

PREDICCIÓN DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE CdTe A ALTA PRESIÓN  
USANDO EL PROGRAMA “USPEX”

CARLOS ANDRÉS REYES JEREZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA

2019

PREDICCIÓN DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE CdTe A ALTA PRESIÓN  
USANDO EL PROGRAMA "USPEX"

CARLOS ANDRÉS REYES JEREZ

Proyecto de investigación para optar al título de Ingeniero Metalúrgico

Director

ANDRES GIOVANNI GONZALEZ HERNANDEZ

Doctor en Materiales Cerámicos

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA

2019

## **AGRADECIMIENTOS**

El autor Carlos Andrés Reyes Jerez agradece a:

El profesor Andrés Giovanni González Hernández, por su orientación y apoyo brindado para la realización de este trabajo.

A Carlos Jaime Barrios Hernández, PhD. y director de la unidad de Supercomputación y Cálculo Científico UIS (SC3), por su ayuda para poder utilizar el clúster Guane.

A Gilberto Javier Díaz Toro, MSc. y Jefe de Operaciones y Soporte de la unidad de Supercomputación y Cálculo Científico UIS (SC3), por la atención brindada ante las inquietudes y solicitudes para la asignación de trabajos en el clúster Guane ubicado en el parque tecnológico de Guatiguará.

A la División de Servicios de Información de la UIS, por la gestión en los trámites de la licencia de Matlab para toda la Universidad, lo cual facilitó la instalación del software para este estudio.

## CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>12</b>
<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>13</b>
<b>1. ANTECEDENTES .....</b>	<b>14</b>
<b>2. MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>15</b>
2.1. TELURIO DE CADMIO.....	15
2.2. ESTABILIDAD DE LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS.....	16
2.2.1. <i>Energía libre y entalpía de formación.</i> .....	16
2.3. ESTUDIO DE MATERIALES A NIVEL ATÓMICO.....	17
2.3.1. <i>Ecuación de Schrödinger.</i> .....	17
2.3.2. <i>Teoría del funcional de la densidad.</i> .....	18
2.3.3. <i>Pseudopotenciales.</i> .....	18
2.4. SOFTWARE PARA EL ESTUDIO DE MATERIALES A NIVEL ATÓMICO .....	18
2.4.1. <i>Métodos ab-initio.</i> .....	18
2.4.2. <i>Algoritmo evolutivo.</i> .....	19
2.4.3. <i>USPEX.</i> .....	19
<b>3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>21</b>
3.1. FAMILIARIZACIÓN CON EL SOFTWARE.....	22
3.2. ESTUDIO DEL COMPUESTO CdTe.....	23
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>24</b>
4.1. COMPUESTO TERURIO DE CADMIO (CdTe).....	24
<b>5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>31</b>
<b>6. RECOMENDACIONES .....</b>	<b>32</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>33</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>36</b>
ANEXO A. TABLA DE VALORES DE ENTALPÍA OBTENIDOS POR EL PROGRAMA USPEX PARA LOS GRUPOS ESPACIALES SELECCIONADOS.....	36
ANEXO B. VALORES DE ENTALPÍA ENCONTRADA POR EL SOFTWARE USPEX PARA EL TELURIO Y CADMIO .....	36
ANEXO C. TABLA DE VALORES DE ENTALPÍA DE FORMACIÓN.....	37
ANEXO D. TABLA DE VALORES DE VOLÚMENES OBTENIDOS POR EL SOFTWARE USPEX PARA CADA UNO DE LOS GRUPOS ESPACIALES SELECCIONADOS.....	37

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.</b> PROCEDIMIENTO DE GENERACIÓN Y SELECCIÓN DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS REALIZADO POR EL SOFTWARE USPEX.....	20
<b>FIGURA 2.</b> METODOLOGÍA EXPERIMENTAL. ....	21
<b>FIGURA 3.</b> PRESIÓN VS ENTALPÍA PARA CADA GRUPO ESPACIAL. ....	27
<b>FIGURA 4.</b> FIGURA DE ENTALPÍA DE FORMACIÓN CONTRA PRESIÓN PARA LOS GRUPOS ESPACIALES SELECCIONADOS. ....	29
<b>FIGURA 5.</b> FIGURA VOLUMEN CONTRA PRESIÓN DEL COMPUESTO CdTe USANDO EL SOFTWARE USPEX.....	30

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Grupos espaciales seleccionados debido a los resultados de entalpía obtenidos a las diferentes presiones.....	24
<b>Tabla 2.</b> Distribución de los grupos espaciales en los diferentes valores de presiones utilizados.....	25

## LISTA DE ANEXOS

<b>Anexo A.</b> Tabla de valores de entalpía obtenidos por el programa USPEX para los grupos espaciales seleccionados .....	36
<b>Anexo B.</b> Valores de entalpía encontrada por el software USPEX para el Telurio y Cadmio.....	36
<b>Anexo C.</b> Tabla de valores de entalpía de formación .....	37
<b>Anexo D.</b> Tabla de valores de volúmenes obtenidos por el software USPEX para cada uno de los grupos espaciales seleccionados.....	37

## RESUMEN

**TÍTULO:** PREDICCIÓN DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE CdTe A ALTA PRESIÓN USANDO EL PROGRAMA “USPEX”. \*

**AUTOR:** Carlos Andrés Reyes Jerez\*\*

**PALABRAS CLAVES:** USPEX, ab initio, teoría funcional de densidad, operadores de variación.

**DESCRIPCIÓN:** El alto costo para el estudio y creación de nuevos materiales a nivel experimental ha hecho que el modelado y simulación haya adquirido una mayor importancia en los últimos años. Gracias al desarrollo, optimización y evolución de paquetes computacionales aplicados al estudio de los materiales a escala atómica utilizando la teoría funcional de densidad (DFT), se han logrado implementar nuevas tecnologías en el diseño, síntesis, procesamiento y caracterización de materiales y sistemas químicos a escala nanométrica, superficial y en volumen. De esta forma, en el presente trabajo se estudió el compuesto CdTe por medio del software USPEX (predictor universal de estructuras: cristalografía evolutiva) y con la ayuda del código externo VASP el cual se ejecutó de manera remota en el clúster Guane de la UIS. Se realizó la predicción de estructuras cristalinas en el rango de presiones de 0-50 GPa mostrando su respectiva gráfica de los valores de entalpía de formación resultantes contra la presión, al igual que se graficó los valores de volumen contra presión. Finalmente, se encontró una coincidencia en los grupos espaciales con menores entalpías de formación 216 (F-43m), 225 (Fm-3m), 63 (Cmcm) y 11 (P21/m), respecto a la teoría encontrada, corroborando los datos experimentales y la fiabilidad de los métodos computacionales para la predicción de estructuras cristalinas.

---

\* Proyecto de investigación.

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Director: Ph.D. Andrés Giovanni González Hernández.

