

ESTUDIO DE PREDICCIÓN DEL TRITELEURO DE CIRCONIO ($ZrTe_3$) A
ALTAS PRESIONES POR MEDIO DE ALGORITMOS EVOLUTIVOS

JHON EDINSON ÁLVAREZ ÁLVAREZ

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

2021

ESTUDIO DE PREDICCIÓN DEL TRITELELURO DE CIRCONIO ($ZrTe_3$) A
ALTAS PRESIONES POR MEDIO DE ALGORITMOS EVOLUTIVOS

JHON EDINSON ÁLVAREZ ÁLVAREZ

Trabajo de grado: Proyecto de investigación para optar al título de Ingeniero
Metalúrgico

Director:

ANDRES GIOVANNI GONZALEZ HERNÁNDEZ

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

2021

DEDICATORIA

A Dios por haberme permitido estar este día, por ser el apoyo, el camino y la luz, en una época tan difícil para todos, como es la pandemia de 2020.

A mis padres Yasmin, Ramiro y mi hermana Marce por todo el amor para siempre salir adelante. Es por ellos que soy lo que soy ahora.

A todos mis maestros que he tenido a lo largo de mi vida.

Y por último a la mujer que admiro y respeto, por todos los momentos llenos de felicidad y mucha valentía mi enorme cariño para ella, Valentina Z.

AGRADECIMIENTOS

Al ingeniero Andres Giovanni González Hernández, por su orientación a lo largo de la vida universitaria, por sus consejos, apoyo, entendimiento, paciencia y disposición siempre para resolver dudas e inconvenientes.

A todos los profesores de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica por la formación y las enseñanzas impartidas interdisciplinarias para una excelente formación profesional y personal.

Al Centro Colombiano de Computación Avanzada, al laboratorio de Supercomputación y Cálculo Científico de la UIS, por poner a disposición sus recursos en esta investigación

A los técnicos de la escuela de Ingeniería Metalúrgica: Domingo, Mario, Ambrosio, Oscar, Sergio y Javier por su ayuda y orientación a lo largo de mi carrera universitaria.

A mis bellísimas compañeras de toda la carrera Laura Otálora y Nataly Quintero por su valiosa amistad y estudios en conjunto para parciales y laboratorios especialmente el de metalografía, el cual no olvidare la cantidad de muestras que pulí hasta efecto espejo a una de ellas.

A Luis Acevedo por el enorme apoyo incondicional en todo momento, gracias por todo, volveremos a N.Y.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	8
2.OBJETIVOS.....	10
2.2.OBJETIVO GENERAL	10
2.3.OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	10
3.MARCO TEÓRICO	11
3.1.ESTABILIDAD EN ESTRUCTURAS CRISTALINAS	11
3.2.TRITELELURO DE CIRCONIO ($ZrTe_3$).....	12
3.3.SOFTWARE USPEX PARA LA PREDICCIÓN DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS	14
3.3.1.OPERADORES DE VARIACION.....	15
3.3.2.PARÁMETROS DE ENTRADA Y SALIDA (INPUT AND OUTPUT).	17
4.METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	19
4.1.INSTALACIÓN Y EJECUCIÓN DE PRUEBA	19
4.2.ESPECIES ATÓMICAS ZR Y TE.....	20
5.RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
5.1.RESULTADOS OBTENIDOS A 0 GPA DE PRESIÓN.....	22
5.2.RESULTADOS OBTENIDOS A 30 GPA DE PRESIÓN.....	24
5.3.RESULTADOS OBTENIDOS A 100 GPA DE PRESIÓN.....	26
5.4.CONOLIDADO	27
6.CONCLUSIONES	31
BIBLIOGRAFÍA.....	32
ANEXOS.....	34

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE PREDICCIÓN DEL TRITELELURO DE CIRCONIO ($ZrTe_3$) A ALTAS PRESIONES POR MEDIO DE ALGORITMOS EVOLUTIVOS

AUTORAS: JHON EDINSON ÁLVAREZ ÁLVAREZ¹²

PALABRAS CLAVE: ESTRUCTURA CRISTALINA, PREDICCIÓN, USPEX, PROPIEDADES, CONDICIONES TERMODINÁMICAS.

DESCRIPCIÓN: Predecir la estructura cristalina de los materiales nos brinda gran cantidad de información acerca de sus propiedades, incluso antes de ser sintetizado en laboratorio. El desarrollo informático y tecnológico de los últimos años ha generado un gran avance en la predicción de estructuras cristalinas, siendo el software USPEX (Universal Structure Predictor Evolutionary Xtallography) uno de los softwares informáticos desarrollados en esta revolución, con la capacidad de predecir la estructura cristalina de un material teniendo en cuenta las condiciones termodinámicas del sistema propuesto; generando resultados más completos, de mejor calidad a altas presiones y temperaturas y con baja inversión económica. El triteleluro de circonio $ZrTe_3$ es un material sintetizado el cual se ha estudiado en los últimos años, este material se destaca por sus propiedades electrónicas, principalmente por su superconductividad. Sin embargo, aún quedan por estudiar a distintas configuraciones termodinámicas durante su síntesis. En el presente trabajo se ejecuta el programa USPEX en el sistema $ZrHx$ con el fin de predecir y estudiar la estructura cristalina del compuesto $ZrTe_3$ a parámetros termodinámicos establecidos, temperatura ambiente y variando las presiones del sistema; finalmente se compara los resultados obtenidos con los encontrados en la literatura, contribuyendo al estudio científico de este importante material.

¹ Trabajo de grado

² Facultad: Ingenierías fisicoquímicas. Escuela: Ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales.
Director: Andrés Giovanni González Hernández.

ABSTRACT

TITLE: PREDICTION STUDY OF ZIRCONIUM TRITHELIDE ($ZrTe_3$) AT HIGH PRESSURES USING EVOLUTIONARY ALGORITHMS

AUTHORS: JHON EDINSON ÁLVAREZ ÁLVAREZ³⁴

KEY WORDS: CRYSTAL STRUCTURE, PREDICTION, USPEX, PROPERTIES, THERMODYNAMIC CONDITIONS.

DESCRIPTION: Predicting the crystalline structure of materials gives us a great deal of information about their properties and characteristics of the materials, even before being synthesized in the laboratory. The computer and technological development of recent years has generated a great advance in the prediction of crystalline structures, being the USPEX (Universal Structure Predictor Evolutionary Xtallography) software one of the computer software developed in this revolution, with the ability to predict the crystalline structure of a material taking into account the thermodynamic conditions of the proposed system; generating more complete results about that with better quality at high pressures and high temperatures and with low economic investment. $ZrTe_3$ zirconium tritelluride is a synthesized material which has been studied in recent years, this material stands out for its electronic properties, mainly for its superconductivity. However, different thermodynamic configurations remain to be studied during their synthesis. In the present work, the USPEX program is executed in the $ZrTe_3$ system in order to predict and study the crystalline structure of the $ZrTe_3$ compound at established thermodynamic parameters, ambient temperature and varying the system pressures. Finally, the results obtained are compared with those found in the literature, contributing to the scientific study of this important material.

³ Bachelor Thesis

⁴ Faculty: physicochemical engineering. School: metallurgical engineering and science materials.
Director: Andrés Giovanni González Hernández

INTRODUCCIÓN

A principio del siglo XXI, en el 2003 para ser precisos, comienza a dar frutos una gran labor científica dirigida a la predicción de estructuras cristalinas. Predecir la estructura cristalina de un material nos brinda gran cantidad de información acerca de sus propiedades, incluso antes de ser sintetizado en laboratorio, promoviendo consigo un avance en el desarrollo tecnológico, científico e industrial^{5 6}.

El desarrollo informático generó un gran avance en la predicción de estructuras cristalinas. USPEX (Universal Structure Predictor Evolutionary Xtallography) es uno de los softwares informáticos desarrollados en esta revolución⁷, con la capacidad de predecir la estructura cristalina de un material teniendo en cuenta las condiciones termodinámicas del sistema propuesto; generando resultados más completos, de mejor calidad a altas presiones y temperaturas y con baja inversión económica⁸.

El triteluro de circonio ($ZrTe_3$) es un material sintetizado y estudiado a lo largo de las últimas décadas por sus propiedades electrónicas, principalmente por su

⁵ OGANOV, A. R., MA, Y., GLASS, C. W., & VALLE, M. (2007). Evolutionary crystal structure prediction: overview of the USPEX method and some of its applications. *Psi-k Newsletter*, 84, 142-171.

⁶ SCHMIDT, M. U., & ENGLERT, U. (1996). Prediction of crystal structures. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (10), 2077-2082.

⁷ WANG, Y., & MA, Y. (2014). Perspective: Crystal structure prediction at high pressures. *The Journal of chemical physics*, 140(4), 040901.

⁸ GLASS, C. W., OGANOV, A. R., & HANSEN, N. (2006). USPEX—Evolutionary crystal structure prediction. *Computer physics communications*, 175(11-12), 713-720.

superconductividad^{9 10 11}, sin embargo, aún quedan por estudiar a distintas configuraciones termodinámicas durante su síntesis. Actualmente en la Universidad industrial de Santander con la ayuda del equipo clúster Guane de la unidad de Supercomputación y Calculo Científico UIS (SC3), ubicado en el parque tecnológico Guatiguará, se implementa el uso del software USPEX con el fin de continuar el estudio de estructuras cristalinas.

En el presente trabajo se ejecuta el programa USPEX en el sistema ZrHx con el fin de predecir y estudiar la estructura cristalina del compuesto $ZrTe_3$ a parámetros termodinámicos establecidos, temperatura ambiente y variando las presiones del sistema; finalmente se compara los resultados obtenidos con los encontrados en la literatura, contribuyendo al estudio científico de este material.

⁹ FELSER, C., FINCKH, E. W., KLEINKE, H., ROCKER, F., & TREMEL, W. (1998). Electronic properties of ZrTe₃. Journal of Materials Chemistry, 8(8), 1787-1798.

¹⁰ ZHU, X., LV, B., WEI, F., XUE, Y., LORENZ, B., DENG, L., ... & CHU, C. W. (2013). Disorder-induced bulk superconductivity in ZrTe₃ single crystals via growth control. Physical Review B, 87(2), 024508.

¹¹ ZHU, X., NING, W., LI, L., LING, L., ZHANG, R., ZHANG, J., ... & ZHANG, Y. (2016). Superconductivity and Charge Density Wave in ZrTe_{3-x}Se_x. Scientific reports, 6(1), 1-7

2. OBJETIVOS

2.2. Objetivo general

Estudiar la predicción de estructuras cristalinas del triteluro de circonio ($ZrTe_3$) a alta presión por medio de algoritmos evolutivos (Software USPEX).

2.3. Objetivos específicos

- Estudiar la estructura cristalina del triteluro de circonio ($ZrTe_3$) a altas presiones por medio del software USPEX.
- Evaluar la estabilidad mecánica de las fases predichas por medio del criterio de estabilidad de Born.
- Comparar los resultados de las estructuras cristalinas obtenidas por datos experimentales encontrados en la literatura.

3. MARCO TEÓRICO

Los materiales cristalinos son aquellos que poseen un ordenamiento atómico o iónico repetitivo que influencia directamente a la microestructura y propiedades del material. La red se define como una compilación de puntos llamados puntos de red, que puede llegar a ser uni, bi o tridimensional; un grupo de átomos organizados uno respecto al otro y ubicados en un punto particular de la red, da origen a la base. La estructura cristalina se define como los átomos de la base situados en cada punto de red¹².

