



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

Facultad de Ingeniería

Ingeniería en Nanotecnología

**Elaboración de un algoritmo metaheurístico para la obtención de estructuras cuasi-aleatorias como una herramienta de cálculos por primeros principios**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA**

PRESENTA:

GUILLERMO VÁZQUEZ TOVAR

Dirigido por:

Diego Germán Espinosa Arbeláez (CIDESI)

José Alonso López Miranda (UAQ)

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO.





Universidad Autónoma de Querétaro  
Facultad de Ingeniería

**ELABORACIÓN DE UN ALGORITMO METAHEURÍSTICO PARA  
LA OBTENCIÓN DE ESTRUCTURAS CUASI-ALEATORIAS  
COMO UNA HERRAMIENTA DE CÁLCULOS POR PRIMEROS  
PRINCIPIOS**

Opción de titulación  
**Tesis**

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de  
Ingeniero en Nanotecnología

**Presenta:**

Guillermo Vázquez Tovar

Dirigido por:

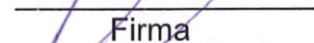
Dr. Diego Germán Espinosa Arbeláez (CIDESI) y  
Dr. José Alonso López Miranda (UAQ)

Comité de Evaluación:

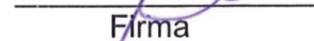
Dr. José Alonso López Miranda (UAQ)  
Presidente

  
Firma

Dr. Diego Germán Espinosa Arbeláez (CIDESI)  
Secretario

  
Firma

Dr. Juan Manuel Alvarado Orozco (CIDESI)  
Vocal

  
Firma

Dr. Alberto Hernández Almada (UAQ)  
Suplente

  
Firma

Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo (UAQ)  
Suplente

  
Firma

Centro Universitario  
Querétaro, QRO  
México  
Marzo 2019



## Resumen

La técnica de Estructura Especial Cuasi-Aleatoria (EECA) se utiliza para simular el estado aleatorio de una aleación, lo cual es necesario para estudiar aleaciones de cualquier tipo. El sistema  $Ti_{1-x}Al_xN$  cuenta con una subred que puede ser ocupada únicamente por átomos metálicos haciendo a ésta una solución sólida candidata a ser estudiada por esta técnica. En este trabajo de tesis se propone un algoritmo metaheurístico para resolver el problema de la obtención de una estructura aleatoria. Y además, una metodología sencilla para el cálculo preciso de constantes elásticas mediante cálculos por primeros principios. Obteniendo, al final, un proceso completo de estudio de aleaciones. Esta metodología nos arroja resultados congruentes con la literatura en la entalpía de mezcla para el sistema  $Ti_{1-x}Al_xN$ , que describen el compuesto como uno metaestable a todas concentraciones con un máximo en  $x = 0.625$ . Al aplicar el algoritmo para la obtención de constantes elásticas se obtienen tendencias claras para las tres constantes elásticas macroscópicas cúbicas, coincidiendo con lo reportado en la literatura.

## Abstract

Special Quasirandom Structures (SQS) technique is used to simulate the random state of an alloy, which is needed for the study of any alloy. The system  $Ti_{1-x}Al_xN$  has a distinct sublattice that can be occupied only by metallic atoms, making such system a solid solution candidate for this approach. In this thesis a metaheuristic algorithm to solve the problem of finding a random structure is proposed. And then, a simple methodology for the precise calculus of elastic constants from ab initio calculations. Obtaining, at the end, a complete process for alloy study. This methodology gives coherent results when compared to those available in the literature for the mixing enthalpy in the system  $Ti_{1-x}Al_xN$ , they describe the compound as a metastable one at any concentration, with a maximum in  $x = 0.625$ . When the elastic constants calculator algorithm was applied, clear trends for the three macroscopic cubic elastic constants were obtained, matching those available in the literature.

## **Agradecimientos**

Al Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial por sus instalaciones y asistencia durante mi periodo de asistente de investigación.

Al Laboratorio de Superficies y Manufactura Aditiva, a sus investigadores, trabajadores y estudiantes que me apoyaron con recursos, consejos y amistad.

A mi asesor el Dr. Diego Germán Espinosa Arbeláez que me dio la oportunidad y confianza para poder realizar una tesis en el área de Ciencia de Materiales Computacional.

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados Unidad Monterrey por los recursos otorgados y la hospitalidad dentro de sus instalaciones.

Al Dr. Andrés Manuel Garay Tapia que apoyó con asesoría, e incontables favores en cada etapa de mi proceso de titulación.

Al Dr. Juan Manuel Alvarado Orozco que me abrió las puertas de su laboratorio, y por su interés en mi formación académica desde que empecé a formar parte del equipo.

Al Dr. Raymundo Arróyave por su interés en mi trabajo y el apoyo que me brindó para continuar en mi formación académica.

A mis amigos de la carrera, que me brindaron un ambiente de compañerismo en el cual todos nos apoyamos para crecer como personas y profesionistas.

Al SimLab por su apoyo en la investigación y su amistad durante este difícil periodo profesional.

Al Dr. José Alonso López Miranda que como profesor influyó en mí el interés por la aplicación de la ciencia computacional en los materiales, y que como asesor me ayudó en mis últimas etapas como universitario.

Al Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo por su guía como profesor y por la temprana inducción a la ciencia en la licenciatura.

Al Dr. Alberto Hernández Almada por su ayuda en las etapas finales de la tesis.

A la Universidad Autónoma de Querétaro que me brindó los conocimientos y habilidades, no solo los necesarios para mi carrera profesional, sino en mi crecimiento personal.

Los autores agradecen al proyecto nacional CONACYT Fronteras de la Ciencia (2015-02-1077), por el financiamiento a las actividades científicas.

Los autores agradecen al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México perteneciente a la red de laboratorios nacionales CONACYT, por los recursos computacionales, el apoyo y la asistencia técnica. No. de Proyecto: 201803002N

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

*Dedicada a mis padres y hermanos, quien son mi fuente de inspiración  
y mi motivación para seguir adelante.*

## Índice de Contenidos

Resumen .....	3
Abstract .....	3
Agradecimientos.....	4
Índice de Contenidos .....	7
Índice de Figuras .....	11
Índice de Tablas.....	14
1. Introducción .....	15
1.1. Planteamiento del Problema.....	15
1.2. Justificación.....	15
1.3. Objetivos .....	16
1.3.1. General.....	16
1.3.2. Específicos.....	16
1.4. Hipótesis.....	17
2. Antecedentes.....	17
2.1. Teoría de Cooperaciones.....	17
2.2. Expansión por Clúster .....	17
2.3. Funciones Clúster.....	19
2.4. Aproximación por promediación directa .....	19
2.5. Funciones de Correlación.....	20
2.6. Estructuras Especiales Cuasi-Aleatorias .....	21
2.7. Parámetros de orden de corto alcance de Warren-Cowley .....	23
2.8. Enumeración de las superestructuras a partir de una red padre .....	29
2.9. Generación de superredes .....	30



2.10.	Algoritmo de Enumeración.....	31
2.11.	Figuras y funciones de correlación para el caso cristalino Cúbico Centrado en las Caras (CCC) .....	31
2.11.1.	Figuras de dos vértices .....	32
2.11.2.	Figuras de tres vértices .....	33
2.11.3.	Figuras de cuatro vértices.....	34
2.12.	Algoritmos de Computación Social.....	34
2.13.	Algoritmo de Optimización por Enjambre de Partículas (OEP).....	35
2.14.	Aplicación del algoritmo OEP para un espacio de soluciones no convencional	39
2.15.	Teoría de los Funcionales de la Densidad (TFD) .....	42
2.15.1.	Ecuación de Schrödinger.....	42
2.15.2.	Teorema de Hohenberg-Kohn.....	43
2.15.3.	Ansatz de Kohn-Sham.....	44
2.16.	Termodinámica.....	45
2.16.1.	Entalpía.....	46
2.16.2.	Energía libre de Gibbs.....	46
2.17.	Relajación de la Estructura en una EECA .....	46
2.18.	Sistemas Nitruros.....	48
2.18.1.	Nitruro de Aluminio .....	49
2.18.2.	Nitruro de Titanio .....	50
2.18.3.	Nitruro de Titanio Aluminio.....	50
2.19.	Constantes elásticas .....	50
2.20.	Constantes elásticas por medio de cálculos TFD.....	52
3.	Metodología .....	54
3.1.	Generación de Estructuras Especiales Cuasi-aleatorias.....	54

3.1.1.	Generación de la superred .....	54
3.1.2.	Búsqueda exhaustiva .....	60
3.1.3.	Caso de aleatoriedad completa .....	61
3.1.4.	Caso de ordenamiento.....	62
3.1.5.	Caso de clusterizado .....	63
3.1.6.	Resultados para todo el espacio de búsqueda .....	64
3.1.7.	Algoritmo de Búsqueda .....	66
3.1.8.	Resultados para el estado aleatorio para diferentes composiciones ....	70
3.1.8.1.	Superred utilizada.....	71
3.1.8.2.	Composición $x = 0.0625$ .....	74
3.1.8.3.	Composición $x = 0.1250$ .....	75
3.1.8.4.	Composición $x = 0.1875$ .....	76
3.1.8.5.	Composición $x = 0.2500$ .....	78
3.1.8.6.	Composición $x = 0.3125$ .....	79
3.1.8.7.	Composición $x = 0.3750$ .....	80
3.1.8.8.	Composición $x = 0.4375$ .....	82
3.1.8.9.	Composición $x = 0.5000$ .....	83
3.1.8.10.	Posiciones atómicas .....	86
3.1.9.	Análisis de Resultados .....	87
3.2.	Cálculos por TFD de propiedades estructurales del sistema AlTiN .....	88
3.2.1.	Energía de Formación.....	88
3.2.2.	Entalpía de Mezclado .....	89
3.2.3.	Análisis de Resultados .....	90
3.3.	Cálculo de constantes elásticas para el sistema AlTiN.....	92
3.3.1.	Teoría expandida de cálculos de deformación-esfuerzo.....	92

3.3.2.	Arquitectura general del programa .....	94
3.3.3.	Deformaciones .....	94
3.3.4.	Pseudo-inversa .....	96
3.3.5.	Uso de datos .....	97
3.3.6.	Aplicación a una Estructura Especial Cuasi-Aleatoria .....	99
3.3.7.	Estudio de Convergencia .....	100
3.3.8.	Resultados para el caso $Ti1 - xAlxN$ .....	102
3.3.9.	Análisis de Resultados .....	109
4.	Conclusiones .....	111
5.	Bibliografía .....	112

## Índice de Figuras

Figura 1: Punto de red y sus respectivos primeros vecinos (en gris) y segundos (en azul) dentro de una proyección periódica.....	24
Figura 2: Representación de la celda periódica (una superred de 6 átomos) con vectores unitarios en negro, y con sus átomos de la base remarcados en negro. ....	25
Figura 3: Combinaciones posibles para una cadena de seis entradas y dos etiquetas.....	26
Figura 4: Tres casos posibles para una superred de 6 átomos. Todas las demás combinaciones han sido eliminadas debido a la translación de la superred. ....	26
Figura 5: Líneas de primeros vecinos en los tres sistemas diferentes para una superred de seis puntos. ....	27
Figura 6: Líneas de segundos vecinos en los tres sistemas diferentes para una superred de seis puntos. ....	28
Figura 7: Figura de una MNH tipo columna.....	30
Figura 8: Figuras de dos vértices. De izquierda a derecha, y de arriba a abajo representan del primero al sexto vecino. ....	33
Figura 9: Figuras de tres vértices. De segundo vecino más lejano (izq.) y tercer vecino más lejano (der.).....	33
Figura 10: Figuras de cuatro vértices. Arriba, figura de primer vecino. Abajo, dos figuras de segundo vecino (misma nomenclatura) no equivalentes. ....	34
Figura 11: En este diagrama se muestra la aplicación de una velocidad $V_i(t)$ a una posición $x_i(t - 1)$ obteniendo una nueva solución $x_i(t)$ . Esta operación es la central en el algoritmo OEP debido que aquí es donde el aprendizaje social y el aprendizaje particular aportan a la solución del problema. ....	38
Figura 12: Aplicación de un operador intercambio a una cadena de nodos, como una herramienta en la exploración de soluciones para el PVA. ....	40
Figura 13: Aplicación de una secuencia de intercambio a una cadena de nodos. .	40
Figura 14: Proceso detallado para la obtención de una Secuencias Básica de Intercambios que lleve a una cadena B a una A. ....	41
Figura 15: Ejemplo de la presentación de una red CCC, donde se utilizan los vectores de la red primitiva y la base de átomos (solo uno, en el origen).....	55

Figura 16: Construcción de la red, se utilizan las réplicas necesarias de la base atómica para obtener los vecinos que el cálculo posterior de parámetros de orden utilizará. .....	55
Figura 17: A partir de las repeticiones de la celda primitiva se obtienen los vectores que apuntan a todos los vecinos de cierta esfera de vecinos a) esfera de primeros vecinos b) de segundos vecinos.....	56
Figura 18: Superred generada y vectores unitarios de esta, comparados con la celda unitaria en la cual se puede acomodar esta periodicidad .....	59
Figura 19: Sistema periódico generado a partir de una transformación unimodular del sistema anterior a uno que consta de 4 celdas convencionales CCC.....	60
Figura 20: Figura de aleatoriedad encontrada mediante búsqueda exhaustiva .....	62
Figura 21: Vista convencional de la supercelda de ordenamiento para la esfera de primeros vecinos.....	62
Figura 22: En esta perspectiva es más claro como esta estructura es la que favorece los enlaces entre distintas especies. ....	63
Figura 23: Vista convencional de la supercelda con clusterizado para la esfera de primeros vecinos.....	64
Figura 24: En esta perspectiva es más claro como esta estructura es la que favorece los enlaces entre la misma especie.....	64
Figura 25: Resultados para el parámetro de WC para los primeros cinco vecinos. En azul el primer vecino, en rojo el segundo, en negro el tercero, en verde el cuarto y en morado el quinto.....	65
Figura 26: Proceso detallado para la obtención de una Secuencias Básica de Intercambios que lleve a una cadena B a una A usada en el algoritmo realizado en este trabajo.....	68
Figura 27: Posiciones internas de todos los átomos en la superred generada. ....	73
Figura 28: Figura EECA para la composición $x=0.0625$ .....	75
Figura 29: Figura EECA para la composición $x = 0.1250$ .....	76
Figura 30: Figura EECA para la composición $x=0.1875$ .....	77
Figura 31: Figura EECA para la composición $x=0.2500$ .....	79
Figura 32: Figura EECA para la composición $x=0.3125$ .....	80



Figura 33: Figura EECA para la composición $x=0.3750$ .....	82
Figura 34: Figura EECA para la composición $x=0.4375$ .....	83
Figura 35: Figura EECA para la composición $x=0.5000$ .....	85
Figura 36: Energías de formación obtenidas para el sistema $Ti1 - xAlxN$ .....	89
Figura 37: Entalpía de mezcla para el sistema $Tix Al1 - xN$ . Cada uno de los puntos es una de las EECAs estudiadas. ....	90
Figura 38: Resultados obtenidos en comparación con los reportados por varios autores.....	91
Figura 39: Ejemplo de un archivo de entrada para el programa desarrollado.....	94
Figura 40: Ejemplo de una matriz de deformación a partir del archivo de entrada de la Figura 39 .....	98
Figura 41: Matriz pseudo-inversa.....	98
Figura 42: Matriz de rigidez en notación Voigt .....	99
Figura 43: Valores obtenidos para diferentes magnitudes y sentidos de deformación.....	100
Figura 44: Valores de constantes elásticas de corte para los diferentes conjuntos de deformaciones.....	101
Figura 45: Resultados de constantes elásticas macroscópicas cúbicas para todo el rango de composiciones en el sistema $Ti1 - xAlxN$ .....	107
Figura 46: Resultados obtenidos en comparación con los reportados por Tasnadi et al.(Tasnádi et al., 2010) .....	108

## Índice de Tablas

Tabla 1: Valores de probabilidad, composición, y parámetro de orden para los tres sistemas diferentes para una $m$ de 1 (primeros vecinos). .....	27
Tabla 2: Valores de probabilidad, composición, y parámetro de orden para los tres sistemas diferentes para una $m$ de 1 (primeros vecinos). .....	28
Tabla 3: Valores de probabilidad, composición, y parámetro de orden para los tres sistemas diferentes para una $m$ de 2 (segundos vecinos). .....	28
Tabla 4: Resultados para el caso $x=0.0625$ .....	74
Tabla 5: Resultados para diferentes funciones de correlación .....	75
Tabla 6: Resultados para el caso $x = 0.1250$ .....	75
Tabla 7: Resultados para diferentes funciones de correlación .....	76
Tabla 8: Resultados para el caso $x=0.1875$ .....	77
Tabla 9: Resultados para diferentes funciones de correlación .....	77
Tabla 10: Resultados para el caso $x=0.2500$ .....	78
Tabla 11: Resultados para diferentes funciones de correlación .....	78
Tabla 12: Resultados para el caso $x=0.3125$ .....	79
Tabla 13: Resultados para diferentes funciones de correlación .....	80
Tabla 14: Resultados para el caso $x=0.3750$ .....	81
Tabla 15: Resultados para diferentes funciones de correlación .....	81
Tabla 16: Resultados para el caso $x=0.4375$ .....	82
Tabla 17: Resultados para diferentes funciones de correlación .....	83
Tabla 18: Resultados para el caso $x=0.5000$ .....	84
Tabla 19: Resultados para diferentes funciones de correlación .....	84
Tabla 20: Tipo de especie para el espacio atómica en las EECAs generadas. ....	86
Tabla 21: Grupo espacial al que pertenece la simetría de la EECA utilizada en cada composición. ....	103
Tabla 22: Resultados para todas las 21 constantes elásticas diferentes para todo el rango de composiciones del sistema $Ti1 - xAlxN$ .....	104
Tabla 23: Resultados obtenidos para las constantes elásticas macroscópicas para el sistema $Ti1 - xAlxN$ .....	106

## 1. Introducción

### 1.1. Planteamiento del Problema

El estudio por primeros principios de las aleaciones no es trivial, se requiere del uso de herramientas extras para obtener resultados confiables. El orden de los átomos en una celda periódica afecta de manera significativa los resultados obtenidos por los cálculos de Teoría de los Funcionales de la Densidad (TFD). (Mayrhofer et al., 2008)

La solución propuesta por Zunger et al. es el método de la Estructura Especial Cuasi-aleatoria (EECA). Este método propone una estructura periódica de cierto número finito de átomos en la cual sus propiedades más relevantes son muy parecidas al caso de una aleación periódica perfecta (Zunger et al., 1990). Por lo tanto, el problema de simular una aleación infinita se convierte en encontrar un arreglo periódico que sirva como sustituto en los cálculos TFD.

El número de arreglos posibles en una celda relativamente grande (32 átomos) es enorme, por lo que una búsqueda exhaustiva no es posible. El software disponible en este momento no satisface en su totalidad los requerimientos del grupo. (van de Walle, 2009) Asimismo, la herramienta dentro del software VASP para el cálculo de constantes elásticas requiere de demasiado poder computacional comparado con el que cuenta hoy el grupo de trabajo. (Le Page and Saxe, 2002).

El algoritmo propuesto en este trabajo de tesis es editable y de acuerdo con una función objetivo puede encontrar estructuras con ordenamiento específico, optimizando el uso de tiempo computacional. Además, el algoritmo para el cálculo de constantes elásticas es una alternativa de menor requerimiento computacional al algoritmo disponible en el paquete VASP.

### 1.2. Justificación

Se propone este tema de tesis en congruencia con el conocimiento adquirido a través de mi estancia en la carrera Ingeniería en Nanotecnología, aplicando métodos de investigación proporcionados en los últimos semestres de la carrera relacionados al área de la Física del Estado Sólido.

Este estudio se justifica con la necesidad de código propio para el estudio de aleaciones por medio de primeros principios que guíe la investigación experimental en recubrimientos duros. El código desarrollado en esta tesis es más versátil que el código de terceros debido a que permite un mayor control y selectividad en los parámetros del algoritmo.

Esta tesis forma parte del proyecto nacional “ESTUDIO Y ENTENDIMIENTO DE LA DEGRADACIÓN Y ESTABILIDAD DE SISTEMAS DE RECUBRIMIENTOS DUROS LUBRICANTES PARA APLICACIONES DE MEDIANA Y ALTA TEMPERATURA” cuyo objetivo es el de contestar diversas preguntas científicas fundamentales en el área de los recubrimientos duros. Por lo tanto, la tesis comparte justificación con lo planteado en el proyecto: desarrollar un modelo experimental basado en resultados de modelos computacionales.

Este proyecto fue otorgado al Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial (CIDESI), y contaba con el apoyo de varios investigadores asociados, entre ellos, el Dr. Andrés Manuel Garay Tapia investigador del Centro de Investigación en Materiales Unidad Monterrey quien coordinó la investigación teórica y aportó las facilidades computacionales, así como la licencia de software VASP con la que se planea publicar parte del trabajo realizado en la tesis.

### **1.3. Objetivos**

#### **1.3.1. General**

Realizar un algoritmo de optimización para encontrar una Estructura Especial Cuasi-aleatoria con geometría específica que permita simular una solución sólida (p.ej. AlTiN).

#### **1.3.2. Específicos**

- Realizar un algoritmo de parámetros editables que permita generar estructuras con ordenamiento específico de acuerdo a una función objetivo (p. ej. clusterizado y ordenamiento).
- Verificar la precisión del algoritmo comparando las estructuras y matrices elásticas obtenidas para el  $Ti_{1-x}Al_xN$  con reportes bibliográficos.

#### 1.4. Hipótesis

Dentro de la variedad de algoritmos sociales que aún no han sido usados dentro de este espacio de búsqueda, el algoritmo de optimización por enjambre de partículas es un enfoque nuevo que encontrará estructuras especiales cuasi-aleatorias óptimas para el estudio por teoría de los funcionales de la densidad. Es decir, se obtendrán valores coherentes para los parámetros estructurales y elásticos del sistema  $Ti_xAl_{1-x}N$ .

## 2. Antecedentes

### 2.1. Teoría de Cooperaciones

El método de variaciones por clúster (MVC) es una técnica de aproximación para el tratamiento de los fenómenos por cooperaciones en sistemas periódicos. El método es una generalización no trivial de la aproximación de campo promedio que, aunque se comporta clásicamente cerca de puntos críticos, da resultados muy precisos afuera de las regiones críticas. Así, el MVC es bueno tanto para estudiar transiciones de orden, o para investigar el comportamiento crítico de sistemas complejos. (Sanchez et al., 1984)

Kikuchi et al. desarrolló este método para el fenómeno de orden-desorden explicado para una red Ising cúbica simple tridimensional. Este método se comprobó bueno para la aproximación de la entropía del sistema. (Kikuchi, 1951)

### 2.2. Expansión por Clúster

El cálculo de las propiedades de una aleación sustitucional aleatoria por medio de modelos estructurales (por ejemplo, los necesarios para un cálculo de primeros principios por medio de la Teoría de los Funcionales de la Densidad) eran generados por medio de una elección aleatoria de los sitios a ocupar.

Como herramienta introductoria para el método que se usará en esta Tesis, se tiene que presentar el método a partir del cual se desarrolló: la expansión por clúster. Pero antes es importante introducir los métodos estadísticos que podrían ser usados para resolver este problema en sistemas desordenados.

Por ejemplo, en una aleación sustitucional binaria con una red de  $N$  sitios puede ocurrir en  $2^N$  arreglos atómicos posibles (configuraciones)  $\sigma$ . Cada configuración exhibe ciertas propiedades físicas (energía total, banda prohibida, densidad de estados, etc).



La propiedad medible  $\langle E \rangle$  (en este caso, la energía total), se puede representar como un promedio del conjunto de todas las  $2^N$  configuraciones  $\sigma$ .

$$\langle E \rangle = \sum_{\sigma}^{2^N} p(\sigma) E(\sigma) \quad (1)$$

Donde  $p(\sigma)$  es la matriz de densidad que aporta la probabilidad de encontrar la configuración  $\sigma$  en un conjunto de sistemas.

El problema con este acercamiento es obviamente la cantidad cálculos necesarios, para después promediar estos valores. Para no caer en el uso de este nivel de poder computacional, se ha buscado la forma de realizar de técnicas de muestreo, o de utilizar una configuración de gran tamaño.

Aunque una mejor forma de atacar este problema es por medio de la expansión por clústeres que nace a partir de la teoría de redes (aquellas desarrolladas por Kikuchi, Sánchez y de Fontaine, entre otros) que discretiza cada configuración en las “figuras” que la componen, y representan la propiedad física  $E(\sigma)$  en términos de una suma de interacciones elementales  $J_f$  de las figuras  $f$  constituyentes. La figura se define por el número de átomos localizados en sus vértices (que puede ser una figura puntual, pares, triples, etc.) y el orden de la longitud que los separa (que puede ser hasta el primer, segundo, tercer vecino, etc.).(Kikuchi, 1951; Sanchez et al., 1984; Zunger et al., 1990)

El estudio de la estabilidad de fases en aleaciones sustitucionales es de un gran interés tecnológico. Debido a la complejidad de los sistemas multicomponentes, la teoría para resolver el problema binario fue desarrollado antes. Sin embargo, la mayoría de las aleaciones de importancia práctica son multicomponentes. La expansión por clúster es una herramienta de estudio energético de las aleaciones con respecto al reordenamiento de átomos, con la energía siendo parametrizada con respecto a interacciones efectivas de pares y de multisitios.(Wolverton and De Fontaine, 1994)

Esto último es de igual manera para el caso binario como para el caso multicomponente, sin embargo, hay algunas diferencias, en especial al momento de definir

las funciones clúster, que son mejor abordadas en un caso completo en el cual el número de componentes  $k$  que puede ocupar un sitio sea indistinto.

### 2.3. Funciones Clúster

Si se considera un sistema cristalino de  $N$  puntos de red. Cada punto en la red es caracterizado por un número de ocupación  $\sigma_p$ . Así cualquier ocupación posible puede ser totalmente especificada por un vector de tamaño  $N$ ,  $\sigma = \{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N\}$ .

El objetivo de las funciones cluster es encontrar una set completo de funciones ortonormales que representan fielmente la contribución de la figura al sistema total.(Sanchez et al., 1984)

Por lo tanto, para formar estas funciones es posible utilizar diferentes funciones puntuales que pueden estar formadas por una variedad de bases como los polinomios de Chebychev, o funciones trigonométricas y variables puntuales (valores que describen el tipo de átomo que se encuentra en un sitio), que pueden ser a su vez números enteros positivos o números enteros que se encuentran alrededor del cero, respectivamente.

Para definir funciones de  $\sigma$  es necesario definir funciones puntuales, de las cuales sus productos forman las correspondientes funciones cluster. Para que éstas sean completadas en el espacio de las  $k^N$  configuraciones, el producto interno de dos funciones está definido como:

$$\langle f(\sigma), g(\sigma) \rangle = \frac{1}{k^N} \sum_{\sigma} f(\sigma)g(\sigma) \quad (2)$$

Varias funciones bases para formar estas funciones ortonormales se han propuesto ya.(Wolverton and De Fontaine, 1994)

### 2.4. Aproximación por promediación directa

Para concluir con la teoría referente a la expansión por cluster. Es importante definir los coeficientes efectivos de interacción (CEI). Los cuales son el producto principal de todo este proceso, en el cual se aprovecha la ortonormalidad de las funciones cluster, donde para una figura dada  $f$ , y los índices ( $s$ ) de las funciones puntuales que lo forman, está dada

por el producto interno de la función cluster  $\Gamma$  con la energía total del sistema (en este caso).

$$V_{\alpha}^{(s)} = \left\langle \Gamma_{\alpha}^{(s)}, E(\sigma) \right\rangle \quad (3)$$

Donde el producto interno actúa sobre toda las configuraciones. Para la evaluación de este CEI se puede usar la “Aproximación por promediación directa” donde el producto interno se trunca a un pequeño número de configuraciones  $\sigma$ .