## ABSTRACT

**TITLE:** PREDICTION OF CRYSTAL STRUCTURES FROM CdTe TO HIGH PRESSURE USING THE "USPEX" PROGRAM. \*

**AUTHOR:** Carlos Andrés Reyes Jerez. \*\*

**KEYWORDS:** USPEX, ab initio, density functional theory, variation operators.

**DESCRIPTION:** The high cost for the study and creation of new materials at an experimental level has made modeling and simulation more important in recent years. Thanks to the development, optimization and evolution of computational packages applied to the study of materials at the atomic scale using functional density theory (DFT), new technologies have been implemented in the design, synthesis, processing and characterization of materials and chemical systems at the nanometric, surface and volume scales. The CdTe compound was researched through the software USPEX (Universal Predictor of Structures: Evolutionary Crystallography) and with the help of the external VASP code which was executed remotely in the Guane cluster of the UIS. The prediction of crystalline structures in the pressure range of 0-50 GPa was made, showing their respective graph of enthalpy formation values resulting against pressure, as well as plotting volume values against pressure. Finally, a coincidence was found in the space groups with lower enthalpies of formation 216 (F-43m), 225 (Fm-3m), 63 (Cmcm) and 11 (P21 / m), with respect to the theory found, corroborating the experimental data and the reliability of computational methods for the prediction of crystalline structures.

---

\* Research project.

\*\* Faculty Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science.

Adviser: Ph.D. Andrés Giovanni González Hernández.

## INTRODUCCIÓN

Las ventajas de la simulación sobre el campo de la investigación son gigantescas ya que al tratarse de procesos llevados a cabo por un computador, se logran minimizar los altos costos que el estudio y creación de nuevos materiales conllevan por otra parte en las décadas de los 80' el escritor, biólogo y científico británico Sir John Royden Maddox, quien a su vez era editor de la reconocida revista Nature, mencionó: “uno de los continuos escándalos en las ciencias físicas es que para ésta, permanece imposible predecir la estructura de inclusive el más simple solido cristalino desde el conocimiento de su composición” [1]. Sin embargo, gracias al desarrollo, optimización y evolución de paquetes computacionales aplicados al estudio de los materiales a escala atómica utilizando la teoría funcional de densidad (DTF), se ha logrado implementar nuevas tecnologías en el diseño, síntesis, procesamiento y caracterización de materiales y sistemas químicos a escala nanométrica, superficial y en volumen [2].

El potencial computacional en aumento y la aplicación del mismo en el área de la ingeniería de materiales para el descubrimiento y desarrollo de nuevos materiales, otorga una alta influencia en la mejora de la competitividad industrial y así mismo proporcionar facilidad en la implementación de las necesidades que las nuevas tecnologías proveen, impulsando los campos industriales dependientes del crecimiento, desarrollo y evolución de nuevos materiales [3].

Adicionalmente, la programación y simulación computacional se han convertido en una herramienta vital del avance tecnológico, debido a su capacidad para simular condiciones ideales y extremas sin el uso de recursos reales. Esto ha permitido alcanzar nuevos hallazgos en el campo de la investigación de nuevos materiales y por esto nace la curiosidad en este proyecto, de confrontar esta gran ayuda computacional para predecir estructuras cristalinas a alta presión con datos experimentales encontrados en la literatura.

## OBJETIVOS

### OBJETIVO GENERAL

Estudiar la predicción de estructuras cristalinas de CdTe mediante el software USPEX.

### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar la estructura cristalina del Telurio de Cadmio (CdTe) a alta presión mediante el software Uspex.
- Evaluar la estabilidad mecánica de las estructuras de CdTe a alta presión encontradas a través del software Uspex.
- Analizar las estructuras cristalinas obtenidas comparándolas con resultados experimentales encontrados en la literatura.

## 1. ANTECEDENTES

Predecir la estructura cristalina de un material es una fuente de información importante a la hora de la determinación de sus propiedades físicas y químicas. Hoy día gracias al desarrollo constante en el campo tecnológico en la generación de nuevas herramientas de software se ha podido llegar a obtener buenos resultados en la predicción de estructuras cristalinas estables de sólidos cristalinos a partir de su composición química.

El grupo de semiconductores II-VI ha sido foco de investigación en las últimas décadas. Dentro de estas investigaciones el comportamiento del telurio de cadmio a altas presiones es foco principal para el entendimiento de la influencia de ello sobre las propiedades eléctricas y plásticas del compuesto. Se han encontrado propiedades optoelectrónicas adecuadas para la conversión fotovoltaica en el CdTe además de su ancho de banda y su coeficiente de absorción los cuales hacen posible la utilización del CdTe como película delgada y una excelente opción para las tecnologías de elaboración de dispositivos fotovoltaicos de bajo costo [4-5].

Por otra parte, el software USPEX por otra parte ha sido usado en la predicción de fases estructurales estables y ha permitido el hallazgo de nuevos materiales, entre los que encontramos: nuevas fases de NaCl ( $\text{Na}_3\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_3\text{Cl}_2$ ,  $\text{NaCl}_3$ ,  $\text{NaCl}_7$ ), estabilidad de óxidos de xenón, la forma alotrópica más densa del carbono, estabilidad de estructura en un material de alta densidad energética ( $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ ), por destacar los más importantes. El éxito de los ensayos realizados para la obtención de las nuevas fases descubiertas, le han aportado al software USPEX, alta fiabilidad, importancia y aceptación en la ciencia de los materiales, siendo una herramienta con gran potencial en el estudio de los materiales [6-8].

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. TELURIO DE CADMIO

La fotovoltaica de telururo de cadmio (CdTe) describe una tecnología fotovoltaica (PV) que se basa en el uso de telururo de cadmio, una delgada capa semiconductor diseñada para absorber y convertir la luz solar en electricidad. El telururo de cadmio PV es la única tecnología de película delgada con menores costos que las células solares convencionales hechas de silicio cristalino en sistemas de varios kilovatios [9].

Además, el Telurio de Cadmio (CdTe) es un semiconductor de separación directa con una separación de banda de aproximadamente 1,5 eV y se encuentra en forma estructural de blenda de zinc bajo condiciones atmosféricas. A su vez bajo presión el compuesto CdTe sufre una serie de transiciones en su fase estructural la cuál fue documentada, pasando su cambio desde la estructura de blenda de zinc a la estructura “rock-salt” la cual ocurre a 3.5 Gpa [10-12] y luego de la estructura “rock-salt” a la transición  $\beta$ -tin a los 10 Gpa [11-13]. Sin embargo, una transición adicional fue encontrada con una estructura ortorrómbica con un grupo espacial Pmm2, la cual fue reportada a 12 Gpa [14].

La excelente resistencia a la corrosión, baja temperatura de fusión, alta ductilidad, alta conductividad eléctrica y térmica hacen del Cadmio (Cd) uno de los elementos a observar para la fabricación de baterías, conductores eléctricos y revestimientos de metales [15]. Por otra parte, el Telurio (Te) un metaloide el cual forma parte de los metaloides más conocidos existentes usados especialmente en el sector de la industria electrónica debido a sus propiedades conductoras y en ocasiones como aditivo para el mejoramiento de ciertas propiedades como la maquinabilidad en el caso del cobre y el acero [16].

Por otro lado, el estudio de las propiedades estructurales, mecánicas y electrónicas de los materiales han sido más precisas y sistematizadas debido al avance en el desarrollo de la simulación computacional, siendo de vital apoyo en el entendimiento de las propiedades de sólidos los cuales presentan dificultad para su estudio experimental.

## **2.2. ESTABILIDAD DE LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS.**

La cristalografía de un compuesto deriva de su composición química y si su estructura cristalina es estable, luego para que ésta sea estable su energía libre tiene que ser mínima. A continuación, se presentan los conceptos necesarios para el estudio de la estabilidad de las estructuras cristalinas, estudio de materiales a nivel atómico y software para el estudio de materiales.

