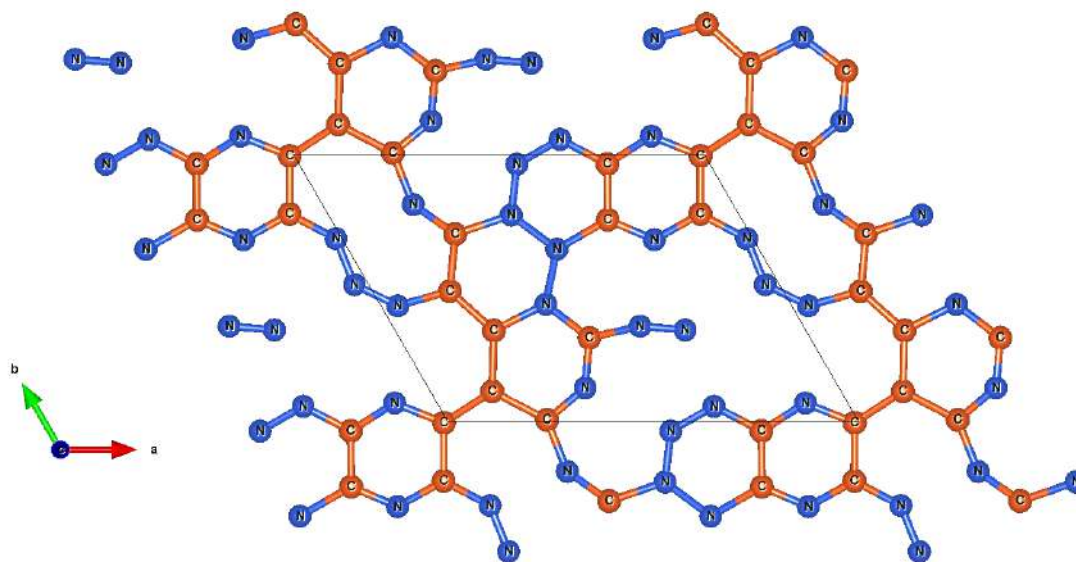
Figura 81: a) Ajuste realizado con la ecuación de estado Birch Murnaghan (EDE BM) para la composición Nitrógeno Carbono N_xC_{1-x} ($x = 0.50$), en solución sólida con una estructura tipo grafeno (ETG), donde la relajación es únicamente atómica. En b) se observa la celda unitaria y en c) la expansión de dicha celda, visualizadas con VESTA.

f. $SS N_{0.58}C_{0.42}$ (ETG)



(a) Ajuste $B - M$ (relajación atómica).

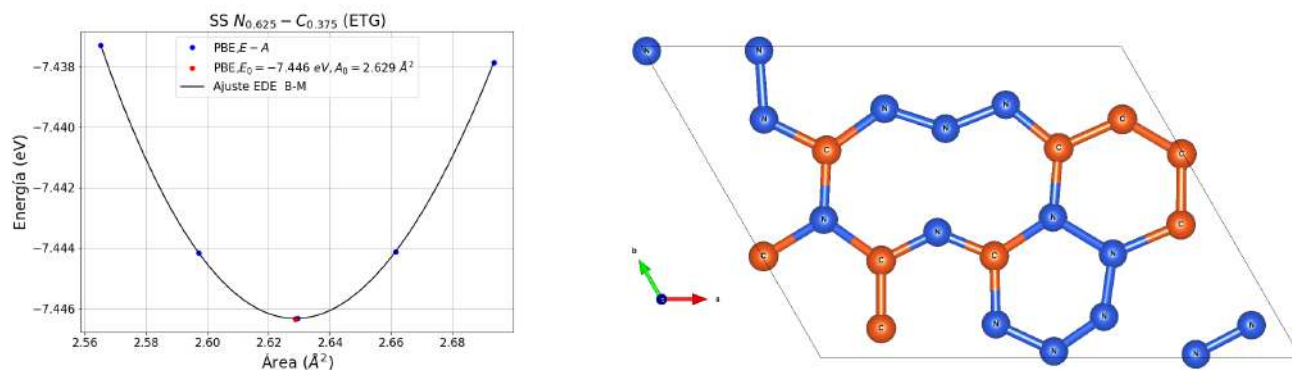
(b) Representación de celda unitaria



(c) Representación de la celda unitaria expandida.