Típicamente es necesario un promedio de 40 a 50 configuraciones para obtener auto-consistencia.(Zunger et al., 1990; Wolverton and De Fontaine, 1994)

## 2.5. Funciones de Correlación

La correlación asociada con el cluster  $\alpha$  puede ser definida como

$$\rho_{\alpha}(\sigma) = \left\langle \Gamma_{\alpha'}(\sigma) \right\rangle_{\alpha} \quad (4)$$

donde el promedio del conjunto  $\langle \dots \rangle$  es sobre todos los clusters  $\alpha'$  que son equivalentes por simetría al clúster  $\alpha$ .(Van De Walle et al., 2013)

La ecuación 4 puede ser reducida aún más con el uso de la multiplicidad por cluster  $\alpha$ , el cual es el número de figuras efectivas por punto de red (en el caso de figuras de dos vértices es la mitad del número de vecinos, pues cada uno de sus vecinos comparte esa misma figura). Y con el número de puntos en la celda periódica.

Además, en el caso binario el cálculo de la correlación en una celda ordenada se reduce a encontrar solo la correlación para la única función cluster posible para una figura, pues los índices se reducen solamente a dos casos: el vértice está o no está en el cluster. Por lo tanto solo se evalúa el productorio de los spines (1, y -1, las funciones puntuales se reducen a solo estos dos valores).

En el caso ternario las funciones de correlación han sido principalmente descritas con funciones base (puntuales) obtenidas a partir de polinomios de Chebychev, y de funciones trigonométricas, con valores de  $\sigma$  de  $\{0,1,2\}$  y  $\{-1,0,1\}$  respectivamente. En el

caso de una figura de dos vértices siempre se tendrán tres funciones cluster, pues son completamente simétricas existiendo dos funciones clúster de índices  $\{1,1\}$  y  $\{2,2\}$ , y la función con índices  $\{1,2\}$  y  $\{2,1\}$  son equivalentes, solo que con una multiplicidad doble a la que tendría la figura en un caso binario. En el caso de figuras de tres vértices las funciones de correlación serán cuatro si es completamente simétrica (triángulo equilátero), y si no lo es, variará dependiendo de cuantos lados de la figura (triángulo) son iguales. El mismo razonamiento solo que para un número mayor de funciones clúster aplica para el número de funciones cluster para figuras de más vértices.

## 2.6. Estructuras Especiales Cuasi-Aleatorias

En los finales de los años ochenta, Zunger et al. demostraron que es posible diseñar estructuras especiales cuasi-aleatorias (EECA) que imitan para un número pequeño de átomos, las primeras funciones de correlación físicamente más relevantes de una estructura perfectamente aleatoria mucho mejor que las técnicas anteriores (Ferreira et al., 1989; Zunger et al., 1990).

Introducen una forma completamente innovadora para describir las propiedades de las aleaciones. En sí, en los artículos científicos pertinentes se busca resolver, si uno puede construir la celda unitaria, ocupando sus sitios de red por cualquiera de los átomos implicados en la solución sólida respetando la proporción definida, una configuración “especial” con la que la estructura en general, refleje fielmente el promedio del conjunto (la función de correlación) de una aleación infinita perfectamente aleatoria. Además, uno de los objetivos requeridos por la infraestructura computacional de aquellos tiempos, era que estas “superceldas” pudieran ser “calculables” con un número de sitios por celda lo suficientemente bajo, cumpliendo esto se tendría una estructura cristalina adecuada para un cálculo por primeros principios. (Zunger et al., 1990)

Para el grupo de trabajo involucrado en el trabajo actual esto sigue siendo un factor importante solo que no limitante.

La generación de una EECA deberá buscar reducir la diferencia entre las funciones de correlación de una estructura ordenada propuesta a las del estado desordenado.

La obtención de una estructura especial cuasi-aleatoria es una solución al problema del cálculo de propiedades estructurales de una aleación utilizando una metodología de expansión por clúster, pero en vez de proponer estructuras y evaluar sus propiedades y sus funciones de correlación, se fijan las funciones de correlación y se busca una estructura periódica que mejor asemeje éstas.

Aunque las capacidades computacionales han mejorado notablemente, sigue siendo de utilidad el uso de este acercamiento para grupos de investigadores que no cuenten con una capacidad computacional lo suficientemente alta como para realizar varios cálculos de primeros principios para varias composiciones (como lo requerido por la metodología de expansión por cluster).

Describir aleaciones aleatorias por medio de estructuras periódicas claramente introducirá correlaciones equivocadas después de una cierta distancia (“errores de periodicidad”). De cualquier forma, muchas propiedades físicas de los sólidos son caracterizadas por longitudes de escalas microscópicas que pueden ser ordenadas de acuerdo a su aportación para formar una jerarquía. Es decir, nuestra estructura electrónica reproducirá fielmente aquellas propiedades definidas por el arreglo de corto alcance de los materiales, generalmente las distancias a primeros vecinos son las interacciones que afectan de mayor manera algunas propiedades del sólido. (Zunger et al., 1990)

Las figuras que en una de sus aristas tienen una longitud de un vecino de red alejado, son las que suelen ser despreciables en un cálculo de expansión por cluster, así que por lo regular no se toman en cuenta en la obtención de una EECA. Además si éstas contienen varios vértices constituyentes es difícil encontrar una estructura que minimice la correlación de ésta y de algunas otras figuras al mismo tiempo.

Por lo tanto, la elección de las figuras a usar tanto en una expansión por cluster como en una EECA es en sí misma todo un parámetro a optimizar para cada sistema que se requiera estudiar.

En el caso desordenado las correlaciones para una composición específica son fáciles de calcular pues pueden ser derivadas directamente de la composición promedio de cada uno de los puntos de red (como los puntos de red son indistintos todos tienen la misma



probabilidad de ser ocupados por un átomo de una especie específica). Aunque como las funciones puntuales usadas para una función cluster cambian, las funciones de correlación pueden ser diferentes incluso para la misma figura (van de Walle, 2009).

### 2.7. Parámetros de orden de corto alcance de Warren-Cowley

Los parámetros de orden de corto alcance (OCA)  $\alpha_j$  son usados comúnmente para cuantificar la aleatoriedad de una distribución atómica de los sitios de red. Es decir, son una herramienta para estudiar el estado de orden en un sistema.

Dentro del marco teórico descrito hasta el momento el parámetro de Warren-Cowley entra como una manera especial de correlación-par (para figuras de dos vértices), que fue propuesta inicialmente como una descripción aproximada de la distribución de átomos de soluto en la matriz de una aleación binaria. (Cowley, 1950a)

En su trabajo J. M. Cowley utiliza resultados obtenidos por métodos de difracción de rayos X para medir los parámetros de corto y largo alcance. Con esto Cowley mostró que estos son coeficientes de Fourier en la expansión de las intensidades difractadas en términos de las coordenadas de la red recíproca. En este trabajo se usan los parámetros de corto alcance para describir el orden de la aleación  $Cu_3Au$  después de la temperatura crítica. Estos parámetros describen la tendencia para cada átomo a estar rodeado por un número mayor al esperado (debido a la composición) de átomos diferentes.

Este parámetro es descrito por la ecuación:

$$\alpha_{BA}^m = 1 - p_{BA}^m / X_A \quad (5)$$

Donde  $p_{BA}^m$  es la probabilidad de encontrar un átomo tipo  $A$  en la esfera de vecinos número  $m$  alrededor de un átomo tipo  $B$ , siendo  $X_A$  la composición total de la especie  $A$ .

Siendo el parámetro  $\alpha_m^{BA}$  especial para cada vecindad  $m$ . (Cowley, 1950a; Cowley, 1950b)

La teoría desarrollada por J. M. Cowley y su profesor B. E. Warren era completa para sistemas binarios, sin embargo, el interés práctico en las aleaciones es bastante dirigido hacia aquellas que son multicomponentes. Con este fin, De Fontaine extendió la

definición de Warren-Cowley presentando parámetros OCA como correlaciones par en un sistema de n componentes.

Estas funciones de correlación pueden ser representadas como  $n^2$  parámetros OCA. Estos parámetros tipo par se reducen a la expresión anterior cuando son aplicados en un sistema binario. Aunque son pertinentes para sistemas multicomponentes, no consideran más de dos especies atómicas al mismo tiempo, describiendo sólo parcialmente al sistema.

$$\alpha_{BC}^m = \frac{p_{BC}^m - X_C}{\delta_{BC} - X_C} \quad (6)$$

Podemos aplicar este parámetro a un sistema de periodicidad corta y simple como se muestra en la figura, donde la red original es una simple en dos dimensiones, en este caso, se tiene una coordinación de dos en el caso de la primer y el segundo vecino. (de Fontaine, 1971)

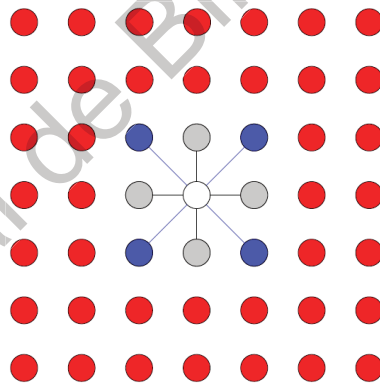
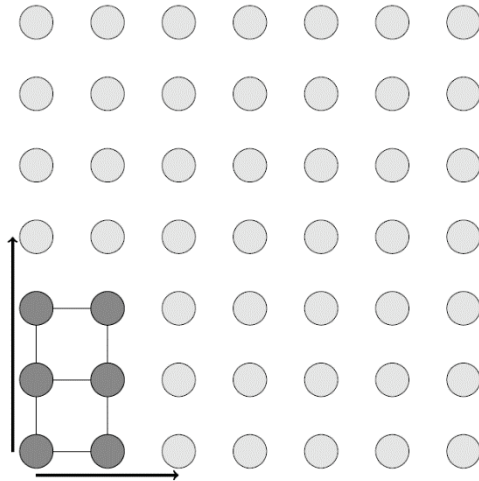


Figura 1: Punto de red y sus respectivos primeros vecinos (en gris) y segundos (en azul) dentro de una proyección periódica.

Si usamos una celda periódica que encierre seis átomos y en la que dos de estos pueden ser de un tipo A y el resto tipo B (sistema binario de composición  $X_A = 1/3$ ) se tiene que se pueden obtener tres casos no duplicados, la teoría que permite predecir estos casos es tomada más adelante, sin embargo es importante introducir una noción intuitiva de la repetición de sistemas por simetría.



*Figura 2: Representación de la celda periódica (una superred de 6 átomos) con vectores unitarios en negro, y con sus átomos de la base remarcados en negro.*

Representación de la celda periódica (un superred de 6 átomos) con vectores unitarios en negro, y con sus átomos de la base remarcado en negro.

Las combinaciones posibles dentro de estos átomos base son 15, pues son las combinaciones posibles para una cadena de 6 caracteres.

000011  
 000101  
 000110  
 001001  
 001010  
 001100  
 010001  
 010010  
 010100  
 011000  
 100001  
 100010  
 100100  
 101000  
 110000

Figura 3: Combinaciones posibles para una cadena de seis entradas y dos etiquetas.

Sin embargo, para estas combinaciones y esta periodicidad solo hay tres sistemas distintos, que son los siguientes:

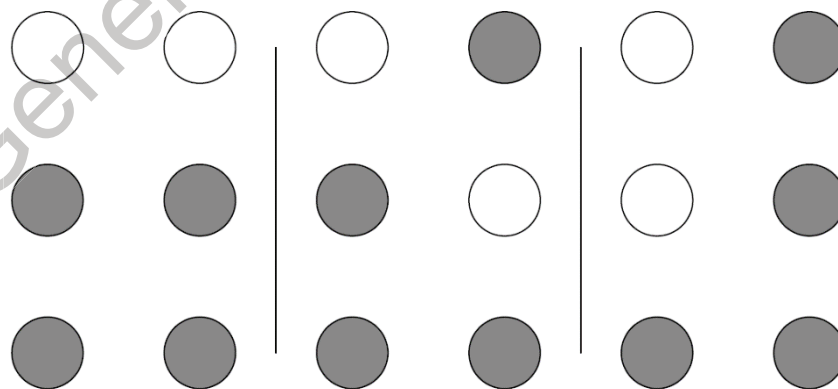


Figura 4: Tres casos posibles para una superred de 6 átomos. Todas las demás combinaciones han sido eliminadas debido a la translación de la superred.

Para obtener los parámetros de red como los describió De Fontaine es necesario obtener  $p_m^{BA}$  que es la probabilidad de que un átomo A rodea un átomo B.

También es evidente que el parámetro  $BA$  en el caso binario se reduce a la expresión propuesta por Warren-Cowley.

$$\alpha_{BA} = \frac{p_{BA} - X_A}{-X_A} = 1 - \frac{p_{BA}}{X_A} \quad (7)$$

Para obtener la probabilidad se hace un conteo del número de átomos B alrededor de un átomo A, y se divide sobre el número de átomos A multiplicado por la coordinación a esta distancia.

Tabla 1: Valores de probabilidad, composición, y parámetro de orden para los tres sistemas diferentes para una  $m$  de 1 (primeros vecinos).

Número de B	Número de A alrededor de B	$\rho_{BA}$	$X_A$	$\alpha_{BA}$
4	4	4/16	1/3	1/4
4	8	8/16	1/3	-1/2
4	6	6/16	1/3	-1/8

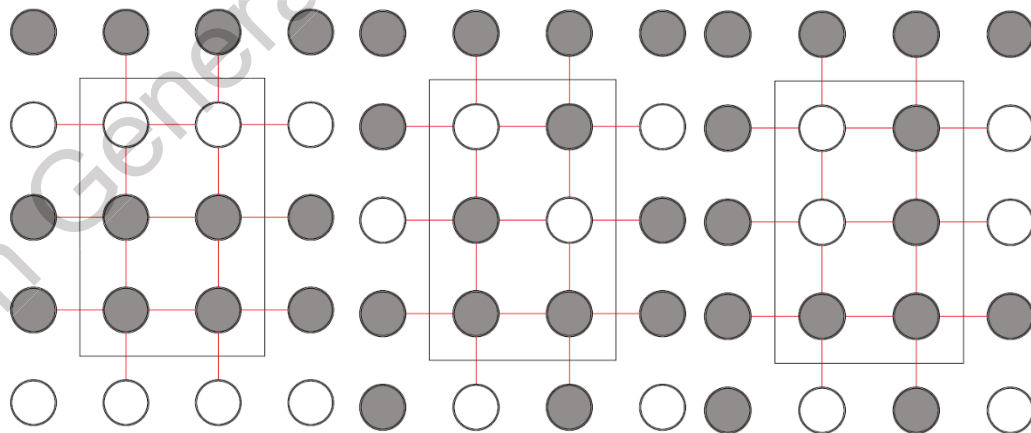


Figura 5: Líneas de primeros vecinos en los tres sistemas diferentes para una superred de seis puntos.

Es importante remarcar que para cualquier parámetro de red descrito como lo hizo De Fontaine se debe respetar la igualdad:

$$\alpha_{AB} = \alpha_{BA} \quad (8)$$

Claro que ambos parámetros serán para la misma distancia, es decir, la misma esfera de vecinos. En la tabla , se demuestra para el caso sencillo presentado anteriormente pero ahora se obtiene el parámetro AB.

Tabla 2: Valores de probabilidad, composición, y parámetro de orden para los tres sistemas diferentes para una  $m$  de 1 (primeros vecinos).

Número de A	Número de B alrededor de A	$\rho_{AB}$	$X_B$	$\alpha_{AB}$
4	4	4/8	2/3	1/4
4	8	8/8	2/3	-1/2
4	6	6/8	2/3	-1/8

Para el caso de segundos vecinos:

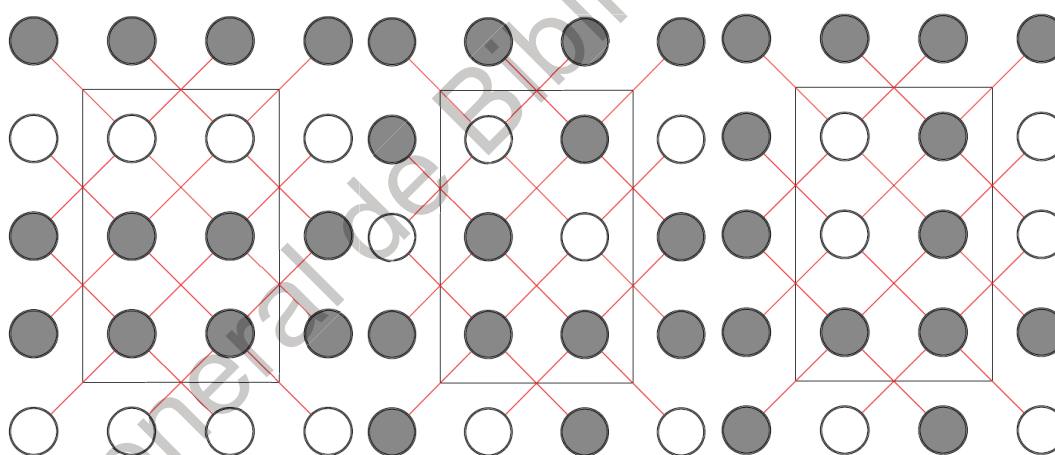


Figura 6: Líneas de segundos vecinos en los tres sistemas diferentes para una superred de seis puntos.

A partir del análisis de la Figura 6 se pueden obtener los valores relacionados con estos tres sistemas diferentes y con la longitud de vecino correspondiente como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3: Valores de probabilidad, composición, y parámetro de orden para los tres sistemas diferentes para una  $m$  de 2 (segundos vecinos).

Número de A	Número de B alrededor de A	$\rho_{AB}$	$X_B$	$\alpha_{AB}$
4	8	8/8	2/3	-1/2

4	4	4/8	2/3	1/4
4	8	8/8	2/3	-1/2

Ceguerra et al. introdujeron un nuevo tipo de parámetros a los que denominaron parámetros de orden de corto alcance generalizados. Aunque este tipo de parámetros de orden no han sido explotados de igual manera que los descritos anteriormente se han comprobado eficientes para cálculos a partir de simulaciones Monte-Carlo para soluciones de alto orden. Lo que implica que así como se siguen ocupando los parámetros de orden establecidos hace más de 60 años se sigue intentado obtener correlaciones de mayor utilidad para la simulación de soluciones sólidas.(Ceguerra et al., 2010)

## 2.8. Enumeración de las superestructuras a partir de una red padre

En el 2008, Gus Hart, y Rodney Forcade realizaron un avance importante en el desarrollo de un algoritmo de superestructuras derivativas a partir de una red primitiva. Es decir, el algoritmo crea primero las superredes únicas y, después, asigna a los nuevos puntos de red dentro de la celda primitiva una etiqueta, generando superestructuras. Sin embargo, muchas de estas estructuras son equivalentes físicamente, debido a traslaciones, rotaciones, permutaciones de las etiquetas o por super-periodicidad. Un algoritmo desarrollado anteriormente para atacar este mismo problema es el algoritmo FWZ, el cual genera superestructuras mediante una enumeración completa y distingue entre ellas mediante la evaluación de correlaciones (el cual no es un método exacto pero es suficiente para la mayoría de las aplicaciones). El algoritmo que presenta Hart et al.(Hart and Forcade, 2008) usa una metodología fuertemente basada en álgebra abstracta y su teoría de grupos, que resulta ser más eficaz que los métodos disponibles hasta el momento.

Estas superestructuras tienen un rol importante en diferentes fenómenos de los materiales como el ordenamiento químico en aleaciones, ordenamiento del spin en magnetos, y el ordenamiento de vacancias en materiales no estequiométricos. Es decir, el set de superestructuras derivativas es útil cuando algún observable físico depende de la configuración atómica. Dicho esto, es evidente que este tipo de enumeraciones puede ser de mucha ayuda para el uso de las estructuras obtenidas en paquetes de cálculo por TFD.

El autor describe el propósito de su algoritmo como: desde una red padre, enumera todas las superredes posibles y todos los “etiquetados” rotacional y translacional mente únicos para cada superred (Hart and Forcade, 2008). En el caso de aplicar este algoritmo a fenómenos de ordenamiento en estado sólido una superred es equivalente a una estructura cristalina y los etiquetados se refieren al tipo de especie que ocupa un sitio de red.

Los etiquetados (que junto con las superredes, describen completamente una configuración) pueden ser representados por una “cadena” de números asociados con cada especie, por lo tanto, pueden ser trabajados con algoritmos de permutación o combinación, que se detalla a fondo más adelante.

## 2.9. Generación de superredes

Las bases que presenta Hart et al. (Le Page and Saxe, 2002) son usadas por el algoritmo generado en este trabajo. En la generación de superredes, el algoritmo utiliza transformaciones matriciales de números enteros para generar una superred de vectores unitarios múltiplos de los de la red padre. Esto debido a que si una matriz de transformación puede ser reducida a otra por operaciones elementales de columnas se trata de la misma superred solo que representada con otra base.

Por lo tanto, para no generar varias bases para el mismo sistema periódico se generan las matrices normales de Hermite (MNH) tipo columna, pues estas no son equivalentes unas a otras por operaciones elementales de columna.

Se usan MNH tipo columna debido a que los vectores unitarios de la red padre están escritos en estilo columna. Los MNH son de la forma:

$$\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ b & c & 0 \\ d & e & f \end{pmatrix}$$

Figura 7: Figura de una MNH tipo columna

Donde  $0 \leq b \leq c$  y  $0 \leq d, e \leq f$



El valor de la determinante de la matriz de transformación es lo que identifica el número de puntos de la red padre en la nueva superred. La diagonal es la única que rige la determinante en este caso, se crean las MNH en las que el valor  $acf$  sea igual al valor del números de puntos en la superred deseada.

Las superredes únicas se obtienen a partir de una comparación entre todas las superredes generadas que son invariantes a las rotaciones de la red padre.

## **2.10. Algoritmo de Enumeración**

Para ubicar las permutaciones únicas en todo el espacio de posibilidades se utiliza un algoritmo de generación de cadenas en orden lexicográfico. Este tipo de algoritmo tiene que pasar por todas las configuraciones posibles, por lo tanto es increíblemente ineficiente para una búsqueda rápida, aunque es la única forma de obtener una solución general exacta del problema EECA.

Cabe destacar, que el problema de enumerar todas las configuraciones posibles de un sólido periódico de cierta composición fue considerado primeramente para el problema de obtener la mejor EECA. Sin embargo, el software más usado para la obtención de éstas (ATAT, por Van de Walle et al.) ha cambiado su enfoque hacia uno que utiliza una metodología estocástica en la que, en cada paso, el algoritmo trata de cambiar de estructura cristalina o permutar el valor de dos etiquetas en la cadena. Estos cambios pueden ser aceptados o rechazados basados en el algoritmo Metropolis.(Van De Walle et al., 2013)

## **2.11. Figuras y funciones de correlación para el caso cristalino Cúbico**

### **Centrado en las Caras (CCC)**

Para el caso CCC, se han reportado varios trabajos que utilizan las definiciones para las figuras y funciones de correlación ya sea en un acercamiento por Estructura Especial Cuasi-Aleatoria o por Expansión en clusters. Las figuras reportadas no se les destina mucha importancia, sin embargo, como en este trabajo serán comparadas las funciones de correlación usadas (los parámetros de orden de Warren-Cowley) con las propuestas por Zunger et al. Se les destina un espacio para mostrar todas las figuras (que como este es un caso binario solo cuentan con una función de correlación).

Zunger et al. (Zunger et al., 1990) define las figuras con el número de átomos  $k$  localizados en sus vértices y con el orden  $m$  de vecino separando los dos átomos más lejanos. Para cada figura hay  $D_f$  figuras equivalentes por sitio.

Tomando en cuenta esta nomenclatura, una configuración  $\sigma$  puede ser caracterizada por el promedio de red de las figuras:

$$\bar{\Pi}_f(\sigma) = \frac{1}{ND_f} \sum_l \Pi_f(l, \sigma) \quad (9)$$

Donde  $N$  es el número de átomos en la celda periódica y  $l$  representa las figuras equivalentes a  $f$ .

Este “promedio de red” es equivalente a las funciones de correlación, las cuales ya son conocidas para el caso aleatorio. Estas son fácilmente calculables por la expresión:

$$\bar{\Pi}_{k,m}(\text{Aleatorio}) = (2x - 1)^k \quad (10)$$

Las figuras que serán comparadas en este trabajo son las siguientes:

#### 2.11.1. Figuras de dos vértices

Las figuras de dos vértices son las correspondientes a las esferas de vecino hasta el sexto vecino más cercano. En este caso, la denominación descrita por Zunger et al. (de número de vértices y vecino más lejano) no cae en redundancia pues solo puede haber una función cluster para la figura de dos vértices. Por lo tanto, las funciones de correlación a estudiar son  $\{\Pi_{2,1}, \Pi_{2,2}, \Pi_{2,3}, \Pi_{2,4}, \Pi_{2,5}$  y  $\Pi_{2,6}\}$ , y son las correspondientes a las figuras:

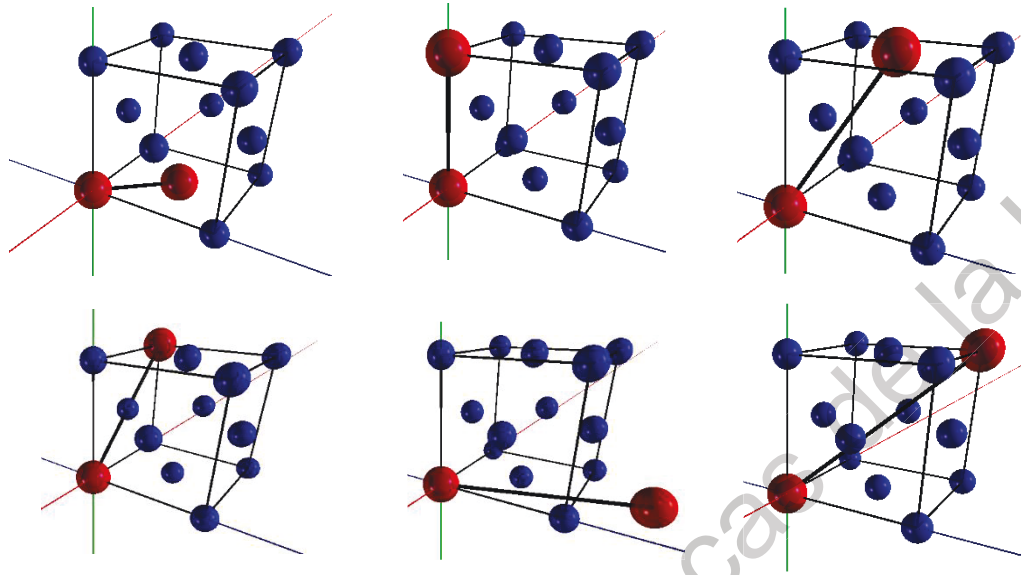


Figura 8: Figuras de dos vértices. De izquierda a derecha, y de arriba a abajo representan del primero al sexto vecino.

