



FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA CIVIL MECÁNICA

**“ESTUDIO DE PROPIEDADES ELECTRÓNICAS Y
TÉRMICAS DE MATERIALES 2D Y TIPO BULK A
TRAVÉS DE CÁLCULOS DE PRIMEROS PRINCIPIOS
MEDIANTE TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA
DENSIDAD Y ECUACIÓN DE TRANSPORTE DE
BOLTZMANN.”**

**MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL MECÁNICO**

PROF. GUÍA: Ph.D. JORGE MORALES

RENÉ CONTRERAS LÓPEZ

CURICÓ - CHILE

2021

CONSTANCIA

La Dirección del Sistema de Bibliotecas a través de su encargado Biblioteca Campus Curicó certifica que el autor del siguiente trabajo de titulación ha firmado su autorización para la reproducción en forma total o parcial e ilimitada del mismo.



Two circular stamps and signatures are present. The left stamp is blue and contains the text "UNIVERSIDAD DE TALCA", "DIRECCIÓN", "SISTEMA DE BIBLIOTECAS". A signature is written over it. The right stamp is grey and contains the text "UNIVERSIDAD DE TALCA", "SISTEMA DE BIBLIOTECAS", "CAMPUS CURICO". A signature is written over it.

Curicó, 2022

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al profesor guía de este trabajo, el profesor Jorge Morales, por su motivación apoyo y consejos. Además, agradecer su cooperación al facilitar equipos para poder realizar de mejor manera el trabajo computacional.

Agradezco al profesor Diego Gormaz por su dedicación hacia un desarrollo del trabajo formal y prolijo.

DEDICATORIA

*Dedicado a mis padres, hermanos y pareja
por su inconmensurable apoyo.*

RESUMEN

El uso y producción energética ineficiente y contaminante, es sin duda alguna uno de los mayores problemas de la actualidad, construir dispositivos que sean capaces de producir una buena parte de la energía que consumen es posible si se poseen los materiales adecuados. Para este propósito se buscan y diseñan materiales con buenas propiedades termoeléctricas.

Este trabajo plantea el análisis mediante primeros principios de dos materiales poco estudiados para este propósito, haciendo uso de teoría del funcional de la densidad y ecuación de transporte de Boltzmann, se estudian las propiedades electrónicas y térmicas del 1H-NbSe_2 y el dióxido de vanadio en su fase metálica. Se emplean entonces diversos softwares como Quantum Espresso, Phonopy, ShengBTE, entre otros. Para lograr este propósito se realizó en primera instancia cálculos de estructura cristalina, para luego pasar al cálculo de bandas electrónicas y finalmente obtener las propiedades termoeléctricas de los materiales.

Es importante tener en consideración que los resultados obtenidos mediante estos métodos son aproximaciones, si bien en muchos casos se obtienen resultados muy similares a resultados experimentales, teniendo en consideración las condiciones de borde utilizadas en los cálculos, así como restricciones prácticas, se espera lograr resultados aceptables dentro de las incertezas o tolerancias propias del método empleado.

Finalmente se obtuvo para el caso del primer material, una buena simulación, calculando conductividad térmica, calor específico, entre otras. En tanto, la simulación dióxido de vanadio presentó errores en el cálculo de modos vibracionales de la estructura, errores que muy probablemente se deban a las restricciones del cálculo, por ejemplo, en cuanto al tipo de pseudopotencial utilizado.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN | 8 |
| 1.1 ANTECEDENTES Y MOTIVACIÓN..... | 9 |
| 1.2 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA..... | 10 |
| 1.3 SOLUCIÓN PROPUESTA | 10 |
| 1.4 OBJETIVO GENERAL..... | 11 |
| 1.5 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 11 |
| 1.6 ALCANCES DEL PROYECTO..... | 11 |
| 1.7 METODOLOGÍA | 11 |
| 1.8 RESULTADOS ESPERADOS..... | 14 |
| 1.9 ORGANIZACIÓN DEL DOCUMENTO..... | 14 |
| CAPITULO 2: MARCO TEÓRICO | 15 |
| 2.1 FÍSICA FUNDAMENTAL | 16 |
| 2.1.1 Conceptos y definiciones fundamentales en cristalografía..... | 16 |
| 2.1.2 Aproximaciones físicas fundamentales | 18 |
| 2.1.3 Hamiltoniano | 19 |
| 2.1.4 Hipótesis del modelo de electrones libres | 19 |
| 2.1.5 Ecuación de Schrödinger | 20 |
| 2.2 BANDAS ELECTRÓNICAS | 21 |
| 2.2.1 Estados estacionarios..... | 21 |
| 2.2.2 Teorema de Bloch..... | 23 |
| 2.2.3 Teoría de bandas..... | 24 |
| 2.2.4 Densidad de estados..... | 26 |
| 2.3 DFT | 27 |
| 2.3.1 Método auto-consistente de Hartree-Fock..... | 27 |
| 2.3.2 Teoría del funcional de la densidad..... | 27 |
| 2.3.3 Autoconsistencia de Konh-Sham..... | 28 |
| 2.3.4 Alcances y limitaciones de DFT..... | 29 |
| 2.3.5 Equilibrio de estructuras..... | 31 |
| 2.4 TRANSPORTE ELECTRÓNICO | 32 |

| | | |
|--|--|----|
| 2.4.1 | Calor específico electrónico en metales | 32 |
| 2.4.2 | Ecuación de Boltzmann | 33 |
| 2.4.3 | Conductividad eléctrica de los metales | 33 |
| 2.4.4 | Conductividad térmica electrónica de los metales | 34 |
| 2.5 | FONONES | 35 |
| 2.6 | CONDUCTIVIDAD TÉRMICA Y CALOR ESPECIFICO DE LOS AISLANTES | 37 |
| 2.7 | EFEECTO SEEBECK..... | 37 |
| 2.8 | FIGURA DE MERITO | 38 |
| 2.9 | REVISIÓN DE MATERIALES | 39 |
| 2.9.1 | NbSe ₂ | 39 |
| 2.9.2 | VO ₂ | 42 |
| CAPITULO 3: DESCRIPCIÓN COMPUTACIONAL | | 45 |
| 3.1 | VISTA GENERAL DEL FLUJO DE TRABAJO | 46 |
| 3.2 | DETALLE DE SOFTWARE..... | 46 |
| 3.3 | ENSAYOS BÁSICOS DE SOFTWARE | 50 |
| CAPITULO 4: SIMULACIONES DE MATERIALES | | 55 |
| 4.1 | SIMULACIÓN DE 1H-NbSe ₂ | 56 |
| 4.1.1 | Optimización de estructura..... | 56 |
| 4.1.2 | Cálculo de bandas electrónicas..... | 58 |
| 4.1.3 | Cálculo de densidad de estados electrónicos..... | 60 |
| 4.1.4 | Cálculo de fonones | 62 |
| 4.1.5 | Cálculo de conductividad térmica de red | 62 |
| 4.1.6 | Cálculo de calor específico a volumen constante, entropía y energía libre..... | 65 |
| 4.1.7 | Cálculo de propiedades electrónicas y ZT..... | 66 |
| 4.2 | SIMULACIÓN M-VO ₂ | 67 |
| 4.2.1 | Optimización de estructura..... | 67 |
| 4.2.2 | Cálculo de bandas electrónicas..... | 69 |
| 4.2.3 | Cálculo de densidad de estados electrónicos..... | 71 |
| 4.2.4 | Cálculo de Fonones | 72 |
| 4.3 | ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS..... | 73 |
| 4.3.1 | 1H-NbSe ₂ | 73 |
| 4.3.2 | VO ₂ Rutilo | 77 |

| | |
|-------------------|----|
| CONCLUSIONES..... | 81 |
| REFERENCIAS | 83 |
| ANEXOS | 88 |

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

| | |
|--|----|
| <i>Ilustración 1: Relación de eficiencia y factor de mérito ZT.[3]</i> | 9 |
| <i>Ilustración 2: Distribución de átomos en forma cristalina y amorfa [15].</i> | 16 |
| <i>Ilustración 3: Red tridimensional [16].</i> | 17 |
| <i>Ilustración 4: Celda de Wigner-Seitz o de proximidad [16].</i> | 17 |
| <i>Ilustración 5: a) Enlace covalente b) Enlace metálico. [16].</i> | 20 |
| <i>Ilustración 6: Las paredes representan el potencial infinito, las líneas horizontales punteadas muestran los 6 primeros niveles y las curvas representan las funciones de onda para cada nivel [19].</i> | 22 |
| <i>Ilustración 7: Niveles electrónicos en estado fundamental de un metal [16].</i> | 22 |
| <i>Ilustración 8: a) Muestra los niveles estacionarios discretos de energía para un electrón, dentro de un pozo rectangular. b) Muestra la descomposición de estos niveles en bandas para una sucesión finita de pozos iguales, separados por barreras finitas [17].</i> | 24 |
| <i>Ilustración 9: a) un metal conductor b) un aislante (dieléctrico) [17].</i> | 25 |
| <i>Ilustración 10: Ejemplo de bandas electrónicas de grafeno obtenida mediante DFT. Elaboración propia.</i> | 25 |
| <i>Ilustración 11: a) densidad de estados b) estructura de bandas, para Cu [16].</i> | 26 |
| <i>Ilustración 12: Esquema de flujo de autoconsistencia para las ecuaciones de Konh-Sham [22].</i> | 30 |
| <i>Ilustración 13: Esquema de flujo para equilibrio de estructura [22].</i> | 32 |
| <i>Ilustración 14: Espectro de vibraciones reticulares en el NaCl [16].</i> | 36 |
| <i>Ilustración 15: Ejemplo de disposición de metales para efecto Seebeck. [16]</i> | 38 |
| <i>Ilustración 16: Estructura cristalina de 2H-NbSe₂. [24].</i> | 39 |
| <i>Ilustración 17: Estructura de bandas obtenidas de forma teórica para 2H-NbSe₂, a lo largo de varias direcciones de alta simetría en el espacio recíproco, la línea punteada indica el nivel de Fermi. [32]</i> | 40 |
| <i>Ilustración 18: Estructura electrónica de NbSe₂ comparando entre monocapa, bicapa y tipo bulk. [30]</i> | 41 |
| <i>Ilustración 19: Resistencia eléctrica en función de la temperatura para NbSe₂ monocapa. [35]</i> | 41 |
| <i>Ilustración 20: Estructura cristalina de VO₂ tetragonal. Elaboración propia.</i> | 42 |
| <i>Ilustración 21: Grafica de bandas electrónicas para VO₂ rutilo [12].</i> | 43 |
| <i>Ilustración 22: Graficas de fonones para VO₂ rutilo, a) obtenida mediante DFT, b) obtenida mediante DFT+U. [55]</i> | 44 |
| <i>Ilustración 23: Grafica de fonones para VO₂ (M) y (R). [14].</i> | 44 |
| <i>Ilustración 24: Esquema del flujo general de trabajo computacional. Elaboración propia.</i> | 47 |
| <i>Ilustración 25: Esquema de flujo de trabajo de softwares. Elaboración propia.</i> | 48 |
| <i>Ilustración 26: Esquema de flujo de trabajo detallado para Quantum Espresso. Elaboración propia.</i> | 49 |
| <i>Ilustración 27: Estructura molecular del silicio con posiciones atómicas finales. Elaboración propia, mediante Xcrysden.</i> | 51 |
| <i>Ilustración 28: Ruta para el cálculo de bandas electrónicas en silicio. Elaboración propia mediante Xcrysden.</i> 51 | 51 |
| <i>Ilustración 29: Grafica de estructura de bandas electrónicas para silicio, obtenida mediante QE. Elaboración propia.</i> | 52 |
| <i>Ilustración 30: Grafica de estructura de bandas electrónicas para silicio fcc. [57]</i> | 53 |
| <i>Ilustración 31: Grafica de propiedades térmicas para el silicio, obtenidas mediante Phonopy. Elaboración propia.</i> | 53 |
| <i>Ilustración 32: Resultado para propiedades térmicas del silicio.</i> | 54 |
| <i>Ilustración 33: Celda unidad final de 1H-NbSe₂, en verde oscuro se muestran los átomos de niobio, mientras que en un tono más claro los átomos de selenio. Elaboración propia mediante software VESTA.</i> | 57 |
| <i>Ilustración 34: Estudio de convergencia de energía total y energía cinética límite (cutoff energy). Elaboración propia.</i> | 58 |
| <i>Ilustración 35: Estudio de convergencia de energía total y puntos k. Elaboración propia.</i> | 58 |
| <i>Ilustración 36: a) Ruta de cálculo para bandas electrónicas en la primera zona de Brillouin. En flechas verdes se indica la ruta G-M-K-G, mientras que las flechas azules corresponden a los vectores primitivos en el espacio recíproco (elaboración propia). b) Primera zona de Brillouin para estructura hexagonal (elaboración propia).</i> | 59 |
| <i>Ilustración 37: Grafica de bandas electrónicas para 1H-NbSe₂, ruta G-M-K-G. Elaboración propia.</i> | 60 |

| | |
|--|----|
| <i>Ilustración 38: Grafica de densidad de estados electrónicos para 1H-NbSe₂, Elaboración propia.</i> | 61 |
| <i>Ilustración 39: Grafica de bandas electrónicas y densidad total de estados electrónicos. Elaboración propia.</i> | 61 |
| <i>Ilustración 40: Estructura de bandas de fonones para 1H-NbSe₂. Elaboración propia.</i> | 62 |
| <i>Ilustración 41: Grafica de K_L con relación a la temperatura para 1H-NbSe₂, de 0 a 1000 K. Elaboración propia.</i> | 63 |
| <i>Ilustración 42: Grafica K_L con relación a la temperatura para 1H-NbSe₂, para un rango de 300-800 K, mediante Phono3py. Elaboración propia.</i> | 63 |
| <i>Ilustración 43: Análisis de convergencia para k_L en función del mallado en ShengBTE a una temperatura de 300 K. Elaboración Propia.</i> | 64 |
| <i>Ilustración 44: k_L con relación a la temperatura mediante ShengBTE. Elaboración propia.</i> | 64 |
| <i>Ilustración 45: Grafica de resultados obtenidos para propiedades térmicas de 0-1000 K. Elaboración propia.</i> | 65 |
| <i>Ilustración 46: Grafica de resultados obtenidos para propiedades térmicas de 300-800 K. Elaboración propia.</i> | 65 |
| <i>Ilustración 47: a) Conductividad eléctrica en función de la energía. Elaboración propia. b) Conductividad térmica electrónica en función de la energía. Elaboración propia.</i> | 66 |
| <i>Ilustración 48: a) Conductividad térmica total, considerando ambos resultados obtenidos para la conductividad térmica de red. Elaboración propia. b) Coeficiente de Seebeck en función de la energía. Elaboración propia.</i> | 66 |
| <i>Ilustración 49: a) Factor de potencia en relación con la energía. Elaboración propia. b) ZT en relación con la energía. Elaboración propia.</i> | 67 |
| <i>Ilustración 50: Estructura final de VO₂, en rojo se muestran los átomos de oxígeno, en gris los átomos de vanadio. Elaboración propia mediante Xcrysden.</i> | 68 |
| <i>Ilustración 51: Grafica de energía total en relación con la energía cinética limite. Elaboración propia.</i> | 69 |
| <i>Ilustración 52: Grafica de energía total con relación a puntos K. Elaboración propia.</i> | 69 |
| <i>Ilustración 53: a) Ruta para el cálculo de bandas electrónicas en la primera zona de Brillouin para VO₂. Obtenido mediante Xcrysden. Elaboración propia. b) Primera zona de Brillouin para estructura tetragonal [12].</i> | 70 |
| <i>Ilustración 54: Grafica de bandas electrónicas para VO₂ rutilo. Elaboración propia.</i> | 71 |
| <i>Ilustración 55: Grafica de densidad de estados electrónicos obtenida para VO₂. Elaboración propia.</i> | 71 |
| <i>Ilustración 56: Grafica de bandas electrónicas y densidad de estados para VO₂ rutilo. Elaboración propia.</i> | 72 |
| <i>Ilustración 57: Frecuencia de fonones calculada a través de la ruta de alta simetría para VO₂ rutilo. Elaboración propia.</i> | 73 |
| <i>Ilustración 58: Comparación de bandas electrónicas obtenidas. a) Estructura de bandas para NbSe₂ monocapa, obtenidas mediante simulación DFT por [6]. b) Resultado obtenido para bandas electrónicas (elaboración propia).</i> | 74 |
| <i>Ilustración 59: Comparación de estructura de bandas electrónicas para NbSe₂ monocapa. a) Bandas electrónicas obtenidas mediante simulación DFT [31]. b) Resultado obtenido para bandas electrónicas (elaboración propia).</i> | 74 |
| <i>Ilustración 60: Comparativa densidad de estados electrónicos NbSe₂. a) resultado obtenido de DOS total (elaboración propia). b) DOS total y parcial mediante DFT [31].</i> | 75 |
| <i>Ilustración 61: Comparativa de frecuencia de fonones. a) frecuencia en THz para 2H-NbSe₂ mediante DFT [34]. b) resultado obtenido para fonones de 1H-NbSe₂ (elaboración propia).</i> | 76 |
| <i>Ilustración 62: Comparativa de estructura de bandas electrónicas para VO₂ rutilo. a) estructura de bandas electrónicas [12]. b) resultado obtenido para bandas electrónicas (elaboración propia).</i> | 78 |
| <i>Ilustración 63: comparativa de fonones para VO₂. 1) Frecuencia de fonones según [55] a) utilizando DFT. b) utilizando DFT+U. 2) Frecuencia de fonones según [14]. 3) resultado obtenido (elaboración propia).</i> | 79 |
| <i>Ilustración 64: Fonones experimentales y teóricos calculados mediante DFT usando un pseudopotencial HSE [59].</i> | 79 |
| <i>Ilustración 65: Fonones obtenidos mediante simulación DFT usando un pseudopotencial PBE [59].</i> | 80 |
| <i>Ilustración 66: archivo de entrada para relajación. Elaboración propia.</i> | 88 |
| <i>Ilustración 67: Archivo de entrada para autoconsistencia. Elaboración propia.</i> | 89 |
| <i>Ilustración 68: Archivo de entrada para Plotband. Elaboración propia.</i> | 89 |
| <i>Ilustración 69: Archivo de entrada para bandas electrónicas. Elaboración propia.</i> | 90 |
| <i>Ilustración 70: Archivo de entrada para orden de bandas electrónicas. Elaboración propia.</i> | 90 |

| | |
|---|-----------|
| <i>Ilustración 71: Archivo de entrada para no-autoconsistencia. Elaboración propia.....</i> | <i>91</i> |
| <i>Ilustración 72: Archivo de entrada para DOS. Elaboración propia.....</i> | <i>91</i> |
| <i>Ilustración 73: Archivo de entrada para fonones. Elaboración propia.....</i> | <i>92</i> |
| <i>Ilustración 74: Archivo de entrada para q2r (cálculo de IFC de segundo orden). Elaboración propia.....</i> | <i>92</i> |
| <i>Ilustración 75: Archivo de entrada para matdyn. Elaboración propia.....</i> | <i>92</i> |
| <i>Ilustración 76: Archivo de autoconsistencia con ibrav=0 para cálculo de propiedades térmicas con Phonopy, Phono3py y ThirdOrder. Elaboración propia.....</i> | <i>93</i> |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| <i>Tabla 1: Posiciones atómicas y parámetros de red en la literatura.</i> | 39 |
| <i>Tabla 2: Resumen de propiedades térmicas y eléctricas en la literatura.</i> | 42 |
| <i>Tabla 3: Posiciones atómicas y parámetros de red para VO₂ rutilo.</i> | 43 |
| <i>Tabla 4: Posiciones atómicas iniciales para Si en alat.[57].</i> | 50 |
| <i>Tabla 5: Posiciones atómicas finales para el silicio, en alat. Elaboración propia.</i> | 50 |
| <i>Tabla 6: Vectores de ruta para cálculo de bandas electrónicas para silicio en unidades cristalinas b. Elaboración propia.</i> | 52 |
| <i>Tabla 7: Posiciones atómicas iniciales para relajación [6].</i> | 56 |
| <i>Tabla 8: Posiciones atómicas finales.</i> | 57 |
| <i>Tabla 9: Tensor de presión.</i> | 57 |
| <i>Tabla 10: Vectores de ruta para bandas electrónicas y sus correspondientes puntos k (mallado). Obtenido mediante Xcrysden.</i> | 59 |
| <i>Tabla 11: Posiciones atómicas iniciales en crystal.</i> | 67 |
| <i>Tabla 12: Posiciones atómicas finales en crystal. Elaboración propia.</i> | 68 |
| <i>Tabla 13: Tensor de presión obtenido de la estructura. Elaboración propia.</i> | 68 |
| <i>Tabla 14: ruta de vectores para cálculo de bandas electrónicas de VO₂. Elaboración propia.</i> | 70 |
| <i>Tabla 15: Direcciones de alta simetría sobre la primera zona de Brillouin para cálculo de fonones en VO₂(R).</i> | 72 |
| <i>Tabla 16: Resumen de resultados y comparación con la literatura para la conductividad térmica en NbSe₂ monocapa.</i> | 77 |

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES Y MOTIVACIÓN

La creciente demanda energética [1], [2], impone la necesidad de desarrollar y optimizar, tanto los medios de producción, así como la utilización de la energía. De aquí, resulta indispensable la búsqueda de nuevas soluciones de ingeniería, que permitan cumplir con la demanda energética a futuro, sin comprometer el medio ambiente de manera agresiva. Para lograr este propósito, surge como posible solución el estudio de nuevos materiales, que permitan mejorar la eficiencia de toda clase de dispositivos.

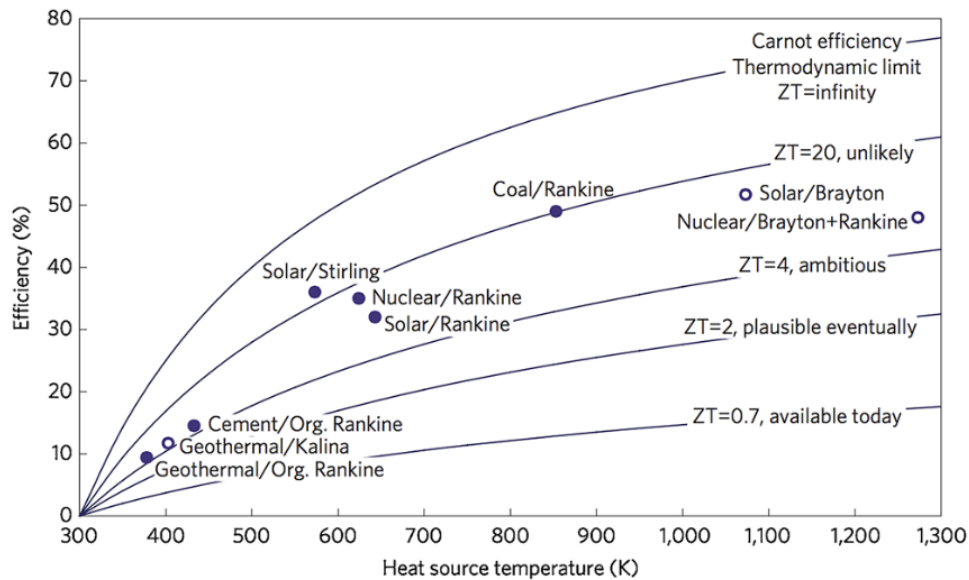


Ilustración 1: Relación de eficiencia y factor de mérito ZT . [3]

La ilustración 1 muestra la relación entre eficiencia y el factor de mérito ZT ¹, comparado a la eficiencia que tienen los medios convencionales de producción de energía eléctrica, según esta grafica un ZT cercano a 3 proporciona una eficiencia lo suficientemente elevada para competir de manera directa con algunos métodos convencionales, sin embargo, es un valor elevado para lo que actualmente se ha encontrado en algunos materiales.

En la actualidad existen diversas técnicas para producir nuevos materiales, cabe destacar que ninguna alternativa hoy puede ser considerada como un procedimiento infalible para producir nuevos materiales que satisfagan a cabalidad las necesidades ingenieriles, esto implica el desarrollo de materiales puede ser considerado bajo ciertas condiciones como una suerte de trabajo de “ensayo y error”, esto no implica que ciertos métodos no puedan acercarse en gran manera a las propiedades que se requieren de un material. Este trabajo se centrara en una técnica denominada Teoría del funcional de la densidad o simplemente DFT por su sigla en inglés, este es un método teórico de predicción de propiedades térmicas, electrónicas, estructurales, entre otras, mediante simulación computacional, son ampliamente reconocidos los beneficios de que traen consigo las simulaciones computacionales, ahorro de tiempo y dinero, para el caso de los

¹ El factor de mérito es un numero adimensional que permite relacionar propiedades térmicas y eléctricas de un material.

INTRODUCCIÓN

materiales es aún más indispensable disponer de técnicas que reduzcan el costo de producción de nuevos materiales, pues el desarrollo de estos en laboratorios es de un costo elevado. Mediante DFT es posible tomar una molécula conocida y modificarla, ya sea buscando otras estructuras moleculares estables o dopando a la molécula con átomos que no son típicos de la molécula como tal, para de esta forma estudiar su comportamiento bajo diferentes condiciones físicas, como por ejemplo la temperatura. Un caso muy interesante ha sido el del grafeno rotado, que consiste en ubicar dos capas de grafeno una sobre la otra, pero desfasar sus celdas unidad en un cierto ángulo ($1,1^\circ$), se realizó experimentalmente este trabajo, encontrando que bajo ciertas condiciones físicas el material, se comportaba como un superconductor² o como un aislante, dependiendo de la temperatura [4], sin embargo el trabajo que dio origen a este experimento fue un estudio mediante DFT titulado “Flat bands in slightly twisted bilayer graphene: Tight-binding calculations”, el estudio fue realizado por investigadores chilenos pertenecientes al Departamento de Física de la Universidad técnica Federico Santa María [5]. El anterior es un ejemplo de cómo un pequeño estudio de propiedades mediante DFT puede conducir a resultados sumamente interesantes tanto para la física como para las ciencias de la ingeniería.

1.2 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

La problemática radica en el estudio de materiales que son considerados como buenos candidatos a sustituir las actuales formas de producción energética y de igual manera la utilización de esta. Específicamente se estudiarán dos materiales, en el caso del diseleniuro de niobio monocapa en su fase H, se ha encontrado en la literatura, que presenta buenas propiedades termoeléctricas, esto es, presenta un valor de ZT (factor de mérito) elevado, este valor es importante en el desarrollo de generadores termoeléctricos (TEG's, por su sigla en inglés) y bajo ciertas temperaturas se comporta como un superconductor [6], [7], para el caso del dióxido de vanadio, se estudia la fases M (metálica) [6]–[12].

1.3 SOLUCIÓN PROPUESTA

Se estudiará de forma teórica las propiedades térmicas, eléctricas y estructurales, mediante simulación computacional a través de teoría del funcional de la densidad (DFT) y ecuación de transporte de Boltzmann, en dos materiales: 1H-NbSe₂, VO₂ en fase M, se comparará los resultados obtenidos, con resultados teóricos y experimentales existentes en la literatura a fin de validar los resultados.

² Un material superconductor es aquel que no presentan oposición al flujo de una corriente eléctrica, es decir su resistencia eléctrica se hace igual a cero.

INTRODUCCIÓN

1.4 OBJETIVO GENERAL

Determinar propiedades térmicas, eléctricas y estructurales de 2H-NbSe₂ monocapa y VO₂ en fase I y M, comparando los resultados obtenidos mediante simulación computacional DFT, con resultados teóricos y/o experimentales ya existentes en la literatura.

1.5 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Investigar fundamentos teóricos sobre simulación DFT.
- ❖ Investigar la literatura actual referente a los materiales a simular.
- ❖ Realizar ensayos básicos en los softwares a utilizar.
- ❖ Simulación de materiales.
- ❖ Analizar resultados obtenidos.

1.6 ALCANCES DEL PROYECTO

El trabajo a continuación contempla un estudio DFT de propiedades electrónicas y térmicas en dos materiales (1H-NbSe₂, VO₂ rutilo) además de un estudio de transición de fase para el dióxido de vanadio, no obstante, se debe aclarar que el alcance de este proyecto se encuentra limitado por la capacidad computacional disponible, pues no es posible determinar de manera exacta el tiempo que tardan las simulaciones.