**2.2.1. Energía libre y entalpía de formación.** El equilibrio termodinámico en un material se obtiene cuando éste tiene la estructura con la menor energía libre. La energía libre o energía libre de Gibbs permite establecer la condición de equilibrio que presenta un material con una determinada estructura y se calcula por medio de la ecuación (1).

$$G = U + PV - TS$$

donde G, U, P, V, T y S son la energía libre, energía interna, presión, volumen, temperatura y entropía, respectivamente.

De la ecuación (1) se observa que la presión contribuye al aumento de la energía libre lo que puede ser significativo al estudiar sistemas con altas presiones, sin embargo, el factor más influyente en el valor de la energía libre es la energía interna U [15].

En los cálculos para establecer la estructura cristalina más estable, USPEX ignora la magnitud de la entropía, principalmente por el gran ahorro de recursos computacionales al no involucrar la temperatura. El objetivo fundamental del software no es hallar la energía libre absoluta sino las diferencias entre las energías para determinar la más estable, especialmente a 0 K y de esta manera el cálculo de la energía libre se reduce al cálculo de la entalpía  $H$ , dada por la ecuación (2) [15].

$$H = U + PV \quad (2)$$

Para determinar la estabilidad termodinámica de compuestos se calcula la entalpía de formación de dicho compuesto, esta involucra la entalpía de reacción (entalpía del compuesto) y la entalpía de las especies elementales que lo componen, como se observa en la ecuación (3).

$$H_f = E_{AB} - E_A - E_B \quad (3)$$

donde  $H_f$ ,  $E_{AB}$ ,  $E_A$  y  $E_B$  son las entalpías de formación de compuesto AB, la entalpía del compuesto AB, del elemento A y del elemento B, respectivamente [16].

### **2.3. ESTUDIO DE MATERIALES A NIVEL ATÓMICO.**

Para lograrse llevar a cabo el estudio a nivel atómico de un compuesto se necesita el uso y entendimiento de las ecuaciones a mencionar.

**2.3.1. Ecuación de Schrödinger.** Una de las ecuaciones más resaltadas dentro del campo de la mecánica cuántica y fundamental para estudiar materiales a un nivel atómico, sin embargo, llevar a cabo esta ecuación en un medio computacional crea una complejidad debido a la magnitud de la misma, por lo que se ha llegado a reformular en diferentes teoremas para permitir su solución por medio de aproximaciones, entre una de ellas se encuentra la teoría funcional de densidad conocida por sus siglas en inglés como DFT (Density Functional Theory) [16].

**2.3.2. Teoría del funcional de la densidad.** El método más común para abordar sistemas a nivel molecular basado en la teoría funcional de densidad. Esta teoría de mecánica cuántica establece que el potencial externo aplicado en un sistema es determinado por su densidad electrónica. Se formula como un sistema de N-ecuaciones, donde N es el número de electrones en su estado fundamental, y como resultado se obtiene una densidad de electrones que es idéntica a la densidad electrónica del sistema. El formalismo DFT simplifica los problemas cuánticos multicuerpo a problemas de un único cuerpo, logrando una reducción significativa de las variables y de tal manera llegar a una solución matemática [17], [18].

**2.3.3. Pseudopotenciales.** Los electrones se encuentran en 2 regiones: (1) regiones centrales, donde son químicamente inertes y (2) región exterior o de valencia, los cuales contribuyen a la formación de enlaces. Se denomina pseudopotencial al potencial de los átomos donde solo se consideran los electrones de valencia, es decir, los químicamente activos. Esto significa que las oscilaciones de la función de onda de electrones dentro de la región central son eliminadas, favoreciendo así los cálculos matemáticos [16].

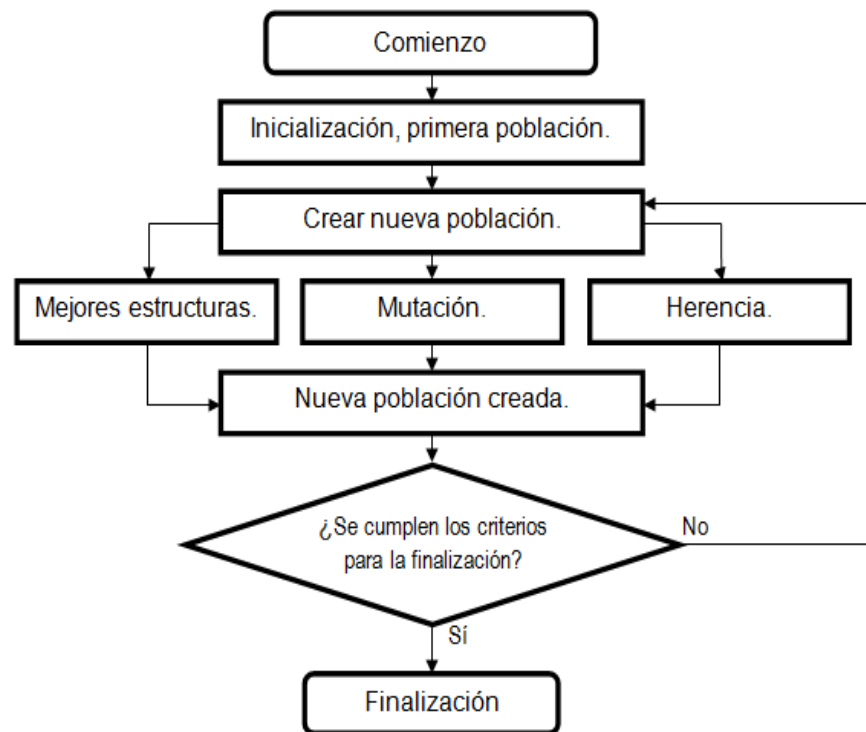
## **2.4. SOFTWARE PARA EL ESTUDIO DE MATERIALES A NIVEL ATÓMICO**

**2.4.1. Métodos ab-initio.** Basados en la química cuántica, son métodos utilizados en el cálculo de propiedades elementales, como por ejemplo la estimación de la energía libre en un sistema. Su principio de funcionamiento se basa en la resolución de la ecuación de Schrödinger por medio de métodos Hartree-Fock, los cuales son básicamente aproximaciones para la determinación de funciones de onda y energía en sistemas cuánticos multicuerpo en estado estacionario [6], [17].

**2.4.2. Algoritmo evolutivo.** El nombre de algoritmo evolutivo se debe a la imitación de la evolución darwiniana, el cual emplea mecanismos de búsqueda de estructuras basados en la evolución biológica (reproducción o herencia, mutación, recombinación o permutación y selección), estos mecanismos son llamados operadores de variación. Lo que se busca con este tipo de algoritmo es la optimización de estructuras a partir de una población inicial aleatoria, con el fin de obtener la estructura más estable [15].

**2.4.3. USPEX.** El programa USPEX que por sus siglas en inglés significan “Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography”. Fue desarrollado en el laboratorio de Artem R. Oganov, como software de código abierto, pionero en la predicción de estructuras estables y metaestables, conociendo únicamente la composición elemental, además de contar con otras características para el estudio de estructuras cristalinas. En USPEX, el proceso de selección de las estructuras candidatas al proceso de optimización se logra mediante una función de aptitud ó “fitness function”, la cual descarta un número establecido de estructuras bajo ciertos criterios de dicha función (en el caso de la búsqueda de las estructuras más estables, se descartan las de mayor entalpía). Las estructuras sobrevivientes o aptas para la optimización son procesadas por medio de los operadores de variación dando como resultado nuevas estructuras que serán utilizadas en un nuevo proceso de selección. La búsqueda de la estructura más estable termina cuando se llega a una convergencia en el valor de la energía libre (o propiedad de interés), o generalmente cuando se alcanza un número total de generaciones previamente definido [3]. Dichas condiciones determinadas se llevan a cabo dentro del archivo de entrada “INPUT” el cual permite crear una población inicial bajo un régimen de parámetros iniciales, en la Fig. 1 se logra apreciar el proceso llevado a cabo por USPEX para la búsqueda de las estructuras cristalinas más estables.