### 2.11.2. Figuras de tres vértices

Las figuras de tres vértices son tomadas en cuenta hasta el tercer vecino. En el sistema CCC las únicas figuras existentes hasta esta longitud son dos, ambos son triángulos isocelos que tienen dos lados de longitud de primer vecino. Y el otro lado es de longitud de segundo y tercer vecino, respectivamente. Por lo tanto, las funciones de correlación a estudiar son  $\{\Pi_{3,2}$  y  $\Pi_{3,3}\}$ :

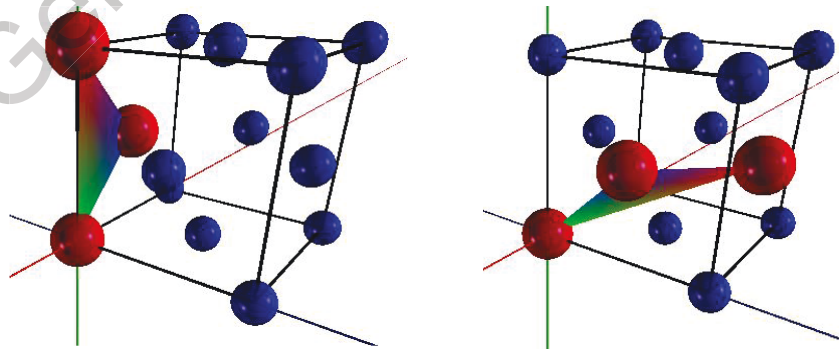


Figura 9: Figuras de tres vértices. De segundo vecino más lejano (izq.) y tercer vecino más lejano (der.).

### 2.11.3. Figuras de cuatro vértices

Las figuras de cuatro vértices son tomadas en cuenta hasta el segundo vecino. En el sistema CCC las únicas figuras existentes hasta esta longitud son tres. Una figura de nomenclatura única pues solo exista esta configuración permitiendo que la distancia más grande sea la del primer vecino. Y dos de nomenclatura igual, en estas ambas tienen el vecino más lejano de una longitud de segundo vecino. Sin embargo, estas figuras no son equivalentes bajo operaciones de simetría de la red padre. En la Figura 10 esto es evidente, pues no tienen el mismo volumen. Por lo tanto, las funciones de correlación a estudiar son  $\{\Pi_{4,1}, \Pi_{4,2} \text{ y } \Pi_{4,2}\}$ :

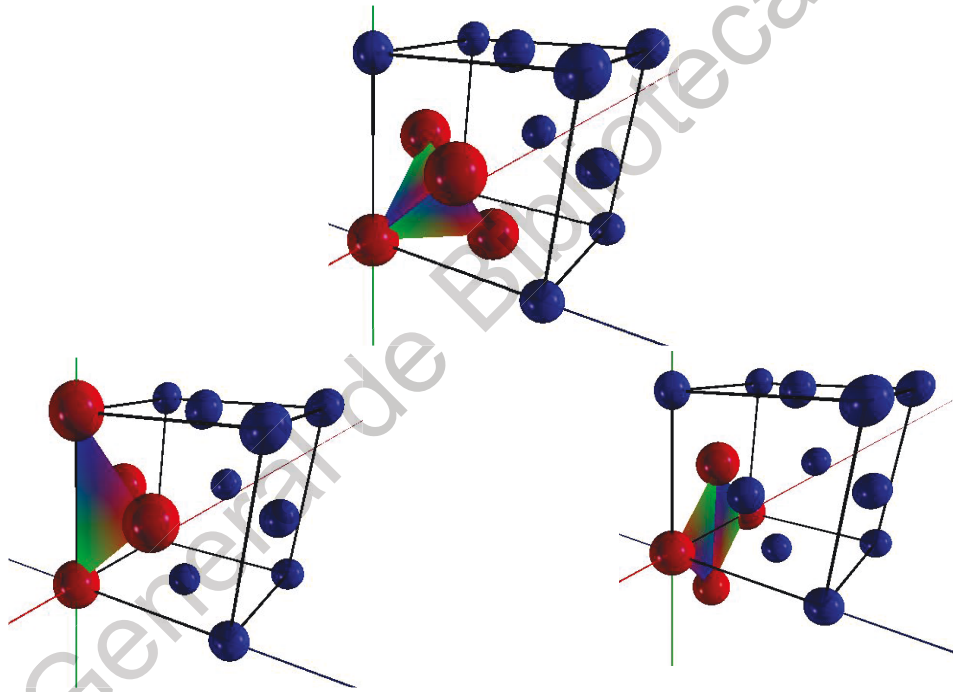


Figura 10: Figuras de cuatro vértices. Arriba, figura de primer vecino. Abajo, dos figuras de segundo vecino (misma nomenclatura) no equivalentes.

Las dos figuras no equivalentes  $\Pi_{4,2}$  tendrán que ser evaluadas por separado, ya que la correlación que aporten al sistema general será diferente, pues las interacciones no son las mismas en las dos geometrías presentes.

## 2.12. Algoritmos de Computación Social

La computación natural es claramente multidisciplinaria pues nace a partir de la inspiración de un rango diverso de campos de estudio. Muchos organismos en su ambiente

natural parecen reproducir procesos computacionales de forma instintiva, y por lo tanto, pueden servir de inspiración para el diseño de algoritmos de solución de problemas.

Los modelos sociales están principalmente relacionados con el caso de la colmena. Dos variaciones populares del modelo existen: aquellas inspiradas en el movimiento coordinado de las aves y los peces, y aquellos inspirados por el comportamiento de insectos sociales como las hormigas o las abejas.(Brabazon et al., 2015)

Generalmente los algoritmos estocásticos se dividen en dos tipos: los heurísticos y los metaheurísticos.

Los algoritmos metaheurísticos como el de optimización de enjambre de partículas, el algoritmo de la mosca y la búsqueda armónica, se han consolidado como métodos de optimización poderosos para resolver muchos problemas de optimización. La gran mayoría de algoritmos heurísticos y metaheurísticos se han derivado de sistemas biológicos y físicos en la naturaleza. Incluso se han creado algunos intentos para desarrollar algoritmos que combinen las mejores características de los anteriormente creados creando híbridos que pueden mejorar considerablemente la capacidad de un algoritmo para converger hacia una solución global.

### **2.13. Algoritmo de Optimización por Enjambre de Partículas (OEP)**

El algoritmo OEP fue introducido por Kennedy y Eberhart. Este ha sido utilizado como un algoritmo de optimización de valores reales y como un modelo de interacción social.

En el OEP se utiliza un enjambre de partículas, en el cual cada una codifica una solución a un problema de interés, las partículas se mueven en un espacio de dimensiones múltiples  $n$  con el objetivo de encontrar mejores soluciones al mismo problema. Cada partícula se describe con dos propiedades, la posición (una solución posible específica para el problema), y con una velocidad (que es el mecanismo que utiliza para moverse, e incluso preferir una dirección a otra).

Además de estas propiedades, cada una de las partículas tiene memoria de la mejor solución en la cual han estado, y conocen la mejor solución que ha encontrado el enjambre hasta el momento. Esta última es la que caracteriza al algoritmo como uno social, ya que

con la habilidad de comunicar el mejor valor encontrado se entiende que las partículas trabajan en conjunto compartiendo experiencia que puede ayudar a explorar un espacio de soluciones mejor al que lo haría cada una por medio de movimientos aleatorios o por tendencias que estas encuentran individualmente.

La velocidad de cada partícula será modificada en cada iteración del algoritmo modificando la posición de la partícula en esta iteración. La magnitud y dirección de la velocidad de cada partícula es influenciada por la velocidad anterior (la inercia), la mejor composición alcanzada en particular y la mejor posición lograda globalmente. Por lo tanto, el tamaño y la dirección de cada partícula está en función de su propia experiencia y la influencia social del enjambre sobre ésta. Estos dos parámetros son modificables según las necesidades del problema o del espacio de soluciones.

A continuación, se encuentra un pseudocódigo para el algoritmo de optimización por enjambre de partículas:

**Para** cada partícula  $i$  en la población **ejecuta**

Inicializa su ubicación  $x_i$  aleatoriamente

Inicializa su vector velocidad  $v_i$  a valores aleatorios pequeños cercanos a cero

Calcular su función objetivo  $f_i$

Asignar las posiciones iniciales a la mejor posición particular encontrada  $p_i$

Determina la posición de la mejor solución encontrada globalmente  $g$

**Mientras** condición de paro

**Para** cada partícula  $i$  **ejecuta**

Calcular la nueva velocidad  $v_i(t)$

Actualizar la nueva posición  $x_i(t)$  con  $v_i(t)$

Calcular la función objetivo  $f_i(t)$  de la nueva posición  $x_i(t)$

**Si** la función objetivo  $f_i(t)$  es mayor que la de  $p_i$

Asignar esta ubicación  $x_i(t)$  a  $p_i$

Determina la posición  $x_b$  de la partícula con la función objetiva más alta  $f_i$

**Si** la función objetivo de esta ubicación  $x_b$  es mayor a la de  $g$ ; Asignar esta ubicación a  $g$

Todos los algoritmos de optimización comparten la característica de tener una función objetivo que es aquella que se busca optimizar, ya sea maximizando o

minimizando ésta. La función objetivo evalúa que tan buena es una nueva posición en el espacio de soluciones. En el caso del OEP esta información es usada para modificar las mejores soluciones en cada iteración.

Aunque se ha explicado ya la dependencia de la velocidad  $v_i(t)$  y de la evolución de ésta en cada iteración no se ha mostrado el fundamento matemático detrás del cambio en cada una.

La velocidad  $v_i$  en la iteración  $t$  se rige por la ecuación:

$$v_i(t) = v_i(t - 1) + r_1(p_i - x_i(t - 1)) + r_2(g - x_i(t - 1)) \quad (11)$$

Donde  $p_i$  y  $g$  son las mejores posiciones encontradas hasta el momento.

La ecuación 11 de velocidad está compuesta de tres partes. El término  $v_i(t - 1)$  representa la inercia, la velocidad en una iteración  $t$  es por lo tanto dependiente de su velocidad anterior en la iteración  $t - 1$ . El término  $p_i - x_i(t - 1)$  que representa el aprendizaje individual de la partícula  $i$  ya que su función es dirigir a la partícula de vuelta al punto  $p_i$  o que permanezca cerca de ella dependiendo de la posición actual de la partícula  $i$ . El último término es el social  $g - x_i(t - 1)$  que representa el aprendizaje por medio de la comunicación entre la partícula que ha encontrado la mejor solución hasta el momento con todas las demás. (Brabazon et al., 2015)



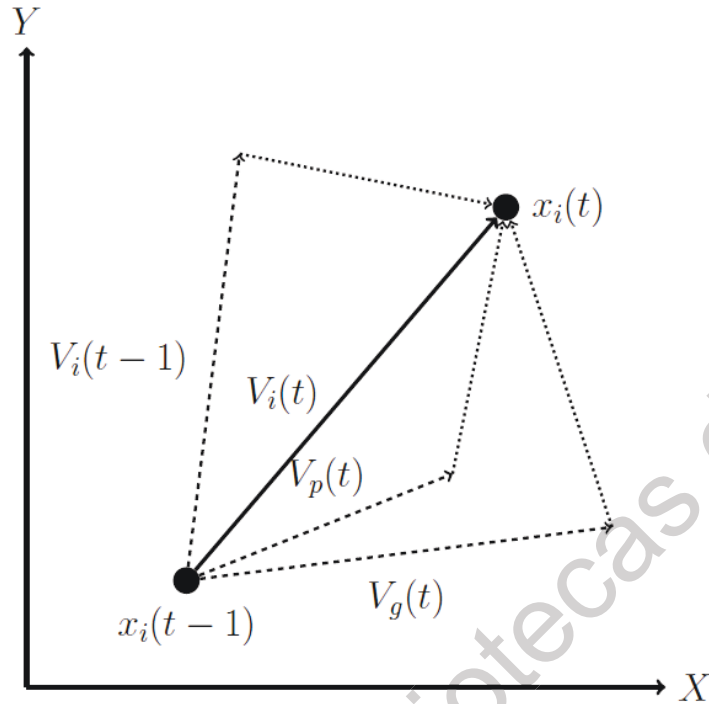


Figura 11: En este diagrama se muestra la aplicación de una velocidad  $V_i(t)$  a una posición  $x_i(t - 1)$  obteniendo una nueva solución  $x_i(t)$ . Esta operación es la central en el algoritmo OEP debido que aquí es donde el aprendizaje social y el aprendizaje particular aportan a la solución del problema.

En la Figura 11 se muestra como cada término en la ecuación 11 puede modificar la velocidad de la partícula en una iteración  $t$ , la medida en que estas velocidades individuales aportan a la velocidad final es dada por los parámetros aleatorios  $r_1$  y  $r_2$ , y aunque no es necesaria también un parámetro puede definir que tanta inercia retendrá la partícula en cada iteración. Por lo regular estos parámetros varían de un rango de 0 a 1. Pero pueden ser modificados dependiendo de la necesidad del problema, es decir, el usuario los determina mediante un estudio del desempeño del algoritmo para el problema específico. Es importante mencionar que éstos tienen también carácter vectorial y pueden ser diferentes o variar dentro de diferentes rangos para cada dimensión del problema.

Ninguno de los componentes de la ecuación 11 genera un proceso de búsqueda suficientemente bueno si se considera por separado. Sin embargo, cuando estos componentes son combinados se logra un poderoso algoritmo de búsqueda.

Si la velocidad se redujera al término de inercia, el movimiento de la partícula solo continuaría en la misma dirección del vector aleatorio generado en la primera iteración lo cual no efectuaría una buena búsqueda. Si solo se toma en cuenta el aprendizaje particular,



cada partícula se movería hacia su propio  $p_i$ . Esto resultaría en una búsqueda muy limitada. Por último, si solo se toma en cuenta el aprendizaje social todas las partículas se moverían hacia una posición  $g$  demasiado rápido y alcanzaría una convergencia en un punto que muy probablemente no sea el mínimo global. Este análisis individual de cada uno de los términos es de utilidad para proponer los parámetros con el que cada uno de ellos altera a la velocidad final. A partir de esto es posible extender todo un campo de estudio de control de velocidades, el cual tiene un gran efecto en la correcta y no apresurada convergencia del algoritmo, que es el punto principal a considerar en un algoritmo OEP.(Brabazon et al., 2015)

En general el algoritmo OEP puede ser descrito como un algoritmo que contiene varias características evolutivas:(Wang and Huang, 2003)

- Tiene un proceso de inicialización, en el que crea una población de manera aleatoria, por lo tanto, tendrán soluciones completamente aleatorias.
- Esta población evoluciona buscando mejores generaciones.
- La nueva generación está basada en la vieja.

#### **2.14. Aplicación del algoritmo OEP para un espacio de soluciones no convencional**

Hasta el momento se ha descrito el algoritmo OEP sin tomarle importancia a cómo la posición  $x_i$  o la velocidad  $v_i$  están descritas. Sin embargo, es intuitivo pensar que estos están descritos en un espacio vectorial euclidiano como los que se usan en problemas físicos, y es cierto. Pero no todos los problemas pueden ser descritos por estos espacios de solución o simplemente resultaría terriblemente ineficiente un acercamiento en vectores de este estilo. Un caso muy discutido es el del Problema del Vendedor Ambulante (PVA) que consta en encontrar el camino más corto posible por el cual un vendedor puede visitar distintas ciudades sin repetir alguna de ellas terminando en la misma ciudad de la que partió.

Este problema presenta un espacio de soluciones descrito por nodos(ciudades), que a su vez describen puntos en un espacio n-dimensional que no cambian, por lo tanto, los nodos son etiquetados con números enteros positivos. Las diferentes maneras de hacer los recorridos por n números de nodos es  $(n - 1)!/2$ , término que tiende a un número exorbitante para un número de nodos relativamente grande. Una búsqueda exhaustiva está fuera del alcance del poder computacional, por lo tanto, varios autores han propuesto formas

de resolver este problema mediante algoritmos de optimización. Para poder aplicar un algoritmo OEP a este problema el principal obstáculo está en la forma de describir el espacio de soluciones y cómo aplicar una velocidad que tiende a un objetivo de nuestra elección (mejor posición particular y global).

En este aspecto han trabajado varios autores, aunque el enfoque que se utiliza en esta tesis es el de Wang et al. (Wang and Huang, 2003) quien definió las posiciones como una cadena de valores enteros cuyas entradas corresponden a cada nodo del problema. Las posiciones las modificó (velocidad en el OEP) usando secuencias de intercambio que funcionan con operadores de intercambio (permutaciones binarias) uno tras otro, obteniendo una permutación de igual o mayor tamaño.

Los operadores de intercambio son descritos por Wang et al. como  $OI(i_1, i_2)$  donde  $i_1$  e  $i_2$  son los índices de la cadena que intercambiarán valores entre ellos, funcionando como una permutación cíclica de longitud dos.

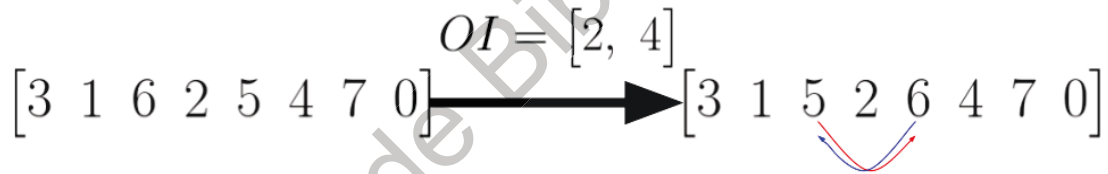


Figura 12: Aplicación de un operador intercambio a una cadena de nodos, como una herramienta en la exploración de soluciones para el PVA.

$$SI = OI_1 + OI_2 + \dots$$

$$SI = [2, 4], [3, 7], \dots$$

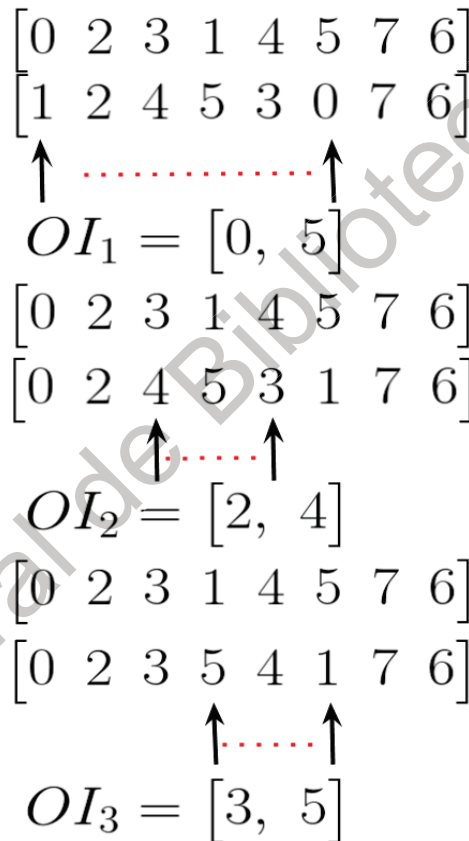
$$[3 \ 1 \ 6 \ 2 \ 5 \ 4 \ 7 \ 0] \oplus SI = [3 \ 1 \ 6 \ 2 \ 5 \ 4 \ 7 \ 0] \rightarrow [3 \ 1 \ 5 \ 2 \ 6 \ 4 \ 7 \ 0] \rightarrow [3 \ 1 \ 5 \ 0 \ 6 \ 4 \ 7 \ 2] \dots$$

Figura 13: Aplicación de una secuencia de intercambio a una cadena de nodos.

Como se puede observar en la Figura 13, las secuencias de intercambio actúan en una solución en orden, por lo que se puede esperar que distintas secuencias de intercambio generen las mismas soluciones. Todas estas secuencias equivalentes pueden ser reducidas a una que tenga el menor número de operadores de intercambio a la cual se le denomina secuencia básica de intercambio.

Las secuencias básicas de intercambio (SBI) además de ser aplicadas como cualquier secuencia de intercambio deben ser obtenidas a partir de una “resta” de cadenas de nodos A - B en la cual el resultado es una SBI que lleva de una cadena B a una A. Por medio de este método es posible obtener velocidades que dirigen a una partícula de solución menor a la posición de una de solución mayor.

A continuación se muestra el proceso que se utilizó para replicar lo descrito por Wang et al.(Wang and Huang, 2003)



$$SBI = [0, 5] + [2, 4] + [3, 5]$$

Figura 14: Proceso detallado para la obtención de una Secuencias Básica de Intercambios que lleve a una cadena B a una A.

La inicialización descrita por Wang et al. consta de la generación de posiciones (cadenas de nodos) y secuencias de intercambio (velocidades) aleatorias. A continuación, la

evaluación de la función objetivo y la elección de la mejor partícula se realizan como se haría en OEP común.

En el cálculo de la velocidad en cada iteración los factores aleatorios definen la probabilidad toda la secuencia de intercambio sea aplicada a la nueva velocidad.

### 2.15. Teoría de los Funcionales de la Densidad (TFD)

La solución a partir de primeros principios de un sistema masivo como el de la materia en bulto, necesita de aproximaciones fuertemente basadas en antecedentes teóricos de mecánica cuántica y de estadística. Una de estas aproximaciones es la TFD, que se ha posicionado como una herramienta computacional fiable en el área de materia condensada. Para aplicar esta técnica en “materiales reales” es necesario tratar sistemas complejos, con desviaciones estequiométricas, superficies, impurezas, fronteras de grano y otros defectos. En estos tiempos con grandes avances logrados en poder computacional, la comunidad que trabaja con cálculos por TFD y la de ciencia de materiales encuentran cada vez más beneficios de trabajar en conjunto en el desarrollo de nuevos materiales. En este trabajo se presenta una pequeña introducción teórica necesaria para comprender los resultados que es posible obtener con esta herramienta:

#### 2.15.1. Ecuación de Schrödinger

El punto de partida es el hamiltoniano para el sistema de electrones y núcleos:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{r_i - R_I} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (12)$$

donde los electrones son representados por índices en minúsculas y los núcleos con índices en mayúsculas. Las posiciones y masas de las partículas en el sistema son  $r$ , y  $R$ , y  $m$ , y  $M$  para los electrones y los núcleos, respectivamente. La carga para todos los electrones es de  $e$  y para los núcleos dependiendo de su número atómico su carga es  $Z$ .

Este Hamiltoniano es el correspondiente a un problema de muchos cuerpos. Donde el primer término se refiere a la energía cinética de los electrones, el segundo y tercero a la de interacción coulombica entre electrones y núcleos, y la de electrones y electrones. El

cuarto es el correspondiente a la energía cinética de los núcleos y el última al de interacción entre núcleos. Este operador es el que entra en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (13)$$

### 2.15.2. Teorema de Hohenberg-Kohn

El principio del teorema es el de formular la teoría del funcional de la densidad como una teoría exacta de un sistema de muchos cuerpos. La formulación se aplica a cualquier sistema de muchos cuerpos en un potencial externo  $V_{ext}(r)$ , incluyendo el problema de electrones en una matriz de núcleos fijos, donde el hamiltoniano puede ser escrito:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (14)$$

La TFD se basa en los siguientes dos teoremas de Hohenberg y Kohn:

- Para todo sistema de partículas interactuantes en un potencial externo  $V_{ext}(r)$ , el potencial  $V_{ext}(r)$  estará determinado unívocamente, salvo por una constante, por la densidad electrónica del estado fundamental  $n_0(r)$ .
- Podemos definir un funcional universal para la energía  $E[n]$  en términos de la densidad  $n(r)$ , el cual es válido para todo potencial externo  $V_{ext}(r)$ . Para cualquier  $V_{ext}(r)$ , la energía exacta del estado fundamental del sistema es el mínimo global de este funcional, y la densidad  $n(r)$  que minimiza el funcional es la densidad exacta del estado fundamental  $n_0(r)$ .

Sin embargo, la teoría de los funcionales de la densidad permaneció como una curiosidad de menor importancia hasta que se vio realmente mejorada cuando Kohn y Sham proponen una forma para hallar funcionales útiles de estado basal aproximados, para sistemas reales de varios electrones. (Hohenberg and Kohn, 1964)

### 2.15.3. Ansatz de Kohn-Sham

La TFD es el método comunmente utilizado hoy en día para calcular la estructura electrónica de un sólido utilizando el enfoque propuesto por Kohn y Sham en 1965. El fin de éste es el de reemplazar el problema original de muchos cuerpos por uno auxiliar de partículas independientes. Esto es un ansatz que, en principio, conduce a cálculos exactos de las propiedades de sistemas de muchos cuerpos; en la práctica, se han construido formulaciones aproximadas que han probado ser notablemente exitosas.

El ansatz de Kohn-Sham supone que la densidad del estado fundamental del sistema de partículas interactuantes original se puede reemplazar por la densidad electrónica de un sistema de partículas no interactuantes, el cual se puede resolver exactamente (por medio de métodos numéricos), donde los términos de muchos cuerpos se incorporan en un funcional de intercambio y correlación. Resolviendo el conjunto de ecuaciones de Kohn-Sham, se obtiene la densidad electrónica y la energía del estado fundamental del sistema interactuante original con una exactitud limitada solamente por las aproximaciones en el funcional de intercambio y correlación.

El ansatz de Kohn-Sham se sustenta en las siguientes aproximaciones

1. La densidad electrónica del estado fundamental puede ser representada por la densidad electrónica del estado fundamental de un sistema auxiliar de partículas no interactuantes. Principio llamado “representabilidad no interactuante”

2. El hamiltoniano auxiliar se escoge utilizando el operador cinético usual y un potencial efectivo local actuando sobre un electrón de spin  $\sigma$  en un punto  $r$ . La forma local no es esencial, pero supone una simplificación extremadamente útil que a menudo se le considera como la característica definitiva del enfoque de Kohn-Sham. Es importante que el potencial auxiliar efectivo dependa del spin para obtener una densidad electrónica correcta dependiente del spin.

Los cálculos actuales se realizan en el sistema auxiliar de partículas independientes definido por el hamiltoniano auxiliar:

$$\hat{H}_{aux} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^\sigma(r) \quad (15)$$

La TFD se ha consolidado como la herramienta primaria para el cálculo de la estructura electrónica en la materia condensada, y es de gran importancia para estudios cuantitativos de moléculas y otros sistemas finitos. Los funcionales utilizados en la aproximación de Kohn-Sham son los llamados: densidad local (LDA) y gradiente generalizado (GGA), y éstos mismos se han establecido como la aproximación más prometedora para métodos prácticos y correctos en la teoría de materiales (Kohn and Sham, 1965; Martin, 2004).

Además, estos funcionales aproximados han probado un balance positivo entre exactitud y costo computacional. Esto ha permitido que sistemas de alta complejidad puedan ser tratados por métodos tradicionales de primeros principios.

### 2.16. Termodinámica

El cálculo computacional por primeros principios está relacionado de manera natural con la termodinámica. Los resultados obtenidos por cálculos de primeros principios son reportados en variables de estado para su futura comparación con algún otro sistema de interés.

Una cantidad central en la termodinámica es la energía. En termodinámica, la energía total del sistema, la que es una propiedad macroscópica, toma un rol fundamental. Para un sistema aislado que no intercambia trabajo o calor con sus alrededores, la energía interna  $U$  es idéntica a la energía total  $E$ . El cambio de energía interna para un cambio arbitrario (reversible o irreversible) está dado por la suma del trabajo  $\partial W$  y trabajo  $\partial Q$  intercambiado con los alrededores. Se escribe:

$$dU = \partial W + \partial Q \quad (16)$$

La energía interna de un sistema es una función de estado. Esto significa que la energía total contenida en un sistema es siempre la misma para un estado macroscópico dado. El cambio de la energía interna para un cambio de estado arbitrario infinitesimal es una diferencial total ( $dU$ ).

Si  $dU$  es una diferencial total, existe una función de estado  $U$  (Greiner et al., 2012).

### 2.16.1. Entalpía

La entalpía es una ecuación de estado resultante de la transformación de la variable  $V$  a la nueva variable  $p$  en la energía interna, por lo tanto:

$$H = U + pV \quad (17)$$

Por lo tanto, la diferencial total de la entalpía es:

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN... \quad (18)$$

Por lo tanto si la entalpía  $H(S, p, N, \dots)$  del sistema es conocida, todas las otras ecuaciones de estado pueden ser obtenidas por derivación parcial.