Dependiendo del orden atómico los materiales se clasifican en dos tipos: monocristalinos y policristalinos. Un material que consiste en un cristal grande e ininterrumpido recibe el nombre de material monocristalino y si por el contrario el material está constituido por varios cristales con diversas orientaciones en el espacio, se conoce como un material policristalino⁸.

3.1. ESTABILIDAD EN ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Existen infinitos arreglos atómicos que pueden ser sintetizados en laboratorio, sin embargo, podemos reducir esta cantidad a un número conocido gracias al concepto de energía libre de Gibbs en donde la estructura cristalina más estable es aquella que, a ciertas condiciones termodinámicas, posee el menor valor de energía¹³. A continuación, describimos la ecuación de energía libre de Gibbs para su mayor comprensión:

¹² ASKELAND, D. R., PHULÉ, P. P., WRIGHT, W. J., & BHATTACHARYA, D. K. (2003). The science and engineering of materials.

¹³ OGANOV, A. R., MA, Y., GLASS, C. W., & VALLE, M. (2007). Evolutionary crystal structure prediction: overview of the USPEX method and some of its applications. Psi-k Newsletter, 84, 142-171.

$$G = U + PV - TS \quad (1)$$

En la ecuación (1) la energía libre de Gibbs está representada por el símbolo G y los valores de U , P , V , T y S son energía interna, presión, volumen, temperatura y entropía, respectivamente. Se deduce que para obtener un menor valor de energía libre le corresponde el menor valor de volumen, es decir que las estructuras más estables son aquellas que poseen un ordenamiento atómico más compacto en el espacio. De esta forma se aplica el principio de empaquetado compacto propuesto por Goldschmidt y Laves, que además nos habla de dos principios adicionales; el principio de simetría en el cual los átomos poseen una correspondencia en tamaño forma y disposición entre partes opuestas de un plano, y el principio de interacción en el que los átomos tienden a conseguir la coordinación más alta¹⁴.

3.2. TRITELEURO DE CIRCONIO ($ZrTe_3$)

El $ZrTe_3$ es un metaloide de la familia MX_3 cuasi bidimensional descubierto en 1973 que cristaliza en la estructura de tipo TiS_3 (Grupo espacial $P21/m$, monoclinico)¹⁵. Representado esquemáticamente en la figura 1. Este material es objeto de estudio en las últimas décadas debido a sus destacables propiedades físicas y estructurales¹⁶, en donde se aprecia principalmente la conductividad del material con una T_c (temperatura crítica) o también llamada T_{CDW} por sus siglas en inglés (charge density wave transition) igual al valor de 63K. A esta temperatura el material

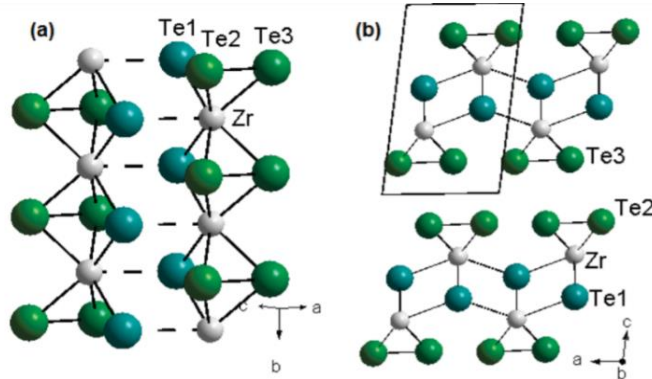
¹⁴ BORCHARDT-OTT, W. (2012). Crystallography. Springer Science & Business Media.

¹⁵ TAKAHASHI, S., SAMBONGI, T., & OKADA, S. (1983). Conduction properties of $ZrTe_3$. Le Journal de Physique Colloques, 44(C3), C3-1733.

¹⁶ FELSER, C., FINCKH, E. W., KLEINKE, H., ROCKER, F., & TREMEL, W. (1998). Electronic properties of $ZrTe_3$. Journal of Materials Chemistry, 8(8), 1787-1798.

comienza a presentar anomalías en su conductividad hasta llegar al valor de 2K en donde al material alcanza su temperatura de superconductividad (T_{SC})¹⁷.

Figura 1. Estructura cristalina del triteluro de circonio $ZrTe_3$. (a) Prisma trigonal de $ZrTe_3$ casi unidimensional a lo largo del eje b. (b) La capa de $ZrTe_3$ casi bidimensional a lo largo del plano a-c¹⁸.



Fuente: ZHU, X., LV, B., WEI, F., XUE, Y., LORENZ, B., DENG, L., ... & CHU, C. W. (2013). Disorder-induced bulk superconductivity in $ZrTe_3$ single crystals via growth control. *Physical Review B*, 87(2), 024508.

Un estudio de síntesis de monocristales de $ZrTe_3$ a altas temperaturas y sin dopaje demuestra que el compuesto puede alcanzar una temperatura de superconductividad de 4K, estudio donde sugieren variar los parámetros de presión y temperatura para inducir la superconductividad en el material¹⁴. En la síntesis de policristales a altas temperaturas y sin dopaje, se alcanza la superconductividad a 5.2K¹⁴.

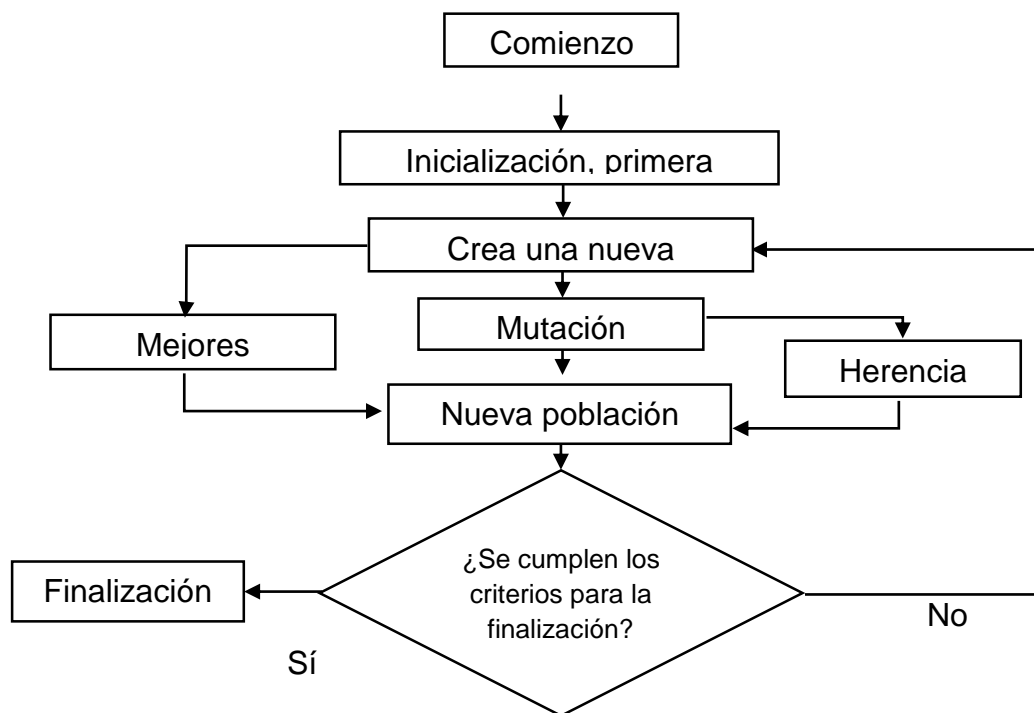
¹⁷ YADAV, C. S., & PAULOSE, P. L. (2012). Superconductivity at 5.2 K in $ZrTe_3$ polycrystals and the effect of Cu and Ag intercalation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(23), 235702.

¹⁸ ZHU, X., LV, B., WEI, F., XUE, Y., LORENZ, B., DENG, L., ... & CHU, C. W. (2013). Disorder-induced bulk superconductivity in $ZrTe_3$ single crystals via growth control. *Physical Review B*, 87(2), 024508.

3.3. SOFTWARE USPEX PARA LA PREDICCIÓN DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS

El software USPEX se basa en el algoritmo evolutivo, por sus siglas en inglés (EA, evolutionary algorithm) representado gráficamente en la Figura 2. Este algoritmo parte de la ecuación (1), en donde la estructura más estable es aquella que posee la menor energía libre, e imita el funcionamiento de la evolución Darwiniana^{19 20}.

Figura 2. Representación esquemática del algoritmo de evolución utilizado por el software USPEX.



¹⁹ OGANOV, A. R. (ED.). (2011). Modern methods of crystal structure prediction. John Wiley & Sons, 1-20.

²⁰ WANG, Y., & MA, Y. (2014). Perspective: Crystal structure prediction at high pressures. The Journal of chemical physics, 140(4), 040901.

Fuente: LYAKHOV, A. O., OGANOV, A. R., STOKES, H. T., & ZHU, Q. (2013). New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX. *Computer Physics Communications*, 184(4), 1172-1182.

Cabe resaltar que en estos cálculos de energía el software omite el valor de la entropía en la ecuación (1), con el único propósito de reducir el uso recursos computacionales, transformándola en el cálculo de entalpia representado por la ecuación (2). Para el cálculo de esta energía se usa el método ab-initio que consiste en la resolución de la ecuación de Schrödinger por medio de métodos Hartree-Fock²¹.

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

A continuación, se explican los operadores o procesos utilizados para llevar a cabo el proceso de evolución y los parámetros de entrada y salida del sistema.

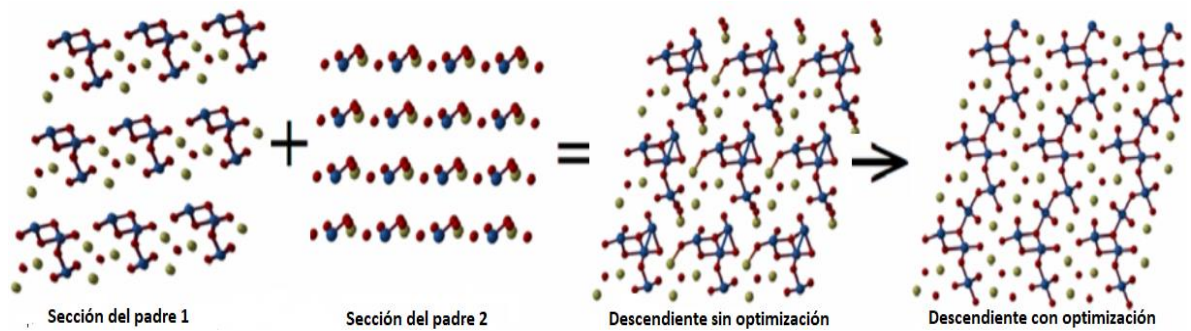
3.3.1. Operadores de variacion

A continuación, se presentan los operadores de variación estructurales que ejecuta el software USPEX durante su proceso.

- Herencia: el software crea una población aleatoria en donde se seleccionan en base a sus diferencias de energía aquellas de menor valor. Estas estructuras seleccionadas serán los padres que por medio de un “cruce” se combinan sus características estructurales generando un nuevo individuo¹⁷. La anterior descripción se representa de forma gráfica en la figura 3.

²¹ GLASS, C. W., OGANOV, A. R., & HANSEN, N. (2006). USPEX—Evolutionary crystal structure prediction. *Computer physics communications*, 175(11-12), 713-720.