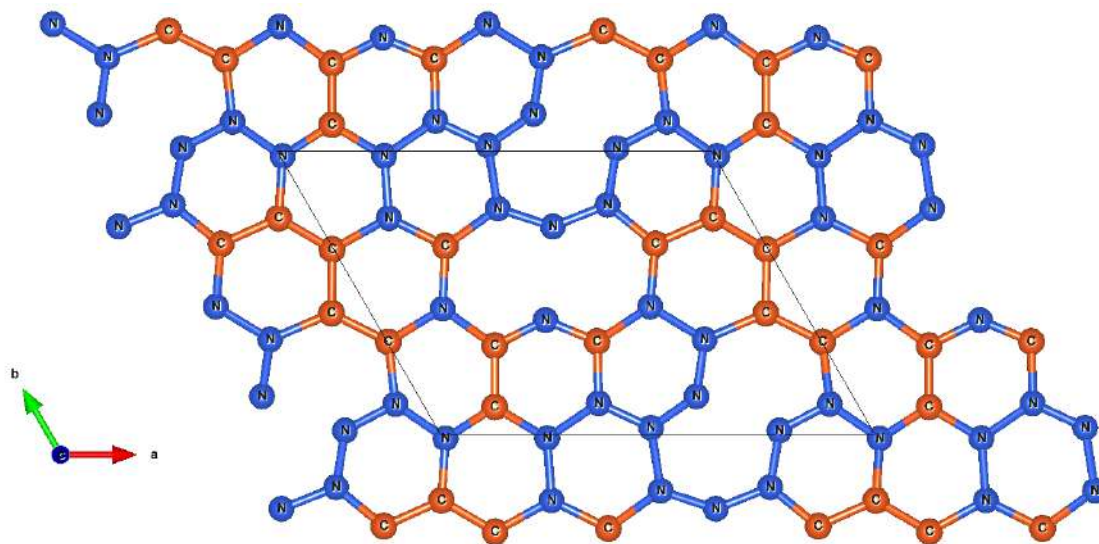
Figura 82: a) Ajuste realizado con la ecuación de estado Birch Murnaghan (EDE BM) para la composición Nitrógeno Carbono N_xC_{1-x} ($x = 0.58$), en solución sólida con una estructura tipo grafeno (ETG), donde la relajación es únicamente atómica. En b) se observa la celda unitaria y en c) la expansión de dicha celda, visualizadas con VESTA.

g. $SS N_{0.625}C_{0.375}$ (ETG)



(a) Ajuste $B - M$ (relajación atómica).

(b) Representación de celda unitaria



(c) Representación de la celda unitaria expandida.

Figura 83: a) Ajuste realizado con la ecuación de estado Birch Murnaghan (EDE BM) para la composición Nitrógeno Carbono N_xC_{1-x} ($x = 0.625$), en solución sólida con una estructura tipo grafeno (ETG), donde la relajación es únicamente atómica. En b) se observa la celda unitaria y en c) la expansión de dicha celda, visualizadas con VESTA.