**Figura 1.** Procedimiento de generación y selección de estructuras cristalinas realizado por el software USPEX.



Fuente: Lyakhov A., Oganov A., Stokes H. and Zhu Q., "New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX", Computer Physics Communications, vol. 184, 2013.

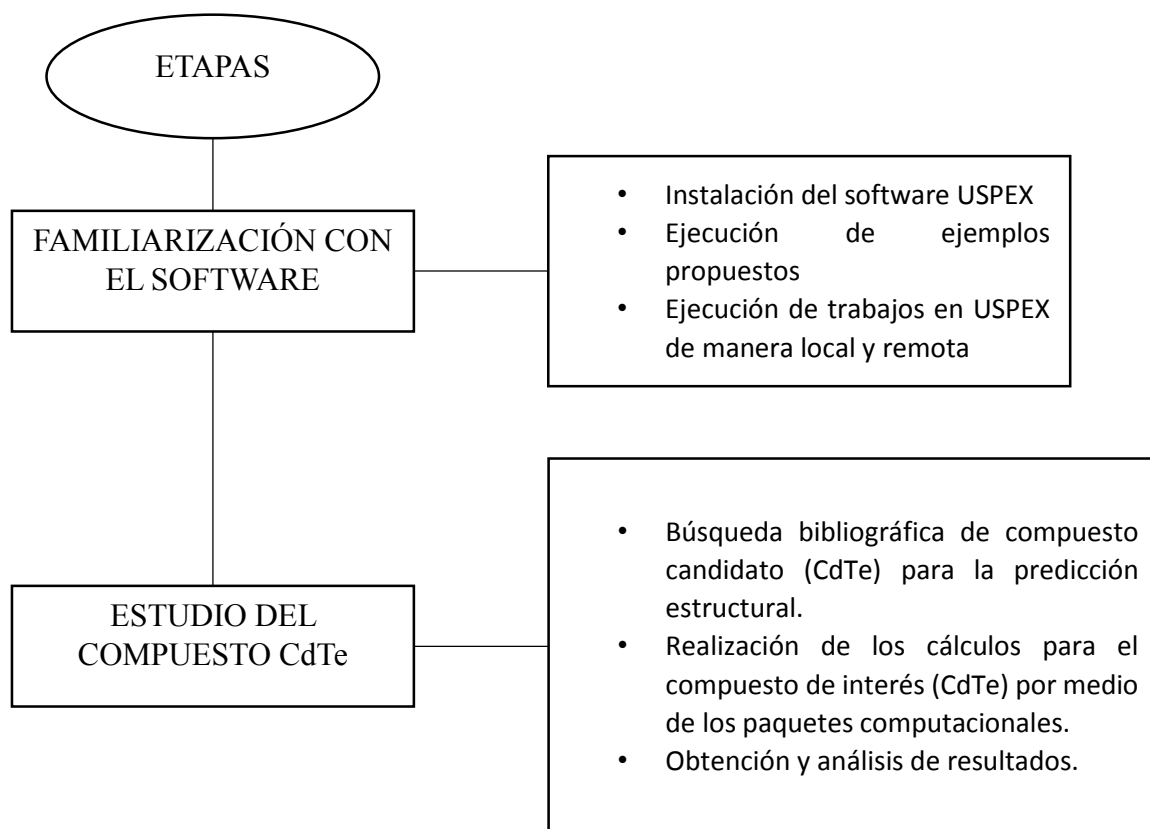
Las estructuras son optimizadas de manera local haciendo uso de códigos externos (por ejemplo, VASP, GULP, CASTEC) y posteriormente por medio de los operadores de variación dan como resultado nuevas estructuras que serán utilizadas en un nuevo proceso optimización local y selección de estructuras. La búsqueda de la estructura más estable termina cuando se llega a una convergencia en el valor de la energía libre, en la propiedad de interés por medio de los denominados "halting criteria" o generalmente cuando se alcanza un número total de generaciones definido en el archivo de entrada "INPUT" [4], [19]. Hay que tener

que cuenta que para realizar los cálculos en USPEX es necesaria la instalación de MATLAB o su equivalente gratuito, OCTAVE.

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental del proyecto fue dividido en dos etapas las cuales se pueden ver reflejadas en la Figura 2. Cada una de las etapas fue realizada con apoyo constante de las fuentes bibliográficas.

**Figura 2.** Metodología experimental.



### 3.1. FAMILIARIZACIÓN CON EL SOFTWARE

Primeramente, cabe mencionar que el sistema base usado para la instalación del software USPEX fue Linux Ubuntu, debido a la compatibilidad con el mismo. Además, se realizó la instalación adicional de librerías, por ejemplo, las librerías Fortran para la ejecución del programa “*General Utility Lattice Program*” (GULP). Se llevaron a cabo diversos ejemplos con el fin de comprobar la correcta instalación y buen funcionamiento del software y sus librerías.

Una de las ventajas que posee USPEX, es la inclusión de una carpeta llamada ejemplos la cual viene destinada a la familiarización con el programa, incluyendo sus resultados para la comparación con los resultados que se obtienen y con los cuales se llevaron a cabo diversos ejemplos que incluían el uso de los códigos externos GULP y VASP [4]. Se ejecutaron los ejemplos propuestos por el software para afianzar el manejo del mismo con ayuda de códigos externos haciendo uso del software GULP y se obtuvieron finalmente los resultados esperados según lo expuesto en los resultados guía.

Por otra parte, algunos ejemplos un poco más complejos y similares al objetivo principal del proyecto necesitaban de la ayuda del software ab-initio VASP de forma remota debido a que se encuentra instalado en el clúster Guane de la Universidad Industrial de Santander. Además de la modificación de los archivos *Submission*, los cuales permitían llevar dicha conexión remota, este último paso abarcó la mayor parte del tiempo de la primera etapa. Los archivos de entrada obtenidos en la primera etapa fueron la base para el desarrollo de los trabajos en el estudio del compuesto CdTe que se presenta más adelante.

### 3.2. ESTUDIO DEL COMPUESTO CdTe

Para la predicción de las estructuras cristalinas presentes en el compuesto CdTe a altas presiones y temperatura constante, se realizaron ensayos a presiones de 0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 y 50 GPa, analizando los grupos espaciales con menores entalpías y presencia constante en cada ensayo a diferente presión para así poder realizar el cálculo de la entalpía de formación final para cada grupo espacial y finalmente lograr obtener su gráfica final con el propósito de compararse el comportamiento del cambio estructural con el obtenido en la teoría.