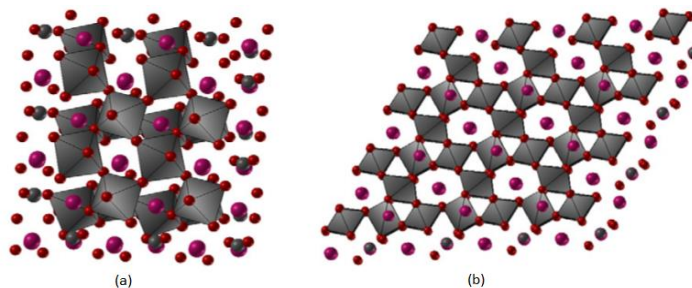
Figura 3. Operador de herencia



Fuente: OGANOV, A. R. (Ed.). (2011). Modern methods of crystal structure prediction. John Wiley & Sons, 1-20.

- Mutación: Se selecciona un individuo para producir un nuevo candidato, transformando los vectores de la red al usar una matriz de deformación simétrica, estas deformaciones son variables aleatorias Gaussianas; con el fin de prevenir convergencias tempranas hacia una determinada red y una exploración eficiente del entorno²². A continuación en la Figura 4 observaremos un ejemplo de mutación.

Figura 4. Ejemplo de mutación (a) estructura inicial, (b) estructura mutada.

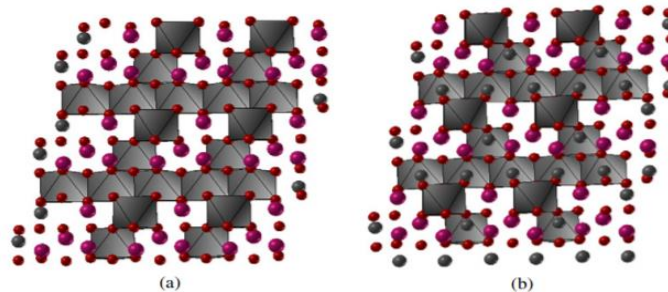


Fuente: GLASS, C. W., OGANOV, A. R., & HANSEN, N. (2006). USPEX—Evolutionary crystal structure prediction. Computer physics communications, 175(11-12), 713-720.

²² GLASS, C. W., OGANOV, A. R., & HANSEN, N. (2006). USPEX—Evolutionary crystal structure prediction. Computer physics communications, 175(11-12), 713-720.

- Permutación: se selecciona un individuo para producir un nuevo candidato, en este proceso se intercambian de posición los diferentes tipos de átomos, encontrando así el ordenamiento atómico correcto¹⁸. A continuación, se expone en la Figura 5 el proceso de permutación, donde se observa algún cambio en los átomos de la red cristalina.

Figura 5. Ejemplo de permutación (a) estructura inicial, (b) estructura permutada



Fuente: GLASS, C. W., OGANOV, A. R., & HANSEN, N. (2006). USPEX—Evolutionary crystal structure prediction. *Computer physics communications*, 175(11-12), 713-720.

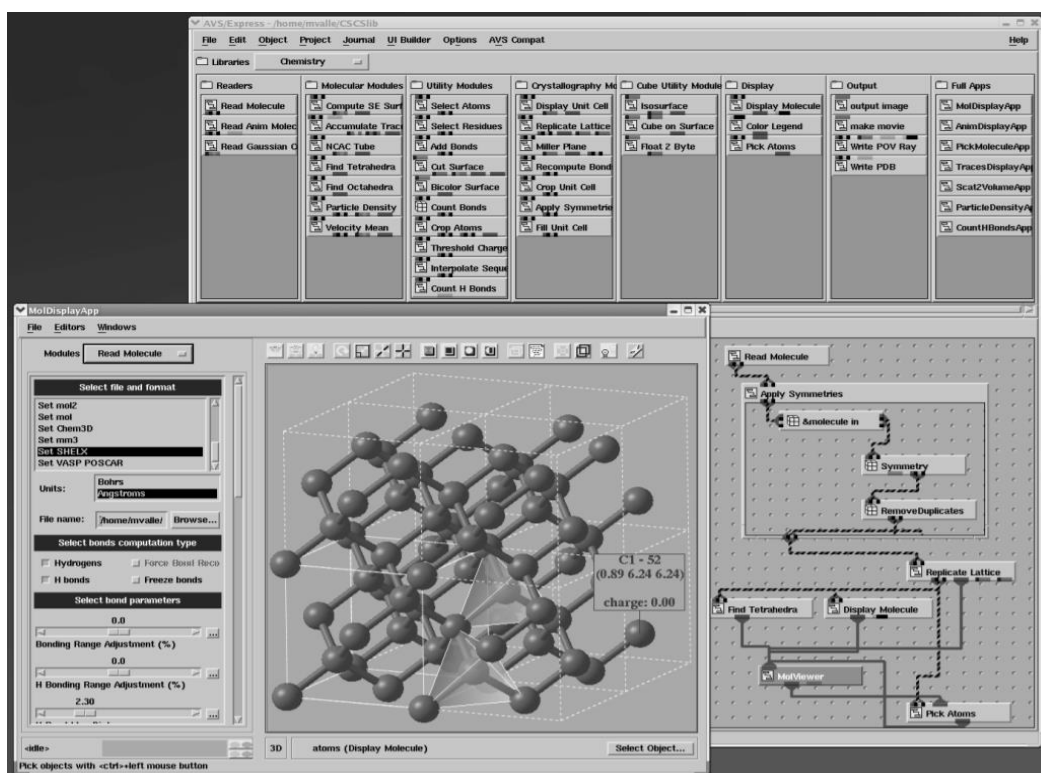
3.3.2. Parámetros de entrada y salida (Input and output).

Entre los parámetros de entrada para la predicción de estructuras cristalinas, usando el software USPEX están los siguientes: número de átomos de cada tipo, volumen inicial de la celda unitaria (V_{uc}), restricciones fuertes (distancias interatómicas mínimas, valores mínimos y máximos de los ángulos β , α , γ , longitud mínima del vector de red) y parámetros del algoritmo²³. Como resultado el software está equipado con el sistema de visualización STM3, permitiendo una interacción

²³ GLASS, C. W., OGANOV, A. R., & HANSEN, N. (2006). USPEX—Evolutionary crystal structure prediction. *Computer physics communications*, 175(11-12), 713-720.

más amigable con los resultados y brindándonos imágenes de buena calidad de las estructuras más estables²⁴.

Figura 6. Visualización del STM3. Biblioteca de módulos (parte superior), área de programación (derecha) y el visor con módulos interfaz de usuario (izquierda).



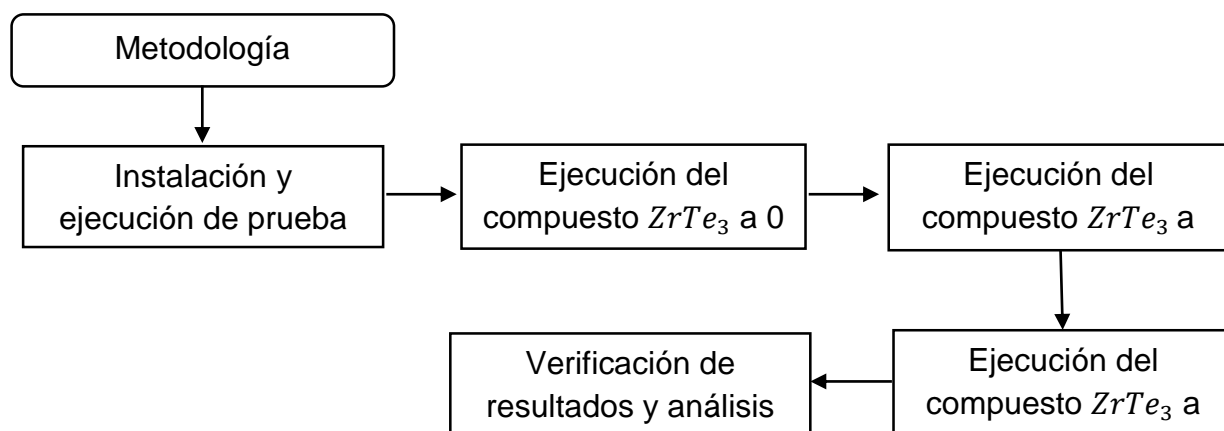
Fuente: VALLE, M. (2005). STM3: a chemistry visualization platform. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 220(5-6), 585-588.

²⁴ LYAKHOV, A. O., OGANOV, A. R., STOKES, H. T., & ZHU, Q. (2013). New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX. Computer Physics Communications, 184(4), 1172-1182.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología utilizada en la presente investigación consiste en 5 etapas principales como se representa a continuación en la figura 7, destacando la ejecución de los experimentos realizados con ayuda del manual USPEX y una constante revisión bibliográfica durante el proceso.

Figura 7. Metodología experimental.



4.1. Instalación y ejecución de prueba

El proceso de instalación se llevó a cabo en un sistema operativo Linux Ubuntu debido a la compatibilidad del software con esta base, adicionalmente se instala la librería GULP (General Utility Lattice Program) necesaria para la ejecución. La lista completa de programas se adiciona en el Anexo 1 del presente trabajo.

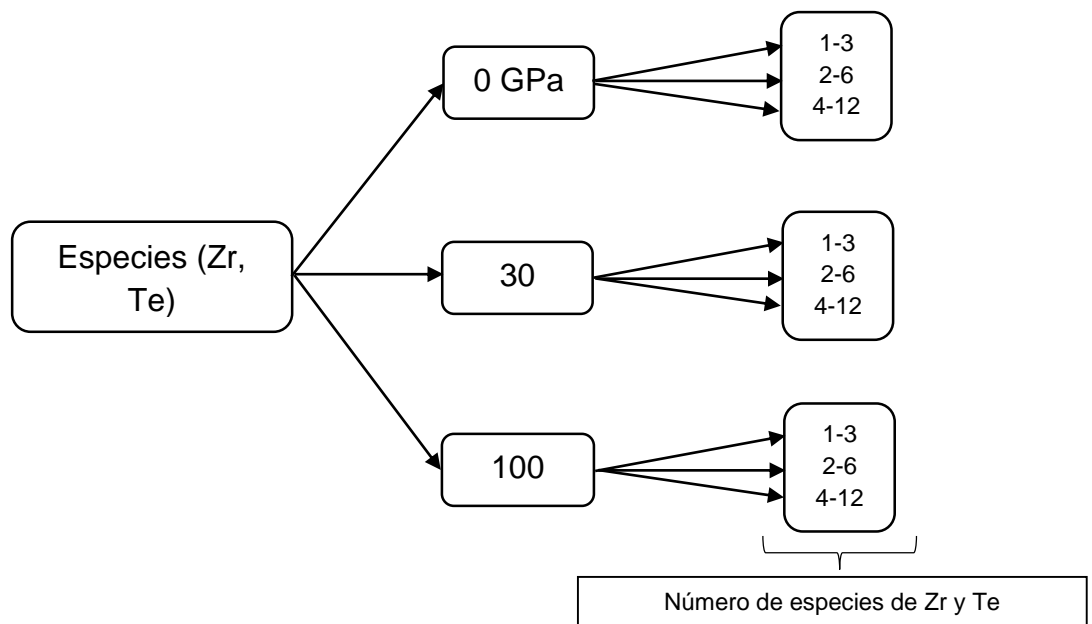
El software USPEX cuenta con una carpeta de ejemplos, utilizados para la verificación correcta del procedimiento a emplear y con los cuales afianzamos los conocimientos sobre la correcta utilización del software. Finalmente se ejecutó el

ensayo de prueba EX02 (MgAl_2O_4) y EX12 (MoB) haciendo uso del software GULP obteniendo los resultados correctos expresados en la guía²⁵

4.2. Especies atómicas Zr y Te

Para la configuración inicial de la prueba (Input) se consideraron las especies atómicas Zr y Te, variando su respectivo número de especies (1 y 3), (2 y 6) y (4 y 12). Los ensayos se realizaron a presiones de 0, 30 y 100 GPa, expresado gráficamente en la figura 8.