Referencias

- [1] Angizi, S., Akbar, M. A., Darestani-Farahani, M., y Kruse, P. (2020). Review—Two-Dimensional Boron Carbon Nitride: A Comprehensive Review. *ECS Journal Of Solid State Science And Technology*, 9(8), 083004. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/abb8ef>
- [2] Ashcroft, N. W., y Mermin, N. D. (2011). *Solid State Physics*. Cengage Learning India.
- [3] Azevedo, S., y De Paiva, R. (2006). Structural stability and electronic properties of carbon-boron nitride compounds. *EPL (Europhysics Letters)*, 75(1), 126-132. <https://doi.org/10.1209/epl/i2006-10066-0>
- [4] Baachaoui, S., Aldulaijan, S., Sementa, L., Fortunelli, A., Dhouib, A., y Raouafi, N. (2021). Density Functional Theory Investigation of Graphene Functionalization with Activated Carbenes and Its Application in the Sensing of Heavy Metallic Cations. *The Journal Of Physical Chemistry C*, 125(48), 26418-26428. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c07247>
- [5] Becke, A. D. y Edgecombe, K. E. (1990). A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. *The Journal Of Chemical Physics*, 92(9), 5397-5403. <https://doi.org/10.1063/1.458517>
- [6] Birch, F. (1947). Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. *Physical Review*, 71(11), 809-824. <https://doi.org/10.1103/physrev.71.809>
- [7] Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical Review. B, Condensed Matter*, 50(24), 17953-17979. <https://doi.org/10.1103/physrevb.50.17953>
- [8] Bonini, J. (2020). *Materials design from first principles: methods, models, and tools*. [Tesis de doctorado, Rutgers, The State University of New Jersey]. Repositorio institucional de Rutgers, The State University of New Jersey: <https://rucore.libraries.rutgers.edu/rutgers-lib/65026/>
- [9] Borysiuk, J., Bozek, R., Strupinski, W., Wysmolek, A., Grodecki, K., Stepniewski, R. y Baranowski, J. M. (2009). Transmission electron microscopy and scanning tunneling microscopy investigations of graphene on 4H-SiC(0001). *Journal Of Applied Physics*, 105(2). <https://doi.org/10.1063/1.3065481>
- [10] Bostwick, A., Ohta, T., Seyller, T., Horn, K. y Rotenberg, E. (2006). Experimental Determination of the Spectral Function of Graphene. *arXiv (Cornell University)*. <https://doi.org/10.48550/arxiv.cond-mat/0609660>
- [11] Brechtel, J., Lee, C. y Liaw, P. K. (2023). High-entropy materials: fundamentals and applications. *Journal of Materials Research and Technology*, 23, 5967–5971. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.02.189>

- [12] Buonocore, F., Capasso, A., Celino, M., Lisi, N. y Pulci, O. (2021). Tuning the Electronic Properties of Graphane via Hydroxylation: An Ab Initio Study. *The Journal Of Physical Chemistry C*, 125(29), 16316-16323. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c04397>
- [13] Callen, H. B.(1960). *Thermodynamics, an introduction to the physical theories of equilibrium thermostatics and irreversible thermodynamics*. Japón, John Wiley and Sons, Inc.
- [14] Callister, William D. y Rethwisch, David G. (2018). *Materials Science and Engineering an introduction*. 10ma ed. Estados Unidos de América. Reverté.
- [15] Cantor, B., Chang, I. T. H., Knight, P. y Vincent, A. J. B. (2004). Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering A*, 375–377, 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
- [16] Chalmers, B. (1968). *Metalurgia física* (F. Muñoz del Corral, Trad.). Madrid: Aguilar. (Trabajo original publicado como Physical metallurgy).
- [17] Chen, X., Wang, Z., Ma, S., Ji, V., y Chu, P. K. (2010). Microstructure and tribological properties of ternary BCN thin films with different carbon contents. *Diamond And Related Materials*, 19(10), 1225-1229. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.06.013>
- [18] Chou, K. (2022). General solution model and its new progress. *International Journal Of Minerals Metallurgy And Materials*, 29(4), 577-585. <https://doi.org/10.1007/s12613-022-2411-x>
- [19] Easo, P.G., Raabe, D., y Ritchie, R. O. (2019). High-entropy alloys. *Nature Reviews Materials*, 4(8), 515-534. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4>
- [20] Eya, H. I., Ntsoenzok, E., y Dzade, N. Y. (2020). First-Principles Investigation of the Structural, Elastic, Electronic, and Optical Properties of α - and β -SrZrS₃: Implications for Photovoltaic Applications. *Materials*, 13(4), 978. <https://doi.org/10.3390/ma13040978>
- [21] Fang, L., Ohfuji, H., Shinmei, T. y Irifune, T. (2011). Experimental study on the stability of graphitic C₃N₄ under high pressure and high temperature. *Diamond And Related Materials*, 20(5-6), 819-825. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.03.034>
- [22] Gao, M. C., Yeh, J.-W., Liaw, P. K. y Zhang, Y.(2016). *High-entropy alloys: Fundamentals and applications*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-27013-5>
- [23] Garcia Filho, F. D. C., Ritchie, R. O., Meyers, M. A. y Monteiro, S. N. (2022). Cantor-derived medium-entropy alloys: bridging the gap between traditional metallic and high-entropy alloys. *Journal of Materials Research and Technology*, 17, 1868–1895. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.01.118>
- [24] George, E. P., Raabe, D., y Ritchie, R. O. (2019). High-entropy alloys. *Nature Reviews Materials*, 4(8), 515–534. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4>