Este trabajo incluye estudio de bandas electrónicas, densidad de estados electrónicos, estudio de fonones, conductividad térmica, conductividad eléctrica, cálculo de efecto Seebeck y calor específico.

1.7 METODOLOGÍA

Para dar solución al problema planteado, se recopilará información de los materiales a simular (I-VO₂, M-VO₂, 2H-NbSe₂), obteniendo datos para conductividad térmica, densidad de estados, estructura de bandas, etc. Una vez hecho esto, se llevarán a cabo las simulaciones pertinentes para cada material, posteriormente se compararán los resultados obtenidos, con los datos recopilados.

- ❖ Investigar fundamentos teóricos de simulación DFT.
 - Metodología específica:
 - Actividades:
 - Búsqueda de información (libros, tesis, publicaciones científicas, sitios web, etc.)
 - Estudiar información encontrada.

INTRODUCCIÓN

Recursos:

- 100 horas de trabajo, considerando 2 hora al día de lunes a viernes.

Tiempos:

- 2,5 meses de investigación.

Productos esperados:

- Compilado de información sobre fundamentos de simulación DFT.

❖ Investigar la literatura actual referente a los materiales a simular.

- Metodología específica:

Actividades:

- Búsqueda de información (libros, tesis, publicaciones científicas, sitios web, etc.)
- Recopilación de datos teóricos y experimentales, referente a estos materiales, obtenidos de la búsqueda de información.

Recursos:

- 50 horas de trabajo, considerando 1 hora al día de lunes a viernes.

Tiempos:

- 2,5 meses de investigación.

Productos esperados:

- Compilado de información sobre los materiales a simular.

❖ Realizar ensayos básicos en los softwares a utilizar

- Metodología específica:

Actividades:

- Instalación de Quantum Espresso (QE).
- Instalación de ShengBTE.
- Instalación de ThirdOrder.
- Instalación de Phonopy.
- Instalación de Phono3py.
- Instalación de BolzTraP o BolzTraP2.
- Estudiar la forma de uso de los softwares antes mencionados.

Recursos:

- 20 horas de trabajo, considerando 1 hora al día de lunes a viernes.

Tiempos:

- 1 mes.

INTRODUCCIÓN

Productos esperados:

- Tener instalados los softwares.
- Realizar ensayos básicos con cada uno de los softwares.

❖ Simulación de materiales

- Metodología específica:

Actividades:

- Preparación y corrección de archivos de entrada.
- Cálculo de relajación de estructuras cristalinas.
- Cálculos de autoconsistencia.
- Cálculos de estructura de bandas.
- Cálculos de densidad de estados.
- Cálculos de fonones.
- Cálculos de conductividad térmica.

Recursos:

- 120 horas de trabajo, 2 horas de lunes a viernes.
- 8064 horas de cómputo.

Tiempos:

- 3 meses
- 4 meses

Productos esperados:

- Estructuras cristalinas relajadas.
- Nivel de Fermi.
- Gráfica de bandas electrónicas.
- Gráfica de densidad de estados.
- Band gap.
- Gráfica de frecuencias de fonones.
- Gráfica de densidad de estados para fonones.
- Conductividad térmica.
- Conductividad eléctrica.
- Coeficiente Seebeck.

❖ Analizar de resultados obtenidos.

- Metodología específica:

Actividades:

- Comparar gráficas obtenidas
- Comparar conductividad térmica.
- Comparar bandas electrónicas.
- Comparar DOS

INTRODUCCIÓN

- Comparar fonones

Recursos:

- 30 horas de trabajo
- Xmgrace (software para graficar)

Tiempos:

- 30 horas.

Productos esperados:

- Obtener gráficas y cuadros comparativos, entre los resultados obtenidos y los resultados existentes en la literatura.

1.8 RESULTADOS ESPERADOS

Como resultado, se espera obtener un informe científico donde se expongan los resultados obtenidos mediante la simulación DFT, esperando que estos resultados sean similares a los resultados que se encuentran en la literatura actual, para de esta forma contribuir a la investigación de estos materiales. Por otro lado, se obtendrá una comparativa teórica de propiedades en estos materiales, conductividad térmica electrónica y de red, conductividad eléctrica.

1.9 ORGANIZACIÓN DEL DOCUMENTO

En el primer capítulo de este documento se presenta y formaliza el problema a resolver, con su correspondiente solución, entre otros detalles descriptivos relativos al trabajo realizado. El segundo capítulo está dedicado a los conceptos físicos necesarios para comprender la resolución del problema y una revisión en la literatura de los materiales a estudiar. En el tercer capítulo se proporciona una descripción del procedimiento computacional y software, junto a ensayos básicos de estos últimos. En el capítulo cuatro se muestra los detalles computacionales de simulación y los resultados obtenidos, finalmente en el capítulo cinco se lleva a cabo un análisis y discusión de los resultados obtenidos.

CAPITULO 2: MARCO TEÓRICO

MARCO TEÓRICO

En este apartado se dará a conocer de forma breve y concisa los distintos conceptos, definiciones, ideas, etc. Que son necesarios para comprender una simulación mediante DFT, esto implica un recorrido desde los conceptos de cristalografía, pasando por física de estado sólido, mecánica cuántica, química cuántica, para finalmente estudiar la teoría del funcional de la densidad y sus detalles computacionales.

2.1 FÍSICA FUNDAMENTAL

2.1.1 Conceptos y definiciones fundamentales en cristalografía

Desde el punto de vista microscópico, un cristal es un material que adopta geometrías regulares en su estructura molecular, esta periodicidad en el material simplifica el cálculo y comprensión de propiedades del mismo [15], es por este motivo que son más estudiados los sólidos cristalinos en contraste con sólidos y líquidos amorfos, en consecuencia se posee más comprensión e información sobre ellos.

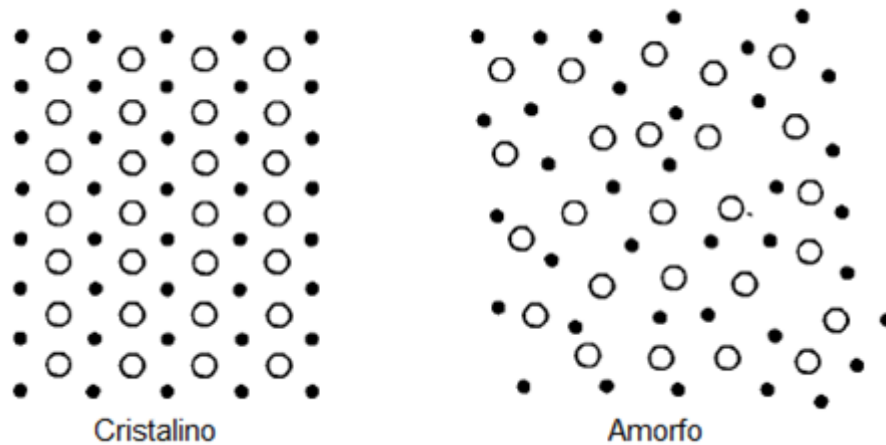


Ilustración 2: Distribución de átomos en forma cristalina y amorfa [15].

Se llama entonces red cristalina a un retículo formado por átomos dispuestos de forma regular en un espacio tridimensional o bidimensional, la repetición del patrón base da lugar al cristal.

Desde un punto de vista matemático, el hecho de que los átomos estén dispuestos de manera ordenada implica que la posición de cualquier punto del retículo pueda describirse desde un origen arbitrario, con un vector de posición de la siguiente forma:

$$t = m_1 a_1 + m_2 a_2 + m_3 a_3$$

Donde se tiene que m_1 , m_2 y m_3 corresponden a números enteros y a_1 , a_2 y a_3 son vectores llamados generadores (o vectores reticulares) [16], tal y como se muestra en la ilustración 3 los vectores generadores no son únicos y por tanto un retículo se puede describir por más de una terna de vectores.

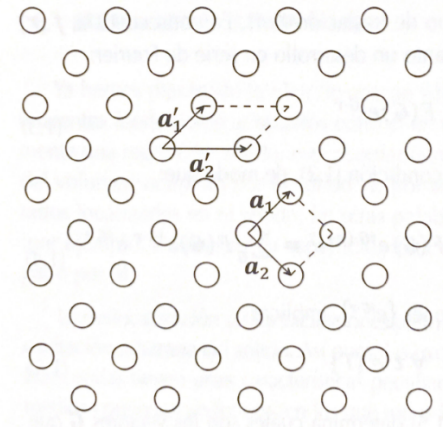


Ilustración 3: Retícula bidimensional [16].

El paralelepípedo que forma una terna de generadores se les denomina celda unidad, otra posibilidad de celda unidad es la denominada celda de proximidad o de Wigner-Seitz, que se construye como sigue: dado un punto arbitrario del cristal, se trazan mediatrices de los segmentos que unen ese punto, con los puntos más próximos. Los puntos de intersección de las mediatrices determinan en tres dimensiones un poliedro tal que todos los puntos situados en su interior [16].

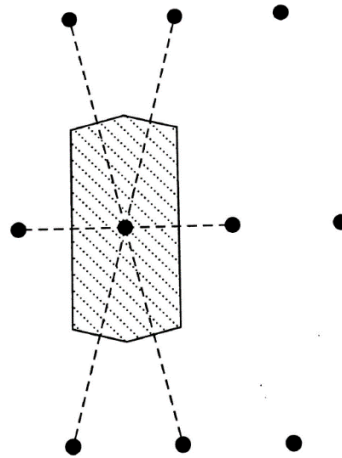


Ilustración 4: Celda de Wigner-Seitz o de proximidad [16].

Se define ahora los vectores G como vectores de longitud inversa³ al vector t , por tanto, el espacio en el que estos vectores se definen se denomina espacio recíproco, los vectores G son de la forma:

$$G = n_1 a_1^* + n_2 a_2^* + n_3 a_3^*$$

³ La definición de G no es axiomática, se desprende de considerar una magnitud física $f(r)$ y su periodicidad en la red $f(r) = f(r + t)$ y su posterior desarrollo en serie de Fourier.

MARCO TEÓRICO

Donde n_1 , n_2 y n_3 corresponde a números enteros, a_1^* , a_2^* y a_3^* están dados según las expresiones:

$$a_1^* = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)}$$

$$a_2^* = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)}$$

$$a_3^* = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)}$$

Lo que implica que además del grupo de traslación t en el espacio real, se le puede asociar un segundo grupo de traslación en otras palabras, un segundo retículo definido por G , también llamada red recíproca del cristal, además la red recíproca es única, esto viene de la definición de G . Esta red posee las mismas propiedades que la red directa y por tanto existe una celda de proximidad en el espacio recíproco, que recibe el nombre de primera zona de Brillouin [16].

2.1.2 Aproximaciones físicas fundamentales

A la hora de estudiar un cristal es importante reconocer ciertas idealizaciones para simplificar el problema a estudiar:

- 1- Un cristal es infinito en todas sus direcciones, de modo que no posee superficies externas ni internas.
- 2- La composición química es uniforme en todo el material.
- 3- Los constituyentes del cristal deben ocupar posiciones regulares y perfectamente geométricas.
- 4- El sólido cristalino se encuentra en su estado fundamental a 0 K.

Por otra parte, si se observa la estructura del átomo, se tiene que los electrones de valencia se encuentran débilmente ligados al núcleo, a diferencia de los electrones que se encuentran en capas más internas [17], por tanto en las interacciones entre átomos, los electrones de niveles más internos no se ven afectados de manera significativa, llamaremos entonces partícula reticular al conjunto núcleo más electrones internos, a esta aproximación se le denomina aproximación de valencia⁴ [16].

Otra aproximación fundamental, es la adiabática o aproximación de Born-Oppenheimer que consiste en aceptar que la evolución del sistema es independiente de la interacción electrón-partícula reticular, en otras palabras se desacopla la interacción, esto implica que se consideran las partículas reticulares como estáticas, mientras los electrones evolucionan [18].

Pese a las aproximaciones anteriores, determinar una solución al sistema de interacciones electrón-electrón y electrón-partícula reticular sigue siendo muy complejo, siendo el Hamiltoniano no separable, por ello que se sustituye el Hamiltoniano exacto por uno equivalente

⁴ La aproximación de valencia tiene sentido en el caso de sólidos iónicos, covalentes y metálicos.

que sea separable, de modo que el problema de N partículas pueda resolverse como un problema de N partículas independientes [16].

2.1.3 Hamiltoniano

El hamiltoniano H corresponde al operador que representa la suma de las energías cinéticas (de los núcleos y electrones) y de las distintas energías potenciales de interacción (núcleos-núcleos, electrones-electrones y núcleos-electrones) [16].

$$H = \sum_{i,j} [T_N(P_i) + T_e(p_j) + U_N(R_i) + U_e(r_j) + U_{eN}(R_i, r_j)]$$

La ecuación anterior representa el hamiltoniano completo para un sólido, donde T representa los términos de energía cinética, U los términos de energía potencial, el subíndice N hace referencia al núcleo, e hace referencia a los electrones, de igual forma lo hacen los subíndices i y j , P_i y R_i representan los momentos y posiciones respectivamente, de los núcleos, mientras que p_j y r_j de los electrones. Sin embargo, no es posible hallar su solución, por esto, se aplican las aproximaciones de valencia, Born-Oppenheimer y de equivalencia, de manera tal que se pueda determinar el hamiltoniano de forma independiente para cada electrón:

$$H_i = T(p_i) + U'_{ee}(r_i) + U_{ePR}(r_i)$$

Donde H_i es el hamiltoniano del i -ésimo electrón, $U'_{ee}(r_i)$ es el termino equivalente referente al potencial de interacción electrón-electrón, $U_{ePR}(r_i)$ corresponde al termino de potencial de interacción electrón-partícula reticular.

2.1.4 Hipótesis del modelo de electrones libres

El hamiltoniano expuesto en la ecuación anterior puede resolverse, conocido el potencial de interacción al que se encuentran sometidos los electrones. Sommerfeld planteo cuatro hipótesis para poder resolver este hamiltoniano [17]:

- 1- La primera es que los electrones de conducción no interactúan entre ellos ni con las partículas reticulares⁵, como consecuencia de esto se asume que los electrones describen trayectorias rectilíneas siempre que no exista un campo externo.
- 2- La existencia de electrones libres impide el intercambio de energía entre el gas de electrones y la red cristalina, no obstante esta idea no concuerda con resultados experimentales [19]. En 1900 Drude basado en la teoría cinética de gases, atribuyó las colisiones a los electrones de conducción chocando con los núcleos atómicos. Actualmente estas colisiones se consideran improbables (en el sentido de Drude) y se consideran como procesos de dispersión de los electrones, por defectos estructurales en la red.

⁵ Esta afirmación es matemáticamente equivalente a igualar a cero los términos de potencial de interacción electrónica.

MARCO TEÓRICO

- 3- La probabilidad de una colisión experimentada por un electrón en un intervalo de tiempo dt es dt/τ , donde τ se denomina tiempo de relajación o de colisión, a veces llamado también camino libre medio.
- 4- El gas de electrones alcanza el equilibrio térmico exclusivamente a través de las colisiones con las partículas reticulares. Luego de la colisión el electrón emerge con una velocidad que no se relaciona con su velocidad previa, si no que está dirigida aleatoriamente y con un módulo proporcional a la temperatura local del lugar de la colisión

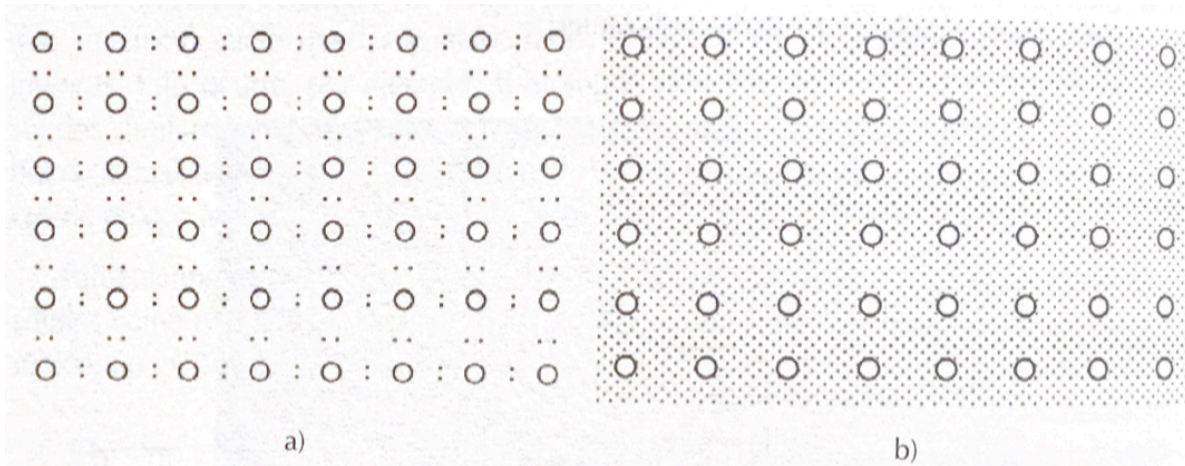


Ilustración 5: a) Enlace covalente b) Enlace metálico. [16]

2.1.5 Ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger es una expresión fenomenológica que ha demostrado ser una descripción muy certera para ciertos fenómenos físicos, como la dinámica electrónica de átomos e incluso moléculas. Este es el punto de partida para las simulaciones computacionales de materiales ya sea en métodos *ab initio* o DFT (más adelante se abordarán estos temas con más detalle). Esta ecuación describe el estado de una partícula como función de la posición. La ecuación de Schrödinger unidimensional e independiente del tiempo⁶ asociada a un pozo de potencial es [18]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

Donde \hbar corresponde a la constante de Planck reducida, $V(x)$ corresponde a los diferentes potenciales de interacción, E corresponde a la energía total del sistema y $\psi(x)$ es la parte de la función de onda de la partícula que depende únicamente de su posición. El primer término de la izquierda es la energía cinética de la partícula, el segundo corresponde al potencial de interacción dependiente de la función de onda y el miembro de la derecha de la igualdad

⁶ Esta expresión es por tanto no-relativista y de igual forma ignora los procesos de creación y destrucción de partículas.

MARCO TEÓRICO

corresponde a la energía. Dicho lo anterior podemos notar que el término de la izquierda posee el hamiltoniano de una partícula multiplicado⁷ por una función de onda, es decir:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E\psi(x)$$

$$H\psi(x) = E\psi(x)$$

Cabe destacar que si se aplicase el modelo de electrones libres para el hamiltoniano o la ecuación de Schrödinger el término de energía potencial se hace cero, lo cual solo tiene sentido en metales. Por otro lado, para la gran mayoría de aplicaciones esta forma de la ecuación resulta perfectamente válida, claro está, extendiendo la expresión a más dimensiones. La solución a esta expresión es de la forma [18]:

$$\Psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(x)$$

Donde $\Psi(x, t)$ corresponde a la función de onda completa dependiente del tiempo, cuyo cuadrado es la densidad de probabilidad $|\Psi(x, t)|^2$, si se desarrolla esta expresión obtenemos:

$$|\Psi(x, t)|^2 = |\psi(x)|^2$$

Lo que implica que la densidad de probabilidad es independiente del tiempo, a estos estados se les denomina estados estacionarios⁸[17]. Es importante destacar que experimentalmente el único valor medible es la densidad de probabilidad.

2.2 BANDAS ELECTRÓNICAS

2.2.1 Estados estacionarios

Como se vio anteriormente la ecuación de Schrödinger permite explicar la existencia de niveles discretos de energía, estados estacionarios, cabe destacar que el gran logro de Schrödinger fue ligar matemáticamente ondas estacionarias a dichos estados, la solución a esta ecuación expuesta en el apartado anterior tiene sentido si y solo si [19]:

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 (\hbar/a)^2}{2m}$$

Donde a corresponde a un Δx y n son números enteros, es decir la energía total del sistema está discretizada según la expresión anterior, esto considerando el potencial como condición de borde.

⁷ En términos rigurosamente matemáticos lo que se tiene es una multiplicación de funciones.

⁸ Esto no quiere decir que la partícula se encuentre estacionaria, sino que la densidad de probabilidad permanece invariante.

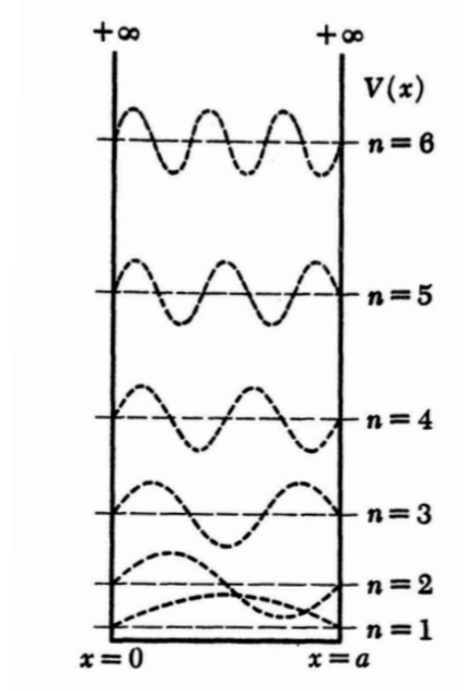


Ilustración 6: Las paredes representan el potencial infinito, las líneas horizontales punteadas muestran los 6 primeros niveles y las curvas representan las funciones de onda para cada nivel [19].

Por otro lado, al último nivel que ocupado en estado fundamental⁹ se le conoce como nivel de Fermi y a la energía que posee este nivel recibe el nombre de energía de Fermi.

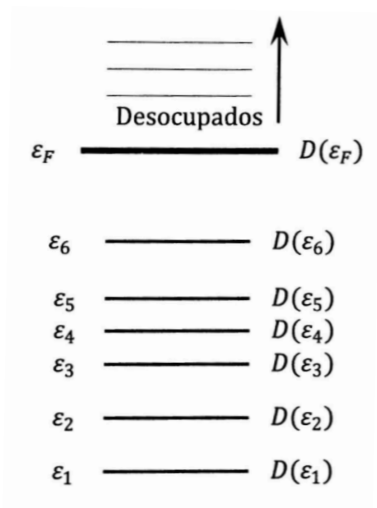


Ilustración 7: Niveles electrónicos en estado fundamental de un metal [16].

⁹ Se denomina estado fundamental de un átomo cuando este no se encuentra excitado.

2.2.2 Teorema de Bloch

Es de esperar que, si un electrón se encuentra en una red cristalina, este se encuentre sometido a un campo eléctrico, la hipótesis de Bloch-Brillouin nos dice que el potencial experimentado por un electrón en un punto de la red cristalina debe obedecer la siguiente propiedad [16]:

$$U(r) = U(r + t)$$

Donde U corresponde al potencial, r la posición del electrón y t un vector del grupo de traslación de la red, es decir, el potencial de la red cristalina es periódico, esto dada la simetría que presenta la red.

Aceptando la hipótesis de Bloch-Brillouin la ecuación de Schrödinger estacionaria para un electrón de un sólido queda [16]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi(r) + U(r)\psi(r) = \varepsilon \psi(r)$$

La forma de la función de onda estacionaria $\psi(r)$ lógicamente depende de la forma del potencial, no obstante, la ecuación anterior admite soluciones más generales con independencia del potencial $U(r)$ que es consecuencia de la periodicidad del potencial, esta propiedad es expresada por el teorema de Bloch:

“Las soluciones de la ecuación de Schrödinger compatible con las condiciones de contorno¹⁰, son de la forma:

$$\psi_{n,k}(r) = u_{n,k}(r)e^{ik \cdot r}$$

donde $u_{n,k}(r)$ tiene la periodicidad de la red, esto es:

$$u_{n,k}(r) = u_{n,k}(r + t)$$

para cualquier vector t del grupo de traslación del cristal” [16]

En síntesis, el teorema de Bloch permite obtener una solución a la ecuación de Schrödinger independiente de la forma del campo, si bien la función de onda es dependiente de la geometría del campo que interactúa con una partícula, es posible obtener la forma de la solución.

Una consecuencia muy importante del teorema de Bloch es que la energía del electrón ($\varepsilon_n(k)$) es periódica a la red, al igual que la función de onda, esto permite representar gráficamente la energía de los electrones en distintos recintos del espacio recíproco como una familia de funciones continuas y para cada n el conjunto de niveles electrónicos especificados por la función de energía se denomina banda de energía.

¹⁰ Estas condiciones de contorno corresponden a la extensión sobre el espacio de la hipótesis de Bloch-Brillouin, aplicado a la función de onda. Ej: $\psi(x, y, z) = \psi(x + L_x, y, z)$, con L_x como una arista de la celda unidad, si se considera el sólido con forma de paralelepípedo.

2.2.3 Teoría de bandas

La teoría de bandas parte del supuesto de modelar físicamente el problema de una red cristalina, como una sucesión periódica de pozos de potenciales separados entre sí por barreras¹¹[17]. Con bandas, nos referimos a niveles de energía o estados estacionarios, cuyo valor depende de su posición. Para nuestro caso, es de interés conocer las bandas electrónicas de los materiales a simular.

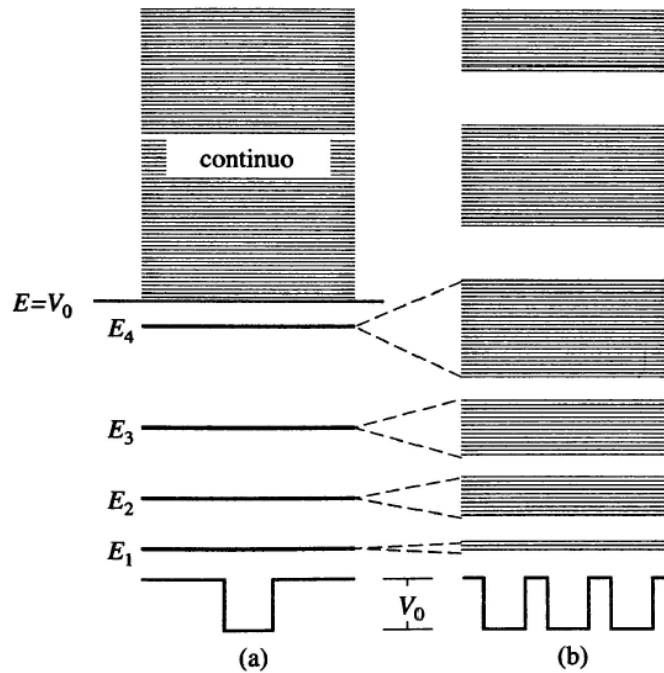


Ilustración 8: a) Muestra los niveles estacionarios discretos de energía para un electrón, dentro de un pozo rectangular. b) Muestra la descomposición de estos niveles en bandas para una sucesión finita de pozos iguales, separados por barreras finitas [17].

Cuando los niveles de energía se encuentran por debajo del potencial la energía se encuentra discretizada, sin embargo, cuando la energía de un electrón es mayor a la del potencial, entonces entramos en un continuo¹², donde los electrones se encuentran “libres”.

La conductividad eléctrica en un material puede darse bajo dos condiciones, la banda inferior posee un número suficiente de vacancias¹³ o estar en contacto con la segunda banda [17]. Esto tiene sentido si se comprende el fenómeno de conducción eléctrica como el flujo de electrones, entendiendo que son los electrones que pertenecen al gas de electrones los que se mueven, para la primera opción, se tiene que deben existir vacancias en los niveles que puedan ser ocupadas

¹¹ Estas barreras no son más que un potencial, que puede o no ser finito.

¹² Es importante destacar, que esto no quiere decir que los electrones posean energía sin discretizar, sino más bien, indica que los electrones no están físicamente ligados a los orbitales y pasan a formar parte del gas de electrones.

¹³ Niveles de energía no ocupados.

MARCO TEÓRICO

por nuevos electrones. La segunda opción implica que no existe diferencia de energía entre la banda inferior y superior, por tanto, se permite el flujo de electrones en el continuo.

Por otro lado, se suele llamar banda de valencia a la banda inferior, y banda de conducción a la superior.