La entalpía es una función de estado particularmente útil en química, pues los procesos a presión constante son muy comunes en esta área. En este caso la entalpía responderá a cambios en composición y en temperatura solamente. (Lukas et al., 2007; Greiner et al., 2012)

### 2.16.2. Energía libre de Gibbs

De manera similar la energía de Gibbs es el resultado de la transformación de Legendre con respecto a dos variables:  $S$  y  $V$ . Por lo tanto:

$$G = U - TS + pV \quad (19)$$

Lo que es análogo a la transformación de la variable de entropía por la de temperatura; una variable de mucha más utilidad experimentalmente. Debido a esto, también se le conoce como la entalpía libre. (Lukas et al., 2007; Greiner et al., 2012)

Para los fines de este trabajo la energía libre de Gibbs y la entalpía son iguales debido a que los cálculos TFD son a una temperatura de  $0K$ . Por lo tanto, las energías de formación y mezclado son iguales a las entalpías a estas temperaturas.

## 2.17. Relajación de la Estructura en una EECA

La relajación de estructuras cristalinas es una de las tareas principales en un software de primeros principios como el que se usa en este trabajo. En VASP se tienen varias



opciones para obtener la estructura relajada ya sea respetando los grados de libertad que vienen con la simetría original de la estructura, o realizando movimientos iónicos locales en los átomos de la estructura periódica que lo necesiten. Estas libertades de movimiento están normalmente acompañadas de un algoritmo de optimización que utiliza como resultado los valores obtenidos de los cálculos electrónicos auto-consistentes. El usado en este trabajo es un algoritmo de gradiente conjugado implementado por VASP(Ziegel et al., 1987; Kresse et al., 2014).

Sin embargo, este algoritmo es afectado por las entradas que el usuario use, la de mayor peso es la que determina los cambios permitidos en los movimientos iónicos. En esta se determinan en conjunto si son calculadas las fuerzas y el tensor de esfuerzo, si es permitido cambiar la forma y las posiciones de los átomos, y por último, si es permitido cambiar el volumen de la celda(Kresse et al., 2014). Este tipo de optimización geométrica es muy conveniente para el trabajo actual en el que se utiliza una técnica no muy sutil para imitar las propiedades de una solución sólida. Ya que el tipo de relajación a ejecutar ha sido un tema de discusión que ha llegado a cierta concordancia entre los grupos de investigación.

Como mejor exponente, Shin et al.(Shin et al., 2006) aportan una discusión bastante completa acerca de la relajación usada en las EECA. En este artículo realizan cálculos de relajación completa (sin tomar en cuenta la simetría original), y además cálculos de relajación sin movimientos iónicos locales en átomos de la base. La relajación total de las estructuras puede en algunos casos ser tan grande que la red padre debajo de la EECA se pierde. De igual manera, en el cálculo de diagrama de fases, se definen las energías de Gibbs de una fase a lo largo del rango de composiciones, sin importar si la estructura es estable o no. En estos casos, es necesario aplicar restricciones a las relajaciones para que estas sean consistentes con los vectores de red y posiciones atómicas.

En otro trabajo el grupo de Shin et al.(Shin et al., 2006) Compara cálculos en EECA de tipo hexagonal compacta. En la cual realizó los mismos dos tipos de cálculo de optimización descritos anteriormente y los analiza para revisar los efectos locales en estas aleaciones. Estos efectos se entienden en teoría de aleaciones como las repercusiones energéticas y estructurales que conlleva el que el sistema este conformado por más de un átomo metálico. Diferentes parámetros de red y densidades electrónicas se presentan a lo

largo de la aleación. Este tipo de fenómenos no son fácilmente reproducibles en un sistema infinito, sin embargo, la técnica de la EECA pretende simular estas propiedades mediante la representación periódica de las propiedades promedio de toda la aleación (Zunger et al., 1990).

### 2.18. Sistemas Nitruros

El nitruro ternario  $Al_xTi_{1-x}N$  es ya un material consolidado en la aplicación de recubrimientos duros lubricantes. Esto es debido a la mayor resistencia a la oxidación y dureza en comparación a su predecesor comercial el nitruro de Titanio, el que hasta ahora ha servido como punto de comparación para la investigación de los recubrimientos duros. Las películas de nitruro de Titanio a su vez se presentan en herramientas de corte de alta velocidad desde inicios de la década de los ochentas. Las propiedades superiores que posee el recubrimiento ternario descritas anteriormente llevan a que éste tenga un mejor desempeño en general en aplicaciones de corte. (Münz, 1986; Ding et al., 2008; Holec et al., 2013)

La Deposición Física por Vapor (DFV) ha sido una técnica de gran ayuda en la industria de recubrimientos duros, en específico el uso de la técnica de revestimiento iónico, la que trabaja con una fuente de evaporación de haz de electrones o de cátodo hueco. Alternativamente, el proceso de pulverización catódica es otro de los procesos usados en la aplicación de recubrimientos. Este método se tornó prestatable cuando se usó un arreglo de doble cátodo, dos cátodos opuestos crean condiciones plasmáticas en las vecindades. Un efecto de revestimiento iónico es logrado si se aterriza el objetivo con un potencial negativo. (Münz, 1986)

Además de los avances en la industria de estos recubrimientos, la investigación por primeros principios de las propiedades de estabilidad termodinámica de las fases en estas aleaciones se ha usado como un posible punto de referencia hacia el desarrollo de nuevas técnicas de síntesis.

Una investigación por primeros principios utilizando la Teoría de los Funcionales de la Densidad realiza estimaciones de optimización geométrica, energía de mezcla, y constantes elásticas. Estos resultados se han usado para predecir la estabilidad de una fase estudiada en específico y, con esto tratar de predecir rutas de descomposición que pudieran afectar las propiedades del recubrimiento.

En este trabajo de tesis se obtienen tantas propiedades como sea posible principalmente encaminando la investigación hacia aquellas que son necesarias para realizar un estudio de estabilidad estructural y desempeño del recubrimiento. La estabilidad de cada una de las fases presentes en la aleación es de gran interés para la industria de recubrimientos tipo nitruro pues las fases en las que pueda descomponerse un nitruro multicomponente pueden reducir su eficiencia. Por lo tanto, es de interés para el equipo de trabajo involucrado en esta tesis.

Los recubrimientos nitruros metaestables presentan resistencia al desgaste, a la oxidación y estabilidad térmica alta, y además endurecimiento por envejecimiento. Este endurecimiento por envejecimiento es particularidad principal que motiva el uso de estos recubrimientos. Por ejemplo, en el nitruro mencionado anteriormente, el  $Ti_xAl_{1-x}N$ , sucede lo que se conoce como descomposición espinodal (Mayrhofer et al., 2003). La cual da lugar a endurecimiento mediante la precipitación de granos nanométricos de zonas ricas en  $c-AlN$  y  $c-TiN$ . Sin embargo, la fase cúbica metaestable del nitruro de aluminio seguirá un camino de descomposición con la temperatura hacia su fase más estable la  $h-AlN$ . Por lo tanto, este fenómeno es de especial interés para el desarrollo de nuevos recubrimientos basados en este mecanismo de endurecimiento. (Zhou et al., 2017)

#### 2.18.1. Nitruro de Aluminio

Estudios computacionales de primeros principios de Nitruro de Aluminio se han llevado a cabo para explicar el proceso de degradación de una fase metaestable como la cúbica a una estable como la wurtzita. (Verma and Bisht, 2010; Schmerler and Kortus, 2014; Liu et al., 2016) Es de especial interés para nuestro trabajo tener conocimiento de las propiedades de la fase que estudiaremos en solución, ya que algunos parámetros relacionados con éstos son necesarios para realizar cálculos TFD.

Por ejemplo, el valor de la banda prohibida es de utilidad para determinar cómo la ocupación parcial para las funciones de onda es manejada para realizar un mejor y más eficiente cálculo. Sin embargo, la fase cúbica al no ser estable termodinámicamente es difícil obtener un valor experimental correcto del valor de la banda prohibida. Por lo tanto, los valores obtenidos a partir de estudios de primeros principios son de especial interés para el acercamiento en este trabajo. Para este compuesto lo reportado por Verma et al (Verma and

Bisht, 2010) es de 4.40eV y se compara con uno reportado anteriormente de 4.53eV por Zhang et al. Por lo que se supone que el material se comporta como semiconductor en esta fase, lo que coincide con varias fases de este sistema como lo demostró Liu et al (Liu et al., 2016), incluso con la más estable de todas ellas, la wurtzita.

#### 2.18.2. Nitruro de Titanio

Para el otro componente de la solución sólida a considerar en este trabajo se reportan muchos más datos (Schönberg et al., 1954; Marlo and Milman, 2000), pues en este caso, la fase cúbica centrada en la cara (ccc, tipo cloruro de sodio) es la más estable termodinámicamente a temperatura ambiente y la que es de especial importancia mantener en aplicaciones de recubrimiento duro (Buhl et al., 1981; Sundgren, 1985; Hultman, 2000).

Para este sistema se tiene un valor de banda prohibida reportada por Solovan et al. de 3.4eV (Solovan et al., 2014).

#### 2.18.3. Nitruro de Titanio Aluminio

El sistema ternario por utilizar cumple con los requisitos necesarios para aplicar la teoría de las EECA pues es conformada por dos subredes. Una que se mantiene invariante, ocupado por nitrógenos, y otra a la cual es aplicado la técnica de las EECA. Esta última es la que pueden ocupar ciertos átomos metálicos que cumplen características para poder ocupar estos sitios octaédricos formados en una estructura NaCl. De este sistema ya están reportados datos estructurales obtenidos de simulación TFD utilizando varias técnicas de cálculo (Alling et al., 2007b; Holec et al., 2011).

### 2.19. Constantes elásticas

Para un material tridimensional la ley generalizada de Hooke define la relación lineal más general para todos los componentes del tensor de esfuerzo  $\sigma$  y de deformación  $\epsilon$ .

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad (20)$$

En esta expresión (en notación Einstein):  $C_{ijkl}$  son los componentes del tensor de cuarto orden de rigidez. Para el caso tridimensional, este tensor cuenta con 81 entradas y relaciona completamente el tensor de esfuerzo con el de deformación (ambos tensores de segundo orden).

Algo de peculiar importancia en todos los materiales es la simetría que presentan y las características que esto les confiere. Aunque algunos materiales son más simétricos que otros, todos los materiales son descritos por un tensor de rigidez naturalmente simétrico, esto debido a la simetría presente en el tensor de esfuerzo y el de deformación, donde:

$$\begin{aligned}\sigma_{ij} &= \sigma_{ji} \\ \epsilon_{kl} &= \epsilon_{lk}\end{aligned}\quad (21)$$

Por lo tanto, estas simetrías corresponden a las siguientes dentro del tensor de rigidez:

$$\begin{aligned}C_{ijkl} &= C_{jikl} \\ C_{ijkl} &= C_{ijlk}\end{aligned}\quad (22)$$

Donde cada una de estas simetrías reduce el número de constantes aún más, por lo tanto, al final de tomar todas estas consideraciones el tensor completo de rigidez en tres dimensiones tendrá 21 elementos distintos incluso en el caso de un material con la menor simetría existente. Si presentan alguna simetría de mayor orden el número de constantes elásticas diferentes disminuirá aún más.

Existen 230 casos de simetría diferentes (grupos especiales) que a su vez están divididos en 7 sistemas cristalinos. Estos presentan los mismos valores de constantes elásticas en diferentes entradas de la matriz elástica. Es decir, la simetría que presenta el compuesto en su estructura periódica se presenta de igual modo en la representación matricial del tensor de rigidez.

El caso de la simetría cúbica (sistema cristalino cúbico) presenta tres valores diferentes de constantes elásticas en la forma matricial. Y el material puede o no ser isotrópico, el que lo sea implicaría que uno de estos valores no es independiente y depende directamente de los otros dos valores. La isotropía confiere al material propiedades iguales en todas sus direcciones.

Los materiales estudiados aquí tienen una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, es comúnmente llamada tipo cloruro de sodio, siendo éste el compuesto más

representativo de la estructura. La isotropía requiere que un material de simetría cúbica no sea alterado por rotaciones de 45° alrededor del eje de referencia. Lo que hace la isotropía un fenómeno complicado de ocurrir en soluciones sólidas incluso cuando la solución es sobre una red isotrópica como en este caso. (Nye, 1985; Radovitzky, 2013)

## 2.20. Constantes elásticas por medio de cálculos TFD

Para la obtención de constantes elásticas por medio de la teoría del funcional de la densidad (TFD), hay dos acercamientos desarrollados por la comunidad científica la de deformación-energía (Le Page and Saxe, 2001) y la de esfuerzo-deformación (Le Page and Saxe, 2002). El acercamiento por deformación-energía está basado en el postproceso de valores de energía total obtenidos a partir de estados deformados específicamente seleccionados. Donde las constantes elásticas son obtenidas a partir del coeficiente de la expansión de Taylor de segundo orden de la energía de deformación (Le Page and Saxe, 2001). Como es descrito por Le Page et al. (Le Page and Saxe, 2001) la energía total  $U$  puede ser descrita mediante la aproximación armónica.

$$2U(\varepsilon) = 2U_0 + \sum_i \sum_j C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j \quad (23)$$

En la ecuación 23,  $U_0$  es la energía mínima para el estado relajado,  $C_{ij}$  son las entradas de la matriz de rigidez, y  $\varepsilon_i$  es el componente  $i$  del vector de deformación  $\varepsilon$ . Para utilizar la ecuación 23 se necesita realizar un análisis matemático más a detalle y elegir el número de deformaciones necesarias para el caso simétrico en específico.

Para el método por deformación-esfuerzo se realizan diferentes deformaciones en cada una de las direcciones en la forma vectorial del tensor de deformación, en este caso se realiza un análisis de postproceso del vector de esfuerzo calculado por cálculos TFD.

De igual manera, se realizan series de deformaciones específicas dependiendo de la simetría del sistema. Para la simetría cúbica se necesitan dos series, una en dirección normal al material y otra en dirección de corte. Para la hexagonal y romboédrica se necesitan tres, cuatro para la tetragonal, y seis para la ortorrómbica, monoclinica y triclinica. Una serie de deformaciones se realizan en la misma dirección, pero con una diferente magnitud, aunque se necesita realizar un estudio de convergencia para cuantas de estas magnitudes de

deformación son necesarias, usualmente se trabaja con solo una magnitud  $x$  en ambas direcciones. Por ejemplo, en este trabajo se usa la compresión y elongación en las seis direcciones independientes,  $x = \pm 0.01$ .

Aunque, en este punto falta discutir en mayor medida en cuanto a la repercusión que tiene representar sistemas aleatorios con periódicos cúbicos a través de una EECA. Es intuitivo considerar el grupo espacial de la red padre como roto, por lo que se debe considerar al nuevo sistema como uno de menor simetría. Inclusive llegando al primer grupo espacial (el caso triclinico). Para este caso, es mucho mejor utilizar un método de deformación-esfuerzo, pues el número de deformaciones necesarias son menos que para el método de deformación-energía. En esta última son necesarias 21 modos de deformación diferentes para derivar las 21 diferentes constantes elásticas(Zhou et al., 2012).



### 3. Metodología

Este trabajo consta de tres partes fundamentales: 1) generación de EECA's, con la finalidad de describir el ordenamiento del sistema; 2) evaluación termodinámica del sistema AlTiN para comprobar que las estructuras tienen resultados congruentes con lo reportado en la literatura y 3) evaluación de su matriz elástica para inferir el comportamiento mecánico del material.

#### 3.1. Generación de Estructuras Especiales Cuasi-aleatorias

Uno de los intereses del grupo para generar código propio capaz de encontrar EECAs es el de tener un mayor control sobre lo que se requiere calcular. Tanto en la forma de la superred a generar, como los parámetros a optimizar, la prioridad en estos, y el nivel de ordenamiento que se requiera. Aunque en este trabajo es de interés solamente el caso aleatorio, se anexan algunos resultados de los casos extremos (de ordenamiento y de clusterizado).

El programa se basa específicamente en tres pasos fundamentales:

- Generación de la superred e inicialización de la población de configuraciones.
- Algoritmo OEP para resolver la función objetivo.
- Obtención de mejor configuración y transformación (si se requiere) a una estructura fácil de manejar.

##### 3.1.1. Generación de la superred

El algoritmo funciona a partir de la manipulación de una red padre con la que obtiene los vectores que apuntan hacia sus vecinos más cercanos, el número de éstos depende de las condiciones que presente el usuario. Estos vectores son guardados para ser usados en la superred para obtener las etiquetas correspondientes con cada vecino en la superred.



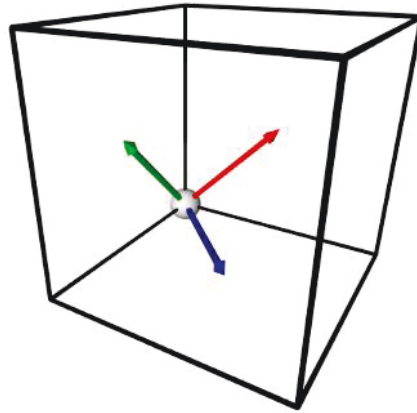


Figura 15: Ejemplo de la presentación de una red CCC, donde se utilizan los vectores de la red primitiva y la base de átomos (solo uno, en el origen)

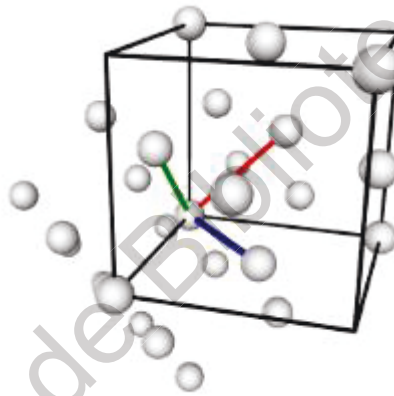


Figura 16: Construcción de la red, se utilizan las réplicas necesarias de la base atómica para obtener los vecinos que el cálculo posterior de parámetros de orden utilizará.

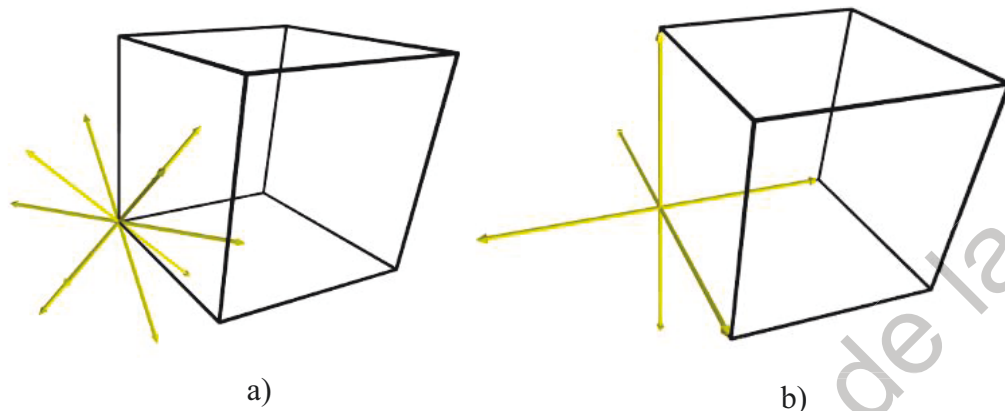


Figura 17: A partir de las repeticiones de la celda primitiva se obtienen los vectores que apuntan a todos los vecinos de cierta esfera de vecinos a) esfera de primeros vecinos b) de segundos vecinos.

A partir de la obtención de estos vectores, es necesario aplicarlos a una celda de interés (superred) de la cual se conozca que tiene la red padre de la cual se han obtenido los vectores de primer vecino.

A partir de una matriz de transformación no unimodular se obtienen dichas subredes, es posible ejemplificar esto con la celda unitaria de vectores:

$$\begin{aligned} \hat{a}_1 &= (2, 0, 0)a \\ \hat{a}_2 &= (0, 2, 0)a \\ \hat{a}_3 &= (0, 0, 1)a \end{aligned} \quad (24)$$

Esta celda es obtenida a partir de la matriz de transformación:

$$\begin{bmatrix} 2 & 2 & -1 \\ 2 & -2 & 1 \\ -2 & 2 & 1 \end{bmatrix} \quad (25)$$

De manera más clara:

$$\begin{bmatrix} 0.5 & 0.5 & 0.0 \\ 0.5 & 0.0 & 0.5 \\ 0.0 & 0.5 & 0.5 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2 & 2 & -1 \\ 2 & -2 & 1 \\ -2 & 2 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (26)$$

En la ecuación 26 se multiplica los vectores de red (en forma de columnas) con una matriz de transformación por la derecha. El resultado de esta transformación es una superred de tamaño 16 veces mayor al que la base original (en el caso CCC, esta superred cuenta con 16 átomos).

Sin embargo, para manejar esta matriz de transformación es necesario obtener su MNH tipo columna, ya que es conocido que dos matrices de transformación forman dos bases de vectores diferentes para el mismo sistema periódico si es reducible una a otra con operaciones básicas de columnas (suma de un múltiplo de entero de una columna a otra, intercambio de columna, multiplicación de una columna por +1 ó -1)(Hart and Forcade, 2008).

Por lo tanto, la MNH tipo columna de esta matriz es:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 3 & 4 & 0 \\ 3 & 0 & 4 \end{bmatrix} \quad (27)$$

Para esta matriz es fácil obtener la nueva base de átomos que cuenta con 16 puntos de red. Para la cual los vectores unitarios (en columnas) son:

$$\begin{bmatrix} 2 & 2 & 0 \\ 2 & 0 & 2 \\ 3 & 2 & 2 \end{bmatrix} \quad (28)$$

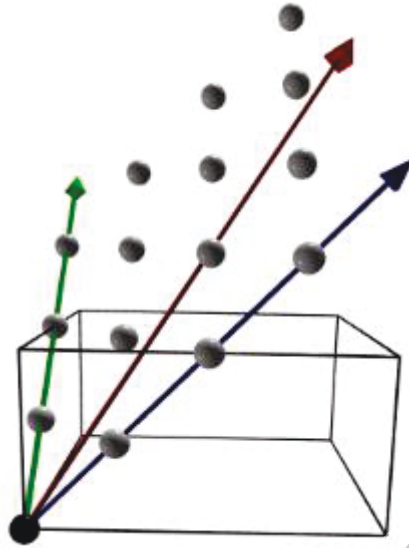
Y los 16 puntos en la base (en coordenadas directas) son:

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/4 \\ 0 & 0 & 1/2 \\ 0 & 0 & 3/4 \\ 0 & 1/4 & 0 \\ 0 & 1/4 & 1/4 \\ 0 & 1/4 & 1/2 \\ 0 & 1/4 & 3/4 \\ 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 & 1/4 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \\ 0 & 1/2 & 3/4 \\ 0 & 3/4 & 0 \\ 0 & 3/4 & 1/4 \\ 0 & 3/4 & 1/2 \\ 0 & 3/4 & 3/4 \end{bmatrix}$$

(29)

En estos puntos de red es fácil notar que los vectores directos que los describen dependen únicamente de la diagonal de la matriz de transformación, pues cada vector de la nueva celda unitaria tendrá un llenado correspondiente al que tiene su elemento en la diagonal.

Con estos puntos de red internos y los vectores base de la superred es posible construir los átomos internos de esta estructura periódica como se muestra en la figura.



*Figura 18: Superred generada y vectores unitarios de esta, comparados con la celda unitaria en la cual se puede acomodar esta periodicidad*

Este sistema periódico es complicado de visualizar e incluso de manejar, pero tiene sus ventajas, el uso de la teoría de grupos en este sistema facilita el etiquetado y la comparación de éstos para obtener duplicados. Esto puede ser de ayuda para explorar el espacio de búsqueda de mejor manera.

A este sistema es posible hacerle una transformación unimodular, para poder regresar al sistema propuesto anteriormente. Este sistema es más cómodo para usar en cálculos de primeros principios y también para visualizar el orden (dependiendo del valor de los parámetros de WC que se busquen) que se obtendrá una vez ejecutado el algoritmo de optimización.

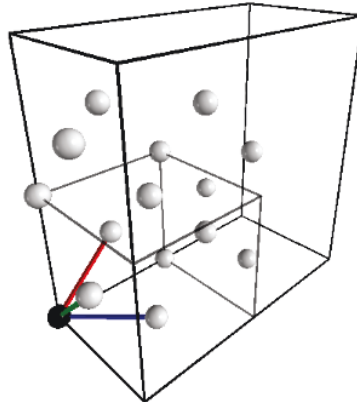


Figura 19: Sistema periódico generado a partir de una transformación unimodular del sistema anterior a uno que consta de 4 celdas convencionales CCC.

Este paso corresponde al último listado anteriormente. Sin embargo, el flujo del documento se centrará ahora en el algoritmo metaheurístico que manipula las etiquetas de los átomos. Por lo tanto, ya se ha presentado todo lo relacionado con la geometría de las superredes.

La estructura de la Figura 19 es obtenida después de una transformación por la derecha con una matriz unimodular. Es muy parecido a como fue generada la superestructura en primera instancia. Pero en esta ocasión la transformación no añade más puntos de red al sistema.

$$\begin{bmatrix} 2 & 2 & 0 \\ 2 & 0 & 2 \\ 3 & 2 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2 & 2 & -1 \\ -1 & -2 & 1 \\ -2 & -1 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (30)$$

En esta multiplicación de matrices, los vectores de red están acomodados en columna. La matriz de transformación también debe aplicarse a cada uno de los puntos de red en la base. Esta metodología brinda al programa flexibilidad en cuanto a las estructuras que puede aceptar para comenzar la optimización.

### 3.1.2. Búsqueda exhaustiva

Se realizó un estudio preliminar completo para el caso de una superred binaria de 16 átomos con composición de 1/2, es decir, de los 16 puntos en la red 8 se ocupan por átomos tipo A y 8 por átomos B. Por lo tanto, las combinaciones  $16C_8$  (12,870) son los etiquetados

posibles que se pueden presentar en este sistema. Por comodidad y para concordancia con el sistema estudiado, se trabajó sobre la misma periodicidad representada por los vectores de la ecuación 24. Por lo tanto, se sigue trabajando sobre el mismo sistema que se ejemplificó la sección pasada.

En esta superred se necesitan 16 puntos de una red CCC lo que es posible obtener al realizar una transformación no unimodular (con determinante igual a  $\pm 16$ ) a nuestra red de Bravais padre.

Después se evaluaron los parámetros de WC de cada una de las configuraciones hasta el quinto vecino y se comparan entre ellas revisando la más positiva (clusterizado), la más negativa (ordenamiento), y la más cercana al cero (aleatoria) en cada uno de los parámetros, siendo los vecinos más cercanos los de mayor prioridad en la suma. En la estructura de clusterizado se favorecen los enlaces entre las mismas especies, en el ordenamiento se favorecen entre distintas especies. El caso completamente aleatorio es el que se encuentra entre estos dos casos y es el que concuerda con el número de enlaces con ambas especies en el caso aleatorio.

### 3.1.3. Caso de aleatoriedad completa

Cuando el parámetro de orden es igual a cero, la ecuación 5 nos dice que el número de átomos B enlazados a un A sobre el número de enlaces en la esfera del vecino estudiado es igual a la concentración de B. Por lo tanto, la probabilidad de encontrar un átomo B alrededor de un átomo A es igual a la concentración de B, lo que concuerda con el caso completamente aleatorio. Por lo tanto, este caso es equivalente al encontrar una EECA solamente con correlaciones de dos pares.