- [25] Greiner, W., Neise, K. y Stöcker, H.(1995). *Thermodynamics and statistical mechanics*.3ra ed. Estados Unidos de América. Springer
- [26] Himmel, H. (2019). Electron-Deficient Triborane and Tetraborane Ring Compounds: Synthesis, Structure, and Bonding. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(34), 11600-11617. <https://doi.org/10.1002/anie.201900563>
- [27] Hofmann, P. (2008). *Solid State Physics: An introduction*.1ra ed. Wiley-VCH.
- [28] Horton, M. K., Huck, P., Yang, R. X., Munro, J. M., Dwaraknath, S., Ganose, A. M., Kingsbury, R. S., Wen, M., Shen, J. X., Mathis, T. S., Kaplan, A. D., Berket, K., Riebesell, J., George, J., Rosen, A. S., Spotte-Smith, E. W. C., McDermott, M. J., Cohen, O. A., Dunn, A., . . . Persson, K. A. (2025). Accelerated data-driven materials science with the Materials Project. *Nature Materials*, 24(10), 1522-1532. <https://doi.org/10.1038/s41563-025-02272-0>
- [29] Howe, J. Y., Rawn, C. J., Jones, L. E. y Ow, H. (2003). Improved crystallographic data for graphite. *Powder Diffraction*, 18(2), 150-154. <https://doi.org/10.1154/1.1536926>
- [30] Jain, A., Ong, S. P., Hautier, G., Chen, W., Richards, W. D., Dacek, S., Cholia, S., Gunter, D., Skinner, D., Ceder, G. y Persson, K. A. (2013). Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*, 1(1). <https://doi.org/10.1063/1.4812323>
- [31] Jeon, S., Song, W., Cha, M., Song, I., Kim, Y., Kim, S. H., Park, C., Jung, D. S., Jung, M. W. y An, K. (2013). Direct synthesis of electrical-conductivity-controlled boron-carbonitride films on SiO₂ substrates. *Journal Of The Korean Physical Society*, 63(6), 1152-1155. <https://doi.org/10.3938/jkps.63.1152>
- [32] Kaloni, T. P., Joshi, R. P., Adhikari, N. P., y Schwingenschlögl, U. (2014). Band gap tuning in BN-doped graphene systems with high carrier mobility. *Applied Physics Letters*, 104(7). <https://doi.org/10.1063/1.4866383>
- [33] Kaneti, Y. V., Benu, D. P., Xu, X., Yuliarto, B., Yamauchi, Y. y Goldberg, D. (2021). Borophene: Two-dimensional Boron Monolayer: Synthesis, Properties, and Potential Applications. *Chemical Reviews*, 122(1), 1000-1051. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00233>
- [34] Kaxiras, E. y Joannopoulos, J. D. (2019). *Quantum Theory of Materials*.1ra ed. Singapur.Cambridge.
- [35] Kittel, Charles. (2003). *Introducción a la física del estado sólido*. 3ra ed. [Traducido al español de Introduction to Solid State Physics]. España. Reverté.
- [36] Koumpouras, K. y Larsson, J. A. (2020). Distinguishing between chemical bonding and physical binding using electron localization function (ELF). *Journal Of Physics Condensed Matter*, 32(31), 315502. <https://doi.org/10.1088/1361-648x/ab7fd8>