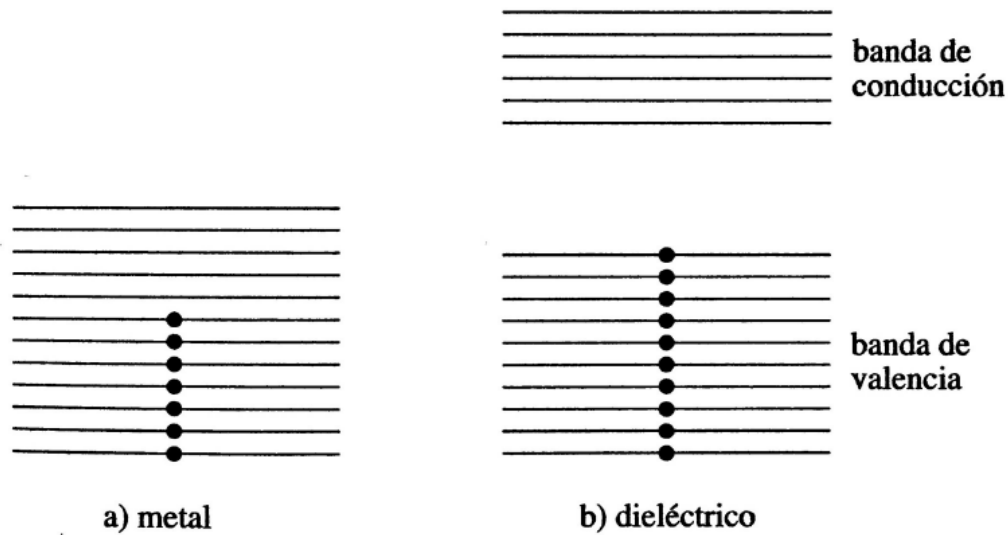


Ilustración 9: a) un metal conductor b) un aislante (dieléctrico) [17].

En una simulación DFT se obtienen estructuras de bandas como las siguientes:

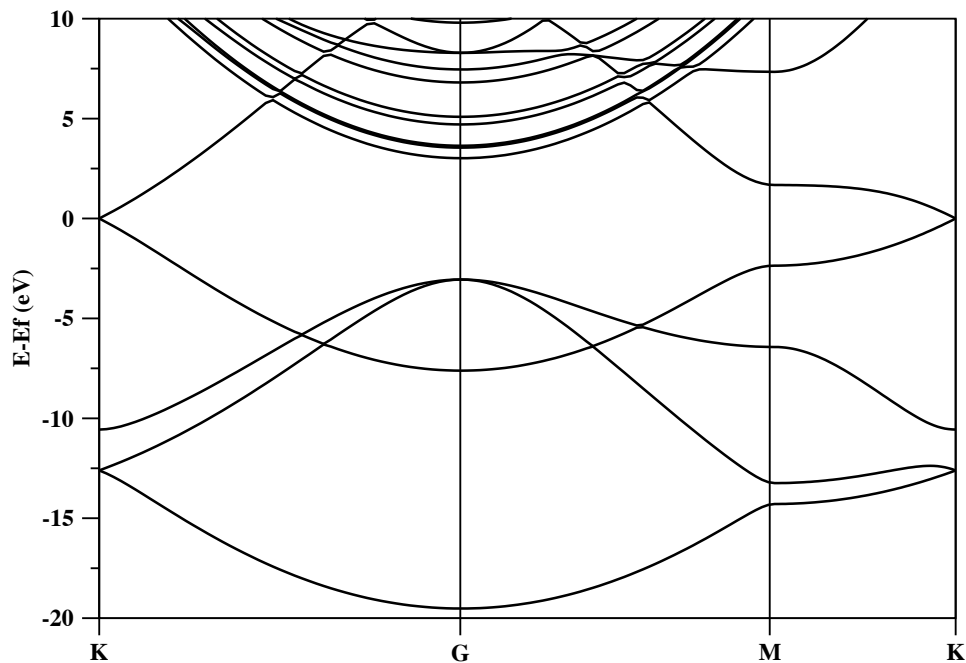


Ilustración 10: Ejemplo de bandas electrónicas de grafeno obtenida mediante DFT. Elaboración propia.

MARCO TEÓRICO

Del teorema de Bloch se desprende que las bandas electrónicas se calculan sobre el espacio recíproco, limitado a la primera zona de Brillouin, siguiendo el vector de onda a través de los puntos de alta simetría (Γ , M, K, Γ , para el caso de la ilustración 9).

2.2.4 Densidad de estados

La densidad de estados corresponde al número de estados que comparten en términos de magnitud de energía, un mismo estado.

Al igual que las bandas electrónicas, la densidad de estados se determina en la primera zona de Brillouin. Permite observar de manera más simple algunas propiedades como el band gap, que puede determinar propiedades eléctricas de un material, propiedades ópticas y químicas, además ayuda a identificar a que niveles de energía corresponde cada banda electrónica, algo que es de mucha utilidad para un estudio químico.

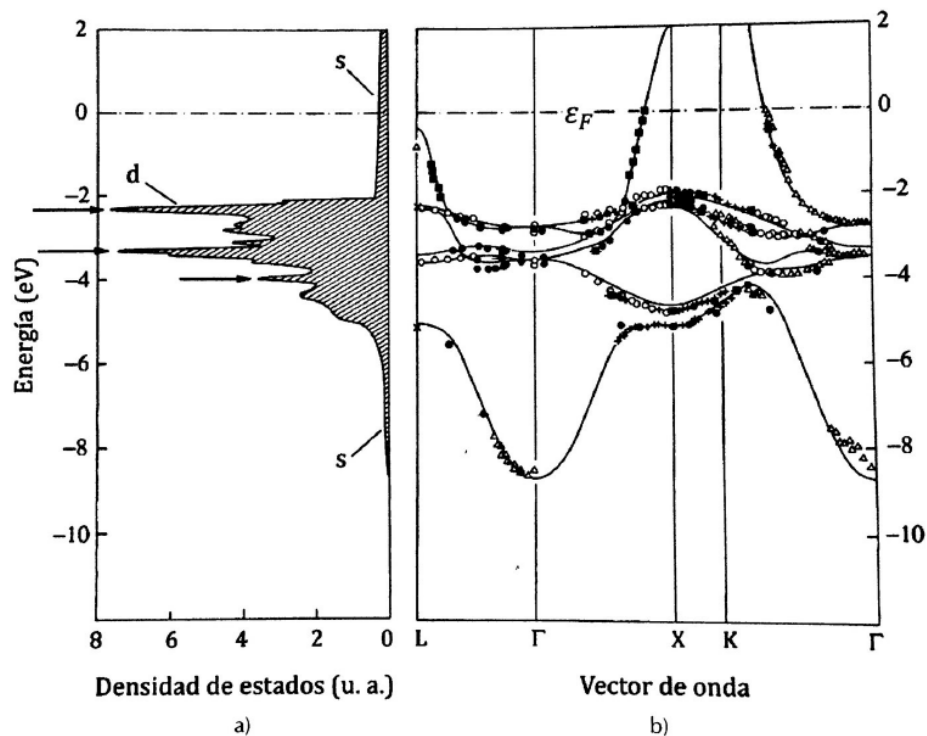


Ilustración 11: a) densidad de estados b) estructura de bandas, para Cu [16].

La ilustración 11 deja en claro la relación entre estructura de bandas y densidad de estados (DOS, por su sigla en inglés), además muestra algunos niveles de energía como lo es s y d.

2.3 DFT

2.3.1 Método auto-consistente de Hartree-Fock

Este es el método aproximado más importante para resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas de más de un electrón, y en general, para resolver problemas atómicos, moleculares y nucleares complejos. El método del campo auto-consistente considera que cada electrón se mueve en un campo promedio producido por el resto de los electrones y el núcleo, que a su vez el electrón contribuye a crear el campo efectivo para el resto de los electrones.

$$(H_0 + V_k)\psi_k - \sum_{l \neq k} V_{kl}\psi_l = E_k\psi_k$$

La ecuación anterior es la llamada ecuación de Hartree-Fock, donde H_0 corresponde al hamiltoniano de k -ésimo electrón independiente, V_k corresponde al potencial promedio sobre la posición que ocupa el k -ésimo electrón, producido por los demás electrones, ψ_k es la función de onda del k -ésimo electrón, V_{kl} corresponde al potencial de intercambio entre el k -ésimo electrón y los demás electrones. El procedimiento propuesto por Hartree para resolver esta ecuación comienza por proponer una solución inicial ψ_k^0 con la que se calcula una primera aproximación a los potenciales, los cuales se introducen nuevamente al sistema, para obtener una nueva aproximación de la función de onda ψ_k^1 y se repite el proceso, el procedimiento continúa hasta que las funciones de onda que se obtienen coincidan con las que se introdujeron en el proceso anterior [17], claro está dentro de los errores permisibles. Finalmente, se procede a calcular la energía del sistema.

2.3.2 Teoría del funcional de la densidad

Hasta ahora se ha limitado la discusión a hablar de la ecuación de Schrödinger y de sus implicancias, sin embargo, la ecuación de Schrödinger actualmente tiene solución exacta para átomos ligeros o moléculas muy sencillas, esto pues la función de onda electrónica de una molécula posee $3n$ coordenadas espaciales y n coordenadas de espín. Por otro lado, ya que el operador hamiltoniano posee términos espaciales de uno y dos electrones¹⁴, esto implica que solamente seis coordenadas son necesarias para determinar la energía total del sistema, es decir la función de onda proporciona más información de la que se requiere para resolver el problema.

En 1964 Hohenberg y Kohn lograron probar que para moléculas con estado fundamental no degenerado, la función de onda y todas las demás propiedades eran únicamente dependientes de la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental [20], matemáticamente se expresa como $E_0 = E_0[\rho_0]$, se dice entonces que la energía electrónica en estado fundamental es funcional¹⁵ de la densidad de probabilidad electrónica en estado fundamental. Lo anterior se conoce como Teorema de Hohenberg-Kohn [18]. Posteriormente Hohenberg y Kohn enunciaron

¹⁴ Esto tiene su causa en las interacciones a las que los electrones se encuentran sometidos.

¹⁵ En términos simples y poco rigurosos, se puede decir que un funcional es una función de funciones.

el teorema variacional, sugiriendo que la densidad de probabilidad electrónica real en estado fundamental minimiza la energía electrónica en el estado fundamental [18].

Si bien los teoremas de Hohenberg y Kohn sostienen la relación entre energía y densidad de probabilidad, no indican un método para determinar la energía electrónica en el estado fundamental en función de ρ_0 ni como obtener ρ_0 sin calcular la función de onda molecular. En 1965 Konh y Sham dieron una solución a este problema en un artículo titulado “*Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*” [21], si bien su solución es teóricamente exacta, incluye un término aproximado, lo que implica que su resultado sea de esta naturaleza. Como su nombre lo indica es un método auto-consistente, que considera un potencial ficticio en un sistema de electrones no interactuantes, dicho potencial es elegido de manera tal que hace que la densidad de probabilidad electrónica ficticia sea igual a la densidad de probabilidad electrónica real en estado fundamental.

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_n(r) + V_H(r) + V_x(r) + V_c(r) \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r)$$

Esta es la denominada ecuación de Konh-Sham donde $V_n(r)$, $V_H(r)$, $V_x(r)$ y $V_c(r)$ son respectivamente, el potencial nuclear, el potencial de Hartree¹⁶, potencial de intercambio y el potencial de correlación [22], usualmente se $V_x(r)$ y $V_c(r)$, se suelen reunir en un único termino denotado por V_{xc} llamado potencial de correlación-intercambio, esto da lugar a $E_{xc}[n]$, energía de correlación-intercambio, la cual es un funcional. La mayor dificultad se encuentra en hallar expresiones adecuadas para $E_{xc}[n]$, esto pues las ecuaciones de Konh-Sham son exactas a la hora de determinar la energía del sistema en estado fundamental y eso incluye la correlación electrónica que puede considerarse como un promedio efectivo de las ecuaciones de Hartree-Fock. Se han concentrado muchos esfuerzos en encontrar un funcional que aproxime de buena manera el resultado de KS, entre los funcionales más destacados se encuentran los provenientes de aproximación local de densidad (LDA, por su sigla en inglés), los funcionales de aproximación de gradiente generalizado de la densidad (GGA, por su sigla en inglés) que ha desencadenado en funcionales tales como PBE, BP86, BLYP, PW91, etc. También se han mezclado funcionales, denominados funcionales híbridos, entre los que destacan B3LYP, B1B95, entre otros.

2.3.3 Autoconsistencia de Konh-Sham

Anteriormente se dijo que el método de Konh-Sham es un método auto-consistente, a continuación, se darán más detalles de este proceso. La finalidad de esta técnica es obtener la energía total del sistema E y la densidad electrónica $n(r)$ de los materiales en su estado base, el problema radica en cómo se resuelven las ecuaciones de Konh-Sham, se comienza entonces por reescribir los términos de las ecuaciones:

¹⁶ Este potencial responde a la ecuación de Poisson para el potencial electrostático.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{tot}(r) \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r)$$

$$V_{tot}(r) = V_n(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)$$

$$V_n(r) = - \sum_I \frac{Z_I}{\| r - R_I \|}$$

$$-\nabla^2 V_H(r) = -4\pi n(r)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}(r)$$

$$n(r) = \sum_i \|\psi_i(r)\|^2$$

El procedimiento práctico para resolver estas ecuaciones es como sigue: se comienza por especificar las coordenadas nucleares, esto para poder calcular el potencial nuclear V_n , generalmente, esta información se encuentra en bases de datos de cristalografía, también es posible determinar las posiciones nucleares de forma manual. En principio es posible usar V_n como una aproximación de V_{tot} , no obstante, esta aproximación es poco precisa, pero permite obtener una primera densidad electrónica $n(r)$, así, es posible determinar de forma preliminar V_H y V_{xc} . Una aproximación simple pero muy útil, es considerar los átomos como aislados y superponer las densidades correspondientes, considerando la posición de cada átomo. Usando la densidad obtenida inicialmente, se estima el potencial de Hartree y de correlación de intercambio por lo tanto se obtiene V_{tot} . Numéricamente se puede resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, discretizando el espacio en un mallado de puntos y representando el operador de Laplace¹⁷ usando fórmulas de diferencias finitas. Mediante la resolución de estas ecuaciones se obtienen las funciones de onda ψ_i las que se usan para construir una mejor estimación de la densidad y del potencial total, la ilustración 12 muestra esquemáticamente este proceso. Una vez obtenida la densidad electrónica para el estado base, entonces es posible calcular la energía total del sistema [22].

2.3.4 Alcances y limitaciones de DFT

Las ecuaciones KS son actualmente implementadas en un gran número de softwares, es posible llevar a cabo simulaciones de materiales mediante los softwares gratuitos y de código abierto en computadores personales o de escritorio para moléculas pequeñas o celdas unitarias pequeñas. Sin embargo, la mayor parte de estos softwares están optimizados para trabajar ejecutándose de forma paralela en clústers de investigación, del orden de cientos de procesadores y miles de núcleos. Hoy en día la combinación entre DFT y computación de alto rendimiento proveen una poderosa herramienta para comprender y predecir propiedades en materiales, partiendo desde los principios de la mecánica cuántica. A pesar del éxito y el uso

¹⁷ También conocido como operador Laplaciano ∇^2 , es un operador de segundas derivadas parciales.

MARCO TEÓRICO

generalizado de DFT es importante tener en mente que esta técnica está diseñada para el estado electrónico fundamental, no está diseñado para describir excitaciones electrónicas y fenómenos

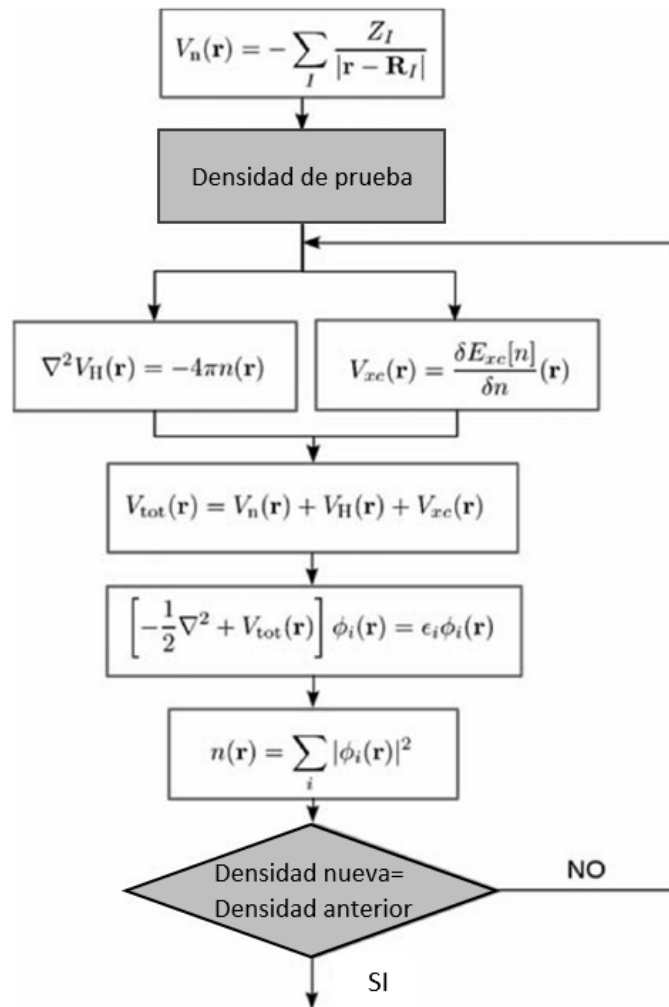


Ilustración 12: Esquema de flujo de autoconsistencia para las ecuaciones de Kohn-Sham [22].

fuera del equilibrio. Por ejemplo, la formulación KS de DFT puede predecir de manera muy precisa el equilibrio de estructuras de materiales semiconductores, pero no puede ser utilizado para predecir propiedades ópticas en estos materiales con una precisión aceptable. A continuación, una pequeña lista de propiedades que DFT puede calcular con buena precisión:

- Equilibrio de estructuras.
- Propiedades y espectro vibracionales.
- Energías de unión de moléculas y energías cohesivas de sólidos.
- Potencial de ionización y electroafinidad de moléculas.
- Estructura de bandas de metales y semiconductores.

MARCO TEÓRICO

Por otra parte, se enuncian a continuación algunas propiedades que no pueden ser calculadas con precisión por DFT:

- Band gap electrónico¹⁸ de semiconductores y aislantes.
- Propiedades magnéticas de aislantes Mott-Hubbard.
- Enlaces y estructura en materia dispersa, proteínas, donde las fuerzas de Van der Waals son importantes.

De lo anterior se hace evidente que la técnica no es universal para determinar propiedades en materiales, sin embargo, son un buen punto de partida para aproximaciones más precisas, por ejemplo, para la predicción de band gaps es común usar las ecuaciones de Kohn-Sham para luego aplicar correcciones de cuasipartícula, y así en muchos casos es posible ajustar el resultado mediante correcciones numéricas.

2.3.5 Equilibrio de estructuras

El equilibrio de la estructura o también llamada optimización de geometría corresponde a la situación donde la fuerza total que actúa sobre cada núcleo desaparece, se anulan entre sí, de manera que las posiciones de los núcleos no cambian.

Para determinar las fuerzas atómicas es necesario calcular la densidad electrónica en el estado base, que puede obtenerse mediante DFT, otro punto importante es como se utilizan estas fuerzas para determinar el equilibrio en la estructura. Existen diversos y poderosos métodos numéricos para hallar el equilibrio en las estructuras, todos estos métodos son diseñados para encontrar el mínimo en la superficie de energía potencial. Algunos de los métodos más populares para encontrar el mínimo valor de la superficie de energía potencial, son, por ejemplo, el método de punto de silla y el método del gradiente conjugado.

El teorema de Hellmann-Feynmann ofrece una simplificación considerable a la hora de calcular las fuerzas atómicas de un sistema complejo, pues para un sistema de M átomos se puede determinar las fuerzas mediante la densidad electrónica [22].

$$F_I = Z_I \left[\int dr n(r) \frac{r - R_I}{\|r - R_I\|^3} - \sum_{J \neq I} Z_J \frac{R_J - R_I}{\|R_J - R_I\|^3} \right]$$

Donde F_I corresponde a la fuerza atómica del I -ésimo átomo, Z_I corresponde a el número atómico, r , R_I y R_J los vectores de posición. El proceso es el siguiente, se tienen posiciones atómicas de partida, con ellas se calcula la densidad electrónica y la energía total del sistema, luego se calculan las fuerzas de Hellmann-Feynmann, con esto se recalculan las posiciones atómicas, si las posiciones son iguales (o según criterio de convergencia) entonces el proceso termina.

¹⁸ Se denomina band gap a la diferencia de energía entre el máximo valor que toma la banda de valencia y el mínimo que toma la banda de conducción.

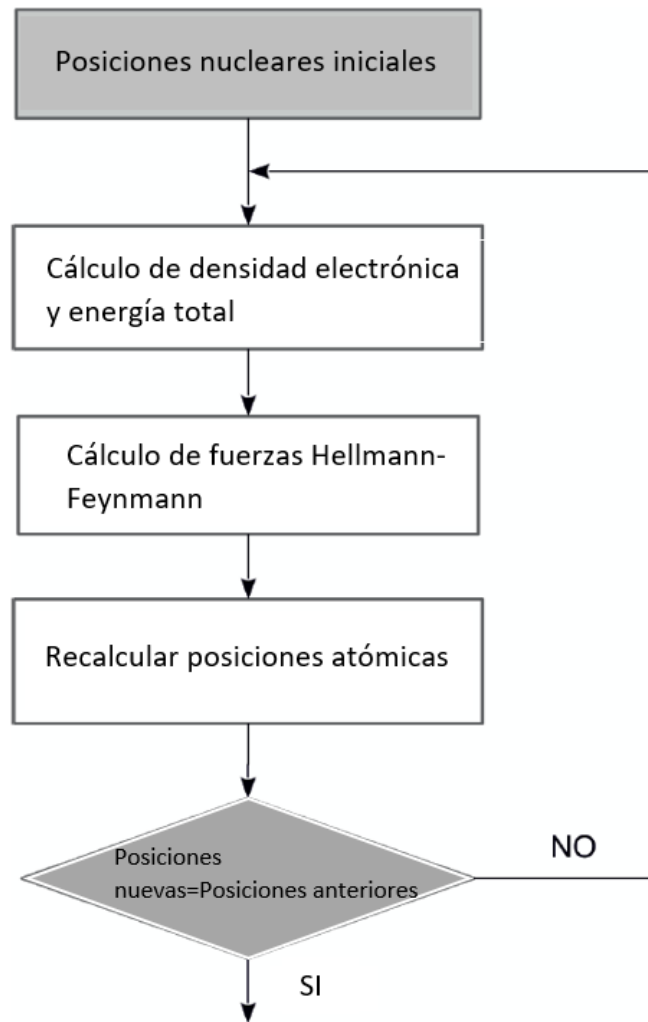


Ilustración 13: Esquema de flujo para equilibrio de estructura [22].

2.4 TRANSPORTE ELECTRÓNICO

2.4.1 Calor específico electrónico en metales

El calor específico o capacidad térmica específica se define como la cantidad de calor que se debe suministrar o quitar a una unidad de masa de una sustancia o sistema termodinámico para que este modifique su temperatura en un grado [23]. Desde el punto de vista de la física de estado sólido es posible determinar el calor específico de un material según la siguiente expresión [16]:

$$C_v = \frac{\pi^2}{2} n_e k_B \frac{T}{T_F}$$

MARCO TEÓRICO

Donde se tiene que n_e corresponde a la distribución Fermi-Dirac para los electrones, k_B corresponde a la constante de Boltzmann, T es la temperatura a la que se desea obtener C_v y T_F corresponde a la temperatura de Fermi¹⁹. Por otro lado, teniendo en cuenta z como la valencia del átomo, N_A como el número de Avogadro y la relación $R = N_A k_B$ donde R corresponde a la constante universal de los gases ideales, se puede obtener la capacidad calorífica [16]:

$$C = \frac{\pi^2}{2} zR \frac{T}{T_F}$$

2.4.2 Ecuación de Boltzmann

La ecuación de Boltzmann permite determinar la distribución de los electrones libres en condiciones arbitrarias, que pueden o no ser de equilibrio. Aceptando el modelo semiclasico de la dinámica de electrones, la ecuación puede escribirse como sigue [16]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} - \frac{e}{\hbar} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \frac{\partial n}{\partial \mathbf{k}} = \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{col}$$

Donde n es una función de distribución para los electrones de una banda, e la carga del electrón, \mathbf{E} el campo eléctrico, \mathbf{B} el campo magnético, \mathbf{v} la velocidad de un electrón de Bloch, el término de la derecha de la ecuación se conoce como término de colisión. Se trata entonces de una ecuación integro-diferencial cuya solución analítica es inviable para casos prácticos, en general la ecuación de Boltzmann solo admite soluciones numéricas cuando es posible aproximar el término de colisión. La aproximación más ampliamente utilizada es la del tiempo de relajación, cuya idea fundamental es que la razón a la que la distribución $n(\mathbf{k}, t)$ tiende al valor de equilibrio $n_0(\mathbf{k})$ es proporcional a su separación con respecto a esta, matemáticamente es [16]:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{col} = - \frac{n(\mathbf{k}, t) - n_0(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})}$$

Esta aproximación supone que el sistema es homogéneo, de modo que el tiempo de relajación depende únicamente del vector de onda de los electrones. La idea es que el efecto de las colisiones haga volver la función de distribución a su valor de equilibrio.

2.4.3 Conductividad eléctrica de los metales

A groso modo la conductividad eléctrica puede definirse como la propiedad que tienen ciertos materiales de permitir el flujo de electrones, a nivel de estructura cristalina, la conductividad eléctrica se determina mediante la siguiente ecuación:

¹⁹ La temperatura de Fermi no es una temperatura real, sino más bien una temperatura asociada a la energía del estado fundamental.

$$\sigma = -\frac{e^2}{4\pi^3} \int_{ZB} v_x^2(k) \tau(k) \frac{\partial n_0(k)}{\partial E} dk$$

La integral anterior se desarrolla sobre la primera zona de Brillouin, si se considera la derivada con respecto a la energía de la función de distribución y se analiza la zona de donde varía apreciablemente, se puede obtener [16]:

$$\frac{\partial n_0(k)}{\partial E} \approx -\delta(E - E_F)$$

Esta aproximación es tanto más exacta cuanto menor sea el coeficiente T/T_F , en definitiva, la conductividad eléctrica puede escribirse como sigue:

$$\sigma \approx -\frac{e^2}{4\pi^3} \int_{S_F} \frac{v_x^2(k)}{v(k)} \tau(k) dS_E$$

Donde S_F es la superficie de Fermi, esta expresión permite entender la conductividad eléctrica como una integral de superficie extendida a la superficie de Fermi, en términos más simples, solo los electrones situados sobre esa superficie contribuyen a la conductividad eléctrica, esto muestra que la conductividad eléctrica depende esencialmente del tiempo de relajación y velocidad de estos electrones.

2.4.4 Conductividad térmica electrónica de los metales

La conductividad térmica es una propiedad de los materiales, donde la energía térmica se difunde a través del sólido, por supuesto esta propiedad depende de igual manera del comportamiento electrónico, si se hacen las consideraciones pertinentes y por tanto, aproximaciones físicas, la conductividad térmica puede escribirse como [16]:

$$X \approx \frac{1}{3} v_F^2 \tau(E_F) c_V$$

A diferencia de la conductividad eléctrica, la conductividad térmica depende no solo de la velocidad y tiempo de colisión de los electrones, sino también de la energía del electrón. Este resultado se obtiene a partir de considerar un metal sometido a un gradiente de temperatura, teniendo flujo de calor J_Q , definido por:

$$J_Q = J_U - \mu J_N$$

Donde J_U es el flujo de energía, J_N el flujo de partículas y μ el potencial químico del sistema. Al aplicar la ecuación de Boltzmann, desarrollo de Sommerfeld, entre otros, es posible deducir el

MARCO TEÓRICO

resultado antes expuesto para la conductividad térmica, resultado que es consistente con la ley de Wiedemann-Franz²⁰.

2.5 FONONES

Para lograr determinar propiedades térmicas en materiales, se debe comprender como es que ocurren estos fenómenos a nivel de la red cristalina. Existen algunos modelos físicos como el de Debye, que consiste en calcular la función densidad de modos normales de vibración en el espacio recíproco, permitiendo por ejemplo determinar el calor específico de un material debido a sus vibraciones reticulares.