En este caso, la figura muestra el caso que tiene una mejor función objetivo. La cual está dada por la expresión:

$$F = \left( \sum_i \frac{1}{i} |\alpha^i| \right)^{-1} \quad (31)$$

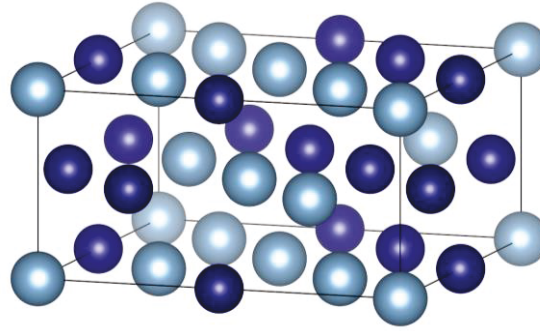


Figura 20: Figura de aleatoriedad encontrada mediante búsqueda exhaustiva

### 3.1.4. Caso de ordenamiento

En este caso, la estructura obtenida muestra el caso que tiene una mejor función objetivo. La cual está dada por la expresión:

$$F = \left( \sum_i \left( \frac{1}{i} \right)^2 | -1 - \alpha^i | \right)^{-1} \quad (32)$$

Con esta función cada parámetro tiene una prioridad que se reduce cuadráticamente, ya que, sin este término, nos puede regresar una configuración buena, pero que llega a favorecer a un vecino de mayor longitud que el primero. Si los términos que siguen al primer vecino están cerca del -1, pueden permitir que el parámetro en el primer vecino no favorezca al más negativo.

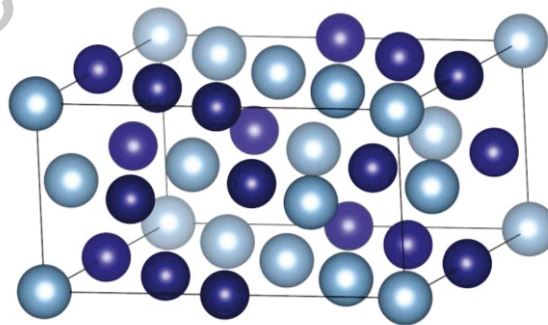


Figura 21: Vista convencional de la supercelda de ordenamiento para la esfera de primeros vecinos.

Fenómenos como el ordenamiento y el clusterizado son visibles de manera sencilla cuando sus primeros vecinos son los más favorecidos. Por ejemplo, en este sistema el orden a primer vecino es demasiado evidente cuando es observado desde otra perspectiva:



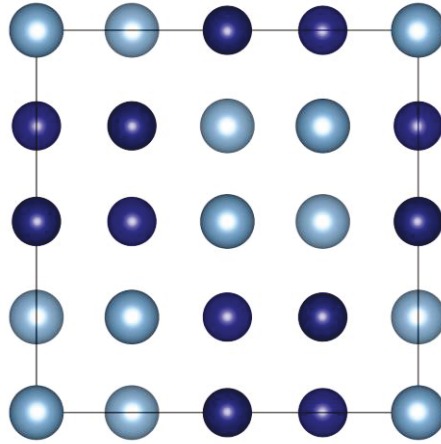


Figura 22: En esta perspectiva es más claro como esta estructura es la que favorece los enlaces entre distintas especies.

En esta estructura nuestra función objetivo promueve que se favorezca la configuración que contenga parámetro más negativo del primer vecino seguido del más negativo posible para los siguientes parámetros, esto debido a que la prioridad cuadrática inversa les imposibilita competir con los vecinos más cercanos en la función objetivo a los vecinos más alejados.

### 3.1.5. Caso de clusterizado

En este caso se usó una nueva función objetivo, en la que el objetivo es obtener los parámetros de red más cercanos a 1. Y por eso este número entra en la operación dentro del absoluto. Esta función objetivo favorece a aquellas estructuras que tengan un mayor número de enlaces entre las mismas especies, ésta es:

$$F = \left( \sum_i \left( \frac{1}{i} \right)^2 |1 - \alpha^i| \right)^{-1} \quad (33)$$

La estructura correspondiente a este caso es la siguiente:

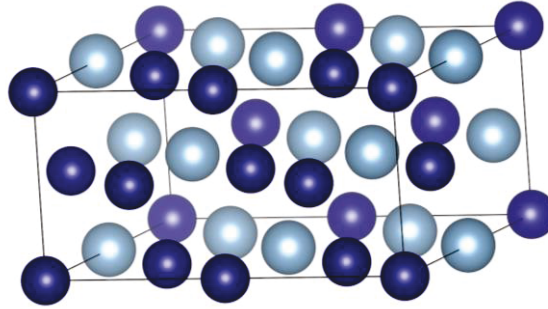


Figura 23: Vista convencional de la supercelda con clusterizado para la esfera de primeros vecinos.

En este caso se tiene una situación similar a la anterior, en donde puede haber alguna configuración para las cuales el parámetro de orden de alguna esfera de vecinos de mayor radio puede ser mayor, pero no se presentan como mejor configuración debido al ponderado de la ecuación 33.

En la Figura 23 es difícil observar a primera instancia el tipo de clusterizado, sin embargo, en la Figura 24 se muestra una perspectiva del plano 001, en la cual el clusterizado es observada fácilmente. Esta estructura corresponde a la que tiene mayor número de enlaces entre mismas especies posibles en esta superred.

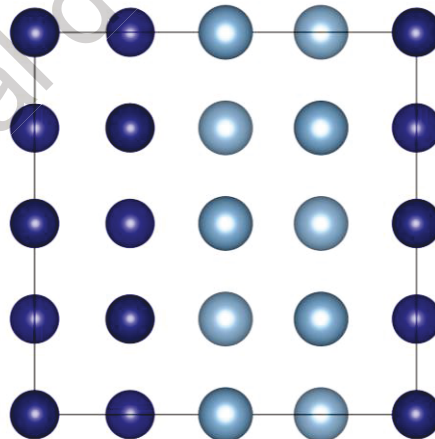


Figura 24: En esta perspectiva es más claro como esta estructura es la que favorece los enlaces entre la misma especie.

### 3.1.6. Resultados para todo el espacio de búsqueda

Los resultados obtenidos hasta este punto se lograron a partir de una búsqueda exhaustiva del espacio de soluciones (12,870 combinaciones posibles), en los cuales se

tomaron en cuenta cinco parámetros de WC (hasta el quinto vecino)(Cowley, 1950a; Cowley, 1950b). Esta búsqueda es realizada con ayuda de un código de generación de combinaciones tipo Gray (el de Puerta Giratoria)(Ruskey, 2003). Este algoritmo de enumeración completa solo cambia la etiqueta de un punto de red en cada paso. Esto permite, en teoría, obtener un espacio ordenado donde cada punto no difiera demasiado del próximo. En la Figura 25 los valores para los parámetros de red se representan en cinco gráficas diferentes que representan a cada vecino, la prioridad (menor longitud) está representada desde arriba hacia abajo.

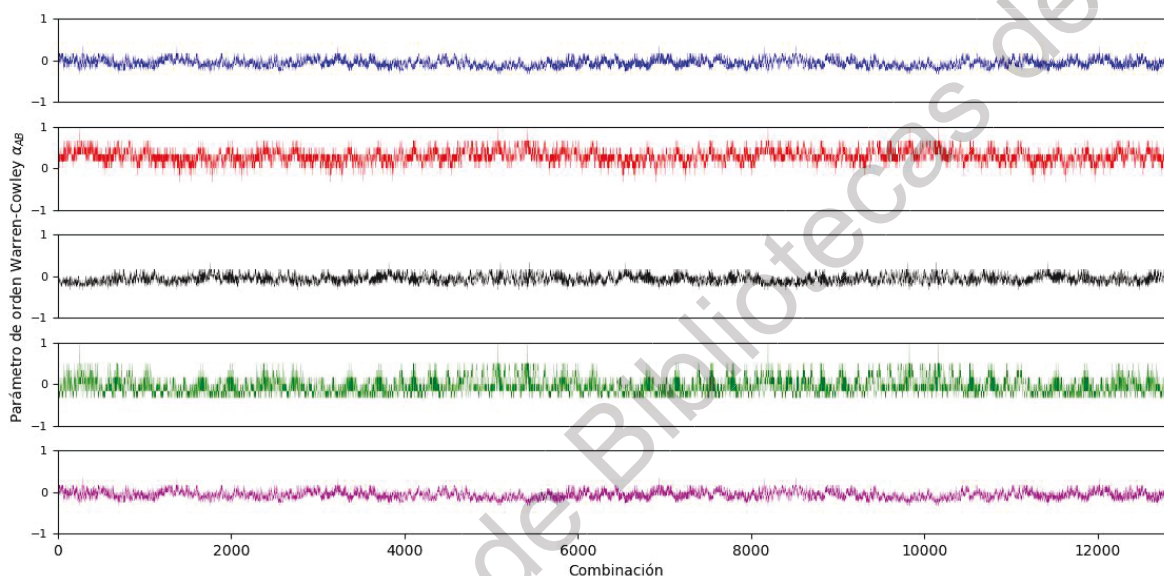


Figura 25: Resultados para el parámetro de WC para los primeros cinco vecinos. En azul el primer vecino, en rojo el segundo, en negro el tercero, en verde el cuarto y en morado el quinto.

En la Figura 25 lo más importante a destacar es que el espacio de búsqueda no sigue un patrón específico y que tampoco muestra señales de ser simétrico bajo este estilo de enumeración de combinaciones. Lo que sí es evidente es que para este sistema periódico cada parámetro de corto alcance parece variar dentro de diferentes rangos. Esto parece indicar que los valores de los parámetros parecen repetirse en varias ocasiones en todo el espacio de soluciones.

Dentro de todas estas combinaciones hay un gran número de repeticiones. Es decir, si se traslada el inicio del sistema o si se rota y se obtiene el mismo etiquetado que otro sistema tenga, estos dos sistemas son exactamente el mismo. Por lo tanto, los parámetros de WC serán los mismos para estos dos etiquetados. Sin embargo, otros sistemas pueden tener

los mismos parámetros de orden y esto no significará que sean los mismos sistemas, sino que simplemente las funciones de correlación usadas no son suficientes para distinguir entre ellas. Además de la obtención de las EECAs para todo el rango de composición propuesto se realiza un estudio de las funciones de correlación en éstas como son descritas por Zunger et al. (Zunger et al., 1990), y su diferencia con el estado aleatorio.

Es evidente que el segundo y el cuarto vecino recurren a estados de mayor orden con más frecuencia que los demás, esto puede deberse a que estos vecinos apuntan hacia algunos puntos de red de la superred, lo que significa que su vecino sea solamente un átomo equivalente en otra celda, limitando los espacios de ocupación.

### **3.1.7. Algoritmo de Búsqueda**

Para realizar el algoritmo de búsqueda metaheurística se parte desde la idea propuesta por Wang et al. (Wang and Huang, 2003) en la que los individuos dentro de la población tienen posiciones correspondientes a una cadena de valores enteros, solo que en este caso estos valores solo pueden tomar el número de valores que el número de etiquetas. En el caso del sistema binario las entradas de una cadena solo pueden valer 0 ó 1, y el número de cadenas posibles son las combinaciones del número de etiquetas posibles de un valor en el total de entradas en la cadena. En el caso ternario el número de cadenas posibles es el producto de dos combinaciones y así sucesivamente. Lo evidente en estos casos a diferencia del que se trata en el artículo de Wang et al., es el número de configuraciones, para el caso del Problema del Vendedor Ambulante el número de configuraciones es muy cercana a la factorial del tamaño de la cadena. Para nuestro problema el número de configuraciones posibles, aunque aumenta con el número de valores que pueden tomar las entradas y con la cantidad de entradas permitidas a tomar un valor específico, aún para los casos extremos sigue siendo inferior.

En los sistemas cristalinos que usamos la cadena de números enteros es la configuración actual, las entradas son los átomos dentro de ésta, el número de valores que puede tener la entrada nos dice si la solución a estudiar es binaria o multicomponente (3 o más), y el número de entradas permitidas a tomar un valor en específico se refiere a la composición del sistema cristalino.

En estos sistemas, aunque las cadenas sean diferentes pueden presentarse casos de duplicidad, es decir, que dos configuraciones con diferentes etiquetas representen el mismo sistema periódico debido al arreglo periódico. Estos puntos no son tomados en cuenta en el algoritmo realizado.

Las cadenas al representar individuos dentro de la población necesitan ser sometidas a velocidades dirigidas que modifiquen su posición hacia una mejor. Esto se realiza de manera muy similar a la descrita anteriormente usada por Wang et al. solo que con ligeros cambios. La naturaleza del algoritmo de obtención de la Secuencia Básica de Intercambio es modificada para obtener los operadores de intercambio más cercanos al inicio de la cadena y se asegura que una entrada ya usada por el algoritmo no sea vuelta a usar en el barrido de la cadena. Este tipo de precauciones no era necesario para el algoritmo anterior pues en el caso PVA solo hay una entrada para cada valor en la cadena.

Sin embargo, aunque el acercamiento es el mismo que utilizó Wang et al. no es suficiente para asegurar que este algoritmo obtendrá resultados favorables en nuestro problema. El espacio de soluciones es notablemente diferente y la aplicación de una SBI no siempre dará resultados diferentes a la cadena anterior. Por lo que obvios problemas de optimización se divisan en las aplicaciones de este algoritmo. Incluso en la literatura hay una gama de trabajos donde se obtienen mejores resultados utilizando otras metodologías para el PVA. Por lo que, naturalmente, un algoritmo de búsqueda combinatorial debería prestar más atención en estos puntos. Sin embargo, la efectividad lograda en este algoritmo se encuentra plasmada en el trabajo de cálculo por primeros principios mencionada en los apartados siguientes. Además de diversas pruebas en espacios de solución de mismo o mayor tamaño que nuestro problema.

Para probar el algoritmo se utilizó un problema combinatorial de solución conocida, cuya función objetivo está dada por:

$$\sum_i^N \left( a_i * \left| i - \frac{(N-1)}{2} \right| \right)^2 \quad (34)$$

Donde  $i$  es el índice de la entrada y  $a_i$  es el valor de la entrada (en el caso binario, 0 y 1). La función está diseñada para que el individuo de mejor función objetivo:

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\begin{array}{c} \uparrow \quad \dots \quad \uparrow \\ OI_1 = [0, 4] \end{array}$$

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\begin{array}{c} \uparrow \quad \dots \quad \uparrow \\ OI_2 = [2, 5] \end{array}$$

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\begin{array}{c} \uparrow \quad \dots \quad \uparrow \\ OI_3 = [3, 6] \end{array}$$

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\begin{array}{c} \uparrow \quad \dots \quad \uparrow \\ OI_4 = [5, 7] \end{array}$$

Figura 26: Proceso detallado para la obtención de una Secuencias Básica de Intercambios que lleve a una cadena B a una A usada en el algoritmo realizado en este trabajo.

$$[0 \ 0 \ 1 \ 1 \ 1 \ 1 \ 0 \ 0] \quad (35)$$

Esto para el caso de  $N=8$ , la función objetivo asegura que la solución de mayor función objetivo sea una que tenga las entradas de valor cero en el centro de la cadena.

Para este sistema se realizó un estudio sistemático de espacios de población cada vez mayores. Para  $N = 8, 16, 32, 48, y 64$ . El caso mayor de  $N = 64$ , y el caso donde 32 entradas pueden ser de valor 1, el espacio de soluciones es de  $1.833 \times 10^{18}$ . El algoritmo usado para optimizar este sistema fue uno de 100 individuos durante 10,000 generaciones, evaluando en total  $1 \times 10^6$  individuos a lo largo de toda la optimización.

Por lo tanto, la porción del espacio de búsqueda evaluado fue de  $5,457 \times 10^{-13}$ , lo cual es menor a una trillonésima de este. El algoritmo encontró la solución:

$$[0 \times 16, \ 1 \times 32, \ 0 \times 16] \quad (36)$$

Con este resultado, se toma al algoritmo realizado como uno funcional para el espacio combinatorial. En especial debido a que si se hubiera intentado un acercamiento aleatorio las probabilidades de encontrar este resultado hubieran sido inmensamente bajas. Sin embargo, se reconoce que el problema propuesto anteriormente no es uno que presente mínimos locales. Los mínimos locales significan un problema para cualquier algoritmo de optimización metaheurístico pues suponen posibles convergencias tempranas, para evitar esto se utilizan métodos de aleatoriedad a lo largo de toda la optimización.

Considerando este problema se propuso otra función objetivo, aunque comparten el mismo resultado con mejor función objetivo, la existencia de un factor adicional crea varios individuos con función objetivo de valor considerable, generando así, mínimos locales en nuestro espacio de búsqueda.

Estos valores se lograron con un factor extra en la función objetivo, este factor extra considera cuantos valores de 1 se encuentran juntos. Si hay más entradas con valor a 1 cercanas mejor será el valor de la función objetivo de este individuo. Este factor se obtiene mediante la iteración completa de la cadena, de la siguiente manera:



```

c=0
conteo=0
Para cada entrada i en la CADENA;
  Si la entrada CADENA[i] == 1;
    c = c + 1;
  Si la entrada CADENA[i] == 0;
    conteo = conteo + c2
    c = 0
conteo = conteo + c2

```

$$\text{Valor objetivo} = \frac{\text{Valor objetivo anterior}}{\text{conteo}}$$

Donde el *Valor objetivo anterior* es el que se obtiene para el espacio de búsqueda anterior expresado con la ecuación 34. Por lo tanto, entre más entradas con valor 1 estén juntas, el valor de conteo se hará más grande, disminuyendo aún más el *Valor objetivo*.

Con este nuevo espacio de búsqueda, aún se obtiene el mismo resultado con el algoritmo propuesto. Aunque este espacio de búsqueda es más complicado que el anterior, no se asemeja demasiado al que nuestro problema de encontrar una EECA presenta. Sin embargo, los resultados obtenidos brindan seguridad para aplicar este algoritmo a cualquier espacio de búsqueda combinatorial.

### 3.1.8. Resultados para el estado aleatorio para diferentes composiciones

El estado aleatorio en una aleación es en el que la probabilidad de encontrar un vecino de cierta especie respeta lo dictado por la composición de ésta. Para un sistema periódico como los generados por el algoritmo, este estado es representado por una estructura donde todas sus funciones de correlación son igual a las obtenidas por probabilidades de composición. En el caso de los parámetros de Warren-Cowley (correlaciones-par) estos valores son cero, sin importar la composición.

Por lo tanto, la función objetivo que se utiliza es la descrita por la ecuación 37. Esta función se utiliza para todas las composiciones estudiadas en este trabajo de tesis.



$$F = \left( \sum_i \left( \frac{1}{i} \right)^2 |\alpha_i| \right) \quad (37)$$

Esta función objetivo le da un alto nivel de prioridad a las esferas de primeros vecinos comparado con las siguientes.

Las composiciones usadas fueron en todo el rango de composición de una superred de 32 átomos con pasos de 2 átomos, es decir, pasos de composición igual al 6.25%. La superred usada junto con su respectiva matriz de transformación es descrita enseguida.

### 3.1.8.1. Superred utilizada

Los vectores unitarios de la superred son los siguientes:

$$\begin{aligned} \hat{a}_1 &= (2, 0, 0)a \\ \hat{a}_2 &= (0, 2, 0)a \\ \hat{a}_3 &= (0, 0, 2)a \end{aligned} \quad (38)$$

La matriz de red que genera esta superred es de determinante 32 y es de la forma:

$$\begin{bmatrix} 2 & 2 & -2 \\ 2 & -2 & 2 \\ -2 & 2 & 2 \end{bmatrix} \quad (39)$$

A partir de esta matriz se obtiene la MNH, la cual es una matriz trabajable para generar una superred que pueda representar la periodicidad deseada. La matriz MNH es de la siguiente forma:

$$\begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 2 & 4 & 0 \\ 2 & 0 & 4 \end{bmatrix} \quad (40)$$

Para volver de este sistema al sistema propuesto en primera instancia (ecuación 38) se utiliza la siguiente matriz de transformación unimodular:

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 0 & -1 & 1 \\ -1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (41)$$

Los átomos internos también tienen que ser transformados al sistema deseada. Las coordenadas internas (en funciones de los vectores de red en la ecuación 38) son las siguientes:

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1/4 & 1/4 \\ 0 & 1/4 & 3/4 \\ 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \\ 0 & 3/4 & 1/4 \\ 0 & 3/4 & 3/4 \\ 1/4 & 0 & 1/4 \\ 1/4 & 0 & 3/4 \\ 1/4 & 1/4 & 0 \\ 1/4 & 1/4 & 1/2 \\ 1/4 & 1/2 & 1/4 \\ 1/4 & 1/2 & 3/4 \\ 1/4 & 3/4 & 0 \\ 1/4 & 3/4 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 1/2 & 1/4 & 1/4 \\ 1/2 & 1/4 & 3/4 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 3/4 & 1/4 \\ 1/2 & 3/4 & 3/4 \\ 3/4 & 0 & 1/4 \\ 3/4 & 0 & 3/4 \\ 3/4 & 1/4 & 0 \\ 3/4 & 1/4 & 1/2 \\ 3/4 & 1/2 & 1/4 \\ 3/4 & 1/2 & 3/4 \\ 3/4 & 3/4 & 0 \\ 3/4 & 3/4 & 1/2 \end{bmatrix}$$

Figura 27: Posiciones internas de todos los átomos en la superred generada.

En la figura Figura 27 las posiciones internas están ordenadas por su aparición en la superred tomando el camino  $\hat{a}_3 \rightarrow \hat{a}_2 \rightarrow \hat{a}_1$ . Este ordenamiento será usado posteriormente para reportar las posiciones de diferentes átomos en las EECAs generadas.

Para todas las EECAs realizadas se presentan:

- Los resultados de Parámetros de orden WC hasta el 5to vecino.
- Los resultados de las correlaciones  $\{\Pi_{2,1}\Pi_{2,2}, \Pi_{2,3}, \Pi_{2,4}, \Pi_{2,5}, \Pi_{2,6}, \Pi_{3,1}\Pi_{3,2}\Pi_{4,1}\Pi_{4,2}, \text{ y } \Pi_{4,2}\}$  que son las funciones correspondientes a las figuras que fueron revisadas en el capítulo anterior.
- Representación gráfica del sistema con ayuda del programa VESTA(Momma and Izumi, 2008).

### 3.1.8.2. Composición $x = 0.0625$

Para este caso la EECA es de 2 átomos de un tipo y 30 de otro.

Tabla 4: Resultados para el caso  $x=0.0625$

Parámetro de orden WC	
$\alpha_{AB}^1$	0.02222
$\alpha_{AB}^2$	-0.06667
$\alpha_{AB}^3$	-0.06667
$\alpha_{AB}^4$	-0.06667
$\alpha_{AB}^5$	0.02222

Tabla 5: Resultados para diferentes funciones de correlación

Funciones de correlacion	Estructura obtenida	Estado aleatorio	Diferencia
$\Pi_{2,1}$	0.77083	0.76562	0.00521
$\Pi_{2,2}$	0.75000	0.76562	-0.01562
$\Pi_{2,3}$	0.75000	0.76562	-0.01562
$\Pi_{2,4}$	0.75000	0.76562	-0.01562
$\Pi_{2,5}$	0.77083	0.76562	0.00521
$\Pi_{2,6}$	0.75000	0.76562	-0.01562
$\Pi_{3,2}$	-0.68750	-0.66992	-0.01758
$\Pi_{3,3}$	-0.66667	-0.66992	0.00325
$\Pi_{4,1}$	0.62500	0.58618	0.03882
$\Pi_{4,2}$	0.60417	0.58618	0.01799
$\Pi_{4,2}$	0.58333	0.58618	-0.00285

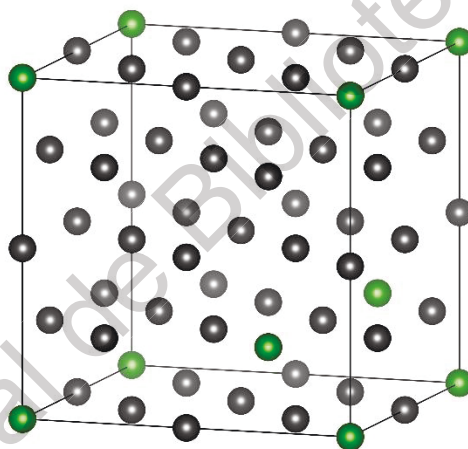


Figura 28: Figura ECA para la composición  $x=0.0625$

### 3.1.8.3. Composición $x = 0.1250$

Para este caso la ECA es de 4 átomos de un tipo y 28 de otro.

Tabla 6: Resultados para el caso  $x=0.1250$

Parámetro de orden WC

$\alpha_{AB}^1$	0.00000
$\alpha_{AB}^2$	0.04761
$\alpha_{AB}^3$	-0.04761
$\alpha_{AB}^4$	-0.14285
$\alpha_{AB}^5$	0.00000

Tabla 7: Resultados para diferentes funciones de correlación

Funciones de correlacion	Estructura obtenida	Estado aleatorio	Diferencia
$\Pi_{2,1}$	0.56250	0.56250	0.00000
$\Pi_{2,2}$	0.58333	0.56250	0.02083
$\Pi_{2,3}$	0.54167	0.56250	-0.02083
$\Pi_{2,4}$	0.50000	0.56250	-0.06250
$\Pi_{2,5}$	0.56250	0.56250	0.00000
$\Pi_{2,6}$	0.50000	0.56250	-0.06250
$\Pi_{3,2}$	-0.43750	-0.42188	-0.01562
$\Pi_{3,3}$	-0.43750	-0.42188	-0.01562
$\Pi_{4,1}$	0.37500	0.31641	0.05859
$\Pi_{4,2}$	0.35417	0.31641	0.03776
$\Pi_{4,2}$	0.33333	0.31641	0.01692

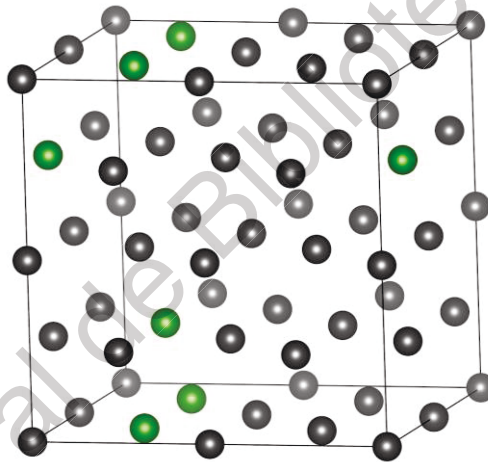


Figura 29: Figura ECAE para la composición  $x=0.1250$

#### 3.1.8.4. Composición $x = 0.1875$

Para este caso la ECAE es de 6 átomos de un tipo y 26 de otro.

Tabla 8: Resultados para el caso  $x=0.1875$

Parámetro de orden WC

$\alpha_{AB}^1$	0.00855
$\alpha_{AB}^2$	0.04274
$\alpha_{AB}^3$	-0.05983
$\alpha_{AB}^4$	-0.09402
$\alpha_{AB}^5$	0.00855

Tabla 9: Resultados para diferentes funciones de correlación

Funciones de correlacion	Estructura obtenida	Estado aleatorio	Diferencia
$\Pi_{2,1}$	0.39583	0.39062	0.00521
$\Pi_{2,2}$	0.41667	0.39062	0.02605
$\Pi_{2,3}$	0.35417	0.39062	-0.03645
$\Pi_{2,4}$	0.33333	0.39062	-0.05729
$\Pi_{2,5}$	0.39583	0.39062	0.00521
$\Pi_{2,6}$	0.25000	0.39062	-0.14062
$\Pi_{3,2}$	-0.31250	-0.24414	-0.06836
$\Pi_{3,3}$	-0.25000	-0.24414	-0.00586
$\Pi_{4,1}$	0.37500	0.15259	0.22241
$\Pi_{4,2}$	0.22917	0.15259	0.07658
$\Pi_{4,2}$	0.08333	0.15259	-0.06926

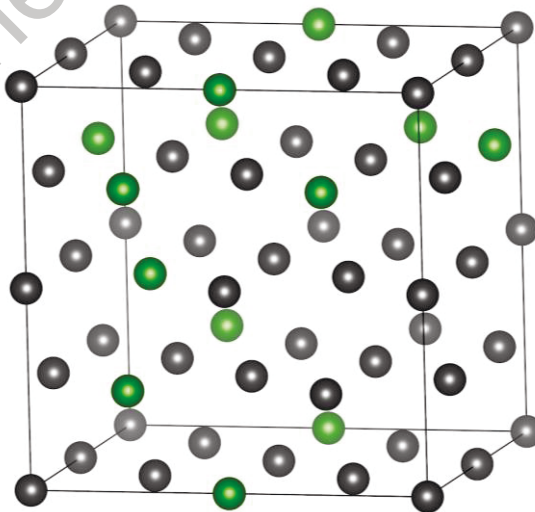


Figura 30: Figura EECA para la composición  $x=0.1875$

3.1.8.5. Composición  $x = 0.2500$

Para este caso la EECA es de 8 átomos de un tipo y 24 de otro.