- [37] Kresse, G. y Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3), 1758–1775. doi:10.1103/physrevb.59.1758
- [38] Kresse, G. y Furthmüller, J. (1996a). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1), 15–50. doi:10.1016/0927-0256(96)00008-0
- [39] Kresse, G. y Furthmüller, J. (1996b). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54(16), pp. 11169–11186. doi:10.1103/physrevb.54.11169
- [40] Kresse, G. y Hafner, J. (1993). Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 47(1), pp. 558–561. doi:10.1103/physrevb.47.558
- [41] Kresse, G., y Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review. B, Condensed Matter*, 59(3), 1758-1775. <https://doi.org/10.1103/physrevb.59.1758>
- [42] Kumar, A., Singh, A., y Suhane, A. (2022). Mechanically alloyed high entropy alloys: existing challenges and opportunities. *Journal of Materials Research and Technology*, 17, 2431–2456. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.01.141>
- [43] Kuno Masaru. (2012). *Introductory Nanoscience*. Estados Unidos de América. Garland Science, Taylor & Francis Group.
- [44] Kurapov, D., Neuschütz, D., Cremer, R., Pedersen, T., Wuttig, M., Dietrich, D., Marx, G., y Schneider, J. (2002). Synthesis and mechanical properties of BCN coatings deposited by PECVD. *Vacuum*, 68(4), 335-339. [https://doi.org/10.1016/s0042-207x\(02\)00506-7](https://doi.org/10.1016/s0042-207x(02)00506-7)
- [45] Li, C., Cao, C. y Zhu, H. (2003). Preparation of graphitic carbon nitride by electrodeposition. *Chinese Science Bulletin*, 48(16), 1737. <https://doi.org/10.1360/03wb0011>
- [46] Li, C. (2024). Research on Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) prepared by template-based method and its photocatalytic properties. *Applied And Computational Engineering*, 89(1), 165-171. <https://doi.org/10.54254/2755-2721/89/20241082>
- [47] Li, K., Chen, M., Chen, L., Zhao, S., Xue, W., Han, Z., y Han, Y. (2023). Synthesis of g-C₃N₄ Derived from Different Precursors for Photodegradation of Sulfamethazine under Visible Light. *Processes*, 11(2), 528. <https://doi.org/10.3390/pr11020528>
- [48] Li, Weigu, Huang, Y., Liu, Y., Tekell, M. C. y Fan, D. (2019). Three dimensional nano-superstructures made of two-dimensional materials by design: Synthesis, properties, and applications. *Nano Today*, 29, 100799. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2019.100799>