Según el modelo de Debye la contribución reticular al calor específico se determina como sigue [16]:

$$C_v^{ret} = \frac{9k_B N}{\omega_D^3 V} \left(\frac{\hbar}{k_B T} \right)^2 \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4 e^{\hbar\omega/k_B T} d\omega}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2}$$

Donde ω_D es la frecuencia de Debye y corresponde a máxima frecuencia de excitación permitida por el cristal, la expresión anterior presenta problemas al momento de compararse con resultados experimentales a temperaturas medias, para temperaturas baja y altas los resultados concuerdan con los resultados experimentales, este error a temperaturas medias se debe a las simples hipótesis en las que se basa el modelo de Debye, no obstante, esto puede ser corregido mediante un artificio fenomenológico introduciendo una dependencia ficticia para la temperatura de Debye $T_D = \hbar\omega_D/k_B$ con la temperatura, es decir $T_D(T)$.

Para el estudio de las vibraciones reticulares se suele tener dos enfoques, uno desde la mecánica clásica y otro desde la mecánica cuántica. El enfoque clásico permite comprender el problema de manera mucho más intuitiva y coincide en gran parte de los resultados con el enfoque cuántico, claro está adaptados a esta, el desarrollo clásico se basa en considerar el movimiento de las partículas reticulares como osciladores armónicos y estudiando el comportamiento como ondas planas. El enfoque de la mecánica cuántica en tanto es más preciso, pero también más complejo desde un punto de vista físico, mientras en mecánica clásica la energía de los modos normales de vibración depende de la amplitud de la oscilación, en mecánica cuántica depende únicamente de su frecuencia, además mediante el principio de de Broglie la mecánica cuántica permite asociar una particular virtual bosónica²¹ a cada vibración reticular que se denomina fonón.

Un resultado importante es que los modos normales y por ende los fonones, es que se pueden clasificar en dos grandes grupos, fonones ópticos (op) y acústicos (ac), si una celda tiene n

²⁰ Esta ley fue establecida empíricamente en 1853, indica que la razón entre conductividad térmica y eléctrica en un cierto rango de temperaturas es proporcional a la temperatura absoluta $\frac{\kappa}{\sigma} = LT$, donde L se denomina número de Lorentz y toma aproximadamente el mismo valor en todos los metales.

²¹ Un bosón es uno de los dos tipos de partículas elementales que constituyen la materia, no cumplen con el principio de exclusión de Pauli y siguen la estadística de Bose-Einstein, tienen spin entero y su función de onda es simétrica respecto al intercambio de partículas.

MARCO TEÓRICO

átomos, se tienen $3n$ ramas en la relación de dispersión, donde 3 ramas son acústicas y $3n - 3$ ramas son ópticas. Una rama acústica es aquella cuya frecuencia en el centro de la primera zona de Brillouin en cero, $k = 0 \Rightarrow \omega = 0$, si se cumple esta condición entonces una rama es acústica, de otra manera la rama será óptica. Por otro lado, los modos ópticos y acústicos también se dividen en longitudinales y transversales, así se tiene modos acústicos longitudinales (LA), acústicos transversales (TA), ópticos longitudinales (LO) y ópticos transversales (TO), los modos longitudinales se suelen llamar a aquellos que forman el menor ángulo entre el vector de propagación y de vibración.

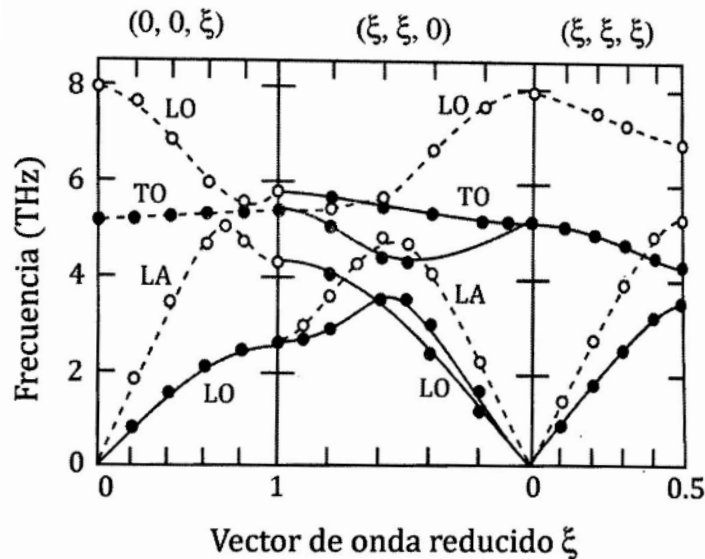


Ilustración 14: Espectro de vibraciones reticulares en el NaCl [16].

A diferencia de los electrones de conducción, el número de fonones en un sólido no permanece constante, en efecto por ser bosones virtuales no están sometidos al principio de exclusión de Pauli y el número de ellos en un estado dado puede ser arbitrariamente grande, de hecho el número de fonones en un sólido aumenta conforme lo hace la temperatura, cuanto mayor es la temperatura mayor es también la energía de las oscilaciones y por tanto también lo es el grado de excitación de cada modo de vibración, en otras palabras, el número de fonones. Dado que en general el número de fonones es muy grande, se suele estudiar el sistema de fonones desde una perspectiva estadística, así no interesa el número de fonones, sino el número promedio de fonones de un vector de onda k en la rama s del espectro a la temperatura T , este número está dado por la distribución de Planck [16]:

$$n_s(k, T) = \frac{1}{e^{\hbar\omega_s(k)/k_B T} - 1}$$

Esta última expresión es la que permite estudiar el comportamiento de los modos de vibración de un cristal. La *Ilustración 14* muestra una representación de fonones para la sal común, esta representación en forma de bandas es posible puesto que los fonones y modos vibraciones son estudiados como ondas planas y responden al teorema de Bloch, como consecuencia de lo

MARCO TEÓRICO

anterior también es posible entonces determinan una densidad de estados para fonones o modos según [16]:

$$D_s(\omega_s) = \frac{V}{8\pi^3} \int_{S_s(\omega_s)} \frac{dS_s}{\|\nabla_k \omega_s(k)\|}$$

2.6 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA Y CALOR ESPECIFICO DE LOS AISLANTES

Anteriormente se vio la conductividad térmica en metales, donde se ignoró el aporte reticular, esto se justifica pues en ese caso los mayores portadores de carga térmica son los electrones, esto implica aceptar que la red se encuentra en equilibrio. En aislantes no es posible mantener esta hipótesis y la conductividad térmica tiene una componente fundamentalmente reticular. Se trata ahora de determinar el flujo de calor transportado por los fonones del cristal en presencia de un gradiente de temperatura.

La conductividad térmica en aislantes se puede explicar por las interacciones entre fonones, dichas interacciones no pueden existir bajo la hipótesis de oscilaciones armónicas, por tanto, debe de introducirse términos anarmónicos al problema, la ecuación a continuación determina la conductividad térmica en aislantes [16]:

$$X_{ij} = \frac{1}{4\pi^3} \sum_s \int_{ZB} \hbar \omega_s(k) \tau_s(k, r) \frac{\partial n_{s,0}(k, T)}{\partial T} v_{s,i}(k) v_{s,j}(k) dk$$

La expresión anterior indica que la conductividad térmica es proporcional al tiempo medio entre colisiones fonónicas, donde v_s corresponde a la velocidad de grupo en la rama s del espectro, de esta expresión también se puede obtener o más bien, forma parte el calor específico como:

$$c_{v,s} = \hbar \omega_s(k) \frac{\partial n_{s,0}(k, T)}{\partial T}$$

Otro punto para considerar es que la conductividad térmica depende del tamaño de la muestra y por supuesto de sus impurezas, además, en general la conductividad de los monocristales suele ser mayor a la de los policristales.

2.7 EFECTO SEEBECK

El efecto seebeck es una consecuencia de que los fenómenos eléctricos y térmicos no ocurren de manera independiente en un cristal, cuando este se encuentra alejado del equilibrio termodinámico. Si se unen dos metales (como lo muestra la ilustración 15) y en las uniones se tiene un gradiente de temperatura, entonces si se mide, es posible encontrar una diferencia de potencial, una corriente eléctrica, a esta diferencia de potencial se le denomina fuerza electro motriz de Seebeck [16], además se tiene que el potencial eléctrico está directamente relacionado al gradiente de temperatura, a esto se le denomina efecto seebeck.

Cuantitativamente se define el coeficiente Seebeck o poder termoeléctrico de un material como:

MARCO TEÓRICO

$$S = -\frac{\pi^2 k_B}{6e} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)$$

Así para dos materiales A y B se tiene que el coeficiente de Seebeck esta dado por la diferencia entre el coeficiente Seebeck de cada material:

$$S_{AB} = S_B - S_A$$

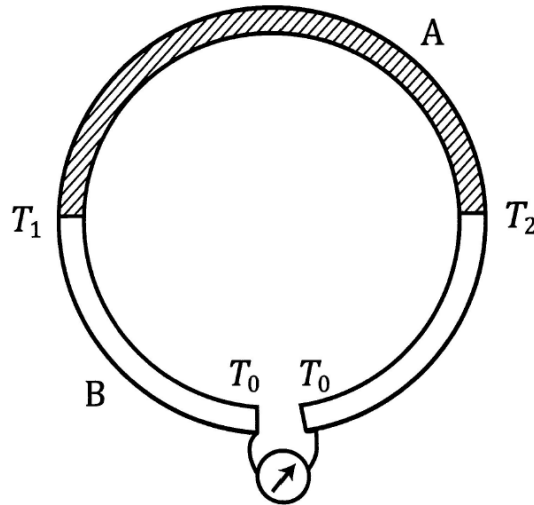


Ilustración 15: Ejemplo de disposición de metales para efecto Seebeck. [16]

Una explicación general para el efecto debe de hallarse en la mecánica cuántica de sólidos, si bien la teoría de bandas permite justificar la existencia de un campo eléctrico paralelo al gradiente de temperatura, no existe una explicación completa para este y otros fenómenos termoeléctricos.

2.8 FIGURA DE MERITO

El factor de mérito o figura de mérito relaciona las propiedades termoeléctricas de un material o dispositivo de la forma:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\alpha c_p d} T = \frac{S^2 \sigma}{k} T$$

Donde T es la temperatura promedio, α corresponde a la difusividad térmica²², d corresponde a la densidad del material y k es la conductividad térmica. Proporciona entonces el factor de mérito una forma de comparar distintos materiales y dispositivos de generación termoeléctrica.

²² La difusividad térmica representa cuan rápido se difunde el calor por un material $\alpha = k/dc_p$ [60].

2.9 REVISIÓN DE MATERIALES

En este apartado se proporciona una revisión de los materiales a estudiar en la literatura existente, centrándose en las características de interés para este trabajo tanto en resultados teóricos como experimentales para de esta forma tener puntos de referencia para analizar posteriormente los resultados obtenidos.

2.9.1 NbSe₂

El diseleniuro de niobio es un material dicalcogenuro de metal de transición en capas, su fórmula química es NbSe₂, puede presentarse principalmente en tres tipos de estructura cristalina, hexagonal, ortorrómbica y trigonal. Para este trabajo se estudiará el 1H-NbSe₂ donde la letra H indica que corresponde a una estructura hexagonal, mientras el numero 1 indica el número de capas que se encuentran en la celda unidad, esta estructura pertenece al espacio de grupo $P6_3/mmc$ (N°194).

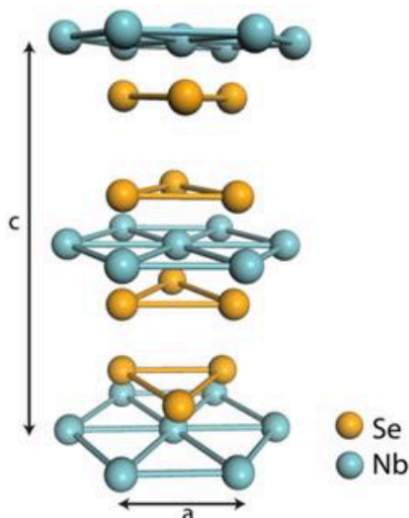


Ilustración 16: Estructura cristalina de 2H-NbSe₂. [24]

La ilustración anterior muestra una representación de la estructura cristalina del material, entre las propiedades reportadas en la literatura se ha encontrado que entre 0.3 y 10 K en presencia de campos magnéticos sobre los 55 kG este material se comporta como un superconductor [7].

La tabla a continuación presenta algunos resultados hallados en la literatura para las posiciones atómicas (en crystal) y parámetros de red (en Angstrom) de este material.

Tabla 1: Posiciones atómicas y parámetros de red en la literatura.

| Referencia | a | c | Átomo | x | y | z |
|------------|--------|--------|-------|---------|---------|---------|
| [25] | 3.4425 | 12.547 | Nb | 0 | 0 | 0.25 |
| | | | Se | 0.33333 | 0.66666 | 0.11661 |
| | | | Se | 0.33333 | 0.66666 | 0.32531 |
| [6] | 3.45 | 12.54 | Nb | 0 | 0 | 0.25 |
| | | | Se | 0.33333 | 0.66666 | 0.43354 |

MARCO TEÓRICO

| | | | | | | |
|------|--------|---------|----|---------|---------|---------|
| | | | Se | 0.33333 | 0.66666 | 0.56616 |
| [26] | 3.5036 | 12.8070 | | | | |
| [27] | 3.4446 | 12.5444 | | | | |
| [28] | 3.15 | 12.3 | Nb | 0 | 0 | 0.25 |
| | | | Se | 0.33333 | 0.66666 | 0.116 |
| | | | Se | 0.33333 | 0.66666 | 0.243 |
| [29] | 3.4446 | 12.5444 | Nb | 0 | 0 | 0.25 |
| | | | Se | 0.33333 | 0.66666 | 0.4310 |
| | | | Se | 0.33333 | 0.66666 | 0.5443 |

La tabla 1 muestra los resultados obtenidos por algunos autores para la estructura cristalina del NbSe₂ hexagonal, no obstante, algunos de estos autores no incluyen las posiciones atómicas en sus investigaciones más si incluyen los parámetros de red obtenidos en sus estudios, cabe destacar que pocos son los estudios realizados sobre esta temática para este material en particular.

Pasando a las propiedades electrónicas de este material, se encuentra que su comportamiento es el de un material conductor eléctrico según [6], [7], [26], [30]–[34] la ilustración a continuación evidencia este hecho.

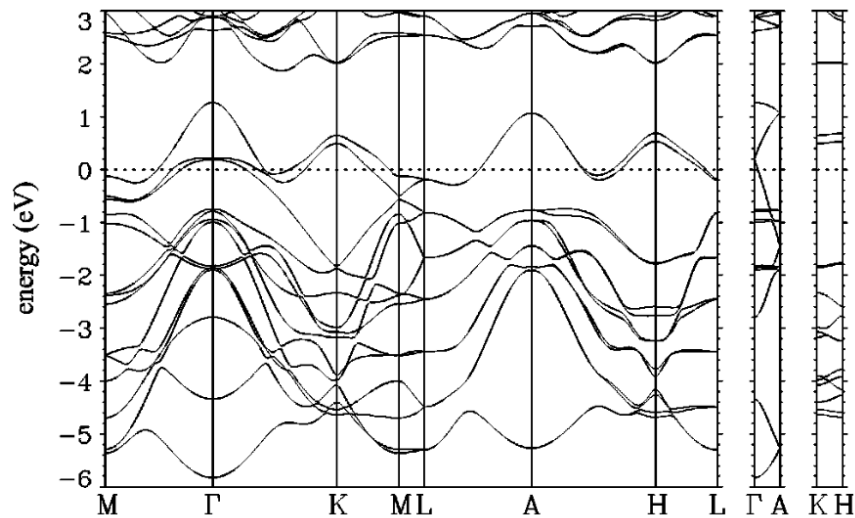


Ilustración 17: Estructura de bandas obtenidas de forma teórica para 2H-NbSe₂, a lo largo de varias direcciones de alta simetría en el espacio recíproco, la línea punteada indica el nivel de Fermi.[32]

Es importante aclarar en este punto que las propiedades electrónicas de las variantes de NbSe₂ hexagonales no difieren en gran manera, en el caso de la variante 1H con respecto a la 2H, con una y dos capas respectivamente, por esto es posible comparar los resultados, esto en virtud de lo expuesto en “*Effect of dimensionality on the charge-density wave in few-layer 2H-NbSe₂*” (Calandra, Matteo; Mazin, I. I.; Mauri, Francesco), la ilustración a continuación retrata este hecho.

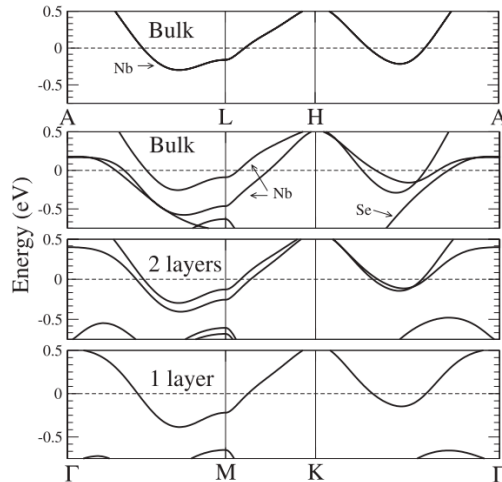


Ilustración 18: Estructura electrónica de NbSe₂ comparando entre monocapa, bicapa y tipo bulk.[30]

La resistencia eléctrica de este material ha sido estudiada dado que a ciertas temperatura el material se vuelve superconductor, para una temperatura de 300 K se reportan resistencias de 1.76 k Ω , 150x10⁻⁶ Ω cm, 5x10⁻³ Ω cm, 1x10⁻⁴ Ω cm según [35]–[38] respectivamente.

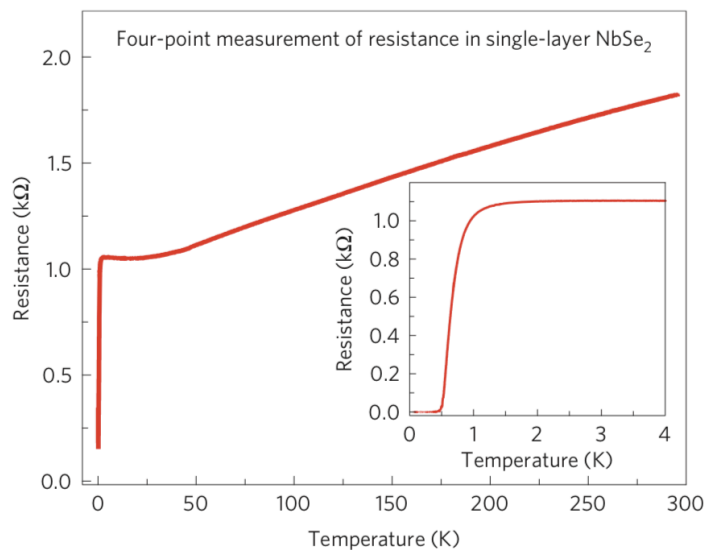


Ilustración 19: Resistencia eléctrica en función de la temperatura para NbSe₂ monocapa.[35]

Como lo muestra la ilustración anterior para un rango de temperatura de 0 a 0.5 K el material no posee resistencia al flujo de corriente, por lo cual en ese rango de temperaturas se comporta como un superconductor.

En relación a las propiedades térmicas de este material, existe muy poca investigación al respecto a una temperatura de 300 K (temperatura ambiente) para el 2H-NbSe₂ se reporta una conductividad térmica de red de 0.423 W/mK [34] un coeficiente de Seebeck +12 – +14 μ V/K y un factor de potencia²³ de 24 – 36 μ W/K²m [39], por otro lado el autor [40]

²³ El factor de potencia corresponde al producto entre S^2 y σ , es decir corresponde al numerado del factor ZT.

MARCO TEÓRICO

reporta un coeficiente de Seebeck de $-4.08 \mu V/K$ y una conductividad eléctrica de $0.68 \times 10^{-4} \Omega cm$.

Tabla 2: Resumen de propiedades térmicas y eléctricas en la literatura.

| Referencia | σ (Ωcm) | S ($\mu V/K$) | k (W/mK) | c ($J/molK$) | S_y ($J/molK$) |
|------------|--------------------------|-------------------|-----------------|------------------|--------------------|
| [34] | | | 0.423 (k_L) | | |
| [35] | 1.76 ($k\Omega$) | | | | |
| [36] | 150×10^{-6} | | | | |
| [37] | 5×10^{-3} | | | | |
| [38] | 1×10^{-4} | | | | |
| [39] | | +12 a +14 | | | |
| [40] | 0.68×10^{-4} | -4.08 | | | |
| [41] | 0.35×10^{-3} | +1 | 2.1 | | |
| [42] | | | | 76.19 | 99.9 |

El autor [41] reporta además el valor de la figura de mérito ZT para el material de $1.96 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ C^{-1}$, esto a una temperatura de $25 \text{ } ^\circ C$.

2.9.2 VO₂

Es posible encontrar el dióxido de vanadio variadas estructuras cristalinas, de todas estas, dos fases son sumamente interesantes, dependiendo de la temperatura puede encontrarse en fase aislante con una estructura cristalina monoclinica y en fase metálica con una estructura tetragonal, también llamada rutilo, este material posee la peculiaridad de cambiar entre estas fases a temperaturas cercanas al ambiente. En este trabajo se estudiará la fase metálica tetragonal, esta fase se origina desde los 340 K cambiando de fase desde la estructura monoclinica aislante.

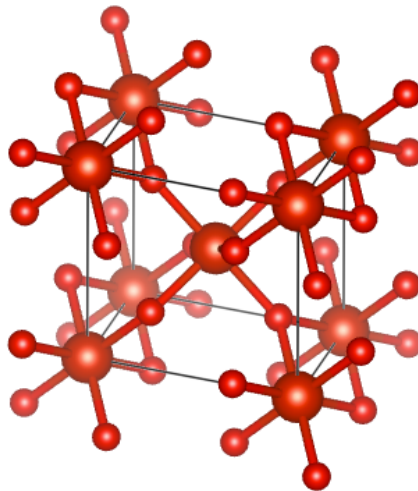


Ilustración 20: Estructura cristalina de VO₂ tetragonal. Elaboración propia.

La estructura en particular corresponde a la tetragonal con espacio de grupo $P4_2/mnm$ ($N^\circ 136$) los parámetros de red y posiciones atómicas se presentan a continuación, en Armstrong y crystal

MARCO TEÓRICO

respectivamente. Para este material los átomos metálicos se sitúan en $(0,0,0)$ y $(1/2,1/2,1/2)$, mientras que los átomos de oxígeno se ubican $\pm(u, u, 0)$, $\pm(1/2 + u, 1/2 - u, 1/2)$

Tabla 3: Posiciones atómicas y parámetros de red para VO₂ rutile.

| Referencia | a | c | Átomo | x | y | z |
|------------|--------|--------|-------|--------|--------|---------|
| [43] | 4.5546 | 2.8514 | | | | |
| [44] | 4.5546 | 2.8528 | | | | |
| [45] | 4.5546 | 2.8528 | | | | |
| [46] | 4.58 | 2.794 | | | | |
| [47] | 4.51 | 3.03 | | | | |
| [48] | 4.53 | 2.869 | | | | |
| [49] | 4.5153 | 3.038 | V | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | | | V | 0 | 0 | 0 |
| | | | O | 0.2183 | 0.8144 | 0.3595 |
| | | | O | 0.8144 | 0.2183 | 0.3595 |
| | | | O | 0.7183 | 0.7183 | -0.1404 |
| | | | O | 0.3144 | 0.3144 | -0.1404 |

De la tabla anterior se destaca que varios autores coinciden en gran manera en los parámetros de red de la estructura cristalina no obstante solo fue posible encontrar un autor que proporcione, aunque de manera indirecta, las posiciones atómicas, como se verá más adelante estos serán los parámetros utilizados para realizar los cálculos con este material.

Continuando con las características electrónicas de este material, es de esperar un comportamiento metálico, por ende conductor de electricidad, desde una perspectiva teórica esto se traduce en bandas electrónicas sobre el nivel de Fermi, diversos son los autores que reafirman este hecho [8], [14], [10], [50]–[54],[12], la ilustración a continuación es un ejemplo de bandas electrónicas de este material.

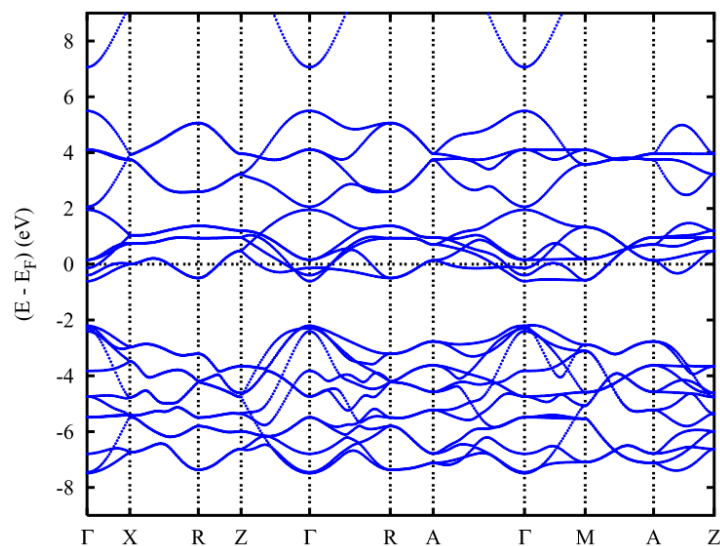


Ilustración 21: Grafica de bandas electrónicas para VO₂ rutile [12].

MARCO TEÓRICO

En este trabajo este material se estudiará hasta un análisis de modos de vibración de red, es decir hasta un estudio de fonones, a continuación, se presentan algunos ejemplos de frecuencias de fonones halladas en la literatura, en el capítulo cinco de este documento se analizará en más detalle estas graficas.

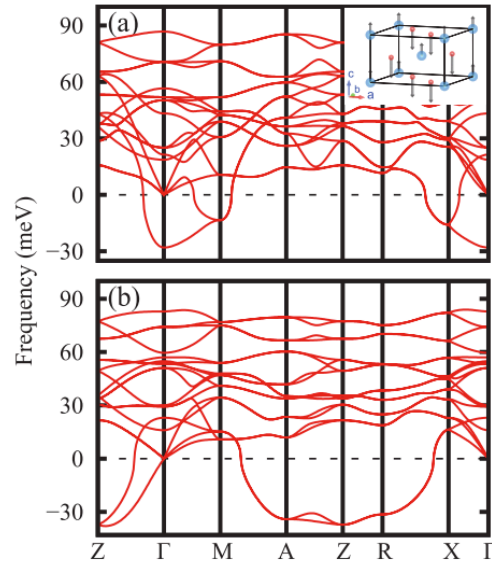


Ilustración 22: Graficas de fonones para VO_2 rutile, a) obtenida mediante DFT, b) obtenida mediante DFT+U.[55]

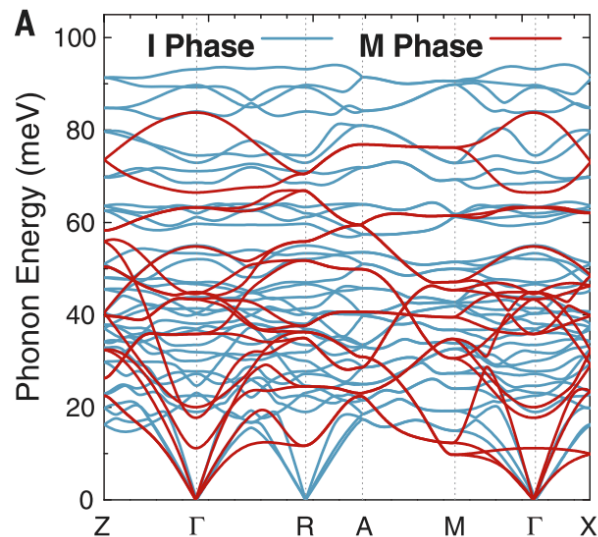


Ilustración 23: Grafica de fonones para VO_2 (M) y (R).[14]

CAPITULO 3: DESCRIPCIÓN COMPUTACIONAL

DESCRIPCIÓN COMPUTACIONAL

A continuación, se detalla el procedimiento computacional y software empleado para llevar a cabo el desarrollo de las simulaciones computacionales mediante DFT, se abordarán los flujos de trabajo, funcionamiento físico del software utilizado y finalmente se expondrá ensayos básicos o benchmark de los softwares empleados.