Tabla 10: Resultados para el caso  $x=0.2500$

Parámetro de orden WC

$\alpha_{AB}^1$	0.00000
$\alpha_{AB}^2$	0.00000
$\alpha_{AB}^3$	-0.02777
$\alpha_{AB}^4$	-0.11111
$\alpha_{AB}^5$	0.00000

Tabla 11: Resultados para diferentes funciones de correlación

Funciones de correlacion	Estructura obtenida	Estado aleatorio	Diferencia
$\Pi_{2,1}$	0.25000	0.25000	0.00000
$\Pi_{2,2}$	0.25000	0.25000	0.00000
$\Pi_{2,3}$	0.22917	0.25000	-0.02083
$\Pi_{2,4}$	0.16667	0.25000	-0.08333
$\Pi_{2,5}$	0.25000	0.25000	0.00000
$\Pi_{2,6}$	0.00000	0.25000	-0.25000
$\Pi_{3,2}$	-0.12500	-0.12500	0.00000
$\Pi_{3,3}$	-0.14583	-0.12500	-0.02083
$\Pi_{4,1}$	0.00000	0.06250	-0.06250
$\Pi_{4,2}$	0.08333	0.06250	0.02083
$\Pi_{4,2}$	0.08333	0.06250	0.02083



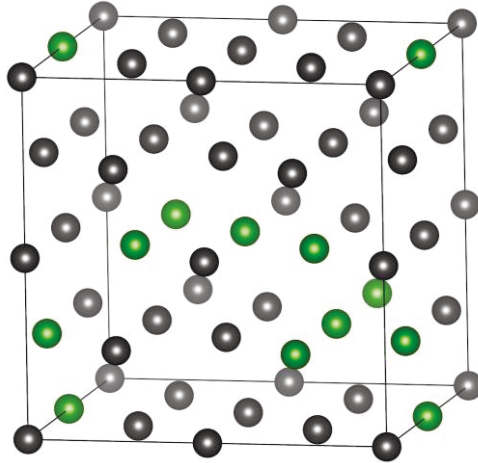


Figura 31: Figura EECA para la composición  $x=0.2500$

### 3.1.8.6. Composición $x = 0.3125$

Para este caso la EECA es de 10 átomos de un tipo y 22 de otro.

Tabla 12: Resultados para el caso  $x=0.3125$

Parámetro de orden WC

$\alpha_{AB}^1$	0.00606
$\alpha_{AB}^2$	0.03030
$\alpha_{AB}^3$	-0.06667
$\alpha_{AB}^4$	0.03030
$\alpha_{AB}^5$	0.00606

Tabla 13: Resultados para diferentes funciones de correlación

Funciones de correlacion	Estructura obtenida	Estado aleatorio	Diferencia
$\Pi_{2,1}$	0.14583	0.14062	0.00521
$\Pi_{2,2}$	0.16667	0.14062	0.02605
$\Pi_{2,3}$	0.08333	0.14062	-0.05729
$\Pi_{2,4}$	0.16667	0.14062	0.02605
$\Pi_{2,5}$	0.14583	0.14062	0.00521
$\Pi_{2,6}$	-0.25000	0.14062	-0.39062
$\Pi_{3,2}$	-0.06250	-0.05273	-0.00977
$\Pi_{3,3}$	-0.12500	-0.05273	-0.07227
$\Pi_{4,1}$	-0.12500	0.01978	-0.14478
$\Pi_{4,2}$	0.10417	0.01978	0.08439
$\Pi_{4,2}$	0.08333	0.01978	0.06355

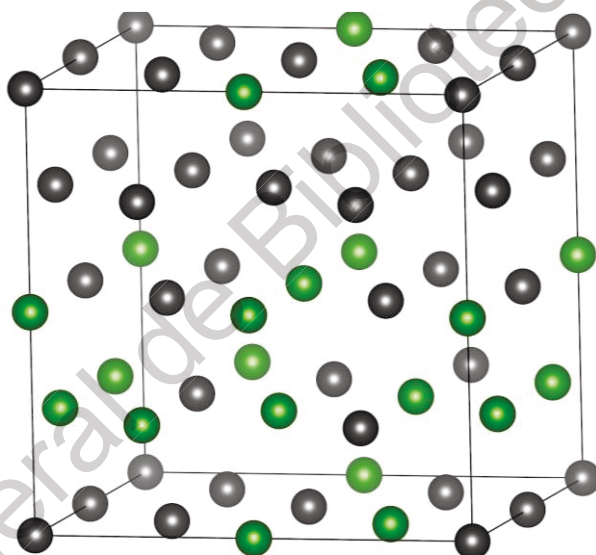


Figura 32: Figura ECAE para la composición  $x=0.3125$

### 3.1.8.7. Composición $x = 0.3750$

Para este caso la ECAE es de 12 átomos de un tipo y 20 de otro.

Tabla 14: Resultados para el caso  $x=0.3750$

Parámetro de orden WC

$\alpha_{AB}^1$	0.00000
$\alpha_{AB}^2$	0.02222
$\alpha_{AB}^3$	-0.02222
$\alpha_{AB}^4$	-0.06667
$\alpha_{AB}^5$	0.00000

Tabla 15: Resultados para diferentes funciones de correlación

Funciones de correlacion	Estructura obtenida	Estado aleatorio	Diferencia
$\Pi_{2,1}$	0.06250	0.06250	0.00000
$\Pi_{2,2}$	0.08333	0.06250	0.02083
$\Pi_{2,3}$	0.04167	0.06250	-0.02083
$\Pi_{2,4}$	0.00000	0.06250	-0.06250
$\Pi_{2,5}$	0.06250	0.06250	0.00000
$\Pi_{2,6}$	-0.50000	0.06250	-0.56250
$\Pi_{3,2}$	-0.03125	-0.01562	-0.01563
$\Pi_{3,3}$	-0.04167	-0.01562	-0.02605
$\Pi_{4,1}$	0.00000	0.00391	-0.00391
$\Pi_{4,2}$	0.04167	0.00391	0.03776
$\Pi_{4,2}$	-0.08333	0.00391	-0.08721

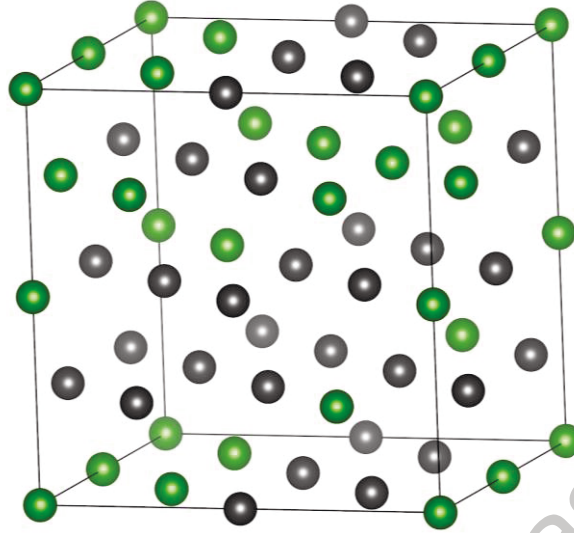


Figura 33: Figura EECA para la composición  $x=0.3750$

### 3.1.8.8. Composición $x = 0.4375$

Para este caso la EECA es de 14 átomos de un tipo y 18 de otro.

Tabla 16: Resultados para el caso  $x=0.4375$

Parámetro de orden WC

$\alpha_{AB}^1$	0.00529
$\alpha_{AB}^2$	-0.01587
$\alpha_{AB}^3$	-0.01587
$\alpha_{AB}^4$	-0.01587
$\alpha_{AB}^5$	0.00529

Tabla 17: Resultados para diferentes funciones de correlación

Funciones de correlacion	Estructura obtenida	Estado aleatorio	Diferencia
$\Pi_{2,1}$	0.02083	0.01562	0.00521
$\Pi_{2,2}$	0.00000	0.01562	-0.01562
$\Pi_{2,3}$	0.00000	0.01562	-0.01562
$\Pi_{2,4}$	0.00000	0.01562	-0.01562
$\Pi_{2,5}$	0.02083	0.01562	0.00521
$\Pi_{2,6}$	-0.75000	0.01562	-0.76562
$\Pi_{3,2}$	-0.06250	-0.00195	-0.06055
$\Pi_{3,3}$	-0.02083	-0.00195	-0.01888
$\Pi_{4,1}$	0.12500	0.00024	0.12476
$\Pi_{4,2}$	-0.02083	0.00024	-0.02107
$\Pi_{4,2}$	0.00000	0.00024	-0.00024

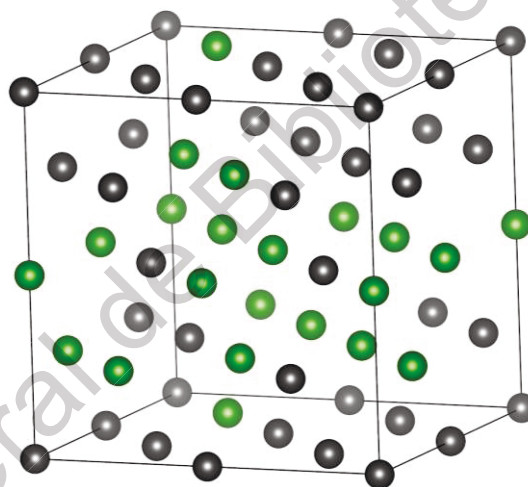


Figura 34: Figura ECAE para la composición  $x=0.4375$

### 3.1.8.9. Composición $x = 0.5000$

Para este caso la ECAE es de 16 átomos de un tipo y 16 de otro.

Tabla 18: Resultados para el caso  $x=0.5000$

Parámetro de orden WC

$\alpha_{AB}^1$	0.00000
$\alpha_{AB}^2$	0.00000
$\alpha_{AB}^3$	0.00000
$\alpha_{AB}^4$	0.00000
$\alpha_{AB}^5$	0.00000

Tabla 19: Resultados para diferentes funciones de correlación

Funciones de correlacion	Estructura obtenida	Estado aleatorio	Diferencia
$\Pi_{2,1}$	0.00000	0.00000	0.00000
$\Pi_{2,2}$	0.00000	0.00000	0.00000
$\Pi_{2,3}$	0.00000	0.00000	0.00000
$\Pi_{2,4}$	0.00000	0.00000	0.00000
$\Pi_{2,5}$	0.00000	0.00000	0.00000
$\Pi_{2,6}$	-1.00000	0.00000	-1.00000
$\Pi_{3,2}$	0.00000	0.00000	0.00000
$\Pi_{3,3}$	0.00000	0.00000	0.00000
$\Pi_{4,1}$	0.00000	0.00000	0.00000
$\Pi_{4,2}$	0.00000	0.00000	0.00000
$\Pi_{4,2}$	0.00000	0.00000	0.00000

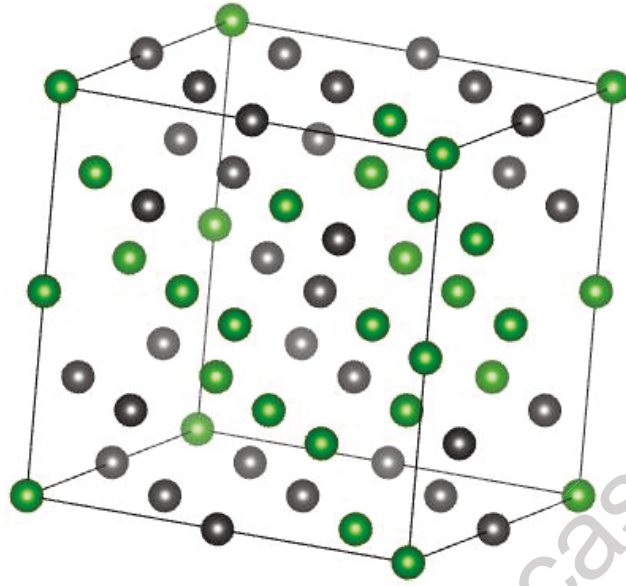


Figura 35: Figura EECa para la composición  $x=0.5000$

3.1.8.10. Posiciones atómicas

Tabla 20: Tipo de especie para el espacio atómica en las EECAs generadas.

$\hat{a}_1$	$\hat{a}_2$	$\hat{a}_3$	2	4	6	8	10	12	14	16
0.000	0.000	0.000	B	A	A	A	A	B	A	A
0.000	0.000	0.500	A	A	A	B	A	B	A	A
0.000	0.250	0.250	A	A	A	A	B	A	A	B
0.000	0.250	0.750	A	A	A	B	B	A	B	B
0.000	0.500	0.000	A	A	A	A	B	B	B	A
0.000	0.500	0.500	A	A	A	A	A	A	B	B
0.000	0.750	0.250	B	A	B	A	A	A	A	B
0.000	0.750	0.750	A	B	A	A	A	B	A	A
0.250	0.000	0.250	A	B	A	A	A	B	B	A
0.250	0.000	0.750	A	B	A	A	A	B	A	A
0.250	0.250	0.000	A	A	B	A	B	A	B	B
0.250	0.250	0.500	A	B	A	A	A	A	A	B
0.250	0.500	0.250	A	A	A	B	A	B	B	A
0.250	0.500	0.750	A	A	B	B	A	A	A	B
0.250	0.750	0.000	A	A	B	A	A	B	A	A
0.250	0.750	0.500	A	A	A	A	A	A	B	B
0.500	0.000	0.000	A	A	B	A	B	A	A	A
0.500	0.000	0.500	A	A	A	A	A	A	A	B
0.500	0.250	0.250	A	A	A	A	A	A	B	B
0.500	0.250	0.750	A	A	A	A	B	A	B	A
0.500	0.500	0.000	A	A	A	A	B	A	B	B
0.500	0.500	0.500	A	A	A	B	B	A	B	B
0.500	0.750	0.250	A	A	A	A	A	B	A	A
0.500	0.750	0.750	A	A	A	A	A	A	B	A
0.750	0.000	0.250	A	A	A	A	A	A	A	A
0.750	0.000	0.750	A	A	A	A	B	A	A	B
0.750	0.250	0.000	A	A	A	B	A	B	A	A
0.750	0.250	0.500	A	A	A	B	B	A	B	B
0.750	0.500	0.250	A	A	A	A	A	A	B	B
0.750	0.500	0.750	A	A	A	B	A	A	A	B
0.750	0.750	0.000	A	A	B	A	A	B	A	A
0.750	0.750	0.500	A	A	A	A	A	B	A	A



### 3.1.9. Análisis de Resultados

Los resultados para cada capítulo de tesis son necesarios para proseguir con el estudio. La tesis presenta una metodología para el estudio de propiedades estructurales y elásticas, comenzando con la generación de EECAs, prosiguiendo con un estudio termodinámico y finalizando con la obtención de constantes elásticas.

Sin embargo, las observaciones más importantes son las que corresponden a la Sección 3.1. Estas pueden ser resumidas a partir del análisis de los parámetros de orden de corto alcance de Warren-Cowley de las estructuras generadas, aunque el posterior análisis termodinámico y elástico nos sirve para corroborar que las EECAs al quinto vecino generadas son útiles.

Las EECAs son optimizadas con una función que busca obtener el valor más cercano a cero de los cinco parámetros de Warren-Cowley (WC) dándole prioridad a los vecinos más cercanos. En la Sección 3.1.8 se muestran los parámetros WC para los resultados arrojados por el algoritmo generado en convenientes tablas para cada composición estudiada. Con estos resultados, es posible concluir que el algoritmo entrega estructuras de orden muy cercano al aleatorio, ya que todos los parámetros de corto alcance son relativamente pequeños acercándose a cero.

Además de los parámetros de WC obtenidos, las correlaciones descritas por Zunger et al. (Zunger et al., 1990) ayudan a demostrar la calidad de las EECAs obtenidas. Estas correlaciones tienen similitudes importantes con los parámetros de orden WC, ya que ambas teorías buscan resolver el mismo objetivo de caracterizar el orden en estructuras periódicas. Estas similitudes son, en general, que a un parámetro de WC igual a cero corresponde a una diferencia de cero en las correlaciones-pares de la estructura con respecto al caso aleatorio. De igual modo, en el caso de que el parámetro WC resulte diferente de cero, la diferencia en la correlación-par también lo es y comparte el signo con el parámetro de WC. Por lo tanto, las correlaciones-pares como las describen Zunger et al. caracterizan de manera similar el ordenamiento en una aleación como lo hacen los parámetros de WC.

Los parámetros de WC más alejados del estado aleatorio están en el cuarto vecino, los cuales llegan a tener una diferencia entre el parámetro de corto alcance y el estado

aleatorio mayor a 0.1. Esto solamente ocurre en las EECAs de composiciones  $x = 0.1250$  y  $0.2500$ . De igual manera, para este parámetro, en la composición  $x = 0.0625$  tiene un valor bastante cercano a  $-0.1$ , esto indica que el cuarto vecino no puede optimizarse completamente cuando se utiliza la metodología de darle prioridad a los vecinos más cercanos. Este es un problema recurrente en la generación de EECAs, sin embargo se optó por obtener una estructura con las correlaciones más cercanas al caso aleatorio. Las concentraciones mencionadas anteriormente son tres de las cuatro más bajas, esto puede deberse a que en estas composiciones la libertad configuracional es mucho menor que en los casos cercanos a la composición de  $x = 0.5000$ .

Para las figuras multisitios de Zunger et al. presentadas en la Sección 3.1.8, a primera instancia no hay relación directa entre sus correlaciones y las correlaciones-pares (que sí fueron optimizadas). Sin embargo, la diferencia en la mayoría de estas es muy cercana a cero. Es decir, para correlaciones multisitios que están dentro de los rangos de distancia de correlaciones-pares optimizadas se obtuvieron valores no muy lejanos al caso aleatorio. Aunque una EECA obtenida a partir de la teoría descrita por Warren-Cowley no sea capaz de analizar figuras multisitios, esta estructura tiende a ser buena debido a que la optimización hasta un cierto rango también suele fijar los valores de correlaciones multisitios dentro de este mismo rango.

### 3.2. Cálculos por TFD de propiedades estructurales del sistema AlTiN

#### 3.2.1. Energía de Formación

La energía de formación es una propiedad estructural del sistema. Para obtener este valor para cada punto de composición se necesitan los valores de energía total  $E_{tot}$  arrojados por VASP, y realizar un postprocesamiento de datos congruentes con la ecuación (Holec et al., 2011):

$$E_f (Ti_x Al_{1-x} N) = E_{tot}(Ti_x Al_{1-x} N) - \frac{1}{2} \left[ x E_{tot}(Al) + (1 - x) E_{tot}(Ti) + \frac{1}{2} E_{tot}(N_2) \right] \quad (42)$$

Es necesario realizar cálculos para cada uno de estos sistemas expresados como términos en la ecuación 42. El sistema se calcula empleando la fase más estable de cada componente de la aleación; es decir, el aluminio debe calcularse en su fase cúbica, el titanio

en su fase hexagonal y el nitrógeno en forma molecular, debido a que esos son sus estados termodinámicos estables; una representación de estos cálculos se presenta en la Figura 36. Particularmente, para el caso del nitrógeno, el dímero (N<sub>2</sub>) es calculado de forma virtual confinado en una supercelda lo suficientemente grande para garantizar que una molécula no influya en la energía total de otra.

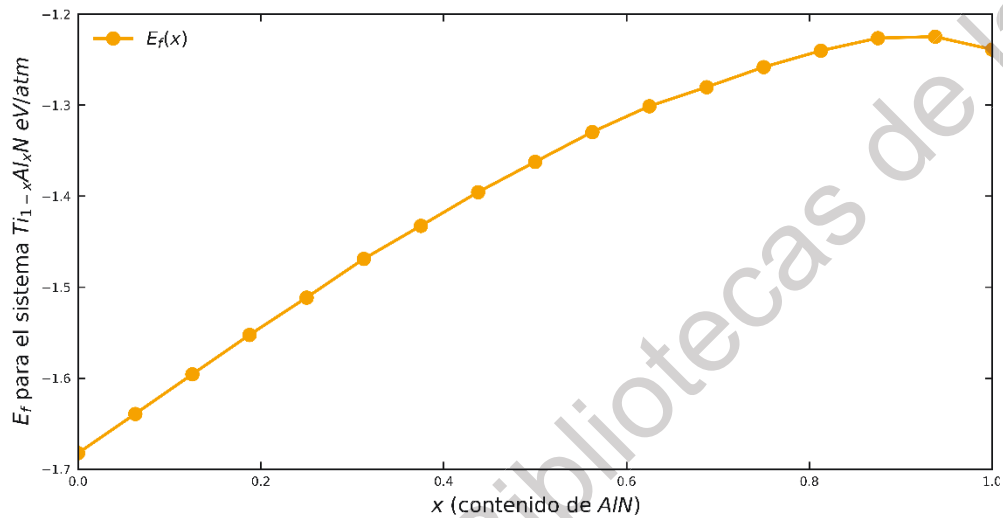


Figura 36: Energías de formación obtenidas para el sistema  $Ti_{1-x}Al_xN$

### 3.2.2. Entalpía de Mezclado

Esta propiedad estructural es de suma importancia para cualquier sistema que presente descomposición espinodal. Ya que, como su nombre lo dice, es la descomposición de la aleación en cada uno de los binarios constituyentes. La diferencia en energía entre un estado (el de mezcla) y el otro (el de los componentes separados) está dado por la entalpía de mezclado (Alling et al., 2007a; Alling et al., 2007b).

$$H_{mez}(x) = E(c-Ti_{1-x}Al_xN) - (1-x)E(c-TiN) - xE(c-AlN) \quad (43)$$

Aquí de nuevo la energía está dada en energía por átomo. Esta diferencia energética es la necesaria para obtener la “fuerza motriz”, esta es una cantidad importante en la teoría de la nucleación de una fase. En una gráfica de energía de Gibbs todas las fases metaestables están por encima del plano tangente a todas las curvas de Gibbs de las fases estables. La distancia en energía de Gibbs entre este plano tangente y el plano tangente a

curva de Gibbs de cualquier fase metaestable es conocida como la “fuerza motriz”. Esta diferencia en potencial químico se denota como  $\Delta G^\sigma$ , donde  $\sigma$  es una fase metaestable(Lukas et al., 2007).

En el trabajo reportado aquí, una mayor diferencia entre el punto máximo de la entalpía de mezclado indica una mayor fuerza motriz, la cual es especialmente relevante para descomposición espinodal isoestructural. La fuerza motriz obtenida solamente a partir del análisis químico de la estructura no es suficiente para tener un panorama claro de la descomposición espinodal, también hay que tomar en cuenta la fuerza de deformación introducida en las fases binarias(Holec et al., 2011).

Las energías de mezclado para  $Ti_xAl_{1-x}N$  pueden observarse en la Figura 37. El cálculo de estos valores es reportado para comprobar que el algoritmo utilizado es útil para el sistema estudiado.

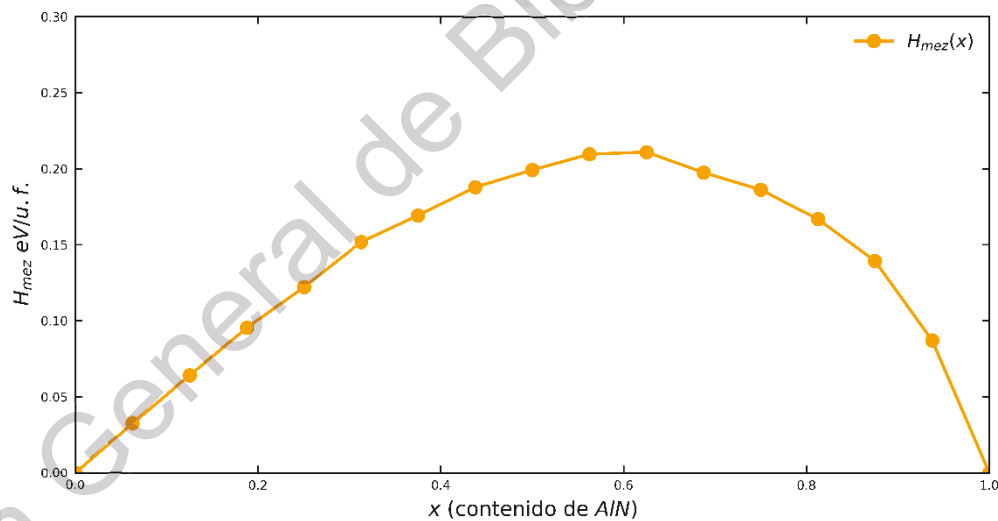


Figura 37: Entalpía de mezcla para el sistema  $Ti_xAl_{1-x}N$ . Cada uno de los puntos es una de las EECAs estudiadas.

### 3.2.3. Análisis de Resultados

Además de que la evaluación del sistema  $Ti_{1-x}Al_xN$  es de interés para el grupo de investigación que apoya esta tesis, también es de ayuda para evaluar la utilidad del algoritmo.

En la Figura 37 se nota una súbita disminución en la entalpía en el punto  $x = 0.6875$ , y continua con una tendencia un poco forzada. Su punto espejo en composición y que comparte EECA es el  $x = 0.3125$ . El cual aunque también se desvía un poco no es tan pronunciado como lo ocurrido en el punto de composición mayor. Se optó por estudiar de nueva cuenta esta EECA, realizando una comparación entre todas las salidas del algoritmo, estudiando mayores correlaciones a las que se tomaron en cuenta en la optimización (figuras de dos vecinos, hasta el quinto vecino más cercano).

En la Figura 38 se comparan los resultados obtenidos con cuatro resultados para la entalpía de mezcla ya publicados. La tendencia parece respetar lo obtenido por cada uno de ellos. Sin embargo, el mismo punto se rezaga y su valor de energía para esta composición es menor que cualquiera de las publicadas.

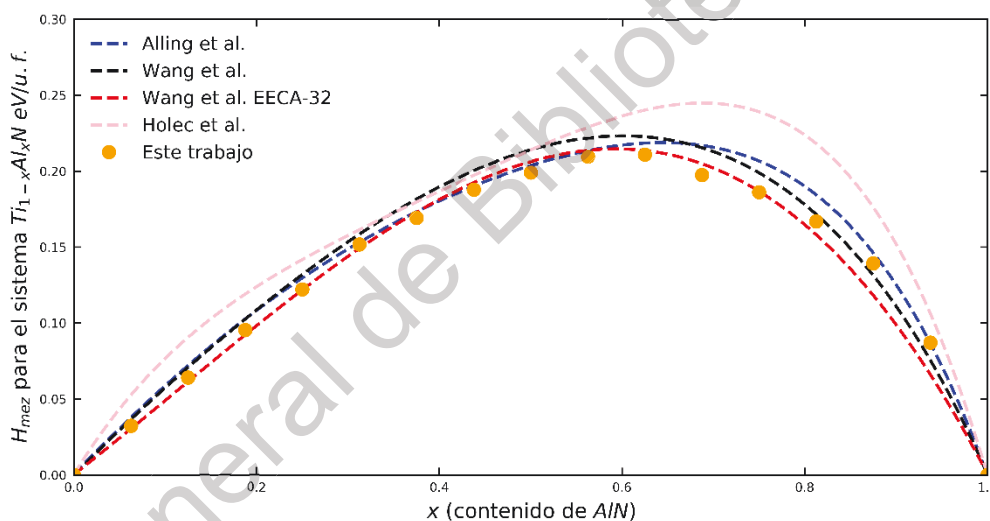


Figura 38: Resultados obtenidos en comparación con los reportados por varios autores.