- [49] Li, Wenshu, Wang, B., Huang, X., Liu, B., Brechtel, J. y Liaw, P. K. (2022). Mechanical behavior and shear band of a powder-metallurgy-fabricated CoCrFeMnNi high-entropy alloy during high strain-rate deformation. *Journal of Materials Research and Technology*, 21, 1461–1478. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.09.106>
- [50] Liu, T., Chen, Y., Zhang, M., Yuan, L., Zhang, C., Wang, J. y Fan, J. (2017). A first-principles study of gas molecule adsorption on borophene. *AIP Advances*, 7(12). <https://doi.org/10.1063/1.5005959>
- [51] Liu, Z. (2009). First-Principles Calculations and CALPHAD Modeling of Thermodynamics. *Journal Of Phase Equilibria And Diffusion*, 30(5), 517-534. <https://doi.org/10.1007/s11669-009-9570-6>
- [52] Martin, R. M. (2004). *Electronic structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press.
- [53] Martínez-Guerra, E., Cifuentes-Quintal, M. E. y De Coss, R. (2015). Grafeno un paso hacia el futuro. *Mundo Nano Revista Interdisciplinaria En Nanociencia y Nanotecnología*, 2(1). <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2009.1.53571>
- [54] Masago, A., Shirai, K. y Katayama-Yoshida, H. (2006). Crystal stability of α - and β -boron. *Physical Review B*, 73(10). <https://doi.org/10.1103/physrevb.73.104102>
- [55] Mazalan, E., Aziz, M. S. A., Amin, N. A. S., Ismail, F. D., Roslan, M. S. y Chaudhary, K. (2023). First-principles study on crystal structures and bulk modulus of $CuInX_2$ ($X = S, Se, S-Se$) solar cell absorber. *Journal of Physics Conference Series*, 2432(1), 012009. doi:10.1088/1742-6596/2432/1/012009
- [56] Mbayachi, V. B., Ndayiragije, E., Sammani, T., Taj, S., Mbuta, E. R. y Khan, A. U. (2021). Graphene synthesis, characterization and its applications: A review. *Results In Chemistry*, 3, 100163. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100163>
- [57] Miracle, D. B. (2019). High entropy alloys as a bold step forward in alloy development. *Nature Communications*, 10(1). doi:10.1038/s41467-019-09700-1
- [58] Momma, K. y Izumi, F. (2011). VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal Of Applied Crystallography*, 44(6), 1272-1276. <https://doi.org/10.1107/s0021889811038970>
- [59] Monkhorst, H. J., y Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review. B, Solid State*, 13(12), 5188-5192. <https://doi.org/10.1103/physrevb.13.5188>
- [60] Nemani, S. K., Torkamanzadeh, M., Wyatt, B. C., Presser, V., y Anasori, B. (2023). Functional two-dimensional high-entropy materials. *Communications Materials*, 4(1). <https://doi.org/10.1038/s43246-023-00341-y>

- [61] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. y Firsov, A. A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696), 666-669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- [62] Otto, F., Yang, Y., Bei, H. y George, E.P. (2013). Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 61(7), 2628–2638. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.01.042>
- [63] Özcelik, V. O., Aktürk, O. Ü., Durgun, E. y Ciraci, S. (2015). Prediction of a two-dimensional crystalline structure of nitrogen atoms. *Physical Review B*, 92(12). <https://doi.org/10.1103/physrevb.92.125420>
- [64] Ozkan, D., y Karaoglanli, A. C. (2021). High entropy alloys: Production, properties and utilization areas. *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, 8(1),164-181. <https://doi.org/10.31202/ecjse.800968>
- [65] Paudel, H. P., Lander, G. R., Crawford, S. E. y Duan, Y. (2024). Sensing at the Nanoscale Using Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond: A Model for a Quantum Pressure Sensor. *Nanomaterials*, 14(8), 675. <https://doi.org/10.3390/nano14080675>
- [66] Peng, Q., y De, S. (2012). Tunable band gaps of mono-layer hexagonal BNC heterostructures. *Physica E Low-dimensional Systems And Nanostructures*, 44(7-8), 1662-1666. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2012.04.011>
- [67] Perdew, J. P., Burke, K., y Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>
- [68] Perebeinos, V. y Vogt, T. (2004). Jahn-Teller transition in TiF₃ investigated using density-functional theory. *Physical Review B*, 69(11). <https://doi.org/10.1103/physrevb.69.115102>
- [69] Pickering, E. J., y Jones, N. G. (2016). High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects. *International Materials Reviews*, 61(3), 183–202. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1180020>
- [70] Podgoršek, A., Jacquemin, J., Pádua, A. A. H. y Costa Gomes, M. F. (2016). Mixing Enthalpy for Binary Mixtures Containing Ionic Liquids. *Chemical Reviews*, 116(10), 6075–6106. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00379
- [71] Qin, L., Yu, J., Kuang, S., Xiao, C. y Bai, X. (2011). Few-atomic-layered boron carbonitride nanosheets prepared by chemical vapor deposition. *Nanoscale*, 4(1), 120-123. <https://doi.org/10.1039/c1nr11387a>
- [72] Rincon, L., Almeida, R., Alvarellós, J. E., Garcia-Aldea, D., Hasmy, A. y Gonzalez, C. (2009). The σ delocalization in planar boron clusters. *Dalton Transactions*, 17, 3328. <https://doi.org/10.1039/b818068g>