Para este trabajo se han empleado dos computadores, el primero posee un procesador Intel Xeon 4110 Silver con 128 Gb de memoria RAM. El segundo consta de un procesador AMD Ryzen 7 3700X con 16 Gb de memoria RAM.

3.1 VISTA GENERAL DEL FLUJO DE TRABAJO

El proceso de simulación DFT comienza generalmente por una optimización de la estructura cristalina, donde se debe determinar los parámetros de la red y posiciones atómicas que minimicen la energía total y el tensor de presión, posteriormente se deben resolver las ecuaciones de Kohn y Sham, es decir obtener funciones de onda y densidades de probabilidad de las partículas, para luego determinar la propiedad deseada, ya sea cálculo de bandas electrónicas, fonones u otras. Lo anteriormente descrito es realizado por un software, en este caso se hace uso de Quantum Espresso (QE), pero existen diversas alternativas, QE es un software libre bajo licencia GPL (GNU Public Licence), es ampliamente usado a nivel mundial, cuenta con gran soporte basado en la comunidad que lo utiliza y el grupo de creadores. Quantum Espresso posee diversos ejecutables que permiten realizar el procedimiento.

Una vez realizado los cálculos en QE se debe proceder en otro software que permita obtener las propiedades térmicas del material, para ello en este trabajo utilizo Phonopy y Phono3py, ambos software libre bajo licencia GPL, Phonopy permite determinar las fuerzas de interacción de segundo orden (IFC2) para fonones pudiendo estimar el calor específico del material, bandas de fonones y densidad de estados de fonones, entre otras, mientras que Phono3py permite determinar las fuerzas de interacción de tercer orden (IFC3) y por tanto determinar conductividad térmica de red de un material. ThirdOrder al igual que Phono3py permite determinar las fuerzas de tercer orden, por consiguiente, para obtener la conductividad térmica de un material se ha de proceder mediante ShengBTE, haciendo uso de las fuerzas de segundo orden obtenidas mediante Phonopy o Quantum Espresso. Finalmente, para obtener las propiedades electrónicas del material, conductividad eléctrica, conductividad térmica electrónica y coeficiente de Seebeck se emplea BoltzTrap, un software capaz de resolver la ecuación de transporte de Boltzmann para electrones. La ilustración 24 muestra el proceso de cálculo antes descrito de forma cualitativa.

3.2 DETALLE DE SOFTWARE

Como se mencionó anteriormente Quantum Espresso es una colección de ejecutables, compilados desde C y Fortran 90, donde cada uno tiene funciones específicas. Comenzaremos por PWscf (PW.X para sistemas operativos descendientes de UNIX ó PW.exe para el caso del sistema operativo Windows) es el ejecutable más usado, pues es base todos los demás cálculos PWscf quiere decir Plane-Wave Self-Consistent Field lo que puede traducirse como campo

DESCRIPCIÓN COMPUTACIONAL

auto-consistente de onda plana, como su nombre lo indica es un código que permite aplicar métodos de autoconsistencia de Konh-Sham y también de Hartree-Fock para determinar la densidad electrónica, en términos generales PW permite realizar cálculos de la estructura electrónica de la molécula estudiada, como se verá más adelante PW posee varias opciones de cálculo.

Otro ejecutable es BANDS, este permite reordenar las bandas electrónicas calculadas mediante PW, para esto, BANDS posee dos diferentes algoritmos, maximizando la superposición con bandas en puntos K anteriores, los puntos K son puntos de alta simetría dentro de la zona irreducible de Brillouin (IBZ), o calculando propiedades de simetría de cada función de onda, este ejecutable permite también calcular propiedades relacionadas con las bandas. El ejecutable PLOTBAND permite graficar las bandas electrónicas y a su vez proporciona archivos con las bandas electrónicas listas para ser graficadas en distintos formatos.

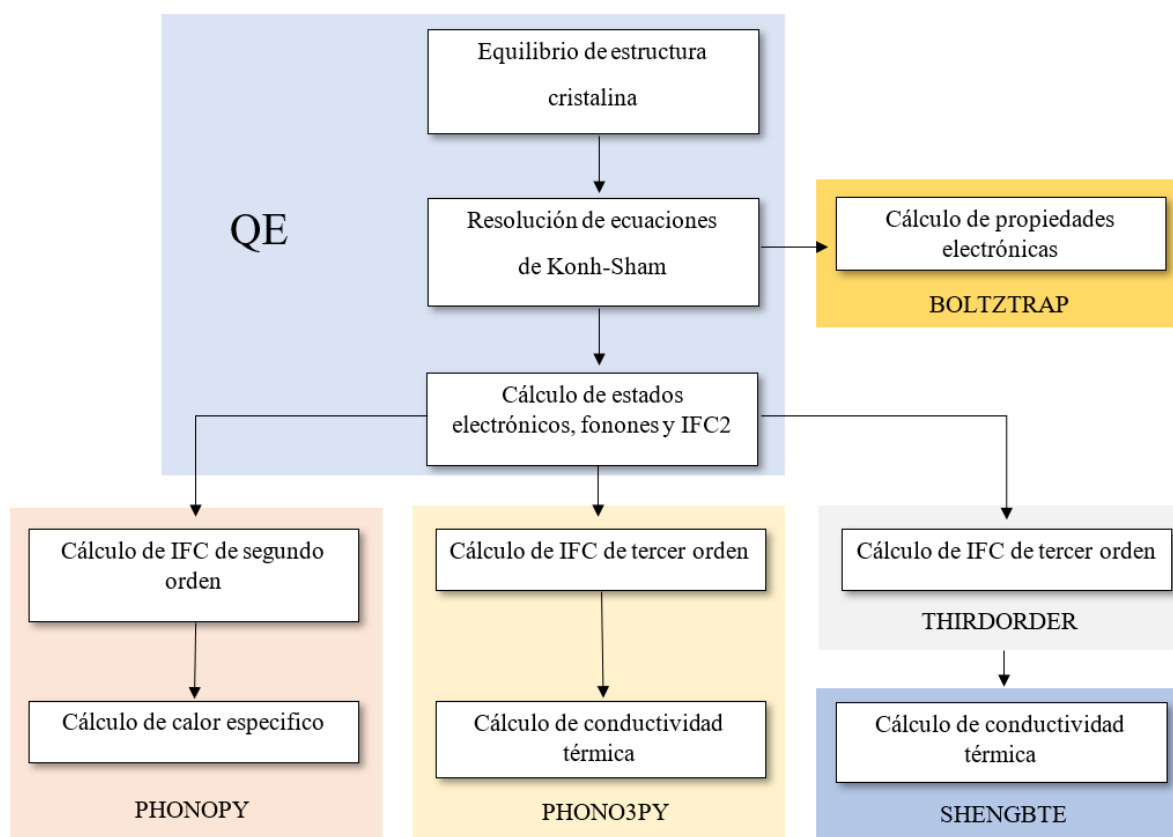


Ilustración 24: Esquema del flujo general de trabajo computacional. Elaboración propia.

DOS es un ejecutable que permite calcular la densidad de estados electrónicos para una molécula, cabe destacar que DOS determina la densidad electrónica total mientras que PROJWFC permite calcular las densidades proyectadas o parciales de cada átomo de la molécula, ambos ejecutables entregan los resultados en distintos formatos para ser graficados.

Quantum Espresso dispone también de un ejecutable para el cálculo de fonones, PH es el subprograma dedicado a esto, permite el cálculo de frecuencia de fonones, densidad de modos,

DESCRIPCIÓN COMPUTACIONAL

también llamada densidad de estados de fonones (PDOS), cargas efectivas y tensores dieléctricos, coeficiente de interacción electron-fonon. En esta misma línea se encuentra Q2R un ejecutable que permite calcular las constantes de fuerza interatómica (IFC) en el espacio real, desde las matrices dinámicas producidas por PH. Finalmente, para los objetivos de este trabajo se debe mencionar el ejecutable MATDYN que produce las frecuencias de fonones y PDOS a partir de las IFC calculadas por Q2R.

Para este trabajo son requeridos también Phonopy y Phono3py ambos softwares son compatibles con Quantum Espresso y ambos son escritos en lenguaje Python, Phonopy es un paquete para el cálculo de fonones de niveles armónicos y quasi-armónicos, permite el cálculo de estructura de bandas de fonones, PDOS y densidad de estados parcial de fonones (PPDOS), energía libre, calor específico a volumen y presión constante, entropía, expansión térmica, entre otras. Mientras tanto Phono3py es un paquete que permite realizar cálculos de interacción fonon-fonon y algunas propiedades utilizando la aproximación de supercelda, es posible obtener la conductividad térmica de red mediante solución directa de la ecuación de Boltzmann linealizada para fonones, permite también determinar el tiempo de vida de fonones, entre otras. BoltzTrap en tanto, se desprende del cálculo de no-autoconsistencia o bandas electrónicas de QE.

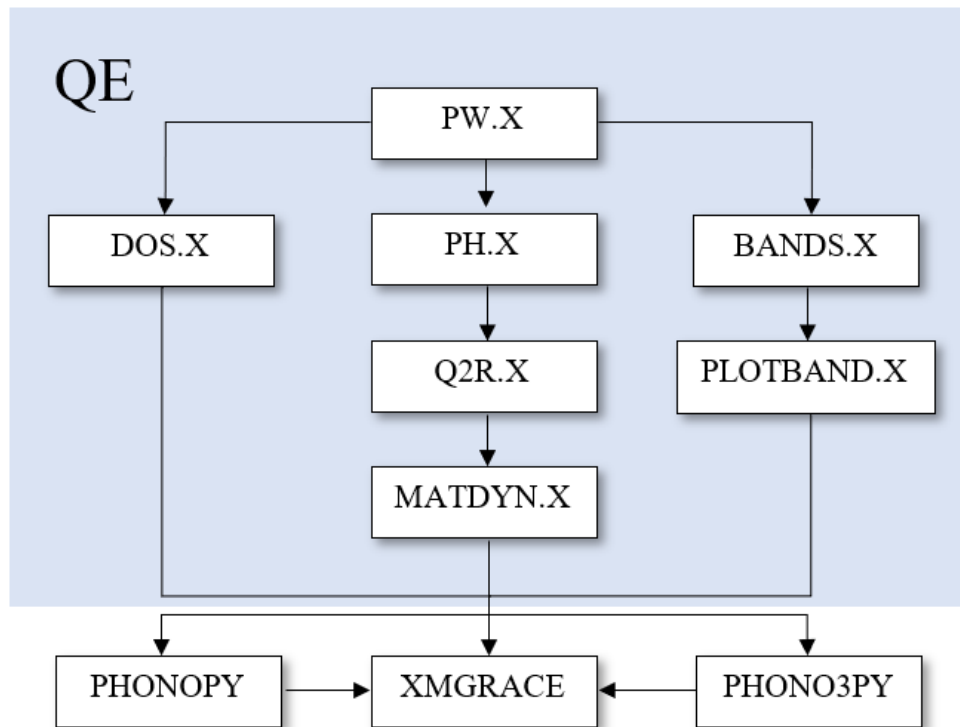


Ilustración 25: Esquema de flujo de trabajo de softwares. Elaboración propia.

La ilustración anterior muestra el proceder computacional empleado en este trabajo, sin embargo, es importante destacar que Phonopy y Phono3py no dependen estrictamente de MATDYN, sino más bien de PW, no obstante, dado el alto costo computacional de Phonopy y Phono3py, es sumamente importante no desperdiciar recursos en cálculos que no han sido

DESCRIPCIÓN COMPUTACIONAL

verificados de alguna forma. El software Xmgrace o simplemente Grace es un software libre para graficar datos en alta calidad, entregando archivos en formato vectorizado.

Anteriormente se hizo mención que PW posee diversas opciones de cálculo, las opciones de interés para este trabajo son: scf, nscf, relax (r), vc-relax, bands. Las opciones vc-relax y relax son opciones para optimización de estructura cristalina, la primera es una versión automatizada de la segunda, vc-relax toma posiciones atómicas y parámetros de red modificándolos durante el transcurso de la ejecución hasta encontrar la menor energía total y minimizar el tensor de presión, la opción relax modifica únicamente las posiciones atómicas teniendo que modificarse manualmente los parámetros de red, por lo cual relax es un proceso iterativo manual. La opción scf permite el cálculo de autoconsistencia y desde aquí se desprenden todos los cálculos para el presente trabajo, de aquí se desprenden también para Phonopy y Phono3py, es de este calculo que se obtiene el nivel de fermi, se realizan también análisis de convergencia para puntos K y energía cinética limite, valores que son importantes para los cálculos siguientes, los resultados más rigurosos sin embargo quedan almacenados en una librería específica de donde los ejecutables siguientes obtienen la información. La opción de cálculo nscf corresponde a no-autoconsistencia (non-self-consistent field) que como su nombre lo indica es un proceso similar a autoconsistencia, donde se calculan los valores propios de un sistema de puntos K bien definidos [56], previo a un cálculo de autoconsistencia. Finalmente, la opción bands difiere de nscf en el cálculo de valores propios, en bands se calculan a lo largo de una ruta de puntos K bien definidos sobre la zona de Brillouin irreducible. La ilustración 26 muestra gráficamente el proceso de cálculo en QE de forma secuencial.

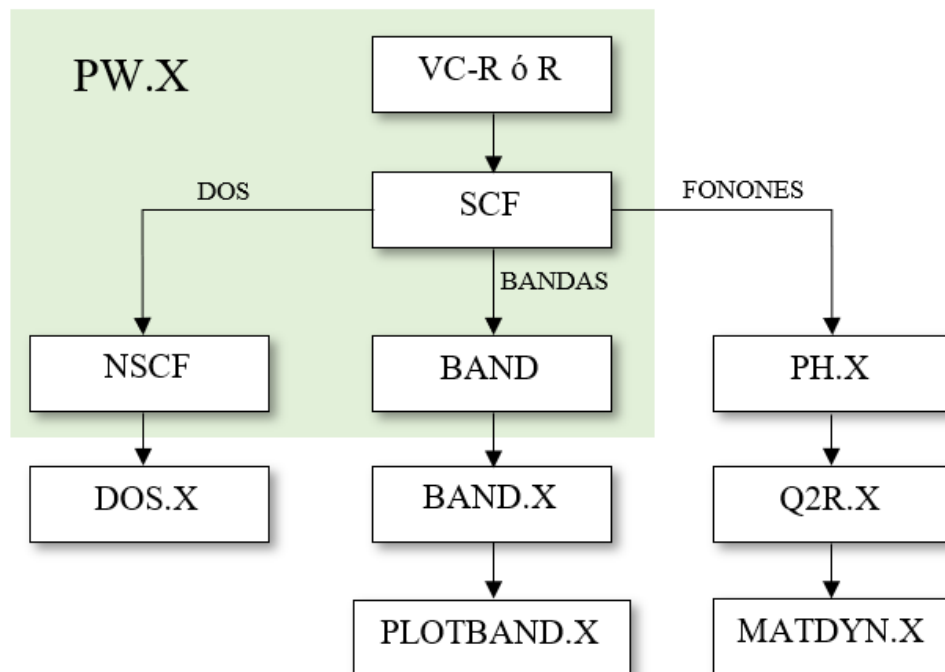


Ilustración 26: Esquema de flujo de trabajo detallado para Quantum Espresso. Elaboración propia.

3.3 ENSAYOS BÁSICOS DE SOFTWARE

A fin de demostrar en correcto uso e instalación del software Quantum Espresso y Phonopy, se realizarán ensayos básicos de cada software. Por motivos de tiempo se omitirá un ensayo de Phono3py, ThirdOrder y Boltztrap, en consecuencia, también se omitirá ShengBTE, dado el alto costo computacional. Para el caso de QE se realizará un cálculo de bandas electrónicas para el silicio (FCC), luego se determinarán propiedades térmicas mediante Phonopy y finalmente se determinará, se elige el silicio pues en los sitios web de cada software se encuentra disponible un ejemplo de este material para realizar una comparación de resultados.

Se comienza entonces por realizar vc-relax con PW en Quantum Espresso, para ello se requieren posiciones atómicas y parámetros de red, además un pseudo potencial, para obtener estos datos se acude en este caso a la información proporcionada por QE en su tutorial donde se encuentra que el pseudo potencial utilizado corresponde al Si.pbe-rrkj.UPF y parámetro de red $a = b = c = 3.867 \text{ \AA}$ [57], además se sabe que la estructura es tipo FCC.

Tabla 4: Posiciones atómicas iniciales para Si en alat.[57]

| Átomo | X | Y | Z |
|-------|------|------|------|
| Si | 0 | 0 | 0 |
| Si | 0.25 | 0.25 | 0.25 |

Con estos datos es posible escribir las instrucciones de entrada para vc-relax, se considerará una energía cinética límite (ecutwfc) de 60 y la energía límite para la densidad de carga será de 10 veces ecutwfc, en el mallado de puntos K se utilizó 6x6x6x1x1x1. Con esto se obtiene las posiciones atómicas finales, presentadas en la tabla 5.

Tabla 5: Posiciones atómicas finales para el silicio, en alat. Elaboración propia.

| Átomo | X | Y | Z |
|-------|-------|-------|-------|
| Si | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Si | 0.252 | 0.252 | 0.252 |

Se procede entonces al cálculo de autoconsistencia, para ello se consideran las nuevas posiciones atómicas encontradas mediante vc-relax, dado que el número de átomos es pequeño y el tipo de estructura es simple, se puede asegurar un resultado satisfactorio con un mallado de 8x8x8x0x0x0 para scf con un costo computacional despreciable, el resto de los parámetros permanecen invariantes. Además, se omite un análisis de convergencia de puntos K y energía cinética límite con relación a la energía total del sistema, puesto que es de esperar un bajo costo computacional y un análisis de convergencia sería más costoso computacionalmente que el cálculo como tal.

Con lo anterior se tienen resultados de autoconsistencia de nivel de Fermi igual a 6.5036 eV, una energía total de -15.741 Ry, con una precisión de $1.6 \cdot 10^{-9}$ para el cálculo de scf, como se

DESCRIPCIÓN COMPUTACIONAL

verá más adelante el nivel de Fermi será relevante más adelante a la hora de graficar las bandas electrónicas.

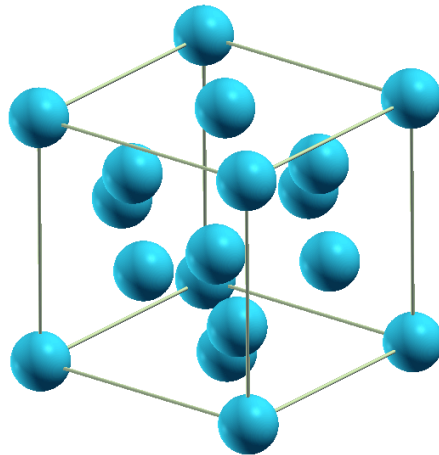


Ilustración 27: Estructura molecular del silicio con posiciones atómicas finales. Elaboración propia, mediante Xcrysden.

Se continúa entonces con el cálculo de bandas, se tiene que el número de estados de Konh-Sham es igual a 8, por tanto, este será el número de bandas calculadas mediante bands, la ruta a seguir debe ser la misma que se muestra en el tutorial de QE, a fin de poder comparar de manera directa los resultados obtenidos, la ruta dentro de la IBZ corresponde a L-G-X-U-G²⁴, donde cada letra representa un vector dentro de la IBZ. Mediante Xcrysden se traza esta ruta y se determinan los vectores.

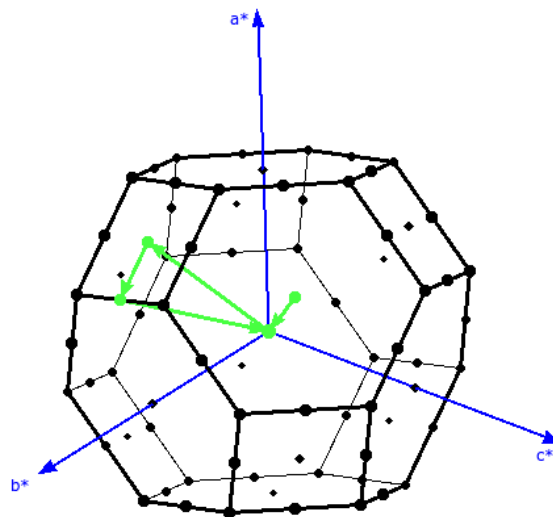


Ilustración 28: Ruta para el cálculo de bandas electrónicas en silicio. Elaboración propia mediante Xcrysden.

²⁴ El vector G o gamma (también denotado por Γ) usualmente se utiliza para referenciar el centro de la primera zona de Brillouin.

DESCRIPCIÓN COMPUTACIONAL

La ilustración anterior muestra gráficamente la ruta de cálculo, en la tabla 6 se detalla cada uno de los vectores, para el cálculo se utilizó un mallado regular de 50 puntos para cada vector.

Tabla 6: Vectores de ruta para cálculo de bandas electrónicas para silicio en unidades cristalinas b. Elaboración propia.

| | a | b | c |
|---|--------|--------|--------|
| L | 0.5000 | 0.5000 | 0.5000 |
| G | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| X | 0.5000 | 0.0000 | 0.5000 |
| U | 0.6250 | 0.0000 | 0.3750 |
| G | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |

Luego de esto solo resta el orden de bandas mediante BAND para luego obtener los datos para graficar los resultados mediante PLOTBAND. Estos ejecutables reciben ordenes muy simples que aluden a la ubicación donde se almacenan los archivos temporales. Por tanto, se procede entonces a graficar los resultados para la estructura de bandas.

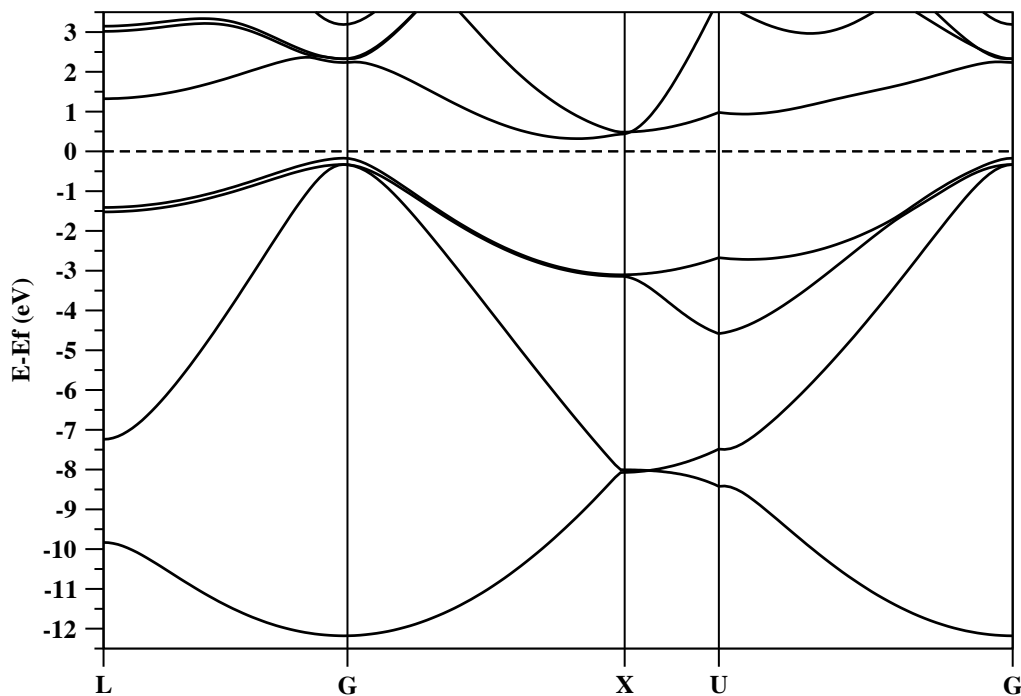


Ilustración 29: Grafica de estructura de bandas electrónicas para silicio, obtenida mediante QE. Elaboración propia.

A simple vista es posible comparar los resultados obtenidos, en la ilustración 30 se encuentra el resultado proporcionado por QE en su tutorial, como se puede apreciar ambas graficas son sumamente similares salvo muy pequeñas diferencias, cabe destacar que el cálculo antes detallado resulta ser más preciso que el expuesto por QE en su tutorial, por tanto, se ha realizado el ensayo de manera exitosa.

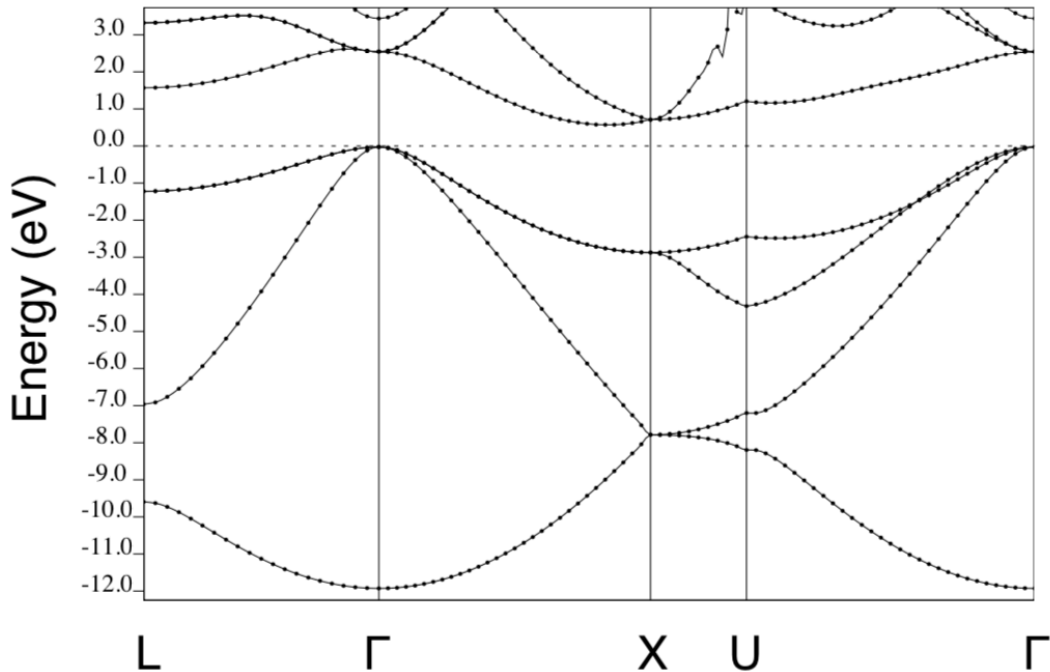


Ilustración 30: Grafica de estructura de bandas electrónicas para silicio fcc.[57]

Continuando con el software Phonopy, se utiliza el mismo archivo de autoconsistencia utilizado anteriormente pero esta vez se entrega de manera diferente los datos de la red cristalina, se hace uso de CELL_PARAMETERS y se debe cambiar IBRAV a 0, de esta forma no se indica de manera directa a qué tipo de estructura pertenece el material, esto pues Phonopy y Phono3py operan de esta manera, la supercelda se construyó con dimensión 2x2x2 con un total de 64 átomos, el mallado de puntos K fue de 2x2x2x1x1x1, con esto se obtuvo el siguiente resultado para calor específico a volumen constante (C_V), energía libre y entropía.

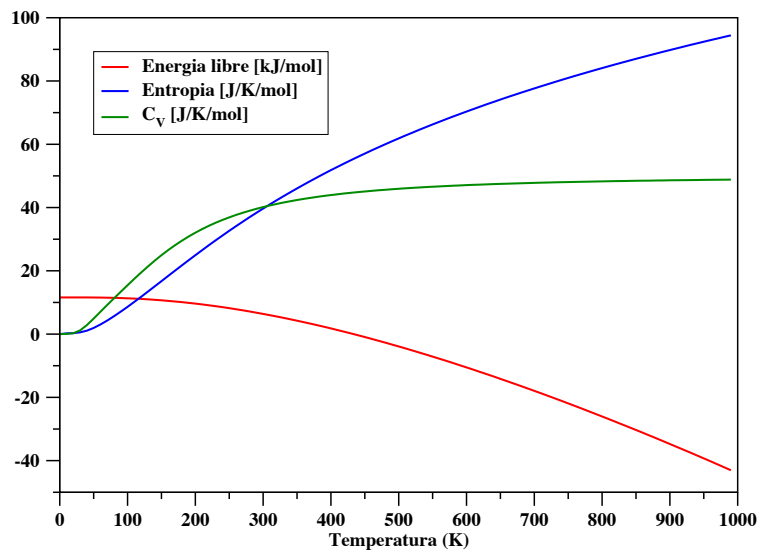


Ilustración 31: Grafica de propiedades térmicas para el silicio, obtenidas mediante Phonopy. Elaboración propia.