Figura 8. Variaciones en las pruebas realizadas.



²⁵ OGANOV, A. R., MA, Y., GLASS, C. W., & VALLE, M. (2007). Evolutionary crystal structure prediction: overview of the USPEX method and some of its applications. Psi-k Newsletter, 84, 142-171.

Cada ensayo de simulación se realiza con una población inicial de 100 estructuras, seguido de 30 estructuras por generación (obtenidas por los operadores de variación), 3 relajaciones por estructura y 20 generaciones máximo. En resumen, el software realiza un total aproximado de 2010 trabajos (o estudios de estructuras cristalinas) como lo demuestra la siguiente ecuación matemática (3).

$$\# \text{ de Trabajos} = (P_i + P * (n - 1)) * r = (100 + 30 * (20 - 1)) * 3 = 2010 \quad (3)$$

Donde P_i , P , n y r son la población inicial, población, número de generaciones y número de relajaciones, respectivamente.

El software recomienda ejecutar los ensayos con un número extenso de generaciones y de estructuras, sin embargo, incurriría en un mayor consumo de tiempo por parte de la súper computadora clúster Guane (sólo 2 trabajos por usuario), lo cual tomó un tiempo un aproximado de 4 semanas para ejecutar la totalidad de los 2010 trabajos. Es importante mencionar que el software escoge la mejor estructura de cada generación, y como variable se colocó que si esta estructura permanecía como la mejor durante 6 generaciones (aproximadamente 180 estructuras estudiadas) el software se detenía para ahorrar tiempo computacional.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de los ensayos realizados se presentan en cuatro partes; tres hacen referencia a las diferentes presiones empleadas (4.1, 4.2, 4.3) y una última parte (4.4) encargada de realizar la síntesis general de los datos obtenidos.

5.1. Resultados obtenidos a 0 GPa de presión

En la tabla número 1, se resumen los resultados con algunos de los valores de entalpía más estables, obtenidos al variar la composición y con una presión de 0 GPa. Para una composición 1-3 átomos de Zr y Te presentan grupos espaciales como el 191 y 1, que hacen referencia según a la del anexo 2, a sistemas cristalinos triclinico y hexagonal, respectivamente. Para la composición 2-6 los resultados obtenidos con menor entalpía poseen sistemas cristalinos trigonal (Grupo espacial 160), triclinico (Grupo espacial 1) y ortorrómbico (Grupo espacial 25). Finalmente, para una composición de 4-12 átomos de Zr y Te se observan sistemas cristalinos ortorrómbico (Grupo espacial 55), tetragonal (Grupo espacial 77 y 132) y triclinico (Grupo espacial 1).

En resumen, se puede observar que la estructura más estable está en el grupo espacial 55 y que se logra con la configuración de átomos de 4-12 para el Zr y Te respectivamente, donde esta estructura tiene una entalpía de -4.6754 eV/átomo, la más baja de todas las estructuras.

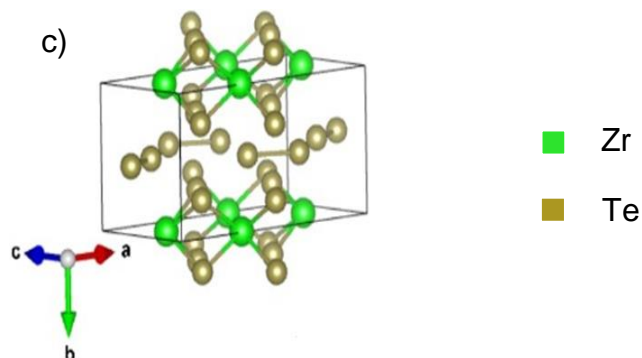
En la figura 9, se presenta algunas de las estructuras obtenidas en donde podemos observar una gran simetría entre diferentes sistemas cristalinos obtenidos como resultado del experimento, una lista más completa y con diferentes ángulos se pueden apreciar en el anexo 3.

Tabla 1. Resultados obtenidos a una presión de 0 GPa para las diferentes composiciones seleccionadas.

Cantidad de átomos de Zr y Te	Identificación en el software (ID)	Entalpía (eV/átomo)	Volumen ($\text{Å}^3/\text{átomo}$)	Grupo espacial
1-3	10	-4.7515	34.8271	191
	355	-4.7626	32.3269	1
	343	-4.7901	35.7524	1
	295	-4.7923	31.248	1
2-6	11	-4.7343	45.1402	160
	165	-4.7405	31.9292	1
	84	-4.7557	30.2222	1
	15	-4.7594	31.2657	25
4-12	8	-4.6754	30.1267	55
	40	-4.6906	31.6695	132
	37	-4.7085	31.8231	77
	101	-4.7206	33.3085	1

Figura 9. Estructuras cristalinas a 0 GPa. a) ID 10 grupo espacial 191, b) ID 11 grupo espacial 160 c) ID 8 grupo espacial 55.





5.2. Resultados obtenidos a 30 GPa de presión

En la tabla número 2, se presenta algunos de los resultados obtenidos al variar la composición y con una presión de 30 GPa. Para una composición 1-3 de átomos se presenta sistemas cristalinos tetragonal (Grupo espacial 123) y monoclinicos (Grupo espacial 6). Para la composición 2-6 los resultados evidencian sistemas cristalinos trigonal (Grupo espacial 148), monoclinico (Grupo espacial 10) y tetragonal (Grupo espacial 123). Finalmente, para una composición de 4-12 se observan sistemas cristalinos triclinico (Grupo espacial 1), ortorrómbico (Grupo espacial 53) y monoclinico (Grupo espacial 11). Se puede observar que la estructura más estable es del grupo espacial 1 con una entalpia de -0.5387 eV/átomo.

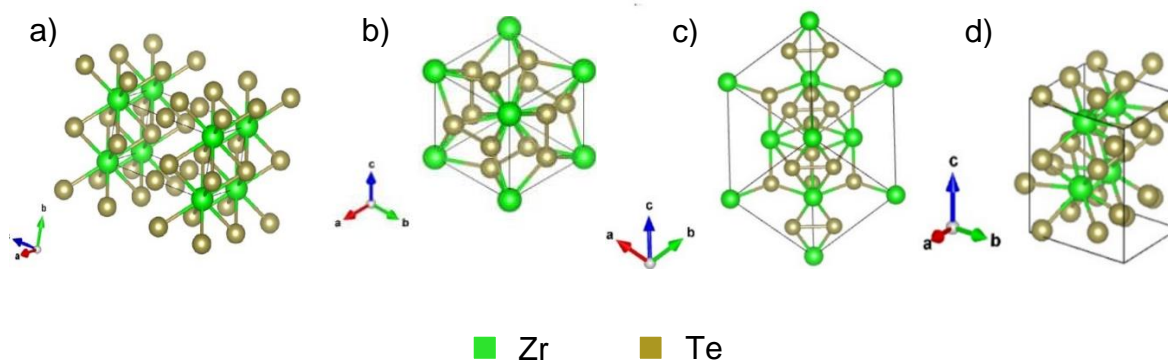
Tabla 2. Resultados obtenidos a una presión de 30 GPa para las diferentes composiciones seleccionadas.

Cantidad de átomos de Zr y Te	Identificación en el software (ID)	Entalpia (eV/átomo)	Volumen (Å^3 /átomo)	Grupo espacial
1-3	15	-0.6633	20.2838	123
	350	-0.6638	20.1219	123
	413	-0.6651	20.0474	6
	258	-0.6654	20.2733	123
2-6	154	-0.5393	20.5044	148

	313	-0.6697	20.0757	10
	339	-0.6766	20.0494	123
	362	-0.7029	20.0541	123
4-12	111	-0.5387	20.3841	1
	153	-0.5827	20.3119	1
	76	-0.6187	20.191	53
	372	-0.6573	20.2338	11

En la figura número 10, se presentan algunas de las estructuras estables y simétricas encontradas, donde se destaca la aparición del sistema cristalino monoclinico (figura 10.d) debido a su relación con los estudios revisados con anterioridad, los cuales clasifican al triteluro de circonio como una estructura del grupo espacial P21/m (11), monoclinico²⁶.

Figura 10. Estructuras cristalinas a 30GPa. a) ID 15 grupo espacial 123, b) ID 154 grupo espacial 148, c) ID 111 grupo espacial 1, d) ID 372 grupo espacial 11



²⁶ VALLE, M. (2005). STM3: a chemistry visualization platform. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 220(5-6), 585-588.

5.3. Resultados obtenidos a 100 GPa de presión

En la tabla número 3 presentada a continuación, podemos apreciar algunos de los resultados obtenidos al variar la composición de las especies y estableciendo una presión de 100 GPa en el sistema. Para una composición 1-3 los resultados presentan sistemas cristalinos tetragonal (Grupo Espacial 123), ortorrómbico (Grupo Espacial 25 y 47), para la composición 2-6 los resultados evidencian sistemas cristalinos monoclinico (Grupo Espacial 11), cubico (Grupo Espacial 223) y ortorrómbico (Grupo Espacial 59), finalmente, para la composición de 4-12 los resultados evidencian sistemas cristalinos ortorrómbico (Grupo Espacial 51 y 55) y monoclinico (Grupo Espacial 6). Los resultados obtenidos a 100GPa presentaron los valores más altos de entalpía (entre 7.04 y 7.3 eV/átomo).

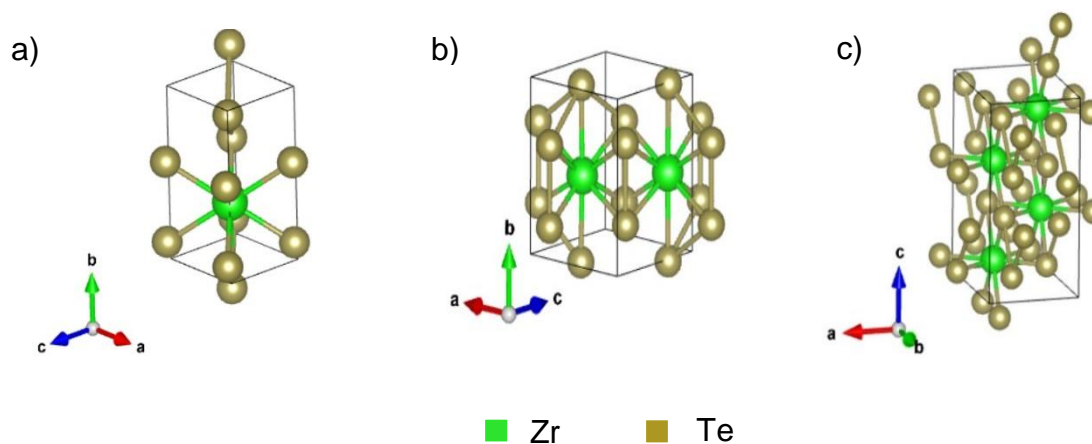
Tabla 3. Resultados obtenidos a una presión de 100 GPa para las diferentes composiciones seleccionadas.