- [73] Real Academia Española. (s.f.). Aleación. En Diccionario de la lengua española. Recuperado en 09 de marzo de 2026, de <https://dle.rae.es/aleación>
- [74] Redlich, O., y Kister, A. T. (1948). Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry*, 40(2), 345-348. <https://doi.org/10.1021/ie50458a036>
- [75] Şahin, H., Cahangirov, S., Topsakal, M., Bekaroglu, E., Akturk, E., Senger, R. T., y Ciraci, S. (2009). Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: First-principles calculations. *Physical Review B*, 80(15). <https://doi.org/10.1103/physrevb.80.155453>
- [76] Sen, S., Moses, K., Bhattacharyya, A. J. y Rao, C. N. R. (2013). Excellent Performance of Few-Layer Borocarbonitrides as Anode Materials in Lithium-Ion Batteries. *Chemistry - An Asian Journal*, 9(1), 100-103. <https://doi.org/10.1002/asia.201301037>
- [77] Serikov, V. V., Kleinerman, N. M., Vershinin, A. V., Mushnikov, N. V., Protasov, A. V., Stashkova, L. A., Gorbатов, O. I., Ruban, A. V. y Gornostyrev, Y. N. (2014). Formation of solid solutions of gallium in Fe–Cr and Fe–Co alloys: Mössbauer studies and first-principles calculations. *Journal Of Alloys And Compounds*, 614, 297-304. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.068>
- [78] Shalíмова, K. V. (1975). *Física de los semiconductores*. Grupo Mir.
- [79] Sholl, D. S. y Steckel, J. A. (2009). *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. John Wiley &
- [80] Simon, S. H. (2013). *The Oxford Solid State Basics*. Oxford University Press.
- [81] Sluiter, M. H. F., y Kawazoe, Y. (2002). Prediction of the mixing enthalpy of alloys. *EPL (Europhysics Letters)*, 57(4), 526-532. <https://doi.org/10.1209/epl/i2002-00493-3>
- [82] Sreeramagiri, P., Alrehaili, H., Wu, X., Dinda, G. y Balasubramanian, G. (2022). Comparison of laser deposition methods for the synthesis of Al_xCoCrFeNi multi-principal element alloy. *Journal of Materials Research and Technology*, 19, 1090–1101. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.05.107>
- [83] Sun, Z., Wu, Y., Han, X., Zhang, G., y Liu, X. (2017). Growth mechanisms of alpha-boron and beta-boron in a copper melt at ambient pressure and its stabilities. *CrystEngComm*, 19(28), 3947-3954. <https://doi.org/10.1039/c7ce00902j>
- [84] Thomas, A., Fischer, A., Goettmann, F., Antonietti, M., Müller, J., Schlögl, R. y Carlsson, J. M. (2008). Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. *Journal Of Materials Chemistry*, 18(41), 4893. <https://doi.org/10.1039/b800274f>