Cabe mencionar que Alling et al. (Alling et al., 2009) emplean la técnica EECA para la obtención de estos valores, aunque no se menciona el tamaño de éstas. Igualmente, se tomaron dos valores de Wang et al. (Wang and Yong, 2012); uno que usa el método de expansión por clúster y otro que utiliza la técnica EECA de 32 átomos de tamaño (16 átomos metálicos). Así mismo, Holec et al. (Holec et al., 2011) reportaron los valores obtenidos a partir de la técnica EECA para 36 átomos de tamaño (18 átomos metálicos). Estas últimas en comparación al trabajo actual son celdas relativamente pequeñas, pues se usan EECA de 64 átomos de tamaño. Con base en estos datos, es incorrecto concluir que

el tamaño de una EECA es el único factor que domina la calidad de los resultados termodinámicos.

Sin embargo, las tendencias termodinámicas reportadas aquí no son suficientes para un estudio completo que involucre la degradación que la fase experimenta en condiciones de uso como recubrimiento duro a temperaturas normales de uso.

Como se menciona anteriormente, la fuerza motriz no puede ser correctamente obtenida a partir de un análisis químico solamente (como el que aquí se presenta). Un estudio completo implica el estudio de las diferentes fases que pueden ser estables a esa composición y un estudio de esfuerzo inducido por las fases a las que se pueden descomponer este sistema.

### 3.3. Cálculo de constantes elásticas para el sistema AlTiN

#### 3.3.1. Teoría expandida de cálculos de deformación-esfuerzo

Se parte desde la ley generalizada de Hooke donde se utiliza la notación de Voigt para caracterizar los tensores de rigidez y de deformación de cuarto y segundo orden en representaciones matriciales más sencillas de dos y una dimensión, respectivamente.

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{bmatrix} \quad (44)$$

La forma matricial del tensor de segundo orden de esfuerzo es usada debido a la simetría de éste, y de la involucrada en la ley generalizada de Hooke. Por lo tanto, el tensor de esfuerzo puede ser escrito como un vector de seis entradas. Ya que, con esta notación simétrica y la correspondiente a la del tensor de cuarto orden de rigidez:

$$C_{ijkl} = C_{mn} \quad (45)$$

Una forma reducida de la ley generalizada de Hooke puede escribirse con el uso de estas matrices mucho más sencillas de utilizar:

$$\sigma_i = C_{ij}\epsilon_j \quad (46)$$

En esta notación, aunque pareciera ser de tensores comunes no puede ser tratada como tal. Y los componentes de la matriz no son componentes tensoriales, por lo que no se pueden transformar como cualquier tensor. Para transformarlos a otro marco de referencia es necesario regresar a la notación tensorial (Nye, 1985).

A partir de la ecuación 46 y de la relación entre el vector de deformación  $\epsilon$  y de la matriz de transformación:

$$MT = \begin{bmatrix} 1 + \epsilon_1 & \epsilon_6/2 & \epsilon_5/2 \\ \epsilon_6/2 & 1 + \epsilon_2 & \epsilon_4/2 \\ \epsilon_5/2 & \epsilon_4/2 & 1 + \epsilon_3 \end{bmatrix} \quad (47)$$

La transformación es por la derecha de la matriz de los vectores de red ordenados por filas:

$$\tilde{R} = R(MT) \quad (48)$$

El software disponible en este momento no se encuentra lo suficientemente especializado como para ser usado en nuestro caso. Este software se encuentra dentro del paquete VASP y utiliza un método por esfuerzo-deformación. Sin embargo, este cálculo requiere de mucho poder computacional por parte de VASP y es propenso a fallar a la mitad de un cálculo debido a la deformación de la estructura inicial y del mallado de puntos k.

Por lo tanto, se requirió de un programa que fuera capaz de aprovechar al máximo los recursos computacionales que se tienen en el grupo. Que trabaje en conjunto con el paquete de primeros principios por DFT, VASP, y que cumpla ciertos requerimientos para realizar cálculos de diferentes estados deformados en diferentes procesadores al mismo tiempo.

### 3.3.2. Arquitectura general del programa

El programa consta completo consta de un conjunto de scripts de Python y de Bash Shell Scripting, que juntos realizan tareas de modificación y manejo de archivos. En general, consta de scripts pequeños que deben ser ejecutados en orden y revisar los resultados en cada uno. Ya que el último script carga de varios trabajos al mismo tiempo a la computadora en uso, es recomendable realizar una revisión general a lo que se debe calcular.

El objetivo principal de este proyecto fue realizar cálculos automatizados con la ayuda de un solo archivo de entrada adicional a los que ya requiere un cálculo de VASP normal. En este archivo se especifica la naturaleza del cálculo, es decir, que tan robusto será; ¿Cuántos estados de deformación se utilizarán para realizar el ajuste de datos?

Este archivo de entrada tiene las siguientes características:

```
Caso FCC ← Nombre del cálculo, esta línea es ignorada por el programa
0.01      ← Magnitud de la deformación
pos       ← Signo de la deformación (si ésta es compresión o dilatación)
0 1 2 3 4 5 ← Dirección de la deformación
neg       ← Signo
0 1 2 3 4 5 ← Dirección
```

Figura 39: Ejemplo de un archivo de entrada para el programa desarrollado.

### 3.3.3. Deformaciones

La forma en que el programa usa estos estados deformados es descrita posteriormente.

Para cada entrada de dirección en el archivo de entrada se crea el siguiente vector de deformación  $\epsilon$ :

$$\epsilon = (mag_i) \quad mag_i = 0 \text{ if } i \neq \text{dirección} \quad (49)$$

Es decir, el programa está diseñado para que cada una de las entradas en direcciones se traduzcan en un estado deformado con solo una de las direcciones independientes sea diferente de cero. Por ejemplo, la primera entrada en el archivo ejemplo se entiende como un estado con vector de deformación:



$$\varepsilon = (0.01 \ 0.0 \ 0.0 \ 0.0 \ 0.0 \ 0.0) \quad (50)$$

Como paso siguiente transforma cada uno de estos vectores en su respectiva matriz de transformación con ayuda de la matriz en la ecuación 47, obteniendo para el vector anterior la siguiente matriz:

$$\begin{bmatrix} 1.01 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 1.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 1.0 \end{bmatrix} \quad (51)$$

Se procede a multiplicar esta matriz por la derecha a la matriz de vectores de red acomodados por filas. Esto nos arroja el nuevo sistema deformado.

En este sistema solo los vectores de red han sido modificados y la respuesta de cada átomo a la deformación no ha sido tomada en cuenta. Por lo tanto, es necesario realizar un cálculo de optimización iónica para los átomos dentro del sistema en el cual los vectores de red no puedan ser modificados para respetar el cambio de volumen que implica una transformación de este tipo.

Los parámetros necesarios para realizar esta serie de cálculos en VASP (uno por cada dígito en las líneas de dirección en el archivo de entrada) son los que se hayan usado en los cálculos de optimización previos. Sin embargo, estos pueden ser cambiados, ya que en estos cálculos lo que es de suma importancia obtener son los valores del vector de esfuerzo es recomendable realizar un estudio previo de convergencia para estos valores (Le Page and Saxe, 2002; Shang et al., 2007; Zhou et al., 2012; Holec et al., 2014). En general este tipo de cálculo es más sensible a cambios pequeños en las especificaciones del cálculo. Parámetros como el mallado de puntos K, la energía de corte, o las ocupaciones parciales en el caso de semiconductores pueden variar en medidas considerables los valores del vector de esfuerzo. Debido a que estos valores son los que se usarán en el ajuste de las constantes elásticas son muy importantes de obtener correctamente.

El ajuste mencionado anteriormente usualmente es resuelto por métodos de mínimos cuadrados. En este caso utilizamos la solución introducida por Shang et al. (Shang et al., 2007) en la que se utiliza el método de la pseudo-inversa para resolver este problema. Lo descrito en este trabajo es lo realizado por el código generado.

Cada uno de los vectores de deformación son concatenados para realizar una matriz en la cual cada estado es representado por una fila de la nueva matriz de deformación  $E$ . A su vez los resultados del vector de esfuerzo, seis por cada cálculo, son concatenados en una nueva matriz de esfuerzo  $\Sigma$ . Como cada uno de los estados son independientes, la ecuación generalizada de Hooke sigue siendo válida para estas matrices que representan todos las deformaciones y esfuerzo, realizados y calculados:

$$\Sigma = EC \quad (52)$$

Por lo tanto, las constantes elásticas serán descritas por la siguiente relación:

$$C = E^{(-1)}\Sigma \quad (53)$$

En la ecuación 53 el símbolo  $(-1)$  indica que esta es la matriz pseudo-inversa, ya que la matriz de deformaciones  $E$  es una matriz de  $n \times 6$  entrada donde  $n$  es el número de estados deformados calculados. La pseudo-inversa de Moore-Penrose es la matriz que resuelve el problema de mínimos cuadrados  $Ax = b$ , si  $x$  es la solución a este problema, entonces  $A^{(-1)}$  es una matriz que satisface  $x = A^{(-1)}b$ [34,35].

#### 3.3.4. Pseudo-inversa

La pseudo-inversa utiliza la descomposición en valores singulares (DVS), esta descomposición factoriza cualquier matriz  $A$  (cuadrada o rectangular) en dos matrices ortogonales y una diagonal (no necesariamente cuadrada), de la siguiente forma:

$$A = U\Sigma V^T \quad (54)$$

Donde las columnas en  $U$  son los vectores propios de  $AA^T$ , las columnas en  $V$  son los vectores propios de  $A^T A$ . Y los valores singulares de la diagonal de  $\Sigma$  son las raíces

cuadradas de los eigenvalores diferentes de cero de las dos matrices  $AA^T$  y  $A^T A$ . Es importante mencionar que la matriz diagonal  $\Sigma$  tiene las mismas dimensiones que la matriz  $A$ .

Una de las varias aplicaciones de la DVS es la pseudo-inversa:

$$A^{(-1)} = V\Sigma^{(-1)}U^T \quad (55)$$

Donde la matriz  $\Sigma^{(-1)}$  es una matriz inversa fácilmente calculable. Cuando la matriz  $\Sigma$  tiene dimensiones  $m \times n$ , y cuenta con  $r$  entradas diferentes de cero  $\sigma_i$ , la matriz inversa  $\Sigma^{(-1)}$  tiene dimensiones  $n \times m$ , y cuenta con  $r$  entradas diferentes de cero  $1/\sigma_i$ .

El método de la pseudo-inversa es una aproximación aceptada para la solución de sistemas lineales (Strang, 2006).

### 3.3.5. Uso de datos

En el archivo de entrada, Figura 39, se tienen todos los estados deformados a realizar. Esto es lo único que necesita el script de Python para generar la matriz de deformaciones para este cálculo en específico. Para manipular estos sistemas matemáticos se utiliza nuevamente el módulo Numpy [34]. El cual en esta ocasión es de ayuda para realizar de manera rápida y eficiente los cálculos de multiplicación de matrices y de la pseudo-inversa.

Al recibir los datos del archivo de entrada el script genera las matrices de transformación y las aplica a un archivo CONTCAR, que es producto de una optimización geométrica como las realizadas en el capítulo anterior. Para cada una de las deformaciones se crea un archivo POSCAR que será después calculado con parámetros que uno debe especificar en los otros archivos de entrada INCAR y KPOINTS. Estos parámetros se usarán para cada uno de los POSCAR por lo que deben ser minuciosamente revisados.

Tomando como ejemplo, el archivo de la Figura 39, se muestra la matriz de deformación completa obtenida a partir de este:

$$\begin{bmatrix} 0.01 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.01 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.01 & 0.0 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.01 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.01 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.01 \\ -0.01 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & -0.01 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & -0.01 & 0.0 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.0 & -0.01 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & -0.01 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & -0.01 \end{bmatrix}$$

Figura 40: Ejemplo de una matriz de deformación a partir del archivo de entrada de la Figura 39

En este caso la matriz pseudo-inversa será la siguiente:

$$\begin{bmatrix} 50.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & -50.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 50.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & -50.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 50.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & -50.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.0 & 50.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & -50.0 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 50.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & -50.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 50.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & -50.0 \end{bmatrix}$$

Figura 41: Matriz pseudo-inversa

Esta matriz no es dependiente de los valores de esfuerzo, por lo tanto, será la misma para cualquier sistema. La matriz de esfuerzo  $\Sigma$  en este caso tendrá dimensiones iguales a la de deformación  $12 \times 6$ , por lo tanto, el resultado de multiplicar la matriz pseudo-inversa de la deformación de dimensiones  $6 \times 12$ , con la de esfuerzo será una matriz de dimensiones  $6 \times 6$ . Este resultado es la representación matricial del tensor de rigidez.

$$C_{6 \times 6} = E_{n \times 6}^{(-1)} \Sigma_{6 \times n} \quad (56)$$

La matriz de rigidez siempre será una matriz de  $6 \times 6$ , no depende del número de cálculos  $n$  que se realicen, este será el número de filas en la matriz de deformación y de columnas en la de esfuerzo.

La matriz de rigidez consta de 36 elementos, aunque solo 21 de ellos pueden ser distintos, aunque dependiendo de la simetría del material pueden varios elementos ser iguales o cero. Esto último indica que si  $C_{ij}$  es cero, entonces una deformación en la dirección  $i$  no tendrá repercusión alguna en el esfuerzo en la dirección  $j$ .

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix}$$

Figura 42: Matriz de rigidez en notación Voigt

### 3.3.6. Aplicación a una Estructura Especial Cuasi-Aleatoria

En un sistema de poca simetría como lo son las super-estructuras generadas se espera que se encuentren las 21 constantes elásticas. Sin embargo, estos sistemas están diseñados para simular un ambiente de solución sólida dentro de una red padre cúbica centrada en las caras (CCC). Esto significa que incluso cuando el sistema presente 21 constantes elásticas diferentes, las tres que deberían presentarse en el sistema cúbico tienen valores mucho mayores. En la mayoría de los casos estas constantes extras son despreciables en el análisis de resultados (Zhou et al., 2012).

El cálculo de 21 constantes elásticas diferentes requiere de deformaciones en las seis direcciones del vector. Esto implica seis cálculos para cada una de las magnitudes y direcciones de deformación. Aunque, es común observar cálculos para más de una dirección e incluso más de una magnitud. Así el cálculo toma en cuenta ambos fenómenos: compresión y elongación. A continuación, se describe el proceso de elección de convergencia de las constantes elásticas con respecto a los estados deformados a utilizar.

### 3.3.7. Estudio de Convergencia

En el caso de las estructuras estudiadas es importante realizar un estudio de convergencia. Para esto se utilizó la EECA  $Al_xTi_{1-x}N$  de composición  $x = 0.375$ . A la cual se le sometieron cuatro diferentes deformaciones en ambos sentidos  $\epsilon = \pm 0.01, \pm 0.02, \pm 0.03, \pm 0.04$ . El objetivo en este estudio es observar como varían los resultados con estas deformaciones. Se estudian los resultados para cada magnitud (incluyendo los dos sentidos) y para cada sentido.

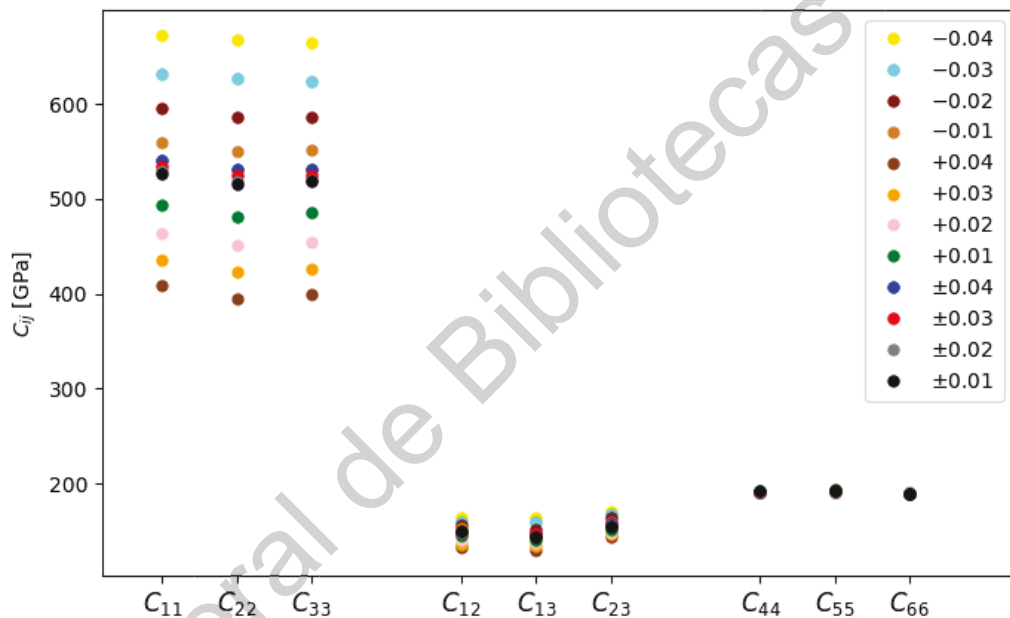


Figura 43: Valores obtenidos para diferentes magnitudes y sentidos de deformación.

En la Figura 43 los valores obtenidos para las cuatro magnitudes varían muy poco entre ellas. Sin embargo, cuando se estiman las constantes en un solo sentido de deformación los valores varían demasiado. La desviación estándar para los casos donde la deformación se aplicó en ambos sentidos es de 4.86, 5.72, y 4.96 GPa para las constantes  $C_{11}$ ,  $C_{22}$ , y  $C_{33}$ , respectivamente. Lo que representa cerca del 1% de la media para los respectivos conjuntos de datos.

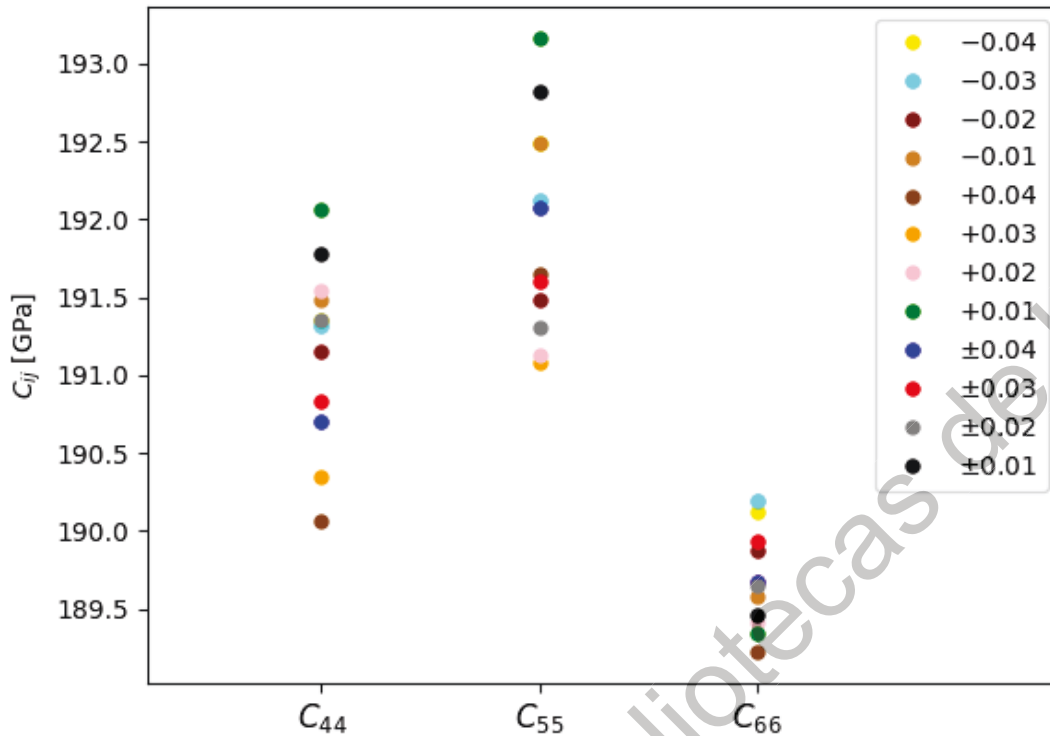


Figura 44: Valores de constantes elásticas de corte para los diferentes conjuntos de deformaciones.

En la Figura 44 se muestra de manera más detallada los valores de las constantes elásticas responsables de deformaciones en las últimas tres direcciones (esfuerzos de corte). En estas no se observa una tendencia clara con respecto a los casos donde las distintas magnitudes y sentidos fueron mejores para obtener valores cercanos. La desviación estándar para cada cálculo es de 0.55, 0.65, y 0.29 GPa.

Después de este análisis se considera que un cálculo con 12 deformaciones (6 de compresión y 6 de elongación) son suficientes, donde cada una de las direcciones tiene la misma magnitud, 0.01. Pues cuando se usan ambos sentidos de deformación las constantes obtenidas no varían de una manera considerable, se espera un error menor al 2%.

Una vez escogida la metodología analizamos los resultados completos para este cálculo:

En la tabla se muestra que la condición  $C_{ij} = C_{ji}$  no se cumple. Sin embargo, los valores son lo suficientemente cercanos. Cada una de las filas en la matriz de rigidez es calculada dependiendo de una sola dirección del vector de deformación. Por lo que, la disparidad en las constantes es causada por una convergencia imperfecta (pero suficiente) en los cálculos TFD.

El hecho de que algunos coeficientes  $C_{ij}$  no sean cero como en el caso de una estructura cúbica y que haya diferencias entre los coeficientes que en el mismo caso deben ser iguales es debido a la naturaleza de nuestra aproximación a la solución sólida que es nuestro material. No obstante, esto no implica un problema para este cálculo en específico, pues ninguna de las constantes despreciables supera los 5GPa.

La disparidad en las constantes elásticas relacionadas con  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  y  $C_{44}$ , es producto de que la simetría de la celda periódica ya no sea cúbica. Sin embargo, al partir de una red de Bravais padre CCC se mantienen ciertas tendencias cúbicas. Las constantes relacionadas (de diferentes valores) necesitan un postproceso de datos para obtener un valor único como resultado. Se aproxima mediante un promedio de los valores involucrados en cada una de ellas. Así se obtienen las constantes elásticas macroscópicas  $\overline{C}_{11}$ ,  $\overline{C}_{12}$ , y  $\overline{C}_{44}$  :

$$\begin{aligned}\overline{C}_{11} &= \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33}}{3} \\ \overline{C}_{12} &= \frac{C_{12} + C_{13} + C_{23}}{3} \\ \overline{C}_{44} &= \frac{C_{44} + C_{55} + C_{66}}{3}\end{aligned}\tag{57}$$

### 3.3.8. Resultados para el caso $Ti_{1-x}Al_xN$

En el sistema en el cual se probaron las EECAs generadas,  $Ti_{1-x}Al_xN$ , se busca aportar un compendio de aproximaciones a las propiedades elásticas para todo el mallado de concentraciones con pasos de 6.25% de concentración. Es decir, se buscarán las constantes elásticas para las mismas estructuras estudiadas en el capítulo anterior. Como se detalló en el marco teórico la forma correcta de simular una aleación con una EECA es por medio de



una optimización espacial completa, en la cual todos los grados de libertad de la estructura periódica puedan ser modificados(Shin et al., 2006; Shin et al., 2007).

Al calcular las constantes elásticas se busca representar de manera fiel los efectos locales de la aleación, por lo cual son utilizadas las estructuras relajadas completamente.

En la Tabla 22 se presentan todas las constantes elásticas para todo el rango de composiciones estudiado. Al generar superestructuras, la simetría de la red se rompe y se esperan obtener más de las tres constantes elásticas diferentes. El grupo espacial remanente en cada uno de los puntos de composición estudiados es:

Tabla 21: Grupo espacial al que pertenece la simetría de la EECA utilizada en cada composición.

$x(Al)$	Grupo Espacial
0.0000	225
0.0625	65
0.1250	1
0.1875	5
0.2500	1
0.3125	1
0.3750	1
0.4375	1
0.5000	2
0.5625	1
0.6250	1
0.6875	1
0.7500	1
0.8125	5
0.8750	1
0.9375	65
1.0000	225

Tabla 22: Resultados para todas las 21 constantes elásticas diferentes para todo el rango de composiciones del sistema  $Ti_{(1-x)}Al_xN$

$x(Al)$	$C_{11}$	$C_{22}$	$C_{33}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{23}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$	$C_{14}$	$C_{15}$	$C_{16}$	$C_{24}$	$C_{25}$	$C_{26}$	$C_{34}$	$C_{35}$	$C_{36}$	$C_{45}$	$C_{46}$	$C_{56}$	
0.0000	607.7	607.7	607.7	138.5	138.5	138.5	163.2	163.2	163.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0625	625.6	630.9	630.9	122.9	122.9	121.3	176.6	173.7	173.7	-1.3	0.0	0.0	0.8	0.0	0.0	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8
0.1250	582.5	588.5	598.9	135.5	137.4	137.0	170.9	168.5	171.0	1.2	0.1	-0.3	0.1	-1.3	-0.4	-0.9	0.7	0.3	0.4	0.6	0.6	0.0
0.1875	565.4	565.4	557.5	144.7	143.1	143.1	170.5	170.5	173.3	-0.1	-0.2	0.3	0.2	0.1	0.3	-0.5	0.5	0.6	0.1	-0.7	0.7	0.7
0.2500	555.7	548.4	558.2	139.1	144.7	146.8	165.4	173.4	167.6	-1.5	-2.0	1.0	0.2	1.3	1.4	0.3	0.0	-2.1	0.4	0.1	-0.2	-0.2
0.3125	543.5	538.9	541.4	142.9	146.4	145.3	181.8	182.2	183.5	-0.2	0.9	0.8	0.8	1.6	0.2	0.7	1.1	1.7	0.1	-1.2	-0.8	-0.8
0.3750	527.3	516.1	519.3	149.6	143.1	155.3	191.8	192.8	189.5	0.0	0.6	3.1	0.8	-2.4	-0.8	1.6	-1.0	-4.7	-0.4	1.5	-0.6	-0.6
0.4375	507.8	486.7	523.5	159.2	148.9	144.6	192.8	202.8	193.5	2.2	-0.1	-0.6	-0.6	-2.9	0.6	0.3	-1.2	-1.4	0.2	1.3	-0.4	-0.4
0.5000	506.0	464.2	496.9	159.4	150.6	153.0	200.0	207.4	201.1	4.0	5.6	-2.8	1.0	-8.7	2.3	-1.2	-1.9	-2.9	-2.1	0.8	1.5	1.5
0.5625	482.4	461.7	500.0	161.3	156.8	147.9	203.5	217.0	206.8	-0.2	0.5	-1.7	0.1	-3.2	0.8	-0.9	0.5	0.1	1.7	1.3	0.8	0.8
0.6250	474.4	455.3	461.2	156.2	158.3	164.3	222.4	220.5	216.2	0.8	1.1	-0.1	-2.5	-5.1	-0.4	2.8	1.2	-3.6	-0.9	0.1	-5.3	-5.3
0.6875	467.3	450.7	464.7	156.9	161.1	157.7	232.4	241.6	231.2	1.0	-0.9	1.1	-0.2	2.3	0.9	1.2	-0.5	1.2	-0.3	0.9	-1.5	-1.5
0.7500	447.3	439.0	447.0	167.2	154.1	165.5	246.0	242.8	247.5	-0.5	-1.1	-1.6	-1.4	-0.2	0.4	2.0	0.9	2.2	-0.8	1.2	0.6	0.6
0.8125	447.1	447.1	430.2	162.7	162.1	162.1	253.7	253.7	256.1	0.1	0.7	0.0	-0.7	-0.1	0.0	-0.2	0.2	0.6	0.4	0.4	-0.4	-0.4
0.8750	423.3	423.4	432.7	168.0	166.7	166.4	267.2	272.1	267.4	0.5	-0.6	-0.3	0.0	0.7	4.1	0.0	-0.4	-3.6	-1.1	0.1	0.6	0.6
0.9375	429.5	422.2	422.2	169.1	169.1	161.3	279.3	293.1	293.1	1.8	0.0	0.0	-0.2	0.0	0.0	-0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.6
1.0000	434.1	434.1	434.1	167.9	167.9	167.9	307.3	307.3	307.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

En la Tabla 21 se muestran los grupos espaciales de las EECAs usadas para simular el estado aleatorio de la aleación  $Ti_{1-x}Al_xN$ . Se reportan en la notación usada en las Tablas Internacionales de Cristalografía, donde se ordenan a los 230 grupos espaciales de menor a mayor simetría. Siguiendo esta lógica el grupo espacial 225 es uno de los sistemas cristalinos de mayor simetría. Los únicos que mantienen esta simetría son los binarios constituyentes, los cuales son simulados con un cálculo de celda primitiva tipo cloruro de sodio.