Para comenzar la ejecución del programa inicialmente se configuró el archivo "INPUT" correspondiente para cada uno de los ensayos, en donde se determinan los elementos químicos del compuesto a analizar en este caso el Telurio (Te) y Cadmio (Cd) junto al número de especies para el ensayo el cual fue 1-1. Por otra parte, en este archivo "Input" se establecieron los parámetros de inicio y fin de la ejecución, donde se seleccionó una población inicial de 100 individuos, los cuales mediante el algoritmo matemático busca los mejores 20 de ellos con el fin de empezar una nueva generación refinando los resultados durante un lapso máximo de 12 generaciones y se determinó un "stop point" de 7 generaciones. Este "Stop point" quiere decir que, si durante 7 generaciones consecutivas los individuos continúan siendo los mismos, el programa se detendrá y generará el ranking de las mejores 20 especies detectadas con los datos de entalpía y volúmenes asociados al grupo espacial respectivo y en estudio. Además, dentro del archivo "INPUT" se configura la presión con la que se llevará a cabo el ensayo, este dato será la única variante para cada vez que se ejecuta el script ya que las condiciones serán las mismas y la única variante en este estudio es la presión. El software USPEX envía los datos con las especificaciones para el ensayo al software VASP mediante los criterios establecidos en el archivo "Submission"; donde se generan los cálculos de entalpía y se llevan a cabo todos los algoritmos los cuales son enviados de vuelta a USPEX para que allí sean seleccionados las mejores especies según los resultados

expuestos, al finalizar el programa de USPEX se obtiene el archivo llamado “goodstructures” con la información respectiva a las mejores 20 especies resultantes para la presión establecida. Finalmente, estos archivos fueron tomados y en los cuales se seleccionaron los grupos espaciales que mejor coincidieran con la literatura para finalmente graficar los resultados y completar los objetivos propuestos para el proyecto los cuales serán expuestos en el siguiente apartado.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados mostrados a continuación fueron obtenidos luego de realizar las pruebas necesarias con el software USPEX. Luego se realizó su respectiva comparación con los resultados obtenidos en la literatura.

##### 4.1. COMPUESTO TERURIO DE CADMIO (CdTe)

Para encontrar las estructuras con las simetrías más estables, se analizaron los grupos espaciales más frecuentes dentro de los resultados y que a su vez tuviesen un bajo valor de entalpía dentro del rango de presión a analizar (0-50 Gpa) manteniendo los valores de temperatura constantes (0 K). En la Tabla 1 se muestran los siete grupos espaciales principales encontrados en los ensayos y los cuales fueron seleccionados para el análisis del compuesto.

**Tabla 1.** Grupos espaciales seleccionados debido a los resultados de entalpía obtenidos a las diferentes presiones.

Grupos Espaciales			
216	225	221	11
1	2	63	

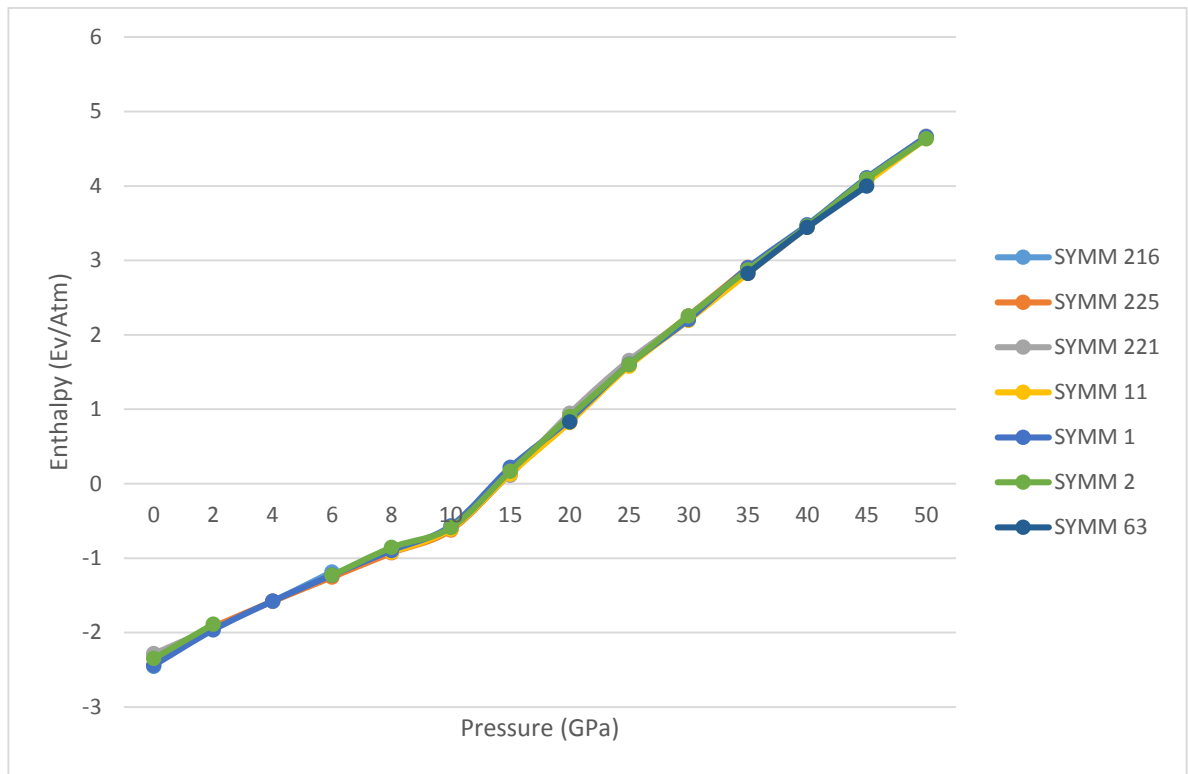
Además, en la Tabla 2 se encuentran planteadas la distribución y aparición de los grupos espaciales conforme aumentaba la presión en cada ensayo. En esta tabla se puede observar la ausencia de algunos grupos espaciales a ciertas presiones, esto debido al enfoque del software en buscar los valores de entalpía sobre los grupos espaciales más favorables para los criterios proporcionados en el archivo “*INPUT*”. Además, este archivo era modificado, como se mencionó en apartados anteriores, para cada presión por lo que la información obtenida corresponde al análisis sobre dicha presión sin tomar referencia de valores hallados en ensayos anteriores, en otras palabras, los resultados obtenidos para cada una de las presiones son independientes de los otros y no se utilizaba una semilla (estructura) en cada ensayo siguiente. Es importante resaltar que cada ensayo con su determinada presión tenía una duración aproximada de dos días trabajados en el Centro de supercomputación de la Universidad Industrial de Santander. Realizar repeticiones de los ensayos o ensayos más complejos se podría hacer, pero los cálculos tomarían mucho tiempo para este proyecto.

**Tabla 2.** Distribución de los grupos espaciales en los diferentes valores de presiones utilizados.

<b>Presión</b>	<b>Grupos Espaciales</b>					
0	216	1	2	221	-	-
2	1	221	225	11	2	-
4	216	225	1	-	-	-
6	225	2	1	216	-	-
8	225	11	1	2	-	-
10	225	11	2	1	-	-
15	221	11	225	2	1	-
20	63	225	1	2	221	11
25	11	2	225	221	1	-
30	11	2	1	221	225	-
35	63	11	221	2	1	225
40	63	11	221	2	1	-
45	11	2	221	1	-	-
50	2	11	1	221	-	-

Una vez establecidos los grupos espaciales a tener presentes se procede al análisis de los datos correspondientes a las entalpías para cada uno de ellos, dentro de la gran gamma de resultados obtenidos, el software USPEX arroja un archivo adicional con el resumen de las mejores 20 estructuras cristalinas en las cuales pueden aparecer en repetidas ocasiones valores distintos para un mismo grupo espacial, por lo que se filtra esta información seleccionando el valor más bajo de entalpía sobre dicho grupo espacial.