DESCRIPCIÓN COMPUTACIONAL

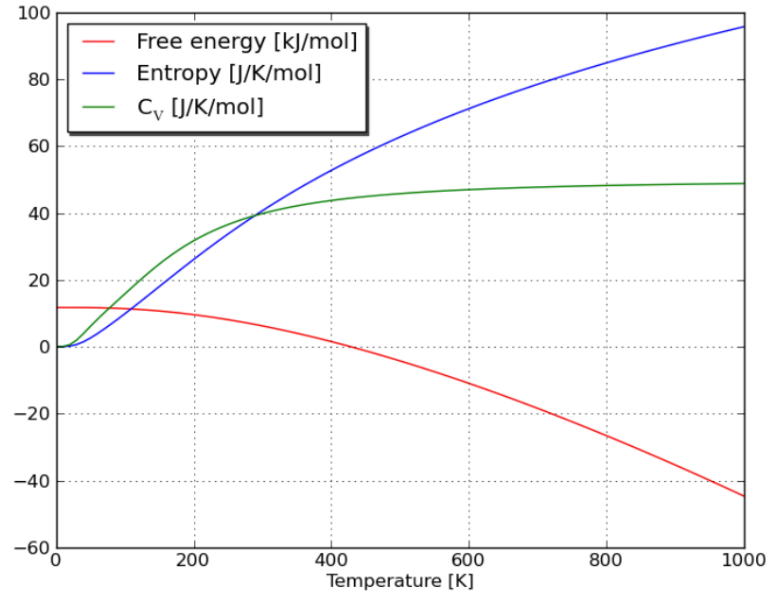


Ilustración 32: Resultado para propiedades térmicas del silicio.

La ilustración 32 muestra los resultados para el silicio proporcionado por los creadores de Phonopy, se puede apreciar fácilmente una clara coherencia entre los resultados obtenidos en este trabajo y los obtenidos por los creadores de Phonopy.

Los resultados obtenidos evidencian un correcto uso del software, tanto para Quantum Espresso, como para Phonopy, como se mencionó anteriormente, dado el enorme costo computacional de los cálculos en Phono3py se omitió un ensayo básico en dicho programa, no obstante, como es de esperarse una vez obtenidos los resultados para los materiales que se estudiaran en el presente documento, se realizara una exhaustiva comparativa de estos resultados con los existentes en la literatura, a fin de validar de manera certera los resultados obtenidos.

CAPITULO 4: SIMULACIONES DE MATERIALES

En este apartado se presenta el detalle de parámetros de cálculo para cada simulación realizada, además se presenta de manera breve y concisa los resultados obtenidos, en el capítulo siguiente se analizarán los resultados obtenidos.

4.1 SIMULACIÓN DE 1H-NbSe₂

A continuación, se detalla el proceso de simulación y sus correspondientes resultados para cada uno de los diferentes apartados, comenzando por un análisis de la estructura molecular, estructura de bandas electrónicas, densidad de estados electrónicos, fonones y propiedades térmicas.

4.1.1 Optimización de estructura

El proceso de relajación es un proceso iterativo donde se debe minimizar la energía y reducir la presión sobre la diagonal del tensor de presión, acercando lo más posible estos valores a cero, por otra parte, se deben corregir los parámetros de red y las posiciones atómicas según los resultados de la relajación de la estructura

Mediante el software Quantum Espresso (QE), se lleva a cabo el proceso de relajación de la estructura (usando pw.x²⁵), se comenzó utilizando los siguientes parámetros de red [58]: $a = 3.489 \text{ \AA}$, $b = 3.489 \text{ \AA}$, $c = 25 \text{ \AA}$, cabe destacar el valor de c es elevado pues el estudio sobre esta molécula es en dos dimensiones (o monocapa), se logra de esa forma aislar una capa de la red al reducir los efectos de interacción entre capas para ser considerados como despreciables, la energía cinética límite (cutoff energy) para funciones de onda plana se limitó a 50 Ry, la energía cinética límite para densidad de carga se fijó en 500 Ry pues los pseudo potenciales utilizados son ultrasoft, el umbral de convergencia para autoconsistencia en 1×10^{-8} . Los pseudo potenciales utilizados son PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) por tanto de método GGA, específicamente, Nb.pbe-nsp-van y Se.pbe-van, para el niobio y selenio respectivamente, ambos obtenidos de la librería de pseudo potenciales de Quantum Espresso. El mallado de puntos k utilizado fue $8 \times 8 \times 1$ sobre la primera zona de Brillouin usando el método Monkhorst-Pack, sin desplazamiento de malla.

Tabla 7: Posiciones atómicas iniciales para relajación [6].

| Posiciones atómicas iniciales (cristal) | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| | X | Y | Z |
| Nb | 0.000000000 | 0.000000000 | 0.25 |
| Se | 0.333333000 | 0.666667000 | 0.433541592 |
| Se | 0.333333000 | 0.666667000 | 0.566458408 |

Finalmente, luego de siete iteraciones de relajación, se obtuvo los siguientes resultados para la estructura cristalina, los parámetros de red finales son $a = b = 3.47421 \text{ \AA}$.

²⁵ pw.x es el nombre que recibe uno de los subprogramas de QE en sistemas operativos descendientes de UNIX, puede realizar relajación (r), relajación de celda variable (vc-relax), autoconsistencia (scf), bandas (bands), no autoconsistencia (nscf).

Tabla 8: Posiciones atómicas finales.

| Posiciones atómicas finales (cristal) | | | |
|---------------------------------------|-------------|-------------|--------------|
| | X | Y | Z |
| Nb | 0.000000000 | 0.000000000 | 0.25 |
| Se | 0.333333000 | 0.666667000 | 0.4338310903 |
| Se | 0.333333000 | 0.666667000 | 0.5661689097 |

El tensor de presión final queda:

Tabla 9: Tensor de presión.

| Presión (kbar) | | |
|----------------|------|------|
| 0.01 | 0.00 | 0.00 |
| 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| 0.00 | 0.00 | 0.10 |

La energía final del sistema resulta ser de -155.632 Ry, con estos resultados se procede a continuar con los cálculos de propiedades electrónicas del material, donde se hace uso de las posiciones atómicas y parámetros de red obtenidos en este apartado.

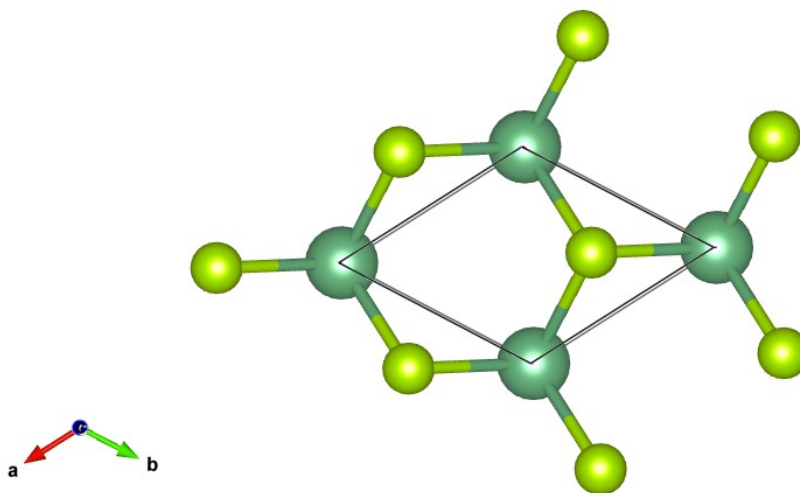


Ilustración 33: Celda unidad final de 1H-NbSe₂, en verde oscuro se muestran los átomos de niobio, mientras que en un tono más claro los átomos de selenio. Elaboración propia mediante software VESTA.

4.1.2 Cálculo de bandas electrónicas

El proceso de cálculo de bandas electrónicas parte por el cálculo de autoconsistencia (scf), de donde se obtiene la energía total, el nivel de fermi y la precisión del cálculo, luego se realiza el cálculo de bandas, no obstante, se requiere de bands.x (un subprograma de QE) para extraer y ordenar adecuadamente los datos de las bandas electrónicas para poder graficar esos resultados mediante plotband.x. Antes de lo anterior se debe realizar un análisis de convergencia en autoconsistencia para la energía cinética límite y puntos k , de esta forma se eligen de manera más adecuada para la simulación.

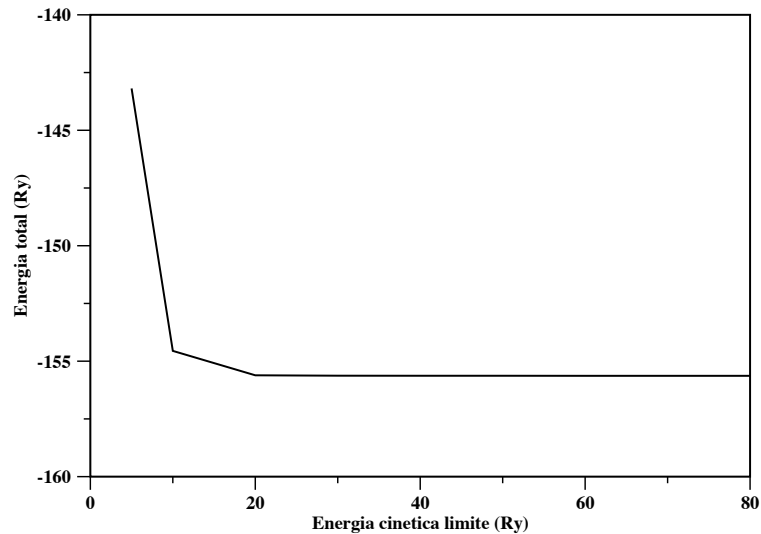


Ilustración 34: Estudio de convergencia de energía total y energía cinética límite (cutoff energy). Elaboración propia.

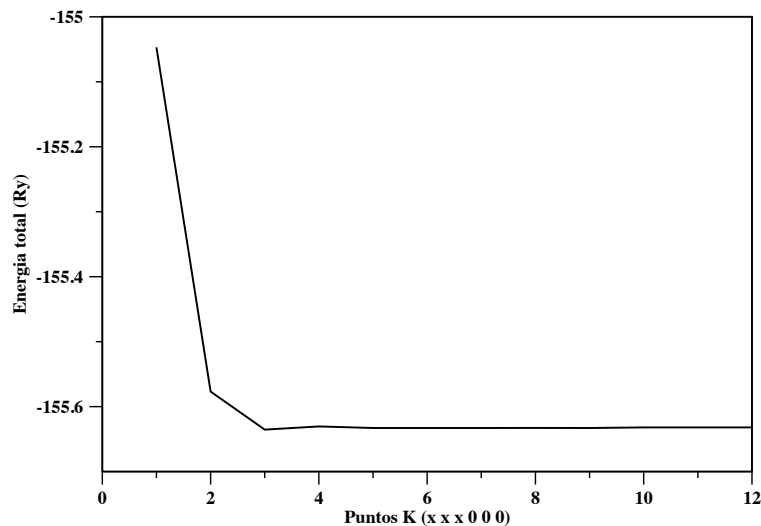


Ilustración 35: Estudio de convergencia de energía total y puntos k . Elaboración propia.

SIMULACIONES DE MATERIALES

De la ilustración 34 se puede observar que desde 25 Ry para la energía cinética límite, la energía total permanece prácticamente invariable, para asegurar un buen resultado en las simulaciones se considerara una energía cinética límite de 40 Ry para todos los cálculos restantes. Para el caso de los puntos k y la convergencia de la energía total del sistema, la ilustración 35 muestra que desde un mallado $6 \times 6 \times 1$ se obtiene buena precisión, no obstante, al igual que el caso anterior para asegurar resultados de calidad se opta por un mallado $8 \times 8 \times 1$, que no incrementa de manera significativa el costo computacional.

Con estos parámetros, junto a los de red y estructura hallados en el apartado anterior, se realiza el cálculo de autoconsistencia para el material. Se encontró que para el diseleniuro de niobio monocapa la energía de Fermi es de -1.8838 eV, la energía total resulto de -155.638 Ry, se obtuvo convergencia en 10 iteraciones, con una precisión de $6.7 \cdot 10^{-10}$.

Para el cálculo de bandas se consideró un numero de bandas de 17, esto pues el número de electrones es de 25, el número de bandas a calcular es igual a número de bandas de valencia, es decir la mitad del número de electrones, para el caso de átomos metálicos, se debe añadir un 20% más y como mínimo deben ser 4 bandas. La ruta (vectores) a través de la primera zona de Brillouin que se calculó las bandas electrónicas es gamma (G o Γ)-M-K-G, la ilustración 36 muestra gráficamente esta ruta.

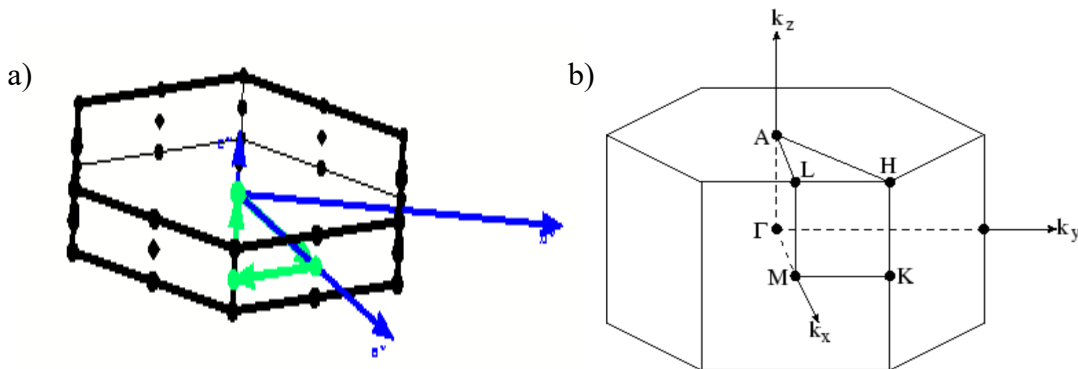


Ilustración 36: a) Ruta de cálculo para bandas electrónicas en la primera zona de Brillouin. En flechas verdes se indica la ruta G-M-K-G, mientras que las flechas azules corresponden a los vectores primitivos en el espacio recíproco (elaboración propia). b) Primera zona de Brillouin para estructura hexagonal (elaboración propia).

Tabla 10: Vectores de ruta para bandas electrónicas y sus correspondientes puntos k (mallado). Obtenido mediante Xcrysden.

| Punto | a | b | c | k |
|-------|--------------|---------------|----------|-----|
| G | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 50 |
| M | 0.500000 | 0.000000 | 0.000000 | 50 |
| K | 0.6666666667 | -0.3333333333 | 0.000000 | 50 |
| G | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 50 |

Posterior al cálculo de bandas electrónicas se realiza el orden de los datos obtenidos para la construcción de una gráfica de estados electrónicos (bandas), obteniéndose:

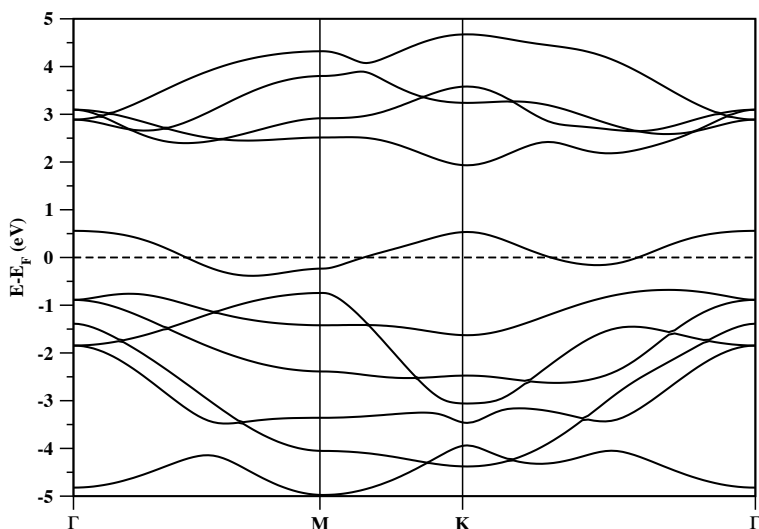


Ilustración 37: Grafica de bandas electrónicas para 1H-NbSe₂, ruta G-M-K-G. Elaboración propia.

La ilustración 37 muestra los resultados obtenidos para las bandas electrónicas mediante la simulación DFT, la línea punteada en la gráfica está ubicada en la energía de Fermi, cabe destacar que se situó el cero de la gráfica al nivel de Fermi, esto es -1.8838 eV, esto es, se modificaron los datos de las ordenadas como:

$$Y = Y + 1.8838$$

En tanto los vectores de onda reducidos no se modifican.

4.1.3 Cálculo de densidad de estados electrónicos

El cálculo de densidad de estados electrónicos al igual que el cálculo de bandas electrónicas es dependiente del cálculo de autoconsistencia, esto resulta evidente, pues la densidad de estado electrónicos es la cantidad de estados que comparten la misma energía en términos de magnitud entre dos puntos de alta simetría, el siguiente paso en este cálculo es la no-autoconsistencia (nscf) el cual, como su nombre lo indica, no es un cálculo auto-consistente para la densidad electrónica, si no que utiliza el resultado del cálculo anterior para determinar densidad de carga, densidad de estado electrónicos y bandas electrónicas. Posterior a estos dos cálculos se hace uso de dos.x (parte de Quantum Espresso) el cual determina finalmente la densidad de estados y entrega un archivo con estas.

Para el cálculo SCF se utilizó el mismo archivo de entrada usado para el cálculo de bandas, para NSCF se duplico el numero de puntos k en comparación a SCF, el número de bandas calculadas fue de 17.

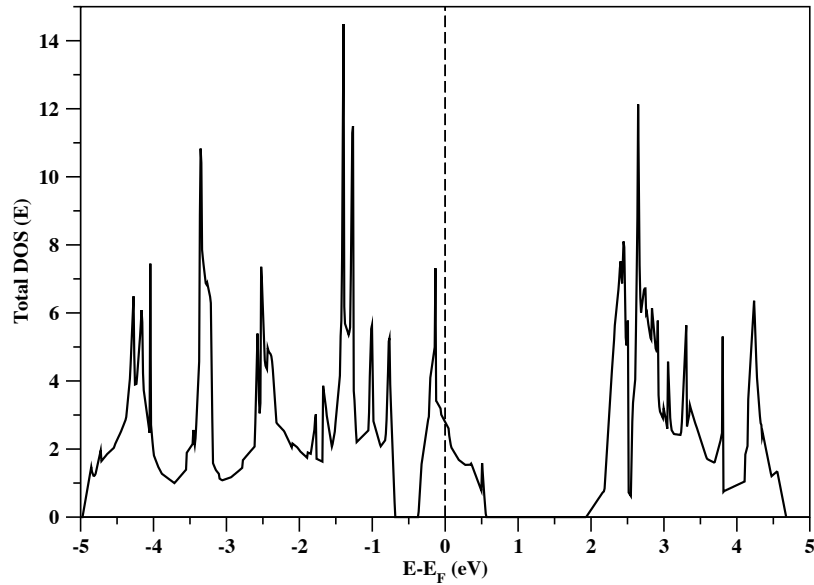


Ilustración 38: Grafica de densidad de estados electrónicos para 1H-Nbse₂, Elaboración propia.

La ilustración 38 muestra el resultado obtenido para la densidad de estados electrónicos, donde la línea punteada indica el nivel de Fermi, al igual que en el caso de las bandas electrónicas se ajustó los datos, para ubicar el nivel de Fermi en el cero de la gráfica, para este caso, mediante:

$$X = X + 1.8838$$

Una gráfica muy importante es donde se incluye la densidad de estados electrónicos y la estructura de bandas electrónicas, entre ambas debe existir una correlación dado lo expuesto anteriormente, en la ilustración 39 se puede apreciar dicha correlación de manera gráfica.

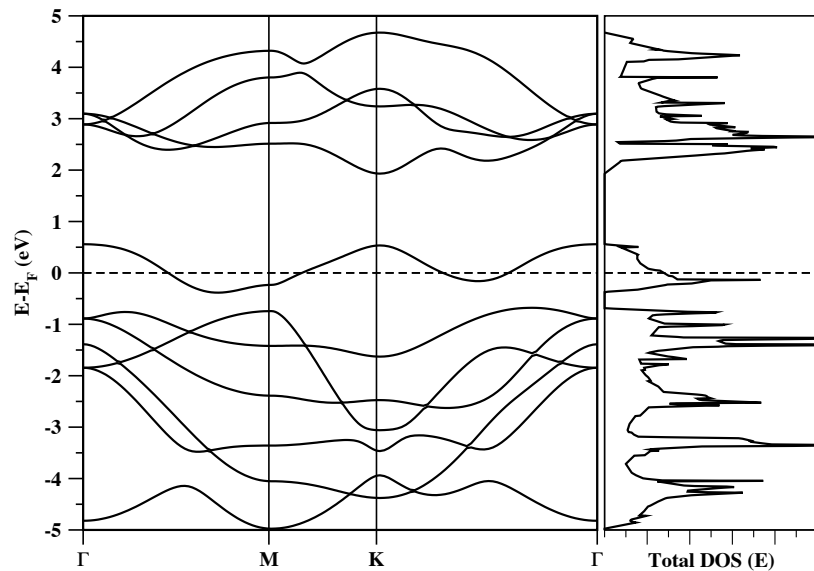


Ilustración 39: Grafica de bandas electrónicas y densidad total de estados electrónicos. Elaboración propia.

4.1.4 Cálculo de fonones

Para este cálculo se utiliza el mismo archivo de autoconsistencia antes utilizado, sin embargo para este propósito se incrementa los puntos K, para el archivo de entrada para fonones (PH) se considera un mallado de puntos q de 12x12x1 para la supercelda, la ruta dentro de la IBZ sobre la cual se calcularon los fonones corresponde a la misma ruta utilizada para estructura de bandas electrónicas G-M-K-G, para el cálculo de frecuencia se utilizaron 1000-500-500-500 puntos de cálculo para cada vector respectivamente.

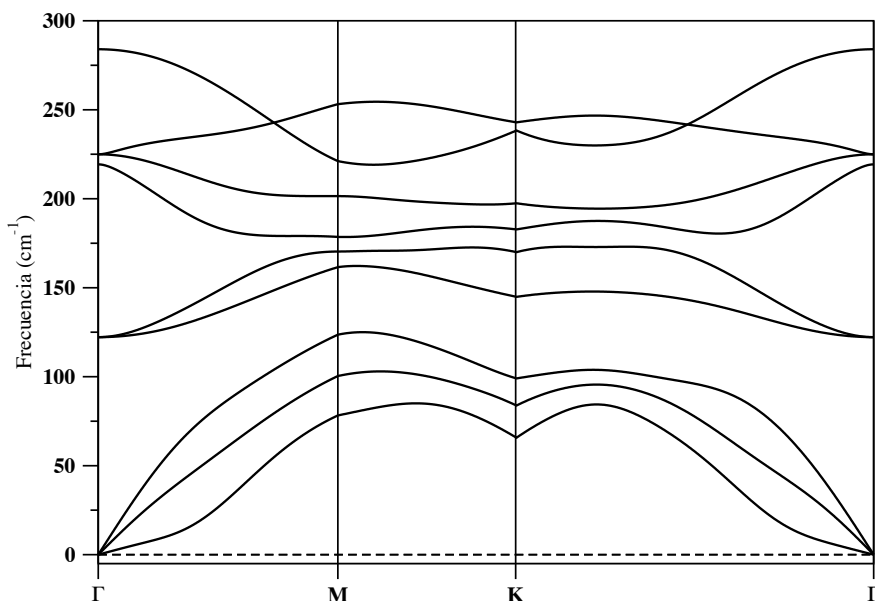


Ilustración 40: Estructura de bandas de fonones para 1H-NbSe₂. Elaboración propia.

4.1.5 Cálculo de conductividad térmica de red

El cálculo de conductividad térmica de red se realiza mediante Phono3py, se comienza con un archivo de autoconsistencia para QE modificado para entregar los parámetros de red mediante “CELL_PARAMETERS” con IBRAV=0²⁶, es decir, no se indica de manera directa el tipo de estructura cristalina que se desea analizar, con esto Phono3py genera la supercelda y los correspondientes desplazamientos, la supercelda se generó con una dimensión de 2x2x1 y 24 átomos, el número de desplazamientos obtenidos fue de 171, para cada uno de estos desplazamientos debe realizarse un cálculo de autoconsistencia, en dicho cálculo se utilizó un mallado de puntos K de 4x4x1 en cada desplazamiento, el rango de temperatura utilizado para el cálculo fue de 0-1000 K con paso de 10 K. La gráfica a continuación muestra el resultado obtenido.

²⁶ Ambos parámetros mencionados corresponden a instrucciones para Quantum Espresso.

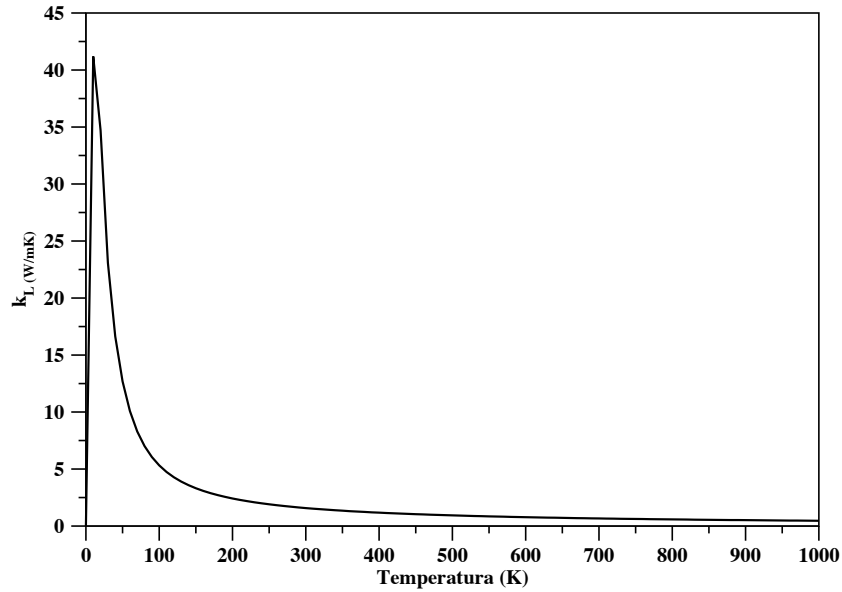


Ilustración 41: Grafica de K_L con relación a la temperatura para 1H-NbSe₂, de 0 a 1000 K. Elaboración propia.

Para efectos de ingeniería es importante conocer el valor de esta propiedad en un rango de temperatura más cotidiano, en virtud de esto la ilustración a continuación presenta una gráfica para k_L en un rango de temperatura de 300-800 K.

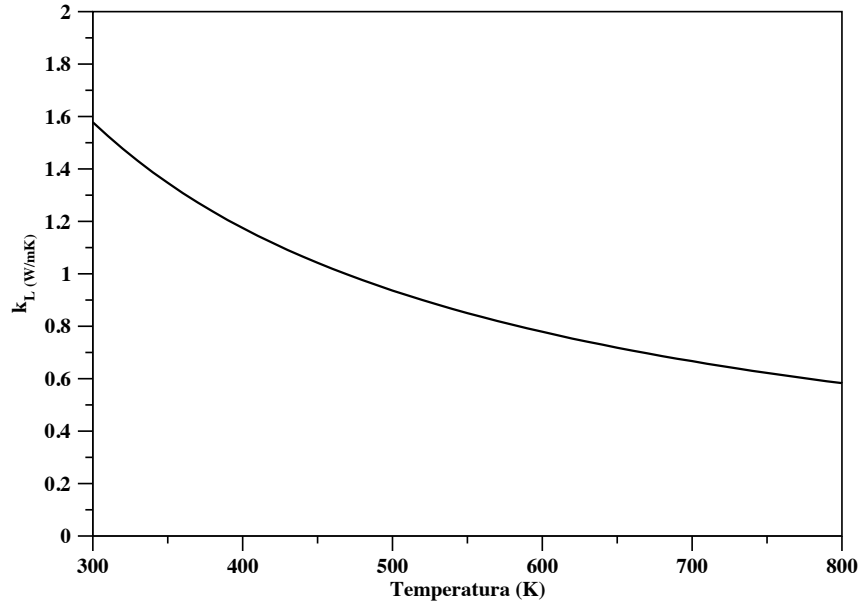


Ilustración 42: Grafica K_L con relación a la temperatura para 1H-NbSe₂, para un rango de 300-800 K, mediante Phono3py. Elaboración propia.