El grupo espacial para la composición  $x$  es análogo a la de la composición  $1 - x$ , esto es debido a que para ambas composiciones se usa la misma EECA. Dentro de los grupos espaciales, predomina el número 1, el cual es el sistema cristalino menos simétrico posible en tres dimensiones, en este caso se tienen 21 constantes elásticas diferentes junto con el grupo espacial número 2. Estos dos grupos espaciales son los únicos considerados triclinicos. Para el grupo número 5 se tiene una simetría monoclinica y se esperan 13 constantes elásticas diferentes de cero. Para el grupo espacial de mayor simetría en una EECA, el 65, el sistema cristalino se denomina orthorrombico y en este caso 9 constantes elásticas deben ser diferentes de cero.

Sin embargo, los resultados presentados en la Tabla 22 no siguen este patron, esto es debido a que hay una clara tendencia hacia las constantes elásticas que se esperan en el caso de una simetría cúbica. Estos resultados coinciden con lo esperado en una solución sólida como la estudiada.

Todos las constantes elásticas que no pertenecen a las observadas en una matriz de rigidez convencional para una simetría cúbica son despreciables. A partir de la ecuación 57 se obtienen todas las constantes elásticas cúbicas macroscópicas y son reportadas tanto en la Tabla 23 como en la Figura 45.

Tabla 23: Resultados obtenidos para las constantes elásticas macroscópicas para el sistema  $Ti_{1-x}Al_xN$

$x(Al)$	(GPa)		
	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
0.0000	607.7	138.5	163.2
0.0625	629.1	122.4	174.7
0.1250	589.4	136.7	170.2
0.1875	562.8	143.6	171.4
0.2500	554.1	143.5	168.8
0.3125	541.2	144.9	182.5
0.3750	520.9	149.3	191.4
0.4375	506.0	150.9	196.4
0.5000	489.0	154.3	202.8
0.5625	481.4	155.3	209.1
0.6250	463.6	159.6	219.7
0.6875	460.9	158.6	235.1
0.7500	444.4	162.3	245.5
0.8125	441.5	162.3	254.5
0.8750	426.5	167.0	268.9
0.9375	424.6	166.5	288.5
1.0000	434.1	167.9	307.3

Dirección General de Investigaciones de la UAQ

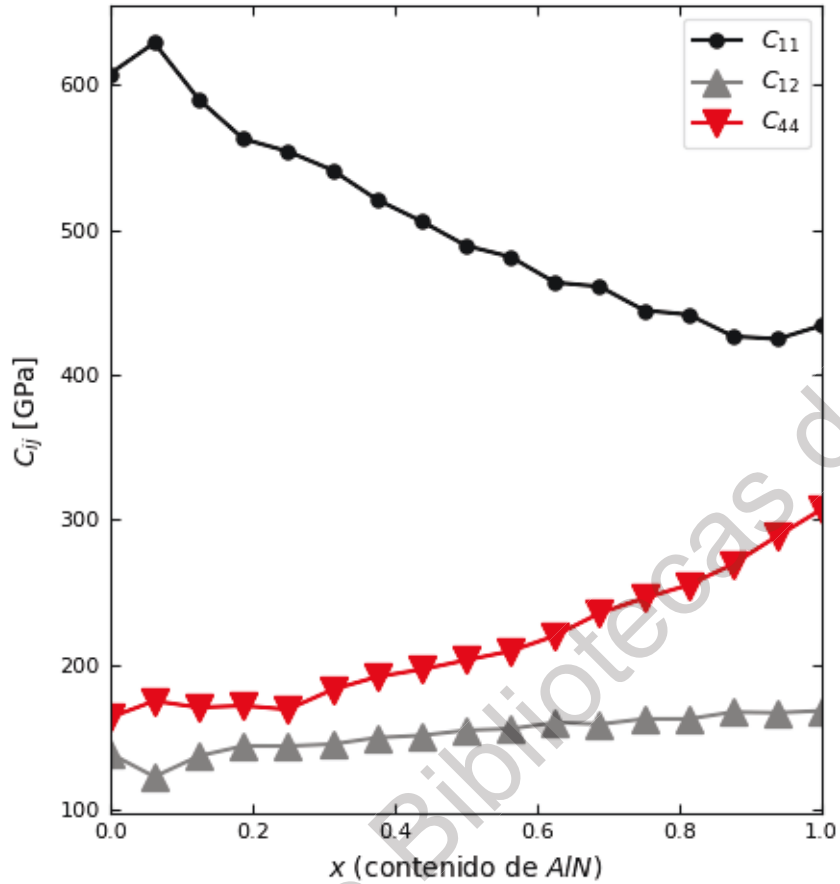


Figura 45: Resultados de constantes elásticas macroscópicas cúbicas para todo el rango de composiciones en el sistema  $Ti_{1-x}Al_xN$

En la Figura 45 se nota un ligero ascenso en el valor de la constante elástica  $C_{12}$  con la composición de Al, uno más pronunciado en el de la constante  $C_{44}$  y una disminución en el de la constante  $C_{11}$ . El primer punto en nuestro rango de composiciones parece desviarse bastante de la tendencia que después toma la curva.

Un estudio completo de todo el rango de composiciones se realizó anteriormente por Tasnadi et al. (Tasnádi et al., 2010), en el cual, además de reportar las soluciones para algunos puntos de composición mediante la misma técnica (EECA) reporta un punto de concentración donde el compuesto se comporta isotrópicamente en  $x \approx 0.28$ .

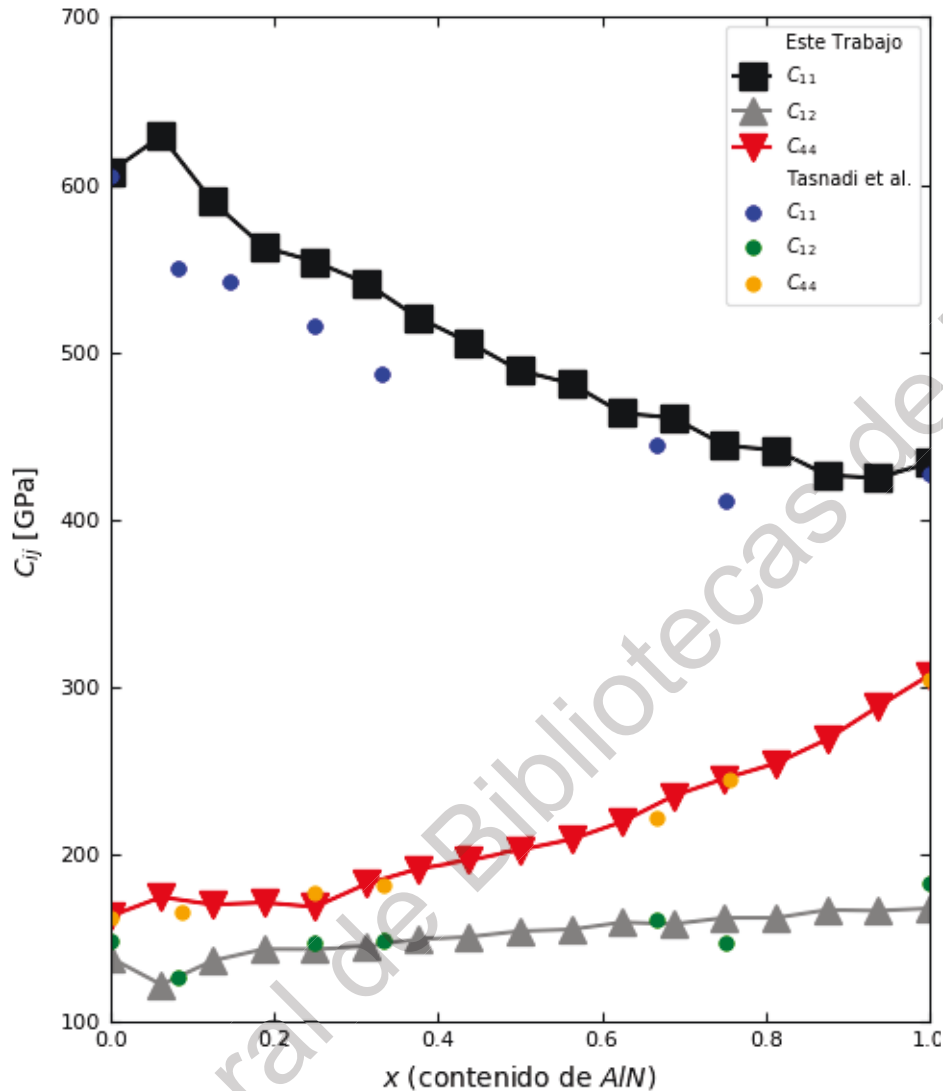


Figura 46: Resultados obtenidos en comparación con los reportados por Tasnadi et al. (Tasnadi et al., 2010)

Comparando los resultados obtenidos con este estudio, la tendencia para las constantes elásticas  $C_{12}$ , y  $C_{44}$  respeta lo reportado por el grupo de Tasnadi. La constante elástica  $C_{11}$  no sigue el comportamiento reportado, debido a que los puntos de menor composición de aluminio no presentan una disminución pronunciada con respecto a  $TiN$  puro. Sin embargo, todos los puntos presentan una tendencia clara de disminución con la composición de aluminio. Por lo tanto, el punto inicial de composición  $x = 0.0625$  con un valor 629.1 GPa, sigue la tendencia con todos los puntos de composición superior pero no respeta la disminución con respecto al valor de el nitruro puro de 607.7GPa. Sin embargo, a pesar de los resultados en la literatura, este súbito incremento de la constante  $C_{11}$

corresponde con las demás variaciones en este preciso punto en las constantes  $C_{12}$  y  $C_{44}$ . La variación en la constante  $C_{12}$  es también reportada por Tasnadi et al. (Tasnádi et al., 2010)

La diferencia más notable dentro de estos resultados es el desfase con la constante elástica  $C_{11}$ . Los demás valores se comportan de acuerdo a lo reportado. Este desfase puede deberse a la diferencia en el método usado (Tasnadi et al. obtuvieron sus valores por medio del método deformación-energía (Le Page and Saxe, 2001)), o por el tamaño y geometría usada en las EECAs, o por la diferencia de energía de corte utilizados. Los valores del vector de esfuerzo son muy sensibles a este último parámetro, sin embargo no es común encontrar una diferencia de esta magnitud por razones de cambio de método deformación-energía a deformación-esfuerzo o viceversa.

El papel de la EECA en el cálculo de valores tensoriales aún es un tema de estudio recurrente. Una EECA de la cual se obtengan buenos valores escalares, también puede entregar valores anisotrópicos tensoriales artificiales (Tasnádi et al., 2012). La conexión entre las propiedades tensoriales y las correlaciones sigue diferentes equivalencias simétricas que con las propiedades escalares (Van De Walle et al., 2013). Una solución elegante ha sido propuesta para resolver este problema, en donde la generación de EECAs toma en cuenta la direccionalidad además de la esfera de vecinos a la que pertenece (Holec et al., 2014).

### 3.3.9. Análisis de Resultados

Todas las constantes elásticas presentan variaciones similares en puntos de baja concentración de aluminio. A bajas concentraciones de Al ~0.5%, la tendencia se rompe, y para  $C_{11}$  se calcula un máximo a la menor concentración en la EECA, y para la constante  $C_{12}$  se obtiene un mínimo dentro de todo el rango de concentraciones. La constante  $C_{12}$  mantiene una tendencia ligeramente ascendente, a excepción del mínimo mencionado y de una región casi constante a altas composiciones de Al.

Un estudio de propiedades elásticas implica también el cálculo de varios módulos de elasticidad que son de mayor utilidad ingenieril. Es decir, propiedades como el módulo

de Young, modulo de corte, la dureza, y el coeficiente de Poisson son más importantes para el diseño de recubrimientos nitruros. Por lo tanto, los valores obtenidos de la matriz de rigidez no son suficientes para concluir el desempeño de algún recubrimiento. Sin embargo, la obtención de estos modulos es un procedimiento común en estudios de primeros principios donde son obtenidos mediante relaciones algebraicas con los valores de algunas constantes elásticas dependiendo de la simetría del sistema.

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ



#### 4. Conclusiones

El uso del algoritmo de optimización por enjambre de partículas permitió generar las EECAs de matriz cúbica centrada en las caras (CCC) aplicadas al sistema  $Ti_{1-x}Al_xN$ . Las estructuras generadas de acuerdo a los parámetros de orden son suficientemente buenas para replicar el estado aleatorio de sus respectivas composiciones ( $Al_xTi_{1-x}N, 0 \leq x \leq 0.5$ , razón de cambio  $x = 0.0625$ ), debido a lo siguiente:

- a) Los valores de los parámetros de orden WC son muy cercanos a cero,
- b) los valores de las correlaciones-pares como son descritas por Zunger et al. concuerdan con su valor para el estado aleatorio, y
- c) las figuras multisitios, a pesar de no ser consideradas para la optimización, tienen valores cercanos al estado aleatorio.

El cálculo con TFD permitió obtener valores cercanos a los reportados en la literatura para el caso de la entalpía de mezcla. Asimismo, la entalpía de mezcla es positiva para todos los valores de composición estudiados lo que significa que el sistema es metaestable a cualquier concentración de aluminio.

Las constantes elásticas obtenidas mediante el proceso esfuerzo-deformación descrito concuerdan en buena manera con las reportadas en la literatura. Las constantes elásticas  $C_{11}$  y  $C_{44}$  muestran una gran dependencia composicional. Mientras la constante  $C_{11}$  disminuye de manera drástica con el contenido de Al hasta llegar a un mínimo que corresponde al binario AlN. La constante elástica  $C_{44}$  aumenta con la concentración de Al hasta llegar a un máximo que corresponde, de igual manera, al binario AlN.

Los resultados en ambos estudios (propiedades estructurales y elásticas) concuerdan con lo reportado. Por lo tanto, la utilidad de los algoritmos realizados ha sido comprobada.

## 5. Bibliografía

Alling, B., T. Marten, I. A. Abrikosov, and A. Karimi. 2007a. Comparison of thermodynamic properties of cubic  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  and  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  from first-principles calculations. *J. Appl. Phys.* 102. doi:10.1063/1.2773625.

Alling, B., M. Odn, L. Hultman, and I. A. Abrikosov. 2009. Pressure enhancement of the isostructural cubic decomposition in  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ . *Appl. Phys. Lett.* 95:2007–2010. doi:10.1063/1.3256196.

Alling, B., A. V. Ruban, A. Karimi, O. E. Peil, S. I. Simak, L. Hultman, and I. A. Abrikosov. 2007b. Mixing and decomposition thermodynamics of c-  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  from first-principles calculations. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 75:045123. doi:10.1103/PhysRevB.75.045123.

Brabazon, A., M. O'Neill, and S. McGarraghy. 2015. *Natural Computing Algorithms* (Natural Computing Series). Available from: <http://www.amazon.com/Natural-Computing-Algorithms-Series/dp/3662436302?SubscriptionId=0JYN1NVW651KCA56C102&tag=techkie-20&linkCode=xm2&camp=2025&creative=165953&creativeASIN=3662436302>

Buhl, R., H. K. Pulker, and E. Moll. 1981. TiN coatings on steel. *Thin Solid Films.* 80:265–270. doi:10.1016/0040-6090(81)90233-9. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040609081902339>

Ceguerra, A. V., R. C. Powles, M. P. Moody, and S. P. Ringer. 2010. Quantitative description of atomic architecture in solid solutions: A generalized theory for multicomponent short-range order. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 82:1–4. doi:10.1103/PhysRevB.82.132201.

Community, N. 2011. NumPy Reference. October. 1:1–1146. doi:citeulike-article-id:11894772.

Cowley, J. M. 1950a. An approximate theory of order in alloys. *Phys. Rev.* 77:669–675. doi:10.1103/PhysRev.77.669.

Cowley, J. M. 1950b. X-ray measurement of order in single crystals of Cu<sub>3</sub>Au. *J. Appl. Phys.* 21:24–30. doi:10.1063/1.1699415.

Ding, X. zhao, A. L. K. Tan, X. T. Zeng, C. Wang, T. Yue, and C. Q. Sun. 2008. Corrosion resistance of CrAlN and TiAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc. *Thin Solid Films.* 516:5716–5720. doi:10.1016/j.tsf.2007.07.069.

Ferreira, L. G., S. H. Wei, and A. Zunger. 1989. First-principles calculation of alloy phase diagrams: The renormalized-interaction approach. *Phys. Rev. B.* 40:3197–3231. doi:10.1103/PhysRevB.40.3197.

de Fontaine, D. 1971. The number of independent pair-correlation functions in multicomponent systems. *J. Appl. Crystallogr.* 4:15–19. doi:10.1107/S0021889871006174. Available from: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889871006174>

Greiner, W., L. Neise, and H. Stöcker. 2012. *Thermodynamics And Statistical Mechanics.*

Hart, G. L. W., and R. W. Forcade. 2008. Algorithm for generating derivative structures. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 77:1–12. doi:10.1103/PhysRevB.77.224115.

Hohenberg, P., and W. Kohn. 1964. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* 136:B864. doi:10.1103/PhysRevB.7.1912.

Holec, D., R. Rachbauer, L. Chen, L. Wang, D. Luef, and P. H. Mayrhofer. 2011. Phase stability and alloy-related trends in Ti-Al-N, Zr-Al-N and Hf-Al-N systems from first principles. *Surf. Coatings Technol.* 206:1698–1704. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.09.019. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.019>

Holec, D., F. Tasnádi, P. Wagner, M. Friák, J. Neugebauer, P. H. Mayrhofer, and J. Keckes. 2014. Macroscopic elastic properties of textured ZrN-AlN polycrystalline aggregates: From ab initio calculations to grain-scale interactions. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 90:1–9. doi:10.1103/PhysRevB.90.184106.

Holec, D., L. Zhou, R. Rachbauer, and P. H. Mayrhofer. 2013. Alloying-related trends from first principles: An application to the Ti-Al-X-N system. *J. Appl. Phys.* 113.

doi:10.1063/1.4795590.

Hultman, L. 2000. Thermal stability of nitride thin films. *Vacuum*. 57:1–30.

doi:10.1016/S0042-207X(00)00143-3. Available from:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0042207X00001433>

Kikuchi, R. 1951. A Theory of Cooperative Phenomena. *Phys. Rev.* 81:988.

Kohn, W., and L. J. Sham. 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* 140. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133.

Kresse, G., M. Marsman, and J. Furthmüller. 2014. Vienna Ab-initio Package Vienna Simulation: VASP the GUIDE. *VASP Man.* 237. Available from:

<http://cms.mpi.univie.ac.at/VASP/>

Liu, C., M. Hu, K. Luo, L. Cui, D. Yu, Z. Zhao, and J. He. 2016. Novel high-pressure phases of AlN: A first-principles study. *Comput. Mater. Sci.* 117:496–501.

doi:10.1016/j.commatsci.2016.02.031. Available from:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.02.031>

Lukas, H. L., S. G. Fries, and B. Sundman. 2007. Computational Thermodynamics The Calphad method.

Marlo, M., and V. Milman. 2000. Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange-correlation functionals. *Phys. Rev. B.* 62:2899–2907. doi:10.1103/PhysRevB.62.2899. Available from:

<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.2899>

Martin, R. M. 2004. *Electronic Structure: basic theory and practical methods.* Cambridge university press.

Mayrhofer, P. H., A. Hörling, L. Karlsson, J. Sjöln, T. Larsson, C. Mitterer, and L. Hultman. 2003. Self-organized nanostructures in the Ti-Al-N system. *Appl. Phys. Lett.* 83:2049–2051. doi:10.1063/1.1608464.

Mayrhofer, P. H., D. Music, T. Reeswinkel, H. Fuß, and J. M. Schneider. 2008. Structure, elastic properties and phase stability of  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ . 56:2469–2475.

doi:10.1016/j.actamat.2008.01.054.

Momma, K., and F. Izumi. 2008. VESTA: A three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J. Appl. Crystallogr.* 41:653–658.

doi:10.1107/S0021889808012016.

Münz, W. 1986. Titanium aluminum nitride films: A new alternative to TiN coatings. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 4:2717–2725.

doi:10.1116/1.573713. Available from: <http://avs.scitation.org/doi/10.1116/1.573713>

Nye, J. F. 1985. *Physical Properties of Crystals: Their Representations by Tensors and Matrices.* Oxford University Press.

Le Page, Y., and P. Saxe. 2001. Symmetry-general least-squares extraction of elastic coefficients from ab initio total energy calculations. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 63:1–8. doi:10.1103/PhysRevB.63.174103.

Le Page, Y., and P. Saxe. 2002. Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 65:1–14. doi:10.1103/PhysRevB.65.104104.

Radovitzky, R. 2013. **Module 03: Constitutive Equations.**

Ruskey, F. 2003. **Combinatorial generation.** Available from: <http://www.1stworks.com/ref/RuskeyCombGen.pdf>

Sanchez, J. M., F. Ducastelle, and D. Gratias. 1984. Generalized cluster description of multicomponent systems. *Phys. A Stat. Mech. its Appl.* 128:334–350. doi:10.1016/0378-4371(84)90096-7.

Schmerler, S., and J. Kortus. 2014. Ab initio study of AlN: Anisotropic thermal expansion, phase diagram, and high-temperature rocksalt to wurtzite phase transition. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 89. doi:10.1103/PhysRevB.89.064109.

Schönberg, N., W. G. Overend, A. Munthe-Kaas, and N. A. Sörensen. 1954. An X-Ray Investigation on Ternary Phases in the Ta-Me-N Systems (Me = Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni). *Acta Chem. Scand.* 8:213–220. doi:10.3891/acta.chem.scand.08-0213.

Shang, S., Y. Wang, and Z. K. Liu. 2007. First-principles elastic constants of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Appl. Phys. Lett.* 90:3–6. doi:10.1063/1.2711762.

Shin, D., R. Arróyave, Z. K. Liu, and A. Van De Walle. 2006. Thermodynamic properties of binary hcp solution phases from special quasirandom structures. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 74. doi:10.1103/PhysRevB.74.024204.

Shin, D., A. Van De Walle, Y. Wang, and Z. K. Liu. 2007. First-principles study of ternary fcc solution phases from special quasirandom structures. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 76:1–10. doi:10.1103/PhysRevB.76.144204.

Solovan, M. N., V. V Brus, E. V Maistruk, and P. D. Maryanchuk. 2014. Electrical and Optical Properties of TiN Thin Films. *Inorg. Mater.* 50:46–51. doi:10.1134/S0020168514010178.

Strang, G. 2006. *Linear algebra and its applications*. Available from: [https://books.google.com/books?id=8QVdcRJyL2oC&dq=linear+algebra+and+its+applications+4th+edition&hl=en&sa=X&ved=0ahUKEwivkb\\_2r9DUAhVJ3WMKHwBAAAYQ6AEIKDAA](https://books.google.com/books?id=8QVdcRJyL2oC&dq=linear+algebra+and+its+applications+4th+edition&hl=en&sa=X&ved=0ahUKEwivkb_2r9DUAhVJ3WMKHwBAAAYQ6AEIKDAA)

Sundgren, J.-E. 1985. Structure and properties of TiN coatings. *Thin Solid Films.* 128:21–44. doi:10.1016/0040-6090(85)90333-5.

Tasnádi, F., I. A. Abrikosov, L. Rogström, J. Almer, M. P. Johansson, and M. Odén. 2010. Significant elastic anisotropy in Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N alloys. *Appl. Phys. Lett.* 97:23–26. doi:10.1063/1.3524502.

Tasnádi, F., M. Odén, and I. A. Abrikosov. 2012. Ab initio elastic tensor of cubic Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N alloys: Dependence of elastic constants on size and shape of the supercell model and their convergence. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 85:1–9. doi:10.1103/PhysRevB.85.144112.

Verma, U. P., and P. S. Bisht. 2010. Ab-initio study of AlN in zinc-blende and rock-salt phases. *Solid State Sci.* 12:665–669. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2008.12.002.

van de Walle, A. 2009. Multicomponent multisublattice alloys, nonconfigurational entropy and other additions to the Alloy Theoretic Automated Toolkit.

Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. 33:266–278.

doi:10.1016/j.calphad.2008.12.005. Available from:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2008.12.005>

Van De Walle, A., P. Tiwary, M. De Jong, D. L. Olmsted, M. Asta, A. Dick, D. Shin, Y. Wang, L. Q. Chen, and Z. K. Liu. 2013. Efficient stochastic generation of special quasirandom structures. Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. 42:13–18. doi:10.1016/j.calphad.2013.06.006. Available from:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2013.06.006>

Wang, A., and S. S. Yong. 2012. Effects of pressure and vibration on the thermal decomposition of cubic Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N, Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>N, and Zr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N coatings : a first-principles study. 7621–7627. doi:10.1007/s10853-011-6223-z.

Wang, K., and L. Huang. 2003. Particle swarm optimization for traveling salesman problem. Mach. Learn. .... 1583–1585. doi:10.1109/ICMLC.2003.1259748. Available from: [http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs\\_all.jsp?arnumber=1259748](http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=1259748)

Wolverton, C., and D. De Fontaine. 1994. Cluster expansions of alloy energetics in ternary intermetallics. Phys. Rev. B. 49:8627–8642. doi:10.1103/PhysRevB.49.8627.

Zhou, J., J. Zhong, L. Chen, L. Zhang, Y. Du, Z. Liu, and H. Mayrhofer. 2017. Phase equilibria, thermodynamics and microstructure simulation of metastable spinodal decomposition in c – Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N coatings. Calphad. 56:92–101.

doi:10.1016/j.calphad.2016.12.006. Available from:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2016.12.006>

Zhou, L., D. Holec, and P. Mayrhofer. 2012. First-principles study of elastic properties of Cr-Al-N. J. Appl. Phys. 113:043511. doi:10.1063/1.4793084. Available from: <http://arxiv.org/abs/1209.0955>

Ziegel, E., W. Press, B. Flannery, S. Teukolsky, and W. Vetterling. 1987. Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing. Available from: <http://www.jstor.org/stable/1269484?origin=crossref>

Zunger, A., S. H. Wei, L. G. Ferreira, and J. E. Bernard. 1990. Special

quasirandom structures. Phys. Rev. Lett. 65:353–356. doi:10.1103/PhysRevLett.65.353.

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