Al tabularse los datos resultantes de entalpía para cada grupo espacial dentro de la presión establecida para cada ensayo se puede observar la presencia de inconsistencias en valores de algunos grupos espaciales debido a la complejidad de sus estructuras cristalinas. Algunas veces, esto hace que el software USPEX se enfoque sobre grupos espaciales con estructuras cristalinas más simples como el caso de los grupos espaciales 1 y 2, los cuales poseen una estructura cristalina simple y le facilita encontrar sus valores de entalpía ubicándolos como los únicos grupos espaciales con valores de entalpía para cada una de las presiones trabajadas. Por otra parte, en el Anexo A se muestra la tabla con los valores encontrados para cada uno de los grupos espaciales, los cuales fueron usados para la creación de la Figura 3 la cual muestra las curvas obtenidas de los resultados de presión contra entalpía para cada uno de los grupos espaciales a analizar, luego de haber seleccionado los mejores valores de cada grupo espacial; en ella se puede ver la consistencia de cada una de las curvas con una misma tendencia convexa lo que muestra la fidelidad del programa para la obtención de resultados.



**Figura 3.** Presión vs entalpía para cada grupo espacial.

Como paso a seguir luego de tener los valores de entalpía de los grupos espaciales seleccionados dentro de cada una de las presiones propuestas para el proyecto, se procedió al cálculo de la entalpía dentro de los mismos valores de presión para cada uno de los elementos dentro del compuesto, es decir, para el Telurio (Te) y Cadmio (Cd). En el Anexo B se muestran los resultados de estos dos elementos. El propósito de hallar los valores de entalpía para cada uno de estos elementos es para llevar a cabo el cálculo de la ecuación de la entalpía de formación del CdTe, tal y como se muestra en la ecuación 4.

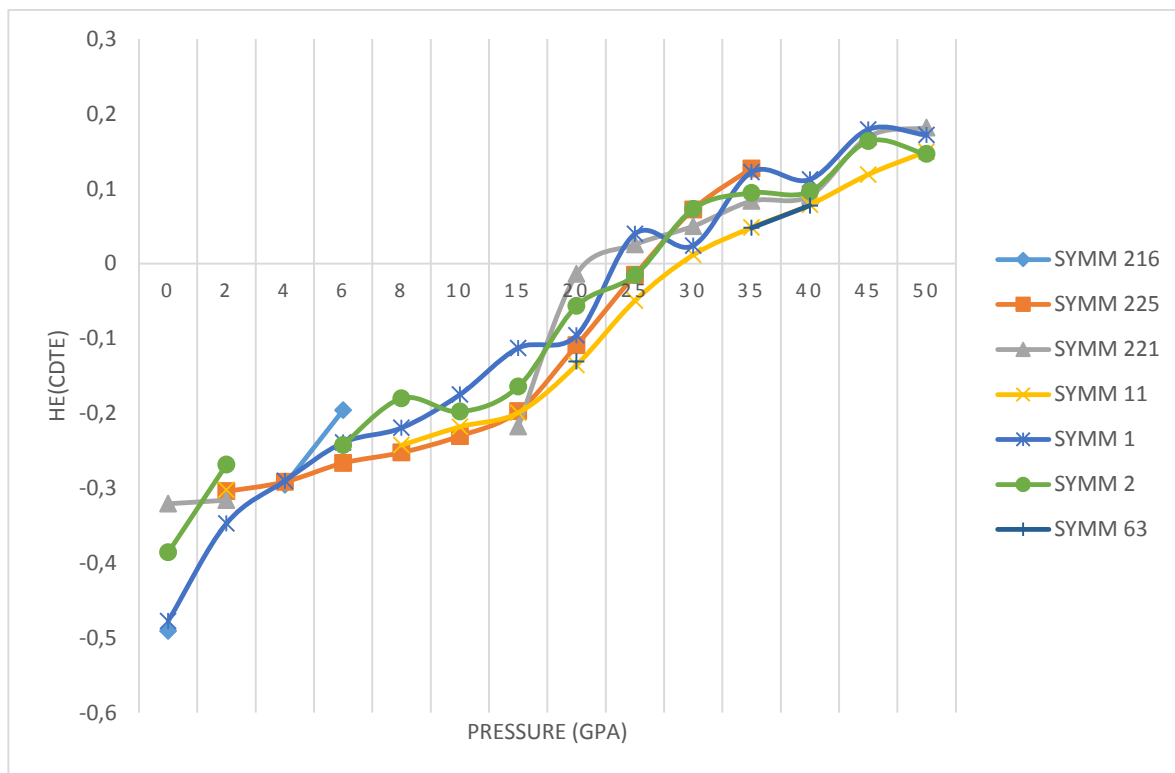
$$\Delta H_{f_{CdTe}} = E_{CdTe} - \left[ \frac{1}{2}(E_{Te}) + \frac{1}{2}(E_{Cd}) \right] \quad (4)$$

Teniendo finalmente definidos los valores de entalpía de los elementos del compuesto y para cada grupo espacial en los intervalos de presión seleccionados,

se procede a hacer uso de la ecuación 4 para obtener los datos respectivos de la entalpía de formación y de esta forma poder analizar la curva de transformación de la estructura cristalina del compuesto CdTe. En el Anexo C, se ven expresados los valores resultantes de dicha ecuación especificando el grupo espacial y presión respectivamente.

Con los valores de entalpía de formación se construye la Figura 4 donde se muestra la entalpía de formación contra presión para cada uno de los grupos espaciales seleccionados. En las curvas mostradas por la Figura 4 se puede ver el comportamiento de cada grupo espacial según los valores hallados en la ejecución del programa USPEX. Algunos grupos espaciales muestran inconsistencias dentro de su curva, este aspecto ya se había explicado con anterioridad y es causado por el enfoque de los recursos en los grupos espaciales donde encuentra una entalpía más baja, descartando de esta forma grupos espaciales con entalpías altas y presentando en algunos casos la ausencia del mismo.