El cálculo de conductividad térmica de red se ha realizado también utilizando el software Thidrororder y ShengBTE, se comenzó por realizar un pequeño análisis de convergencia para la distancia entre átomos vecinos se calculó la conductividad térmica con distancias de 3, 4 y 5 Å

SIMULACIONES DE MATERIALES

con una supercelda de $2 \times 2 \times 1$, esto último a fin de agilizar el proceso, se encontró que para una distancia entre átomos vecinos superior a 4 Armstrong la conductividad térmica de red no varía, en virtud de esto se ha considerado una distancia de 5 Å entre átomos vecinos para los cálculos siguientes, se utilizó una supercelda de $3 \times 3 \times 1$ con un total de 27 átomos, una vez completado en cálculo de las IFC de tercer orden, se realizó un análisis de convergencia para el mallado en ShengBTE de la forma $N \times N \times 1$ comenzando desde 10 hasta hallar convergencia, la ilustración a continuación muestra este proceso.

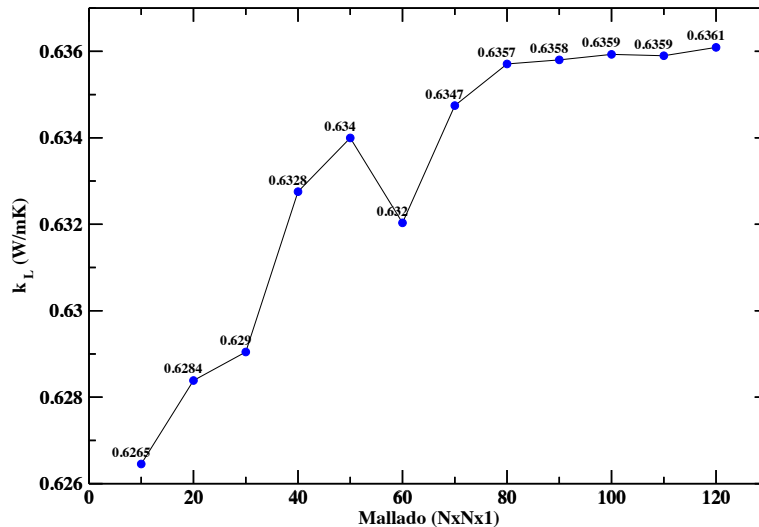


Ilustración 43: Análisis de convergencia para k_L en función del mallado en ShengBTE a una temperatura de 300 K. Elaboración Propia.

Con esto es posible observar que un mallado $100 \times 100 \times 1$ asegura un buen resultado, teniendo esto en cuenta se calcula la conductividad térmica de red hasta los 800 K la ilustración a continuación muestra la curva obtenida.

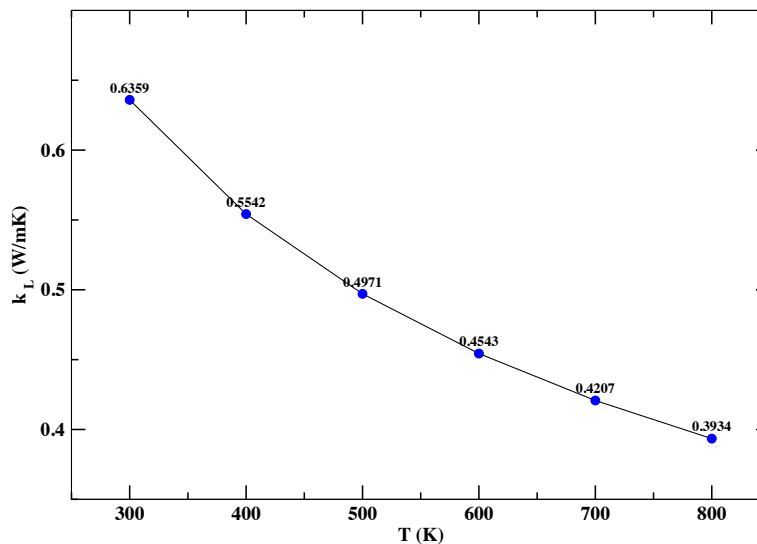


Ilustración 44: k_L con relación a la temperatura mediante ShengBTE. Elaboración propia.

A una temperatura de 300 K mediante el uso de Phono3py se obtuvo un valor de conductividad térmica de red 1.596 W/mK, mientras que mediante ShengBTE se obtuvo un valor de 0.6359 W/mK

4.1.6 Cálculo de calor específico a volumen constante, entropía y energía libre

Este cálculo se desarrolla mediante Phonopy, el software utiliza un archivo de autoconsistencia de QE para generar la supercelda igual manera que en Phono3py, en este caso se obtienen una supercelda y tres desplazamientos para una dimensión de $2 \times 2 \times 1$ y 28 átomos, al igual que en el caso anterior se ha de realizar un cálculo de autoconsistencia para cada desplazamiento, de esta forma se obtiene las IFC de segundo orden, el mallado de puntos K utilizado fue de $4 \times 4 \times 1$, el rango de temperatura calculado fue de 0-1000 K.

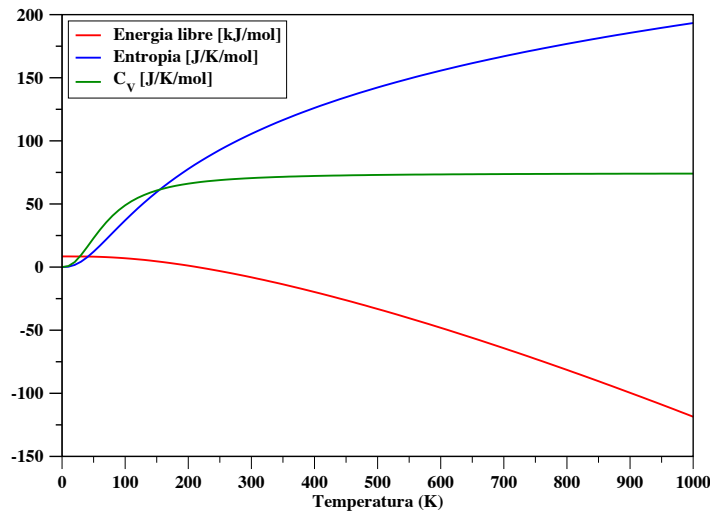


Ilustración 45: Grafica de resultados obtenidos para propiedades térmicas de 0-1000 K. Elaboración propia.

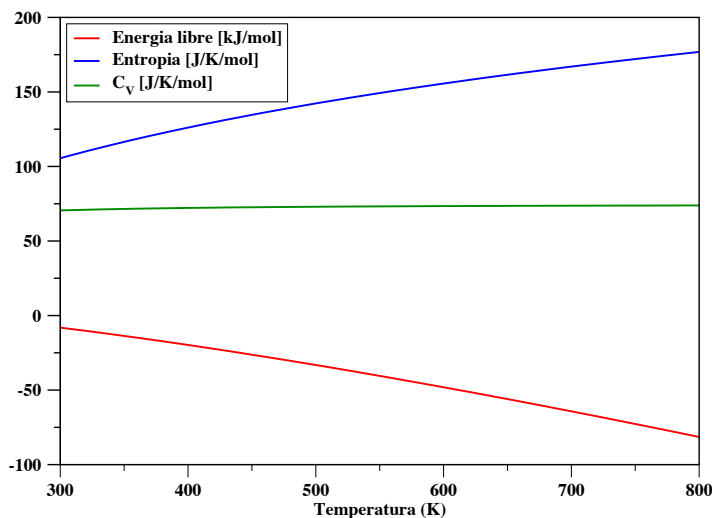


Ilustración 46: Grafica de resultados obtenidos para propiedades térmicas de 300-800 K. Elaboración propia.

4.1.7 Cálculo de propiedades electrónicas y ZT

Para este propósito se empleó el software BoltzTrap, haciendo uso del resultado obtenido anteriormente para el cálculo de no-autoconsistencia, no requiere de más parámetros para realizar el cálculo que indicar el paso de temperatura que en este caso se fijado en 10 K. Con esto se obtuvo la conductividad térmica electrónica, coeficiente Seebeck y conductividad eléctrica a una temperatura de 300 K.

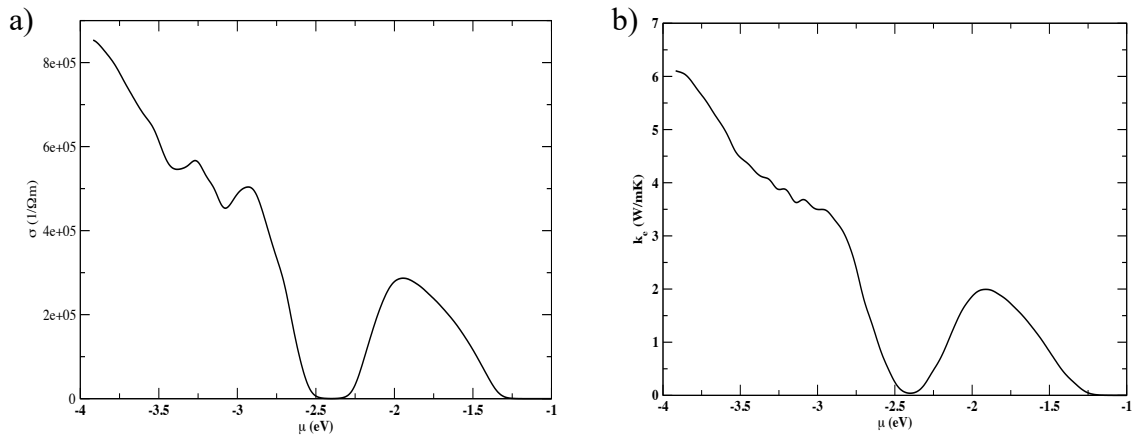


Ilustración 47: a) Conductividad eléctrica en función de la energía. Elaboración propia. b) Conductividad térmica electrónica en función de la energía. Elaboración propia.

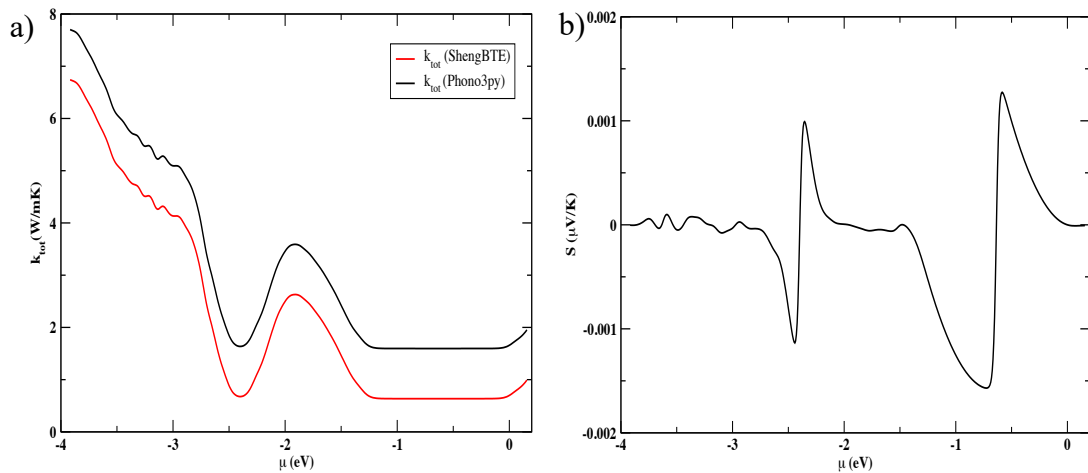


Ilustración 48: a) Conductividad térmica total, considerando ambos resultados obtenidos para la conductividad térmica de red. Elaboración propia. b) Coeficiente de Seebeck en función de la energía. Elaboración propia.

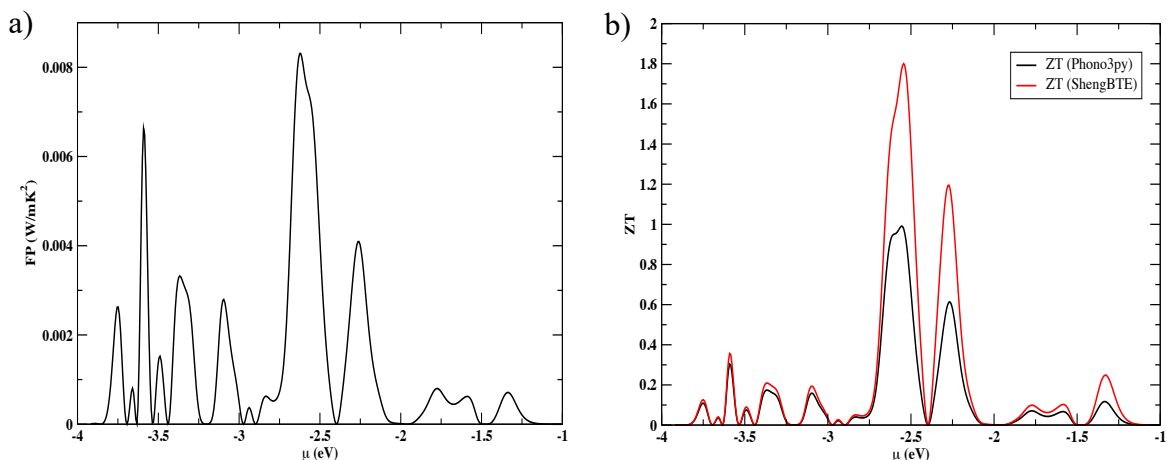


Ilustración 49: a) Factor de potencia en relación con la energía. Elaboración propia. b) ZT en relación con la energía. Elaboración propia.

4.2 SIMULACIÓN M-VO₂

Se presenta a continuación los detalles computacionales para la simulación de dióxido de vanadio en fase rutilo y los resultados obtenidos.

4.2.1 Optimización de estructura

Para comenzar con el equilibrio de la estructura, se utilizó las siguientes posiciones atómicas y parámetros de red, $a = b = 4.59 \text{ \AA}$ y $c = 2.82 \text{ \AA}$, la estructura cristalina corresponde a una tetragonal, también se le suele llamar rutilo. Mediante vc-relax se realiza la relajación de la estructura cristalina, para este cálculo se consideró una energía cinética límite de 60 Ry y una energía límite de densidad de carga de 600 Ry, para la celda dinámica se empleó el método BFGS que corresponde a un método quasi-Newtoniano, con $8 \times 8 \times 8$ en los puntos K.

Tabla 11: Posiciones atómicas iniciales en crystal.

| | X | Y | Z |
|---|-------------|-------------|--------------|
| V | 0.500000000 | 0.500000000 | 0.500000000 |
| V | 0.000000000 | 0.000000000 | 0.000000000 |
| O | 0.218307927 | 0.814484688 | 0.359513270 |
| O | 0.814484688 | 0.218307927 | 0.359513270 |
| O | 0.718311645 | 0.718311645 | -0.140488736 |
| O | 0.314486843 | 0.314486843 | -0.140488736 |

Los pseudopotenciales utilizados corresponden a tipo PAW (Projected Augmented Wave) y PBE, específicamente V.pbe-spnl-kjpaw_psl.1.0.0.UPF para el vanadio y O.pbe-n-

SIMULACIONES DE MATERIALES

kjpaw_psl.1.0.0.UPF para el oxígeno, estos potenciales son elegidos por dar buenos resultados sin ser de un alto costo computacional.

Tabla 12: Posiciones atómicas finales en crystal. Elaboración propia.

| | X | Y | Z |
|---|-------------|-------------|-------------|
| V | 0.500000000 | 0.500000000 | 0.500000000 |
| V | 0.000000000 | 0.000000000 | 0.000000000 |
| O | 0.200619492 | 0.799380508 | 0.500000000 |
| O | 0.799380508 | 0.200619492 | 0.500000000 |
| O | 0.700619492 | 0.700619492 | 0.000000000 |
| O | 0.299380508 | 0.299380508 | 0.000000000 |

Tabla 13: Tensor de presión obtenido de la estructura. Elaboración propia.

| Presión (kbar) | | |
|----------------|------|------|
| 0.04 | 0.00 | 0.00 |
| 0.00 | 0.04 | 0.00 |
| 0.00 | 0.00 | 0.03 |

La energía total del sistema encontrada es de -595.171 Ry, con esto se tiene la estructura optimizada, con una diagonal en el tensor de presión muy cercano a cero y la energía total del sistema.

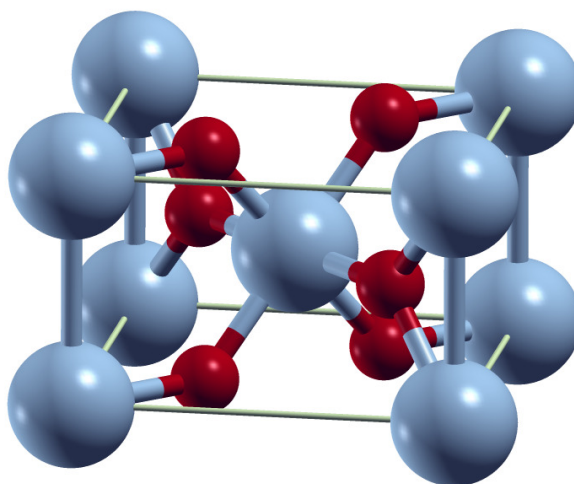


Ilustración 50: Estructura final de VO₂, en rojo se muestran los átomos de oxígeno, en gris los átomos de vanadio. Elaboración propia mediante Xcrysden.

4.2.2 Cálculo de bandas electrónicas

Se realiza en primera instancia un análisis de convergencia para puntos K y energía cinética límite en relación con la energía total del sistema mediante autoconsistencia. Para ello se calcula autoconsistencia con modificando estos parámetros.

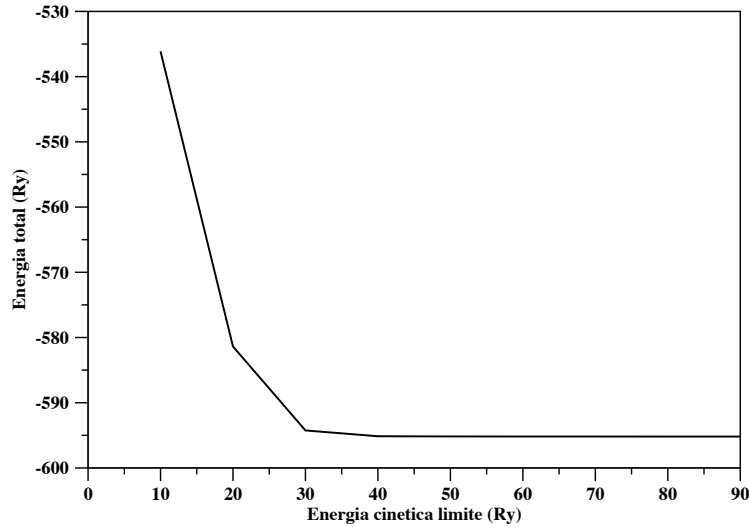


Ilustración 51: Grafica de energía total en relación con la energía cinética límite. Elaboración propia.

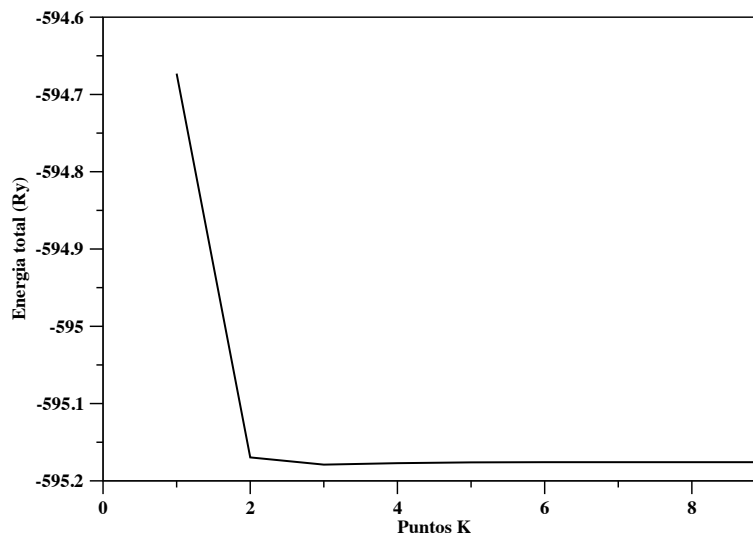


Ilustración 52: Grafica de energía total con relación a puntos K. Elaboración propia.

De la ilustración 51 se puede observar que desde una energía cinética límite de 40 Ry el valor de la energía total se estabiliza en gran manera, para el caso de los puntos K se aprecia que desde un mallado 4x4x4 en adelante el valor de la energía total se estabiliza. Considerando lo anterior en adelante se utilizará un mallado de 6x6x6 para los puntos K y una energía cinética límite de 60 Ry, esto implica un rango de energía límite para densidad de carga de 480-720 Ry, fijándose en 600 Ry.

SIMULACIONES DE MATERIALES

Con lo anterior se realiza en cálculo de autoconsistencia, obteniéndose una energía total de -595.1758 Ry con una precisión de 2.3×10^{-9} , la energía de fermi se encontró situada 11.0841 eV.

Para el cálculo de bandas electrónicas se sobre dimensionó el número de bandas a calcular, calculando 90 bandas, la ruta dentro de la IBZ corresponde $\Gamma - X - R - Z - \Gamma - R - A - \Gamma - M - A - Z$ gráficamente esta ruta se puede apreciar en la ilustración 42, para cada vector se utilizo un mallado de 100 puntos.

Tabla 14: ruta de vectores para cálculo de bandas electrónicas de VO₂. Elaboración propia.

| | a | b | c |
|----------|--------|--------|--------|
| Γ | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| X | 0.0000 | 0.5000 | 0.0000 |
| R | 0.0000 | 0.5000 | 0.5000 |
| Z | 0.0000 | 0.0000 | 0.5000 |
| Γ | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| R | 0.5000 | 0.5000 | 0.5000 |
| A | 0.0000 | 0.5000 | 0.5000 |
| Γ | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| M | 0.5000 | 0.5000 | 0.0000 |
| A | 0.5000 | 0.5000 | 0.5000 |
| Z | 0.0000 | 0.0000 | 0.5000 |

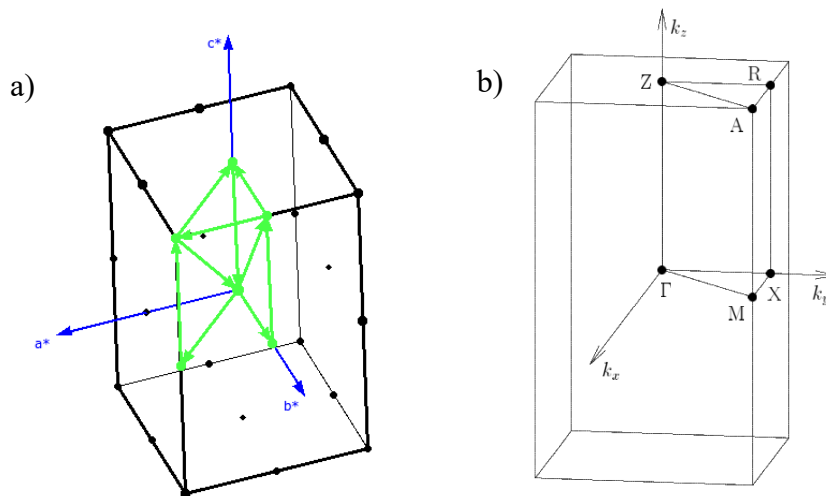


Ilustración 53: a) Ruta para el cálculo de bandas electrónicas en la primera zona de Brillouin para VO₂. Obtenido mediante Xcrysden. Elaboración propia. b) Primera zona de Brillouin para estructura tetragonal [12].

Con los vectores expuestos en la tabla 14 se calcula la estructura de bandas electrónicas obteniéndose la siguiente grafica.

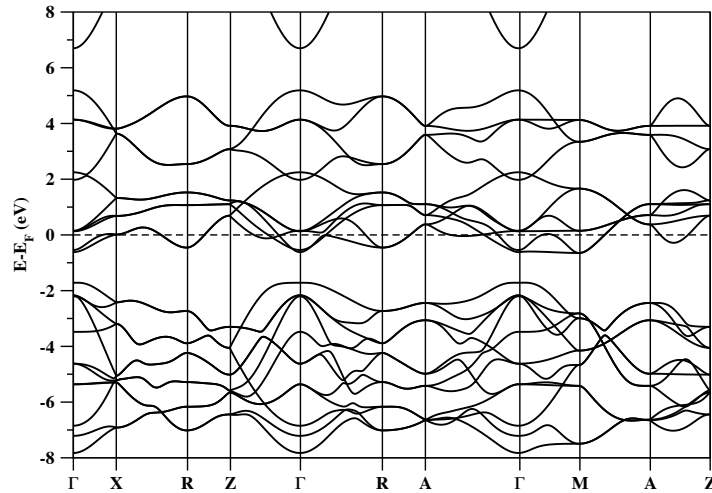


Ilustración 54: Grafica de bandas electrónicas para VO₂ ruile. Elaboracion propia.

La grafica anterior, muestra el resultado obtenido, cabe destacar que se ha situado el cero para la energía al nivel de Fermi mediante la transformación:

$$Y = Y - 11.0841$$

4.2.3 Cálculo de densidad de estados electrónicos

Para este propósito se ha de emplear el mismo resultado de autoconsistencia obtenido en el apartado anterior, continuando con el flujo de trabajo, se ha de proceder con el cálculo de no-autoconsistencia en este punto se duplica el número de puntos K en relación a autoconsistencia y el número de bandas a calcular es igual al utilizado en el cálculo de bandas electrónicas, 90. Posterior a esto se emplea el cálculo de densidad de estados electrónicos mediante DOS, finalmente se obtiene el siguiente resultado.

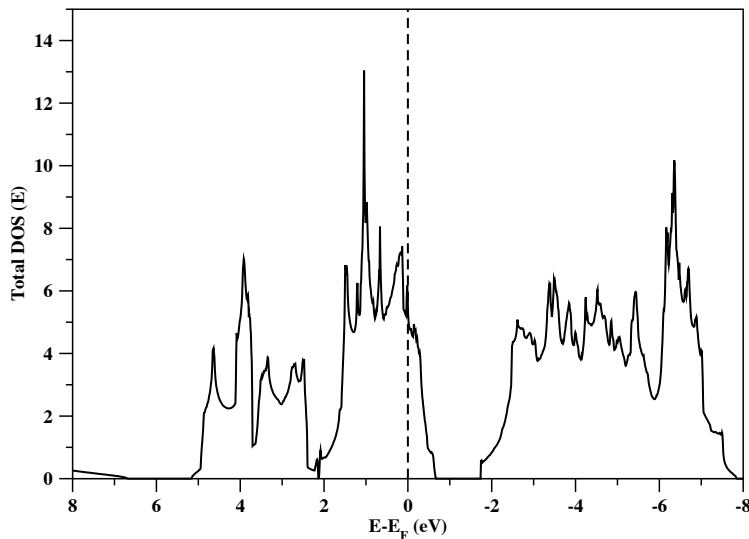


Ilustración 55: Grafica de densidad de estados electrónicos obtenida para VO₂. Elaboración propia.

El resultado obtenido para la densidad de estados electrónicos es consistente con el resultado obtenidos mediante el cálculo de bandas electrónicas, este hecho se aprecia de mejor manera en la ilustración 56. Esta concordancia entre estos resultados muestra que han sido realizados de manera coherente y que por tanto son buenos candidatos a ser un resultado correcto para este material.