Cantidad de átomos de Zr y Te	Identificación en el software (ID)	Entalpía (eV/átomo)	Volumen (Å^3 /átomo)	Grupo espacial
1-3	236	7.0223	15.9103	123
	257	7.0375	15.9237	25
	213	7.1044	15.9515	47
	36	7.1225	15.8650	47
2-6	240	7.1064	15.9246	11
	201	7.2061	15.9782	11
	152	7.2489	16.3357	223
	61	7.3252	15.9687	59
4-12	372	7.0450	15.9154	51
	13	7.1029	15.9364	55

500	7.2496	15.9373	6
406	7.2659	15.9569	6

En la figura 11, se observan tres estructuras obtenidas a una presión de 100GPa, se debe mencionar que en estas estructuras no se evidencia una simetría, lo cual se conecta con la alta energía presente en los resultados y que conlleva a una menor estabilidad.

Figura 11. Estructuras cristalinas a 100GPa. a) ID 236 grupo espacial 123, b) ID 240 grupo espacial 11, c) ID 372 grupo espacial 51.



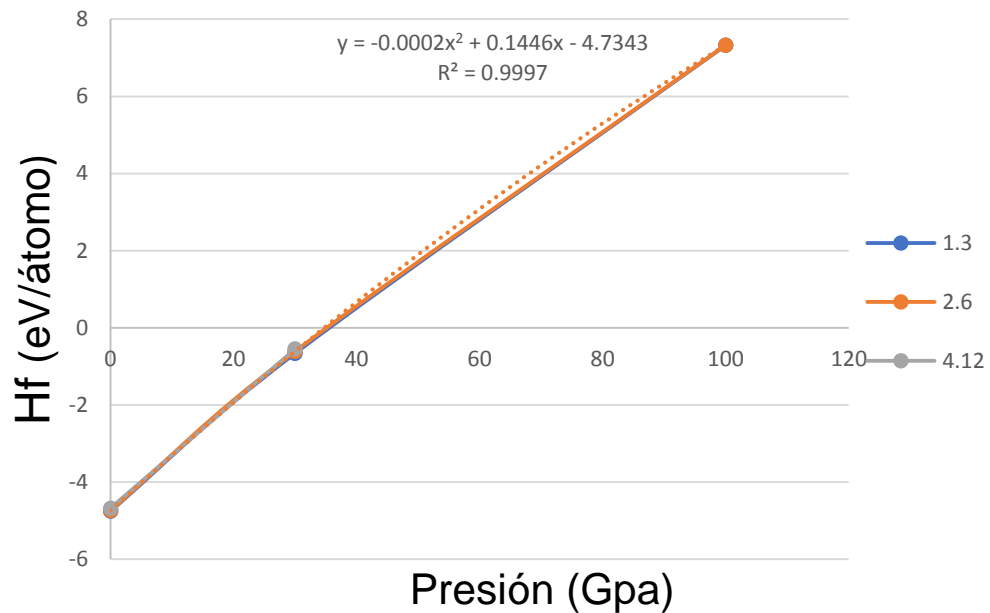
5.4. Consolidado

De cada ensayo se tomaron valores representativos para estudiar el comportamiento de los resultados obtenidos al aumentar la presión, como se puede observar en la tabla 4. Al ser el valor de entalpia y volumen similares entre especies para cada una de las presiones, pero diferentes al aumentar la presión, se logró obtener gráficos interesantes como la figura 12 y figura 13 que se presentan a continuación.

Tabla 4. Consolidado de especies representativas.

Presión (GPa)	ID	Entalpía (eV/átomo)	Volumen (Å ³ /átomo)	Grupo
0	10	-4.7515	34.8271	191
	11	-4.7343	45.1402	160
	8	-4.6754	30.1267	55
30	15	-0.6633	20.2838	123
	154	-0.5393	20.5044	148
	111	-0.5387	20.3841	1
100	236	7.0223	15.9103	123
	240	7.1064	15.9246	11
	372	7.0450	15.9154	51

Figura 12. Entalpías de formación de las diferentes especies en función de la presión aplicada.



En la figura 12 se evidencia una tendencia casi lineal, que nos da como resultado una regresión cuadrática y donde se puede observar el incremento de la entalpía a

medida que aumenta la presión en los diferentes ensayos realizados. Una vez calculada la regresión polinómica procedemos a determinar una aproximación de la ecuación igualada a cero para encontrar la posible presión de corte con el eje X o también llamada entalpia estándar de formación cero ΔH_f^0 , dando como resultado una presión promedio entre 34 y 35 GPa.

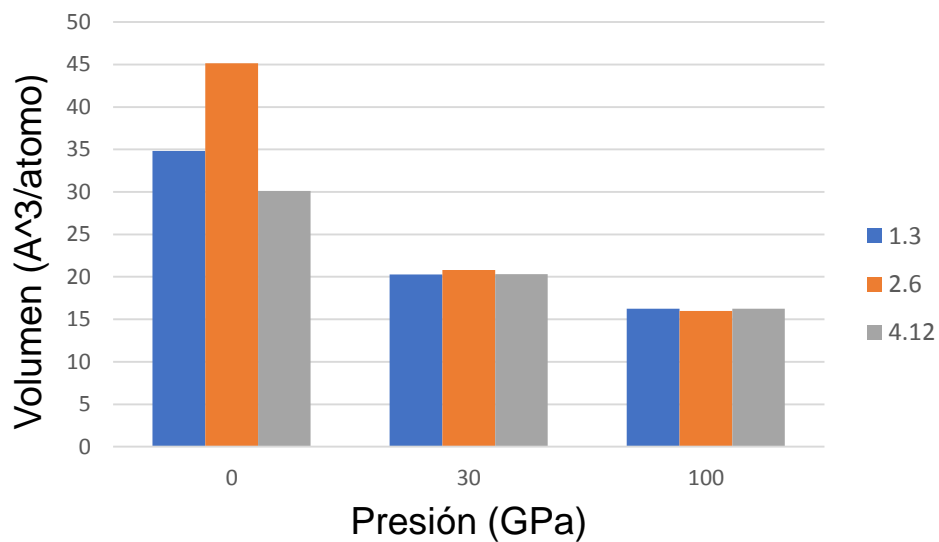
$$0 = -0.0002x^2 + 0.1446x - 4.7343$$

$$x_1 = \frac{723 - \sqrt{723^2 - 94686}}{2} \approx \underline{\underline{34,375}}$$

$$x_2 = \frac{723 + \sqrt{723^2 - 94686}}{2} \approx 688.625$$

La grafica de barras numero 13 nos da a conocer el comportamiento del volumen al aumentar la presión en el sistema, obteniendo como resultado una disminución en sus valores, como era de esperarse debido a que sus átomos están con un menor espaciamiento entre ellos por la presión ejercida.

Figura 13. Volumen del espécimen representativo en función de la presión aplicada.



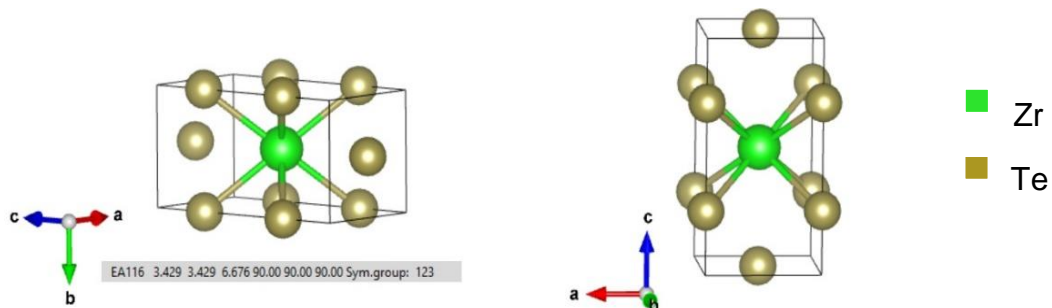
Adicionalmente y con el tiempo restante se logró ejecutar el software a una presión de 60 GPa y 35GPa. A continuación, se presentan algunas de las imágenes obtenidas a 60GPa (figura 14) para una composición de 1-3 (grupo espacial 123) y 2-6 (grupo espacial 1). Los especímenes no presentan una simetría y poseen altas entalpías entre 2.8262 y 2.8686 (eV/átomo); características de estructuras inestables. Los valores de entalpía calculados se ajustan al grafico (figura 12) expuesto con anterioridad.

Figura 14. Estructuras cristalinas a 60GPa. a) ID 45 grupo espacial 123, composición 1-3 b) ID 47 grupo espacial 1, composición 2-6.



Para la prueba a 35GPa con una composición 1-3 se obtiene la estructura ID116 (grupo espacial 123) con un valor de entalpía muy cercano a cero (-0.0652 eV/átomo), Su entalpía negativa y su simetría nos indica estabilidad en su estructura. A continuación, se presenta la estructura ID 116 (figura 15).

Figura 15. Estructura cristalina a 35GPa ID 116 grupo espacial 123.



6. CONCLUSIONES

A partir del proyecto realizado se pueden indicar las siguientes conclusiones:

Se logró satisfactoriamente la ejecución del proyecto con la implementación de herramientas tecnológicas como lo es software USPEX para la predicción y estudio de las estructuras cristalinas, empleado en el triteluro de circonio y obteniendo un mayor número de estructuras simétricas a una presión de 30 GPa.

Aplicando los conocimientos de estabilidad de fases se logró establecer que las estructuras más estables obtenidas se lograron en los ensayos realizados a una presión de 30 GPa, obteniendo valores de entalpias de formación entre -0.66 y -0.65 (eV/átomo).

Entre los resultados de mayor estabilidad, los resultados obtenidos a 30 GPa presentan sistemas cristalinos monoclinicos del grupo espacial P21/m (11), son similares a los encontrados en la literatura como el sistema cristalino en el cual se sintetiza el triteluro de circonio actualmente a temperatura ambiente.

Al realizar una regresión con los resultados obtenidos de los tres ensayos, variando la presión del sistema y las especies, se determinó que a una presión aproximada 35 GPa podemos obtener una entalpia de formación donde cambia de negativo a positivo, es decir, pierde estabilidad.

Adicional a los estudios propuestos se encontró a una presión de 35 GPa y para una composición 1-3, la estructura ID 116 del grupo espacial 123 con una entalpia de formación de -0.0652 eV/átomo. Confirmando la aproximación de presión límite para obtener estructuras estables de triteluro de circonio a temperatura ambiente.

BIBLIOGRAFÍA

ASKELAND, D. R., PHULÉ, P. P., WRIGHT, W. J., & BHATTACHARYA, D. K. (2003). *The science and engineering of materials*.

BORCHARDT-OTT, W. (2012). *Crystallography*. Springer Science & Business Media.

FELSER, C., FINCKH, E. W., KLEINKE, H., ROCKER, F., & TREMEL, W. (1998). Electronic properties of ZrTe₃. *Journal of Materials Chemistry*, 8(8), 1787-1798.

GLASS, C. W., OGANOV, A. R., & HANSEN, N. (2006). USPEX—Evolutionary crystal structure prediction. *Computer physics communications*, 175(11-12), 713-720.

LYAKHOV, A. O., OGANOV, A. R., STOKES, H. T., & ZHU, Q. (2013). New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX. *Computer Physics Communications*, 184(4), 1172-1182.

OGANOV, A. R. (Ed.). (2011). *Modern methods of crystal structure prediction*. John Wiley & Sons, 1-20.

OGANOV, A. R., MA, Y., GLASS, C. W., & VALLE, M. (2007). Evolutionary crystal structure prediction: overview of the USPEX method and some of its applications. *Psi-k Newsletter*, 84, 142-171.

SCHMIDT, M. U., & ENGLERT, U. (1996). Prediction of crystal structures. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (10), 2077-2082.

TAKAHASHI, S., SAMBONGI, T., & OKADA, S. (1983). Conduction properties of ZrTe₃. *Le Journal de Physique Colloques*, 44(C3), C3-1733.