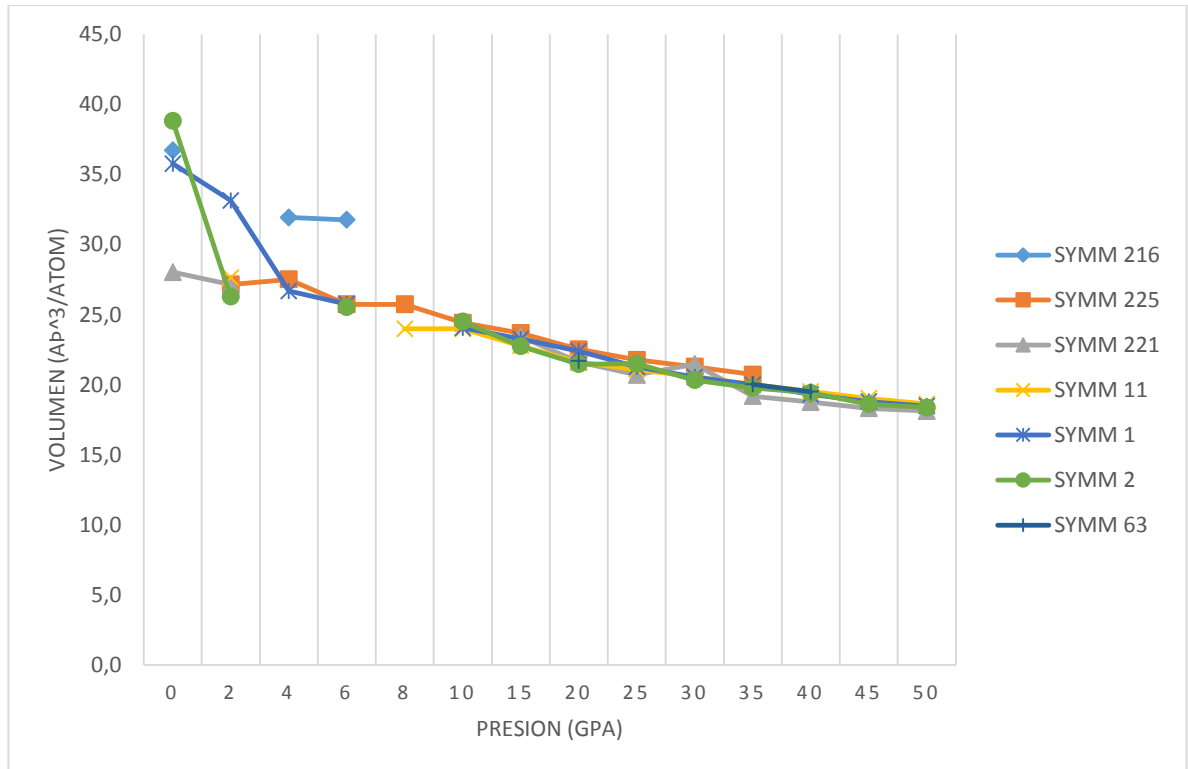
Los puntos de intersección representan los cambios de grupo espacial del compuesto permitiendo predecir el comportamiento de la estructura cristalina con la presión. Específicamente, se encuentra la presencia de la estructura de simetría 216 (F-43m) a condiciones normales (1 atm), la cual indica una estructura cristalina cúbica como estructura inicial, confrontando la literatura se llega a los mismos resultados para estas condiciones. Debido a la simplicidad del grupo espacial 1 el software arroja entalpías ligeramente iguales a la del grupo espacial 216 hasta la presión de 4 GPa donde se encuentra el primer punto de intersección de las curvas de los grupos espaciales 216 y 225 respectivamente. En la literatura encontrada se halló un cambio de estructura cristalina a una presión de 3.5 GPa la cual indica la presencia de una estructura “rock-salt” perteneciente al grupo espacial 225 (Fm-3m) con un sistema cubico centrado en el cuerpo [4]; por lo anterior, se muestra en la Figura 4 dicho cambio de estructura que sucede en el valor de presión de 4 GPa por lo que se obtiene el mismo resultado teórico.



**Figura 4.** Figura de entalpía de formación contra presión para los grupos espaciales seleccionados.

Por otro lado, se observa en la Figura 4 un punto de intersección adicional en el valor de presión de 15 GPa donde el compuesto cambia de estructura cristalina del grupo espacial 225 (Fm-3m) al grupo espacial 11 (P21/m). En este punto el software presenta una diferencia en cuanto a los resultados teóricos en donde se menciona la aparición de la estructura simétrica 63 (Cmcm) como estructura final obtenida en el rango de presión de 15 a 20 GPa. Sin embargo, dentro de la bibliografía consultada [4], se menciona la existencia de un punto triple en el rango de presión respectivo y al tratarse de un software de proximidad numérico éste detecta la estructura cristalina con la menor entalpía y se rige por los valores en ella. Aun así, en los valores de presión siguientes se puede apreciar la aparición de ambos grupos espaciales con entalpías de formación similares dando veracidad a los valores teóricos mencionados en el marco teórico en el apartado del Telurio de Cadmio [4].

En cuando al análisis de los volúmenes de celda arrojados por USPEX, en la Figura 5 se puede ver que las estructuras presentan una disminución del volumen a medida que aumenta la presión. Esto es lo que se espera obtener normalmente como efecto de la presión sobre las estructuras cuando se analizan los resultados a diferentes presiones.



**Figura 5.** Figura Volumen contra presión del compuesto CdTe usando el software USPEX.

Los valores graficados sobre la Figura 5 se encuentran especificados en el Anexo D donde se presentan las tablas para cada una de las presiones especificando el grupo espacial.

## 5. CONCLUSIONES

De acuerdo con el trabajo realizado se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Los resultados encontrados en el estudio del compuesto CdTe fueron en su mayoría las estructuras estables encontradas en la literatura, confirmando la fidelidad del software USPEX como una herramienta de gran potencial para la predicción de estructuras cristalinas estables.
- La metodología planteada para la ejecución de USPEX y VASP, permitió la determinación de estructuras estables para el compuesto CdTe especialmente a (1 atm y 0K), siendo la población inicial y el número de generaciones, algunos de los factores más importantes para lograr una búsqueda exitosa.
- En el estudio del compuesto CdTe se pudieron hallar las fases de simetría 216 (F-43m o Zinc-Blenda) y 225 (Fm-3m o Rock-Salt) tal como fue especificado en la literatura, incluso muestra la presencia de un punto triple a 15 GPa donde USPEX halla valores similares para el grupo espacial 63 (Cmcm) y 11 (P21/m), tal y como fue mencionado en el marco teórico y encontrado en la literatura [4].

## 6. RECOMENDACIONES

- Se deben analizar las estructuras cristalinas obtenidas de forma gráfica, tal como sucedió con los grupos espaciales 63 (Cmcm) y 11 (P21/m) donde la presencia del punto triple proporcionaba variación entre la mejor entalpía para ciertas presiones definidas.
- Para estudios más detallados, se recomienda aumentar los parámetros considerados como críticos (número de generaciones, población inicial) tanto como sea posible y de esta manera, lograr una mayor tasa de éxito disminuyendo el impacto del factor azar, implícito en la búsqueda de estructuras cristalinas estables. Teniendo en cuenta el gasto computacional que esto puede generar al ser mayor el número de generaciones y más tiempo. En este trabajo no se pudo realizar estas verificaciones, ya que el centro de supercómputo de la UIS estuvo fuera de servicio por más de 4 meses.
- Luego de la obtención de datos y construir la gráfica respectiva se recomienda realizar una nueva búsqueda en donde los grupos espaciales con menor entalpía no sean claros, especificando en el software el grupo espacial conocido, de esta forma se puede obtener más fácilmente la presencia de puntos simultáneos o puntos triples.
- Cuando se trabaja con el software USPEX y el código externo VASP en el clúster Guane de la Universidad Industrial de Santander, no se recomienda asignar más de 4 trabajos en simultáneo, debido a errores constantes de asignación en la cola de trabajos. Por otro lado, para ensayos con números bajos de átomos (menores de 10), no es necesario utilizar el máximo de nodos y cores disponibles, ya que no son notorias las variaciones en los tiempos de ejecución cuando se usan más o menos recursos computacionales.