- [85] Thomas, S., y Lee, S. U. (2019). Atomistic insights into the anisotropic mechanical properties and role of ripples on the thermal expansion of h-BCN monolayers. *RSC Advances*, 9(3), 1238-1246. <https://doi.org/10.1039/c8ra08076c>
- [86] Tomaszewicz, I. (2002). The enthalpy of formation of hexagonal boron nitride. *Polish Journal Of Chemistry*, 76(6), 891-899. <http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.baztech-article-BUJ1-0020-0098>
- [87] Toulouse, J. (2022). Review of Approximations for the Exchange-Correlation Energy in Density-Functional Theory. En Springer eBooks (pp. 1-90). https://doi.org/10.1007/978-3-031-22340-2_1
- [88] Wang, X., Wu, R., Xu, T., y Gao, Y. (2021). Mechanical and electrical properties of borophene and its band structure modulation via strain and electric fields: a first-principles study. *Materials Research Express*, 8(6), 065003. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac04ec>
- [89] Weston, L., Wickramaratne, D., Mackoite, M., Alkauskas, A. y Van de Walle, C. G. (2018). Native point defects and impurities in hexagonal boron nitride. *Physical Review B.*, 97(21). <https://doi.org/10.1103/physrevb.97.214104>
- [90] Xiong, K., You, L., Zhang, S., Yang, L., Jin, C., Guo, L., Wang, Y. y Mao, Y. (2023). Pressure and temperature effects on (TiZrTa)C medium-entropy carbide from first-principles. *Journal of Materials Research and Technology*, 23, 2288–2300. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.01.194>
- [91] Xu, B., Lv, M., Fan, X., Zhang, W., Xu, Y. y Zhai, T. (2015). Lattice Parameters of Hexagonal and Cubic Boron Nitrides at High Temperature and High Pressure. *Integrated Ferroelectrics*, 162(1), 85-93. <https://doi.org/10.1080/10584587.2015.1039410>
- [92] Yao, S., Gao, Q. y Widom, M. (2017). Phase diagram of boron carbide with variable carbon composition. *Physical Review B.*, 95(5). <https://doi.org/10.1103/physrevb.95.054101>
- [93] Ye, Y.F., Wang, Q., Lu, J., Liu, C.T. y Yang, Y. (2015). High-entropy alloy: challenges and prospects. *Materials Today*, 19(6), 349–362. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.026>
- [94] Yeh, J. W., Chen, S. K., Lin, S. J., Gan, J. Y., Chin, T. S., Shun, T. T., Tsau, C. H. y Chang, S. Y. (2004). Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 6(5), 299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
- [95] Yeh, J. W., (2006). Recent progress in high-entropy alloys. *European Journal of Control*, 31(6), 633–648. <https://doi.org/10.3166/acsm.31.633-648>

- [96] Yi Qin Gao, Yuri Georgievskii y R.A. Marcus. (1999). On the theory of electron transfer reactions at semiconductor electrode/liquid interfaces. *Journal of Chemical Physics*, 112(7). doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.480918>
- [97] Zakaryan, M. K., Zurnachyan, A. R., Amirkhanyan, N. H., Kirakosyan, H. V., Antonov, M., Rodriguez, M. A., y Aydinyan, S. V. (2022). Novel Pathway for the Combustion Synthesis and Consolidation of Boron Carbide. *Materials*, 15(14), 5042. <https://doi.org/10.3390/ma15145042>
- [98] Zhang, H., Yao, S., y Widom, M. (2016). Predicted phase diagram of boron-carbon-nitrogen. *Physical Review. B*, 93(14). <https://doi.org/10.1103/physrevb.93.144107>
- [99] Zhang, Y., Pei, Q., Sha, Z., y Zhang, Y. (2019). A molecular dynamics study of the mechanical properties of h-BCN monolayer using a modified Tersoff interatomic potential. *Physics Letters A*, 383(23), 2821-2827. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2019.05.055>
- [100] Zhu, W., Huo, W., Wang, S., Wang, X., Ren, K., Tan, S., Fang, F., Xie, Z. y Jiang, J. (2022). Phase formation prediction of high-entropy alloys: a deep learning study. *Journal of Materials Research and Technology*, 18, 800–809. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.01.172>
- [101] Zunger, A., Wei, S.-H., Ferreira, L. G. y Bernard, J. E. (1990). Special quasirandom structures. *Physical Review Letters*, 65(3), 353–356. doi:10.1103/physrevlett.65.353