VALLE, M. (2005). STM3: a chemistry visualization platform. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 220(5-6), 585-588.

WANG, Y., & MA, Y. (2014). Perspective: Crystal structure prediction at high pressures. *The Journal of chemical physics*, 140(4), 040901.

YADAV, C. S., & PAULOSE, P. L. (2012). Superconductivity at 5.2 K in ZrTe₃ polycrystals and the effect of Cu and Ag intercalation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(23), 235702.

ZHU, X., LV, B., WEI, F., XUE, Y., LORENZ, B., DENG, L., ... & CHU, C. W. (2013). Disorder-induced bulk superconductivity in ZrTe₃ single crystals via growth control. *Physical Review B*, 87(2), 024508.

ZHU, X., NING, W., LI, L., LING, L., ZHANG, R., ZHANG, J. ... & ZHANG, Y. (2016). Superconductivity and Charge Density Wave in ZrTe_{3-x}Se_x. *Scientific reports*, 6(1), 1-7

ANEXO A

Lista de los programas utilizados

PROGRAMA	VERSIÓN - AÑO	TIPO	LICENCIA
LINUX UBUNTU	16.04 - 2016	Sistema operativo	Libre
USPEX	9.4.4 - 2016	Algoritmo evolutivo	Libre para uso académico
MATLAB	R2015a - 2015	Software matemático, programación	Licenciado por la Universidad Industrial de Santander para uso académico de manera local
GULP	4.4 - 2016	Simulación de materiales	Libre para uso académico
VASP	5.4.1 - 2015	Software ab-initio	Licenciado para el uso remoto en el clúster GUANE de la Universidad Industrial de Santander
VESTA	3.4.0 - 2017	Visualización de estructuras	Libre

ANEXO B

Grupos espaciales y sistemas cristalinos

GRUPOS ESPACIALES									
1	$P1$	2	$P-1$	3	$P2$	4	$P2_1$	5	$C2$
6	Pm	7	Pc	8	Cm	9	Cc	10	$P2/m$
11	$P2_1/m$	12	$C2/m$	13	$P2/c$	14	$P2_1/c$	15	$C2/c$
16	$P222$	17	$P222_1$	18	$P2_12_12$	19	$P2_12_12_1$	20	$C222_1$
21	$C222$	22	$F222$	23	$I222$	24	$I2_12_12_1$	25	$Pmm2$
26	$Pmc2_1$	27	$Pcc2$	28	$Pma2$	29	$Pca2_1$	30	$Pnc2$

31	<i>Pmn2₁</i>	32	<i>Pba2</i>	33	<i>Pna2₁</i>	34	<i>Pnn2</i>	35	<i>Cmm2</i>
36	<i>Cmc2₁</i>	37	<i>Ccc2</i>	38	<i>Amm2</i>	39	<i>Abm2</i>	40	<i>Ama2</i>
41	<i>Aba2</i>	42	<i>Fmm2</i>	43	<i>Fdd2</i>	44	<i>Imm2</i>	45	<i>Iba2</i>
46	<i>Ima2</i>	47	<i>Pmmm</i>	48	<i>Pnnn</i>	49	<i>Pccm</i>	50	<i>Pban</i>
51	<i>Pmma</i>	52	<i>Pnna</i>	53	<i>Pmna</i>	54	<i>Pcca</i>	55	<i>Pbam</i>
56	<i>Pccn</i>	57	<i>Pbcm</i>	58	<i>Pnrm</i>	59	<i>Pmmn</i>	60	<i>Pbcn</i>
61	<i>Pbca</i>	62	<i>Pnma</i>	63	<i>Cmcm</i>	64	<i>Cmca</i>	65	<i>Cmmm</i>
66	<i>Cccm</i>	67	<i>Cmma</i>	68	<i>Ccca</i>	69	<i>Fmmm</i>	70	<i>Fddd</i>
71	<i>Immm</i>	72	<i>Ibam</i>	73	<i>Ibca</i>	74	<i>Imma</i>	75	<i>P4</i>
76	<i>P4₁</i>	77	<i>P4₂</i>	78	<i>P4₃</i>	79	<i>I4</i>	80	<i>I4₁</i>
81	<i>P-4</i>	82	<i>I-4</i>	83	<i>P4/m</i>	84	<i>P4₂/m</i>	85	<i>P4/n</i>
86	<i>P4₂/n</i>	87	<i>I4/m</i>	88	<i>I4₁/a</i>	89	<i>P422</i>	90	<i>P42₁2</i>
91	<i>P4₁22</i>	92	<i>P4₁2₁2</i>	93	<i>P4₂22</i>	94	<i>P4₂2₁2</i>	95	<i>P4₃22</i>
96	<i>P4₃2₁2</i>	97	<i>I422</i>	98	<i>I4₁22</i>	99	<i>P4mm</i>	100	<i>P4bm</i>
101	<i>P4₂cm</i>	102	<i>P4₂nm</i>	103	<i>P4cc</i>	104	<i>P4nc</i>	105	<i>P4₂mc</i>
106	<i>P4₂bc</i>	107	<i>I4mm</i>	108	<i>I4cm</i>	109	<i>I4₁md</i>	110	<i>I4₁cd</i>
111	<i>P-42m</i>	112	<i>P-42c</i>	113	<i>P-42₁m</i>	114	<i>P-42₁c</i>	115	<i>P-4m2</i>
116	<i>P-4c2</i>	117	<i>P-4b2</i>	118	<i>P-4n2</i>	119	<i>I-4m2</i>	120	<i>I-4c2</i>
121	<i>I-42m</i>	122	<i>I-42d</i>	123	<i>P4/mmm</i>	124	<i>P4/mcc</i>	125	<i>P4/nbm</i>
126	<i>P4/nnc</i>	127	<i>P4/mbm</i>	128	<i>P4/mnc</i>	129	<i>P4/nmm</i>	130	<i>P4/ncc</i>
131	<i>P4₂/mmc</i>	132	<i>P4₂/mcm</i>	133	<i>P4₂/nbc</i>	134	<i>P4₂/nnm</i>	135	<i>P4₂/mbc</i>
136	<i>P4₂/mnm</i>	137	<i>P4₂/nmc</i>	138	<i>P4₂/ncm</i>	139	<i>I4/mmm</i>	140	<i>I4/mcm</i>
141	<i>I4₁/amd</i>	142	<i>I4₁/acd</i>	143	<i>P3</i>	144	<i>P3₁</i>	145	<i>P3₂</i>
146	<i>R3</i>	147	<i>P-3</i>	148	<i>R-3</i>	149	<i>P312</i>	150	<i>P321</i>
151	<i>P3₁12</i>	152	<i>P3₁21</i>	153	<i>P3₂12</i>	154	<i>P3₂21</i>	155	<i>R32</i>
156	<i>P3m1</i>	157	<i>P31m</i>	158	<i>P3c1</i>	159	<i>P31c</i>	160	<i>R3m</i>
161	<i>R3c</i>	162	<i>P-31m</i>	163	<i>P-31c</i>	164	<i>P-3m1</i>	165	<i>P-3c1</i>
166	<i>R-3m</i>	167	<i>R-3c</i>	168	<i>P6</i>	169	<i>P6₁</i>	170	<i>P6₅</i>

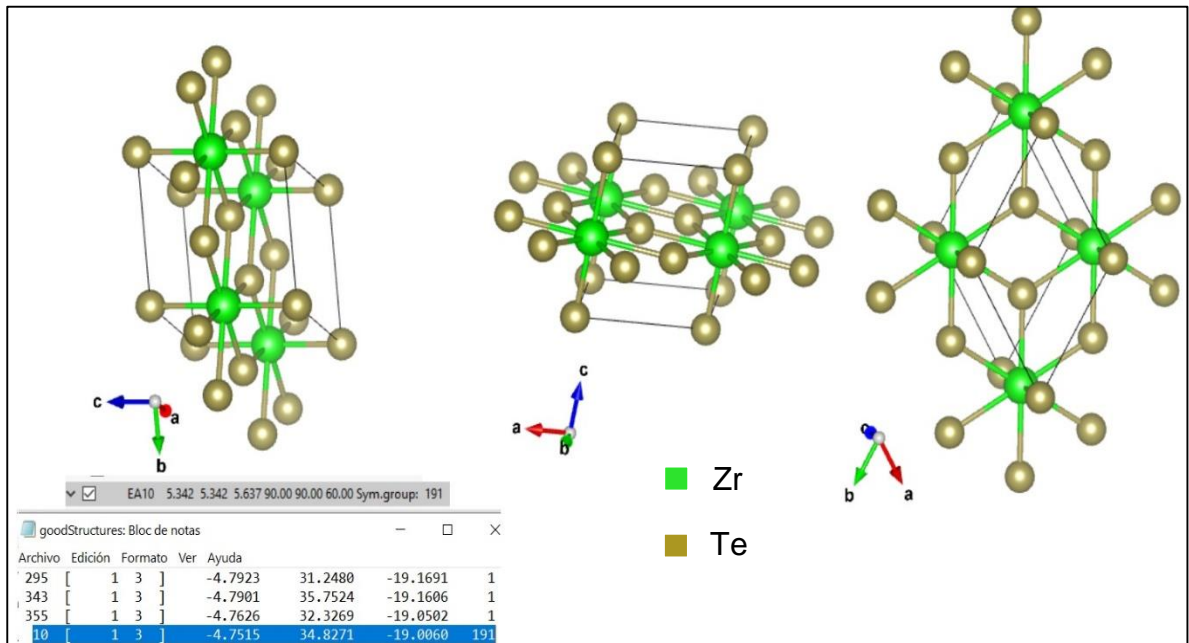
17 1	$P6_2$	17 2	$P6_4$	17 3	$P6_3$	17 4	$P-6$	17 5	$P6/m$
17 6	$P6_3/m$	17 7	$P6_22$	17 8	$P6_122$	17 9	$P6_522$	18 0	$P6_222$
18 1	$P6_422$	18 2	$P6_322$	18 3	$P6mm$	18 4	$P6cc$	18 5	$P6_3cm$
18 6	$P6_3mc$	18 7	$P-6m2$	18 8	$P-6c2$	18 9	$P-62m$	19 0	$P-62c$
19 1	$P6/mmm$	19 2	$P6/mcc$	19 3	$P6_3/mc$ m	19 4	$P6_3/mm$ c	19 5	$P23$
19 6	$F23$	19 7	$I23$	19 8	$P2_13$	19 9	$I2_13$	20 0	$Pm-3$
20 1	$Pn-3$	20 2	$Fm-3$	20 3	$Fd-3$	20 4	$Im-3$	20 5	$Pa-3$
20 6	$Ia-3$	20 7	$P432$	20 8	$P4_232$	20 9	$F432$	21 0	$F4_132$
21 1	$I432$	21 2	$P4_332$	21 3	$P4_132$	21 4	$I4_132$	21 5	$P-43m$
21 6	$F-43m$	21 7	$I-43m$	21 8	$P-43n$	21 9	$F-43c$	22 0	$I-43d$
22 1	$Pm-3m$	22 2	$Pn-3n$	22 3	$Pm-3n$	22 4	$Pn-3m$	22 5	$Fm-3m$
22 6	$Fm-3c$	22 7	$Fd-3m$	22 8	$Fd-3c$	22 9	$Im-3m$	23 0	$Ia-3d$

SISTEMAS CRISTALINOS	GRUPOS ESPACIALES
<i>Triclínico</i>	1 - 2
<i>Monoclínico</i>	3 - 15
<i>Ortorrómbico</i>	16 - 74
<i>Tetragonal</i>	75 - 142
<i>Trigonal (Rombohedral)</i>	143 - 167
<i>Hexagonal</i>	168 - 194
<i>Cúbico</i>	195 - 230