## BIBLIOGRAFÍA

Borg I Y and Smith D K Jr 1967 *J. Phys. Chem. Solids* 28 49 [12]

BOUIBES, AMINE, Exploration de matériaux avancés pour des applications en génie civil. Lille: Université Lille1, 2014, pp. 31. [16]

CHUNYUAN He, C X Gao, B G Liu, M Li, X W Huang, A M Hao, C L Yu, D M Zhang, Y Wang, H W Liu, Y Z Ma and G T Zou. (18 September 2007). Electrical properties and phase transition of CdTe under high pressure. *IOP Publishing Ltd, Volume 19, (42)*. [4]

CRABTREE, G., GLOTZER, S., MCCURDY, B. and ROBERTO, J., Computational Materials Science and Chemistry, 1st ed. Washington, D.C.: United States. Dept. of Energy. Office of Basic Energy Sciences, 2010. [6]

G. Crabtree, S. Glotzer, B. McCurdy and J. Roberto, Computational Materials Science and Chemistry, 1st ed. Washington, D.C.: United States. Dept. of Energy. Office of Basic Energy Sciences, 2010. [2]

GLASS, COLIN W., OGANOV, ARTEM R. and HANSEN, NIKOLAUS, 2006, USPEX—Evolutionary crystal structure prediction, *Computer Physics Communications*, 2006, Vol. 175, no. 11-12, pp. 713-720. [8]

IWAMOTO, N., YUEN, M., FAN, H., Molecular modeling and multiscale issues for electronic material applications, 1st ed. New York: Springer, 2012, pp. 5-7. [17]

K. Zweibel, J. Mason, V. Fthenakis, "A Solar Grand Plan", Scientific American, Jan 2008. CdTe PV is the cheapest example of PV technologies and prices are about 16¢/kWh with US Southwest sunlight. [9]

Laxman Gouda, Yelameli Ramesh Aniruddha, Sheela K. Ramasesha, Correlation between the Solution Chemistry to Observed Properties of CdTe Thin Films Prepared by CBD Method, Journal of Modern Physics, 2012, 3, 1870-1877 <http://dx.doi.org/10.4236/jmp.2012.312235> Published Online December 2012 (<http://www.SciRP.org/journal/jmp>) [14]

Mariano A N and Warekois E P 1963 *Science* 142 672 [10]

MORALES, Á., Química cuántica de polimorfos inducidos por presión, Madrid: Universidad Complutense de Madrid, 2014, pp. 15-17. [18]

Nelmes R J, McMahon M I, Wright N G and Allan D R 1993 *Phys. Rev. B* 48 1314 [13]

OGANOV, ARTEM R, Modern methods of crystal structure prediction, Weinheim: Wiley-VCH., 2011, pp. 35-56. [15]

Owen N B, Smith P L, Martin J E and Wright A J 1963 *J. Phys. Chem. Solids* 24 1519 [11]

ROBERTO, J., "Computational Materials Science and Chemistry for Innovation, Interim Report from the ASCR–BES Workshop", U.S. Department of Energy, Washington, DC, 2010. [7]

Shimojo F *et al* 2004 *phys, rev B* 70 184111 [5]

WANG, Hui. WANG, Yanchao. LV, Jian. ZHANG, Lijun and MA, Yanming. USPEX structure prediction method and its wide application, China.:Elsevier. 2015. [3]

WOODLEY, Scott M. Crystal structure prediction from first principles. London, UK: Nature Materials, 2008. Vol 7. Disponible en línea: <http://www.nature.com/nmat/journal/v7/n12/full/nmat2321.html> [1]

ZHU, Q., OGANOV, ARTEM R. and ZHOU X., "Crystal Structure Prediction and Its Application in Earth and Materials Sciences", Topics in Current Chemistry, 2014. [19]

## ANEXOS

**Anexo A.** Tabla de valores de entalpía obtenidos por el programa USPEX para los grupos espaciales seleccionados.

Presión (GPa)	SYMM 216	SYMM 225	SYMM 221	SYMM 11	SYMM 1	SYMM 2	SYMM 63
0	- 2,4541		-2,2839		-2,4406	-2,3490	
2		-1,9222	-1,9339	-1,9202	-1,9651	-1,8863	
4	- 1,5836	-1,5796			-1,5782		
6	- 1,1851	-1,2561			-1,2286	-1,2318	
8		-0,9297		-0,9198	-0,8968	-0,8571	
10		-0,6226		-0,6102	-0,5673	-0,5899	
15		0,1327	0,1123	0,1307	0,217	0,1656	
20		0,8492	0,9446	0,823	0,8625	0,902	0,8275
25		1,6215	1,6569	1,5774	1,6035	1,5994	
30		2,2537	2,2314	2,1928	2,2053	2,2545	
35		2,9047	2,8613	2,8257	2,8998	2,8723	2,8253
40			3,4548	3,4426	3,4763	3,4606	3,4415
45			4,0992	4,0487	4,1089	4,0933	
50			4,6683	4,6362	4,6583	4,6329	

**Anexo B.** Valores de entalpía encontrada por el software USPEX para el Telurio y Cadmio

Presión (Gpa)	Te Entalpía (eV/atom)	Cd Entalpía (eV/atom)
0	-3,1097	-0,8166
2	-2,7065	-0,5294
4	-2,3237	-0,2522
6	-1,9665	-0,0123
8	-1,5928	0,2383
10	-1,2848	0,5004
15	-0,4610	1,1208
20	0,2587	1,6581

25	0,9712	2,1563
30	1,6600	2,7024
35	2,3177	3,2374
40	2,9597	3,7683
45	3,5854	4,2740
50	4,1972	4,7756

**Anexo C.** Tabla de valores de entalpía de formación.

Press (Gpa)	SYMM 216	SYMM 225	SYMM 221	SYMM 11	SYMM 1	SYMM 2	SYMM 63
0	-0,4910		-0,3208		-0,4775	-0,3859	
2		-0,3042	-0,3159	-0,3022	-0,3471	-0,2683	
4	-0,2956	-0,2916			-0,2902		
6	-0,1957	-0,2665			-0,2392	-0,2424	
8		-0,2524		-0,2425	-0,2195	-0,1798	
10		-0,2304		-0,2180	-0,1751	-0,1977	
15		-0,1972	-0,2176	-0,1992	-0,1129	-0,1643	
20		-0,1092	-0,0138	-0,1354	-0,0959	-0,0564	-0,1309
25		-0,0151	0,0256	-0,0496	0,0397	-0,0152	
30		0,0724	0,0501	0,0115	0,0240	0,0732	
35		0,1271	0,0837	0,0481	0,1222	0,0947	0,0477
40			0,0908	0,0786	0,1123	0,0966	0,0775
45			0,1694	0,1189	0,1791	0,1635	
50			0,1818	0,1497	0,1718	0,1464	

**Anexo D.** Tabla de valores de volúmenes obtenidos por el software USPEX para cada uno de los grupos espaciales seleccionados.

Presión (GPa)	SYMM 216	SYMM 225	SYMM 221	SYMM 11	SYMM 1	SYMM 2	SYMM 63
0	36,7159		28,0235		35,7702	38,8262	
2		27,1485	27,1389	27,6247	33,1372	26,2750	
4	31,9273	27,5085			26,6747		
6	31,7577	25,7281			25,7506	25,5382	
8		25,7281		23,9816			

10		24,4172		23,9816	24,0531	24,4947	
15		23,6780	23,4254	22,7612	23,2582	22,7423	
20		22,5199	21,6279	21,6170	22,3909	21,4596	21,6874
25		21,7678	20,6994	21,0760	21,2659	21,4959	
30		21,2842	21,4640	20,5720	20,5473	20,3194	
35		20,7169	19,1813	20,0199	19,9982	19,7696	20,0197
40			18,7635	19,5092	19,3042	19,4207	19,4952
45			18,3098	19,0174	18,7904	18,6103	
50			18,1205	18,6215	18,4778	18,3686	