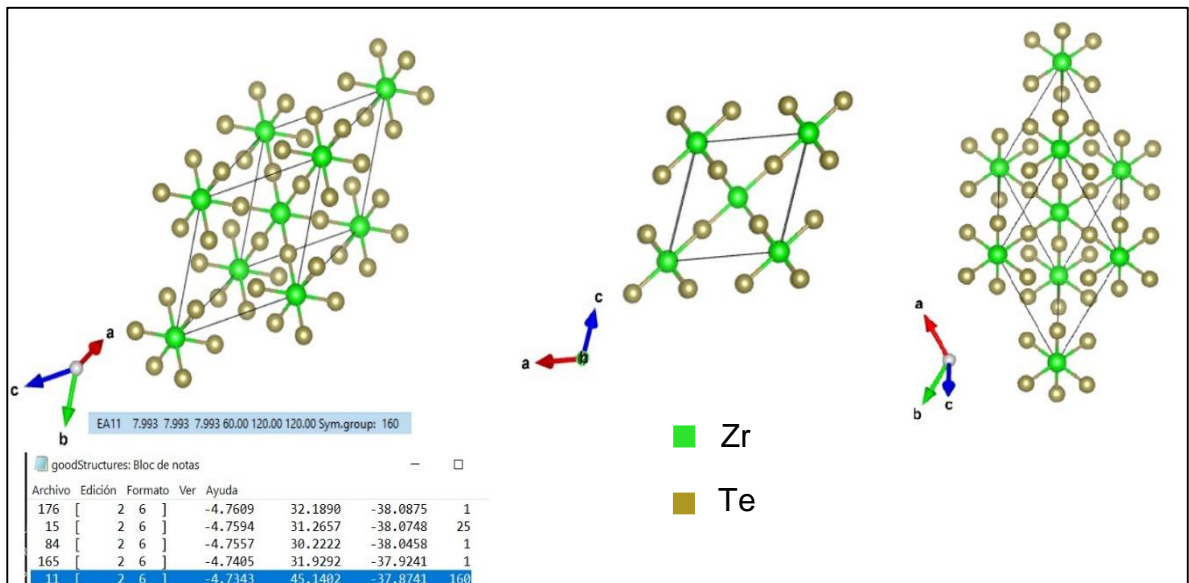
ANEXO C

Estructuras cristalinas a 0 GPa.

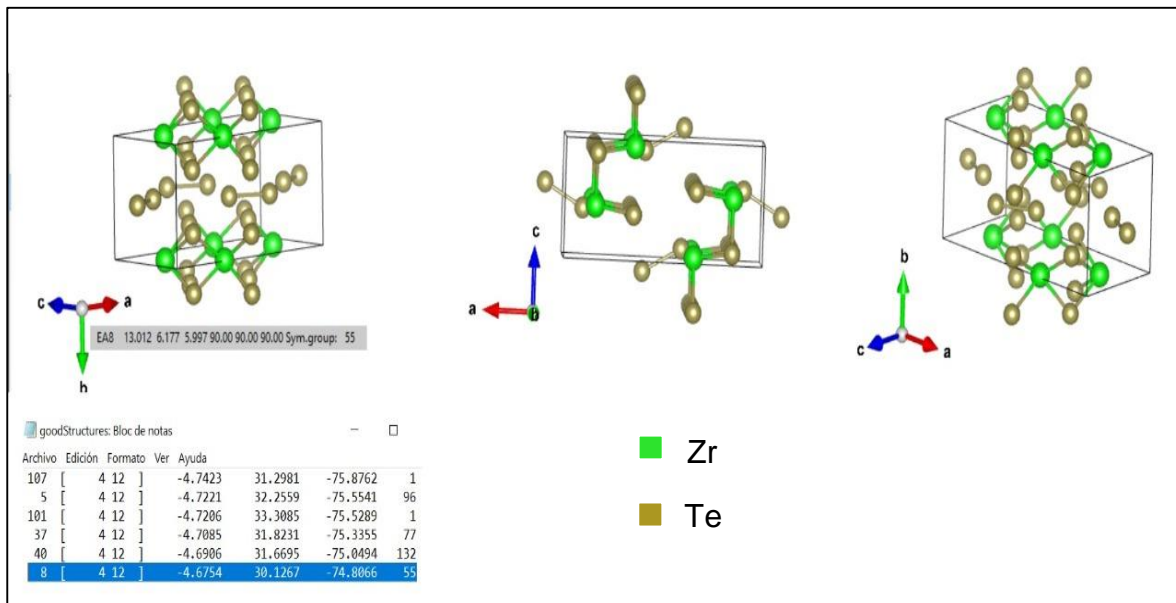
Estructura ID 10 obtenida a 0 GPa para una composición 1-3:



Estructura ID 11 obtenida 0 GPa de presión para una composición 2-6:



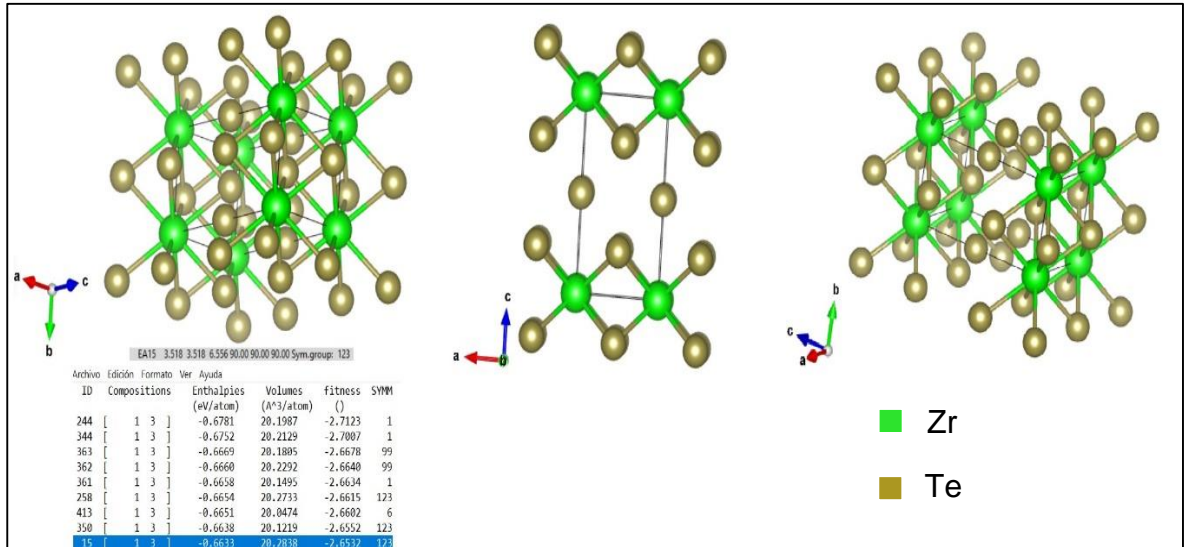
Estructura ID 8 obtenida a 0 GPa de presión para una composición 4-12:



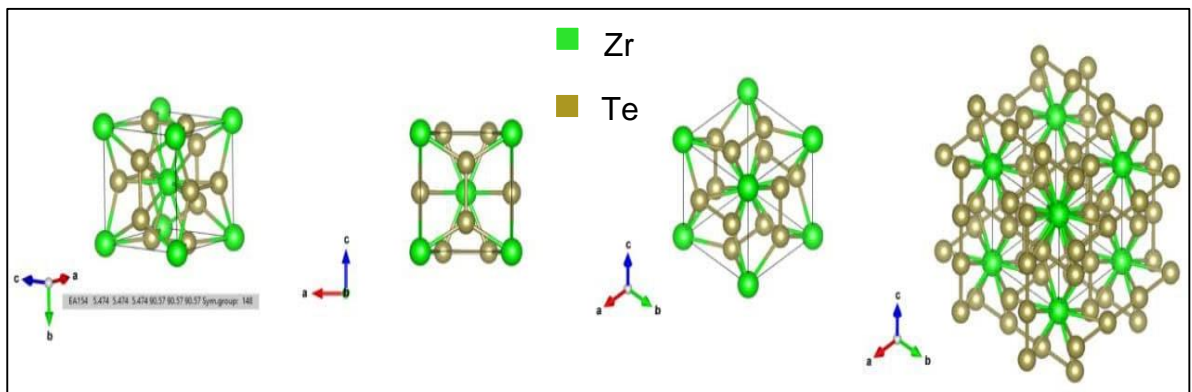
ANEXO D

Estructuras cristalinas a 30 GPa.

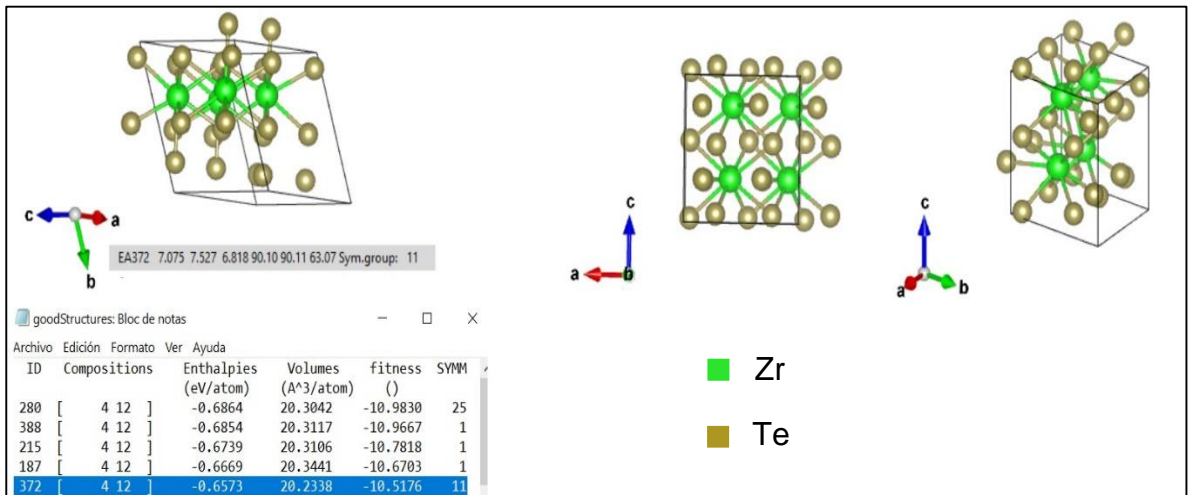
Estructura ID 15 obtenida a 30 GPa de presión para una composición 1-3:



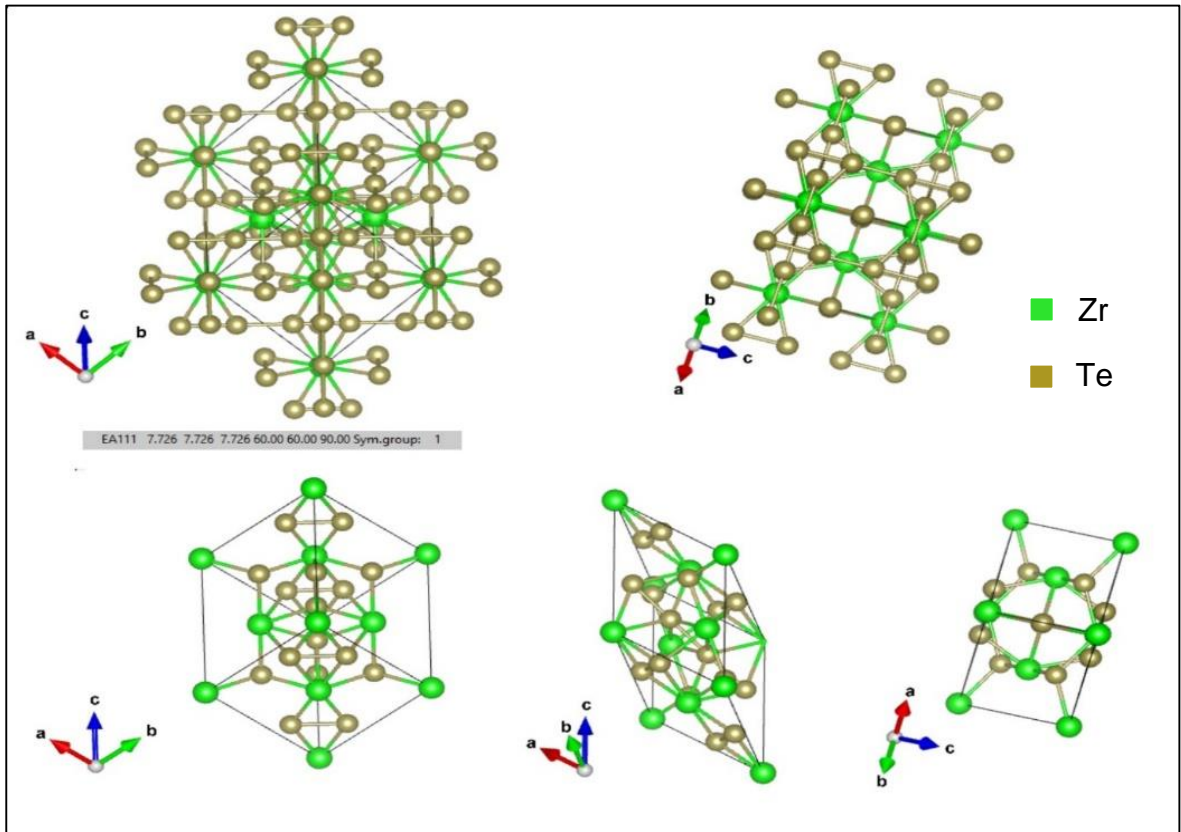
Estructura ID 154 obtenida a 30 GPa de presión para una composición 2-6:



Estructura ID 372 obtenida a 30 GPa de presión para una composición 4-12:



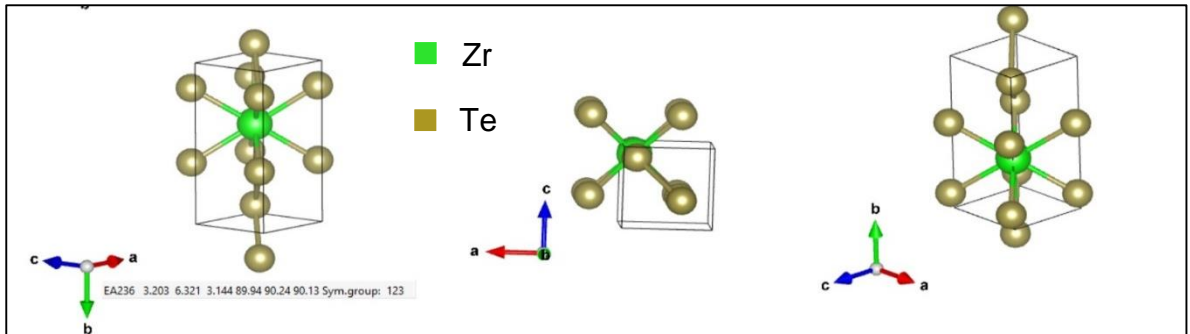
Estructura ID 111 obtenida a 30 GPa de presión para una composición 4-12:



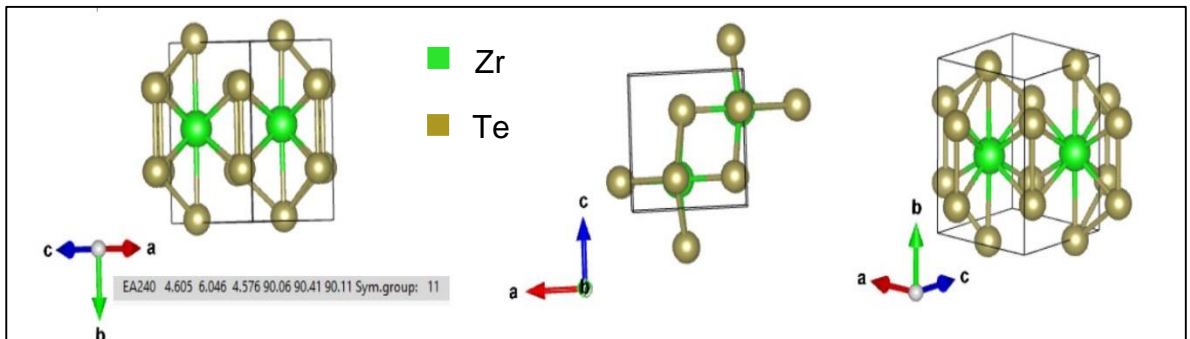
ANEXO E

Estructuras cristalinas a 100 GPa.

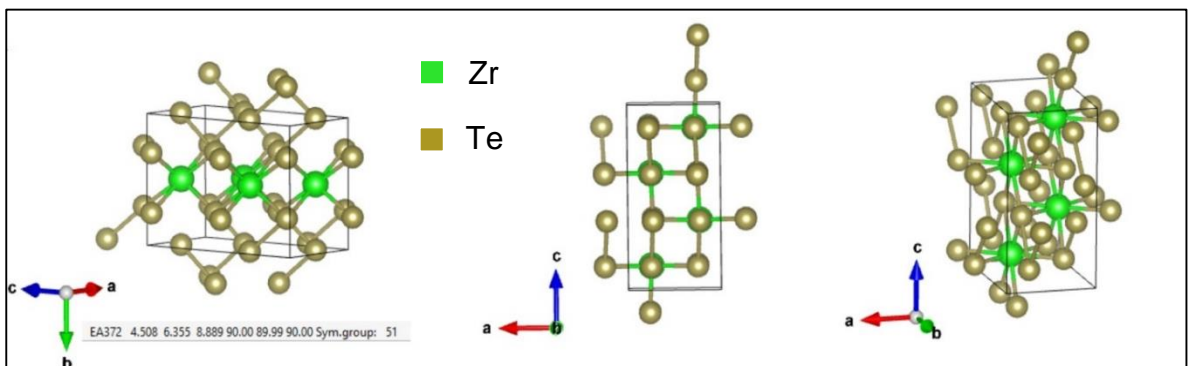
Estructura ID236 obtenida a 100 GPa de presión para una composición 1-3:



Estructura ID 240 obtenida a 100 GPa de presión para una composición 2-6:



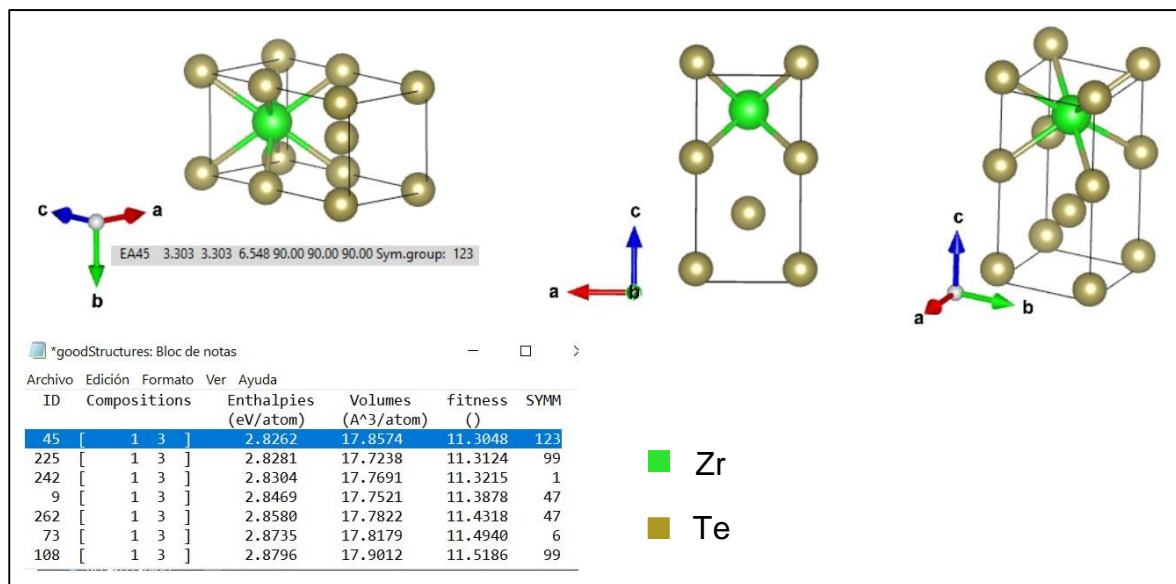
Estructura ID 372 obtenida a 100 GPa de presión para una composición 4-12:



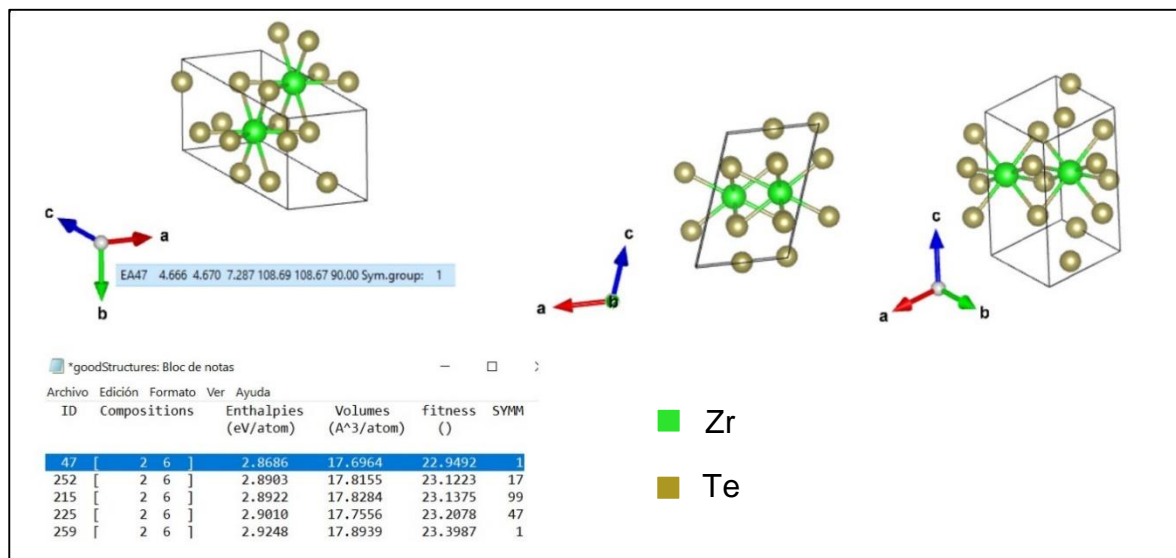
ANEXO F

Estructura cristalina a 60GPa y 35 GPa.

Estructura ID 9 obtenida a 60GPa, para una composición 1-3.



Estructura ID 89 obtenida a 60GPa, para una composición 2-6.



Estructura ID 372 obtenida a 35GPa del grupo espacial 123.