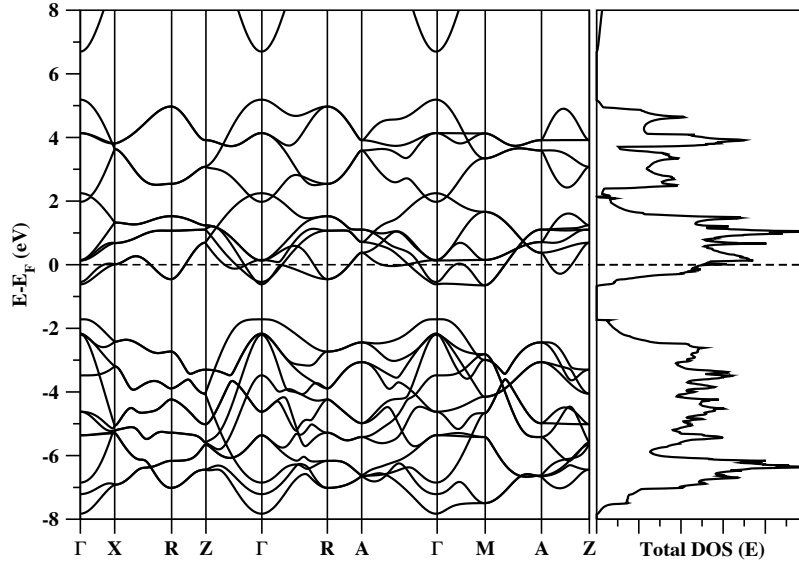


Ilustración 56: Grafica de bandas electrónicas y densidad de estados para VO₂ rutilo. Elaboración propia.

4.2.4 Cálculo de Fonones

En el cálculo de fonones para este material se empleó un mallado de 3x3x3 en los puntos q para la supercelda, se incrementó previamente al igual que el caso anterior el mallado de puntos k para autoconsistencia a 12x12x12, la ruta utilizada para el cálculo de frecuencias corresponde a Z-Γ-R-A-M-Γ-X sobre la primera zona de Brillouin, la tabla a continuación detalla las direcciones de alta simetría, para cada vector se utilizó una división de 1000 puntos de cálculo. El resultado obtenido para las frecuencias se expone en la ilustración 57.

Tabla 15: Direcciones de alta simetría sobre la primera zona de Brillouin para cálculo de fonones en VO₂(R).

| | a | b | c |
|---|--------------|--------------|--------------|
| Z | 0.0000000000 | 0.0000000000 | 0.5000000000 |
| Γ | 0.0000000000 | 0.0000000000 | 0.0000000000 |
| R | 0.0000000000 | 0.5000000000 | 0.5000000000 |
| A | 0.5000000000 | 0.5000000000 | 0.5000000000 |
| M | 0.5000000000 | 0.5000000000 | 0.0000000000 |
| Γ | 0.0000000000 | 0.0000000000 | 0.0000000000 |
| X | 0.0000000000 | 0.5000000000 | 0.0000000000 |

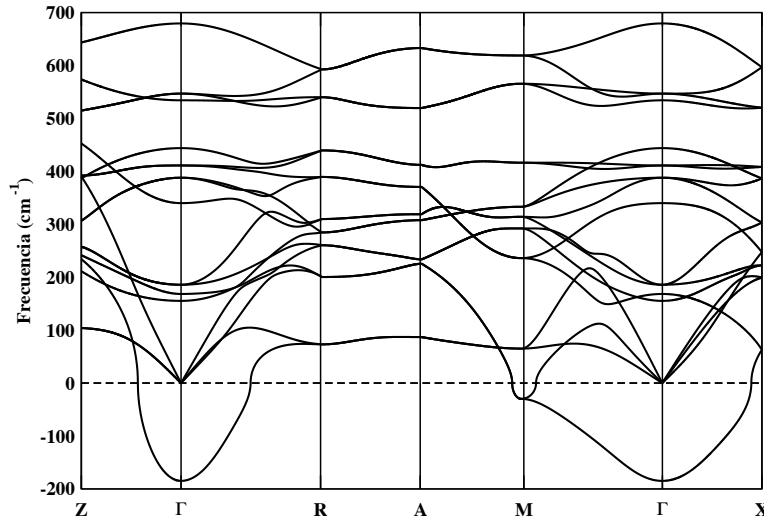


Ilustración 57: Frecuencia de fonones calculada a través de la ruta de alta simetría para VO₂ rutile. Elaboración propia.

La ruta elegida pasa por gran parte de la zona de Brillouin, además es ampliamente utilizada por otros autores, esto permite realizar una comparación directa, si bien no todos los autores hacen uso de la misma ruta, es posible realizar comparaciones sin mayores complicaciones puesto que en algunos casos solo varía el orden en que se eligieron los puntos de alta simetría para trazar la ruta para el cálculo de fonones.

4.3 ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este apartado se estudiara a fondo los resultados obtenidos, considerando los factores que influyeron en dicho resultado, se analizaran las implicancias de estos mismos y se compararan con los resultados presentes en la literatura.

4.3.1 1H-NbSe₂

Los resultados obtenidos para la estructura cristalina producto del proceso de relajacion son tremendamente satisfactorios, este hecho se evidencia mediante el tensor de presion obtenido puesto que en su diagonal los valores alcanzados son muy cercanos a cero, esto quiere decir que las posiciones atomicas estan muy proximas al estado de minima energia para la estructura cristalina hexagonal dada, esto resulta muy provechoso para los siguientes pasos dentro del proceso de simulacion computacional mediante DFT, puesto que es la base para los calculos siguientes.

La estructura de bandas electronicas obtenidas es consistente con los datos recopilados del material, se aprecia en la ilustracion 39 que existen bandas electronicas al nivel de Fermi, por tanto el material simulado ha de comportarce como un conductor electrico, esto se debe a que no existe un salto de energia entre las bandas de valencia y las bandas de conductividad (band gap), por otro lado, el resultado obtenido para la densidad estados es coherente con el resultado

SIMULACIONES DE MATERIALES

obtenido para las bandas electrónicas, esto quiere decir que ambos cálculos se han realizado correctamente y consistentemente, no obstante es importante aclarar en este punto que si bien, la correlación entre ambos cálculos resulta satisfactoria, no quiere decir que no pueda mejorarse mediante un cálculo más refinado de ambos procesos.

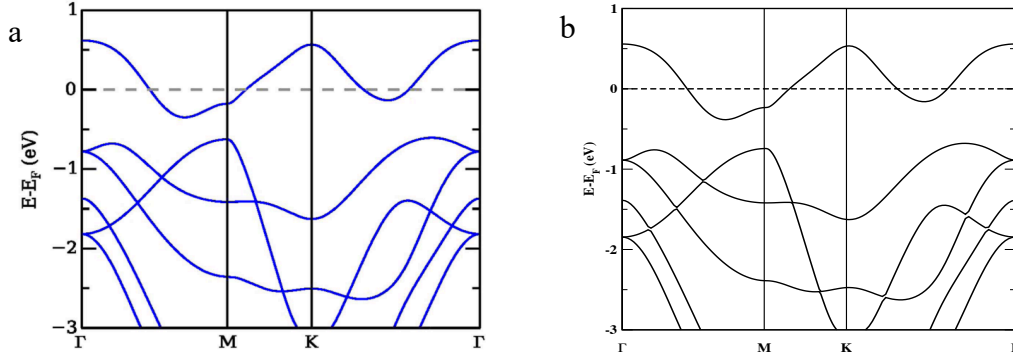


Ilustración 58: Comparación de bandas electrónicas obtenidas. a) Estructura de bandas para NbSe₂ monocapa, obtenidas mediante simulación DFT por [6]. b) Resultado obtenido para bandas electrónicas (elaboración propia).

Como es posible apreciar en la ilustración 58 con respecto al autor [6] los resultados obtenidos son evidentemente idénticos a los expuestos por el autor antes mencionado, no obstante el autor obtuvo ese resultado por mecanismo significativamente diferente, ampliando la celda primitiva a una supercelda de 3x3x1 utilizando un malla de puntos k de 100x100x1, este mecanismo es significativamente más ineficiente (desde un punto de vista computacional) que el empleado en este trabajo puesto que implica un mayor número de átomos, sin embargo es de gran utilidad a la hora de verificar resultados pues dos vías diferentes convergen a una misma solución, esto podría considerarse como un indicio de que los resultados obtenidos pueden acercarse a la realidad física del material. Para este caso no hace falta recurrir a la densidad de estados puesto que si las bandas electrónicas son prácticamente idénticas también lo será la densidad de estados.

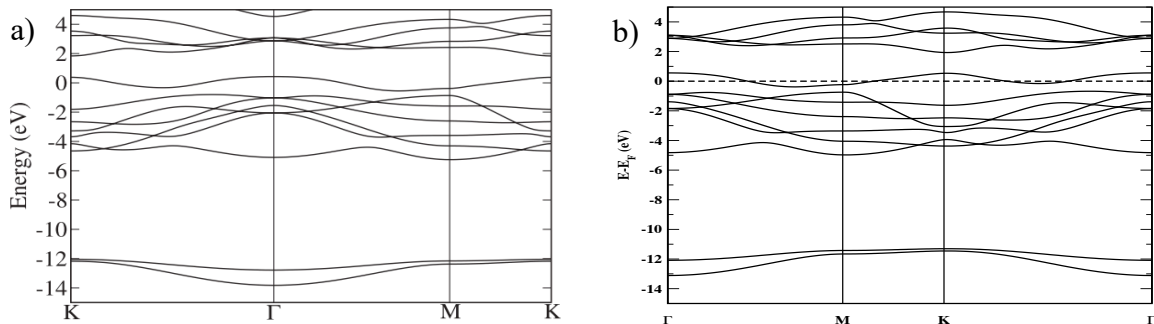


Ilustración 59: Comparación de estructura de bandas electrónicas para NbSe₂ monocapa. a) Bandas electrónicas obtenidas mediante simulación DFT [31]. b) Resultado obtenido para bandas electrónicas (elaboración propia).

A diferencia del caso anterior la comparativa no es directa, pues la ruta elegida por el autor [31] para el cálculo de bandas difiere de la elegida en este trabajo, no obstante, es posible comparar observando los trazos entre los puntos de alta simetría. Si se observa los trazos de Γ -M se puede apreciar una gran similitud entre ambos resultados, lo mismo ocurre de M-K, sin embargo la principal diferencia radica en el punto Γ , en la gráfica “a” se puede apreciar una banda extra a un valor cercano a los 5 eV esto puede explicarse por el número de bandas que han sido calculadas por el autor que han de ser un número mayor a las calculadas en este trabajo, no obstante como se vio anteriormente esto no implica mayores diferencias, para este caso en particular. Cabe destacar que el autor no proporciona detalles del proceso de simulación del material, por lo que no es posible comparar el procedimiento empleado. Como en este caso la comparación de la estructura de bandas no es directa, aunque los puntos de alta simetría son los mismos en ambos casos, el orden de la ruta dificulta su comparación, por ello para este caso resulta de gran utilidad comparar la densidad de estados total que deben ser muy similares, presentando una diferencia significativa en la densidad de estados a una energía de 5 eV, por lo expuesto anteriormente. La ilustración 60 muestra una comparativa entre las densidades de estados electrónicos antes mencionadas, en ella se puede apreciar una clara similitud, como se menciona a 5 eV existe una pequeña diferencia, no obstante sorprende más la diferencia que se puede apreciar en el intervalo de -11 a -14 eV la gráfica “b” presenta una densidad de estados mayor llegando a un máximo de 8 estados/eV mientras que la gráfica “a” solo alcanza un valor máximo cercano a 6 estados/eV, esta es una pequeña diferencia entre los resultados obtenidos y los expuestos por el autor [31].

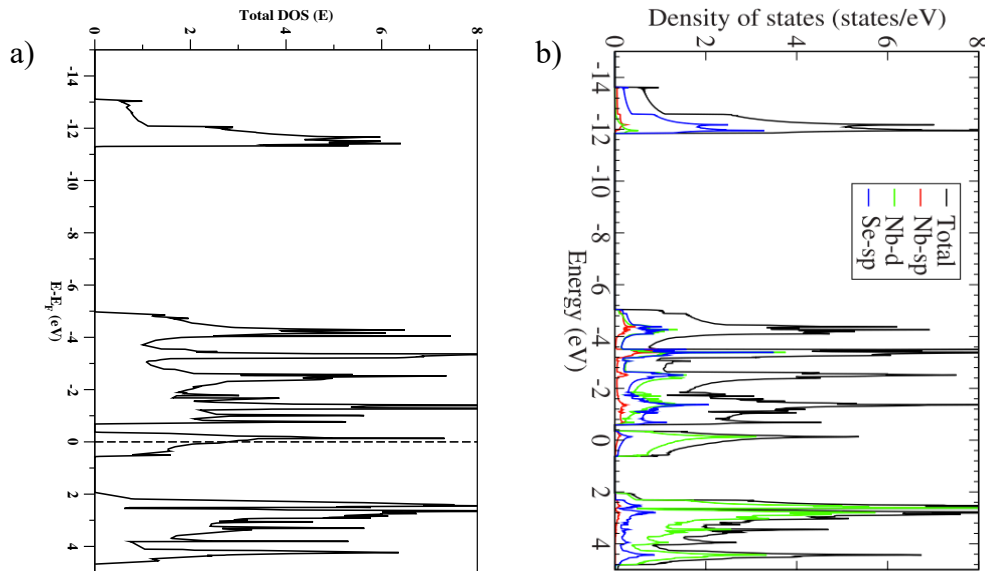


Ilustración 60: Comparativa densidad de estados electrónicos NbSe₂. a) resultado obtenido de DOS total (elaboración propia). b) DOS total y parcial mediante DFT [31].

Se analiza ahora el resultado obtenido para el cálculo de fonones antes expuestos en la ilustración 40, por si solo este resultado parece ser falta de refinamiento, cabe destacar que el cálculo de fonones y propiedades térmicas de red es de un alto costo computacional, en este

estudio no se conto con un gran equipo computacional, por ende los resultados obtenidos deben ser vistos teniendo en cuenta este hecho, se puede apreciar claramente una caída abrupta en el valor de la frecuencia de los modo vibracionales actusticos (modos que en gama su frecuencia es cero) en el punto de alta simetria K, tambien es facil de ver una falta de suavidad general sobre los puntos M y K, pese a esto no se aprecia valores de frecuencias negativas lo que implica que no existe valores negativos en la diagonal de la matriz dinamica de modos.

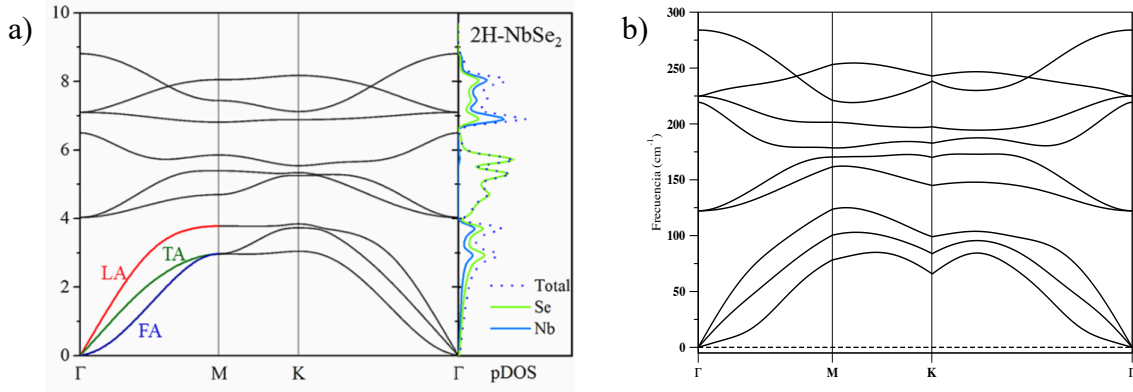


Ilustración 61: Comparativa de frecuencia de fonones. a) frecuencia en THz para 2H-NbSe₂ mediante DFT [34]. b) resultado obtenido para fonones de 1H-NbSe₂ (elaboración propia).

Como se observa en la grafica “a” de la ilustracion anterior las curvas en general son mas suaves que las obtenidas en este trabajo, sin embargo se debe tener en cuenta que en ella se calcula el material considernado una capa mas, en terminos de simulacion eso puede igualarse ampliando la supercelda en c o eje z, en este caso el autor [34] ha implementado una supercelda de 5x5x1 con una mallado de puntos k de 36x36x1, ademas ha empleado un pseudopotencial LDA, por lo general se sabe que estos pseudopotenciales no son mejores que un GGA, existen excepciones, sin embargo es probable que las diferencias entre estos resultados expuestos en la ilustracion 61 sea debido al refinamiento de puntos k y el tamaño de la supercelda.

Pasando a las propiedades termicas de este material, se comienza por analizar el resultado que se obtuvo para la conductividad termica de red, la que fue determinada en este estudio mediante dos software, mediante Phono3py se obtuvo un valor de 1.596 W/mK, en ShengBTE se obtuvo un valor de 0.6359 W/mK la diferencia entre ambos resultados es considerable, el factor mas diferencial entre ambos metodos empleados es el tamaño de la supercelda, 2x2x1 y 3x3x1 respectivamente, se empleo de esa forma pues se estaba limitado por el hardware disponible para el calculo, el calculo en Phono3py requiere de mas memoria RAM por ello solo fue posible extender la supercelda hasta las dimensiones dadas, si se contrastan estos resultados con lo hallado en la literatura, se puede apreciar en la tabla a continuacion que el reusltado obtenido mediante ShengBTE es mas cercano al obtenido por otros autores.

Tabla 16: Resumen de resultados y comparación con la literatura para la conductividad térmica en NbSe₂ monocapa.

| | [34] | [41] k_{Tot} | Phono3py | ShengBTE |
|--------------|-------|----------------|----------|----------|
| $k_L (W/mK)$ | 0.423 | 2.1 | 1.596 | 0.6359 |

Según la tabla anterior, el resultado obtenido mediante Phono3py dista en gran manera del resultado obtenido por el autor [34], es importante destacar que el autor ha empleado el software ShengBTE para realizar la simulación, esto es determinante, no obstante el autor [41] reporta un valor más cercano al resultado de Phono3py, el autor ha realizado una medición experimental de una lamina ultrafina del material que no debe considerarse como monocapa, para comparar de manera más precisa se debe además tener en cuenta el espesor y la conductividad térmica electrónica.

El calor específico a volumen constante obtenido mediante Phonopy a 300 K es de 70.517 J/K/mol y la entropía arroja un valor de 105.54 J/K/mol si se compara este resultado con los expuestos por el autor [42] en la tabla 2, que corresponden a resultados experimentales a 298,15 K, se aprecia una mínima diferencia con los resultados obtenidos que puede deberse a la calidad de simulación o a esa pequeña diferencia de temperatura.

Finalmente en relación a las propiedades termoelectricas obtenidas la conductividad térmica total encontrada es expuesta en la ilustración 48 se correlaciona de buena manera con lo reportado por el autor [41], hallándose un valor de 2.62 y 3.58 W/mK usando el resultado obtenido con ShengBTE y Phono3py respectivamente, para el caso del ZT un valor de 0.013 y 0.018, en el mismo orden mencionado antes, estos resultados resultan ser bastante desalentadores, dado que el valor obtenido para ZT es considerablemente bajo, el coeficiente de Seebeck encontrado es de $-2.4 \cdot 10^{-5}$ lo que es un valor muy dispar con relación a la literatura.

4.3.2 VO₂ Rutile

La estructura cristalina del dióxido de vanadio se relajó mediante el método de celda variable, obteniéndose resultados muy buenos evidenciados por el tensor de presión donde los valores alcanzados en la diagonal de este, son del orden de 10^{-2} esto se traduce en que las posiciones atómicas halladas en este proceso son muy cercanas a las posiciones atómicas que minimizan la energía de la molécula en la estructura cristalina dada.

Las bandas electrónicas calculadas para este material muestran que el material posee un comportamiento eléctrico metálico conductor de electricidad esto pues existen bandas electrónicas al nivel de Fermi, esto implica que no existe band gap y las bandas de valencia forman un continuo con las bandas de conductividad, la ilustración 54 explica de manera detallada este resultado, ahora bien, si se compara este resultado con resultados expuestos por otros autores se puede ver que coinciden en gran manera en ciertos casos como se ejemplifica a continuación.

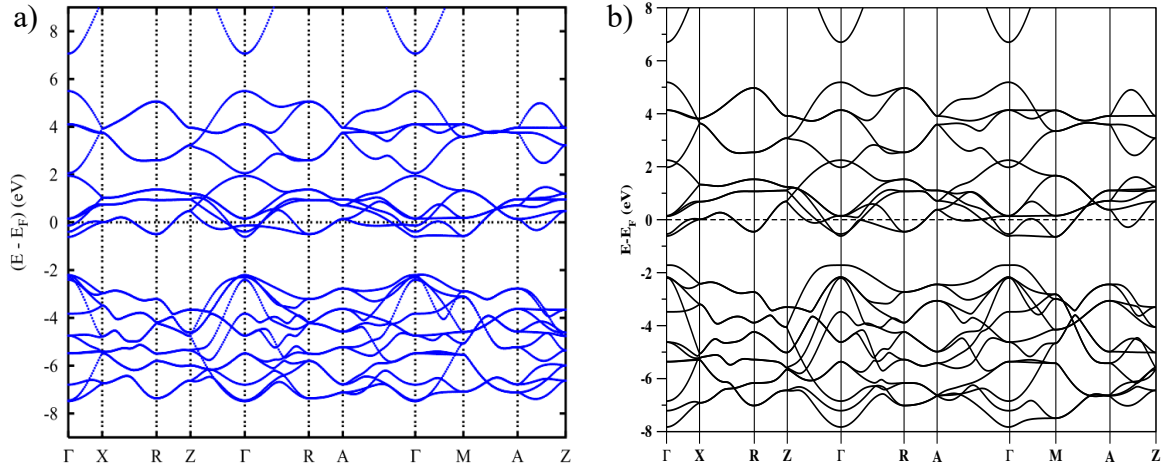


Ilustración 62: Comparativa de estructura de bandas electrónicas para VO₂ rutile. a) estructura de bandas electrónicas [12]. b) resultado obtenido para bandas electrónicas (elaboración propia).

En la ilustración anterior se pueden apreciar diferencias muy pequeñas entre ambas gráficas de bandas, el autor [12] no detalla de manera precisa los detalles computacionales para la simulación realizada, entre la información que proporciona se halla que ha utilizado un pseudopotencial tipo LDA lo cual difiere con el utilizado en este estudio, la ruta utilizada coincide con la utilizada en el presente documento, por ende la comparación es directa. Esto es una buena base para los cálculos siguientes, al igual que en el caso del NbSe₂, el resultado de bandas electrónicas hace innecesario una verificación mediante densidad de estados.

Pasando al cálculo de fonones observando la ilustración 57, se ve la presencia de frecuencias negativas, lo cual no es un buen indicio para el cálculo, implica la existencia de modos negativos los cuales no tienen sentido físico, esto indica que hay un problema en la simulación que puede ser debido a una supercelda pequeña o debido al pseudopotencial. Si se compara el resultado de fonones con el autor [55] se ve en la gráfica “1-a” de la ilustración 63 que también presenta valores de frecuencia negativa, entre los detalles computacionales expuestos en la publicación se destaca el uso de un pseudopotencial tipo GGA y el uso del software Phonopy para el cálculo de fonones, el autor expone otros detalles, sin embargo no son de interés para este trabajo. Por otro lado, la gráfica 2 de la ilustración 64 muestra el resultado obtenido por el autor [14] basados en simulación DFT, en este caso se utilizó un pseudopotencial HSE (Heyd–Scuseria–Ernzerhof) que corresponde a un pseudopotencial híbrido, esto reafirma la hipótesis antes mencionada.

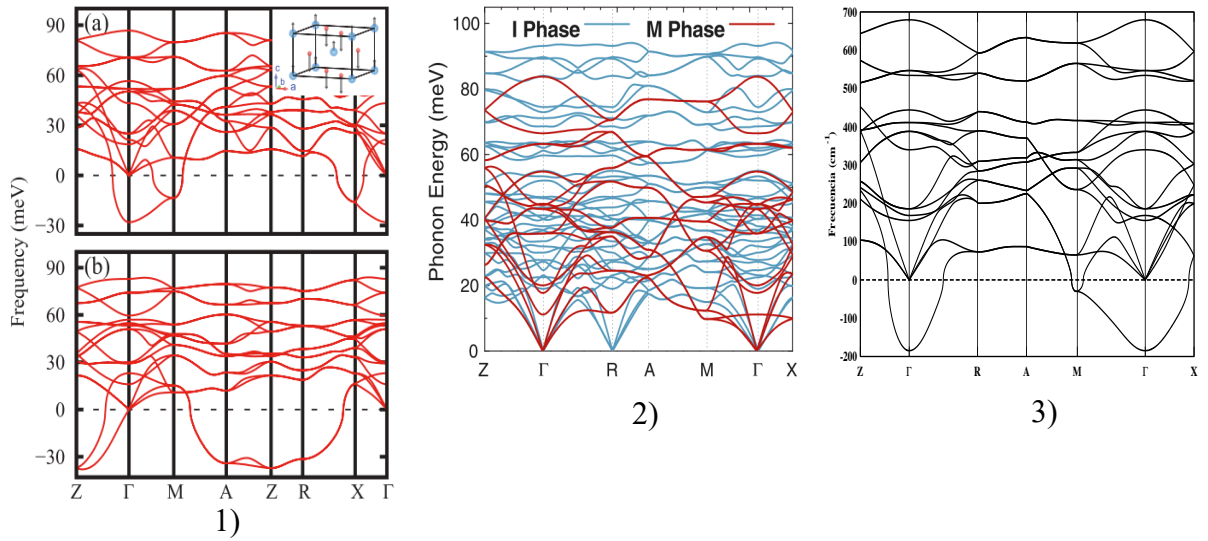


Ilustración 63: comparativa de fonones para VO_2 . 1) Frecuencia de fonones según [55] a) utilizando DFT. b) utilizando DFT+U. 2) Frecuencia de fonones según [14]. 3) resultado obtenido (elaboración propia).

El autor [59] incluye en su estudio un análisis DFT haciendo uso de pseudo potenciales híbridos HSE y PBE para el funcional de correlación de intercambio además de un estudio experimental obteniendo los siguientes resultados.

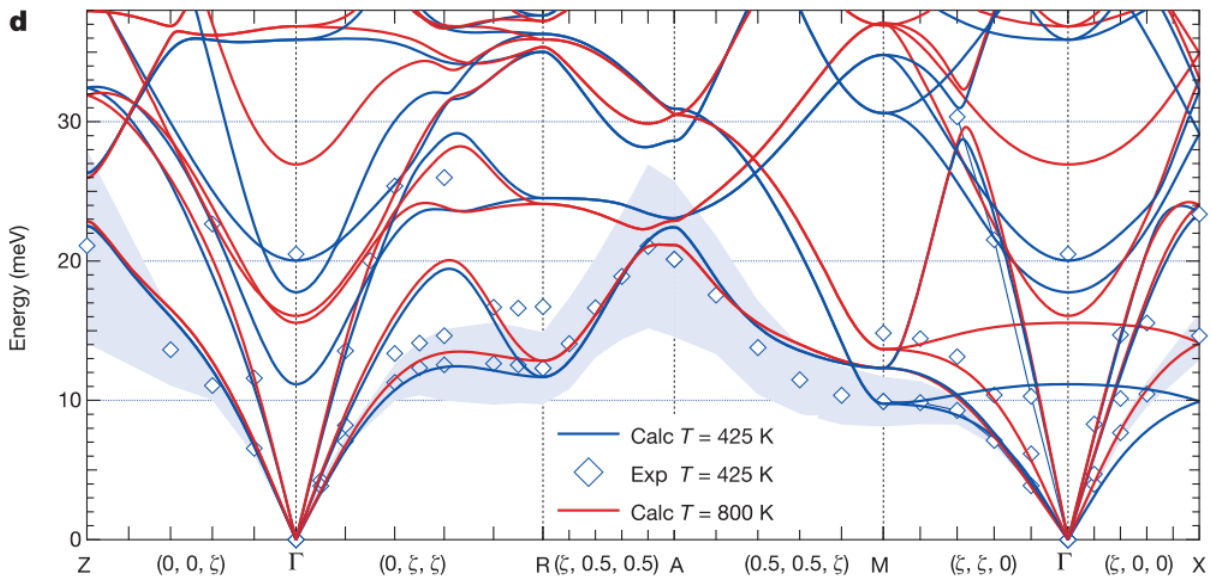


Ilustración 64: Fonones experimentales y teóricos calculados mediante DFT usando un pseudopotencial HSE [59].

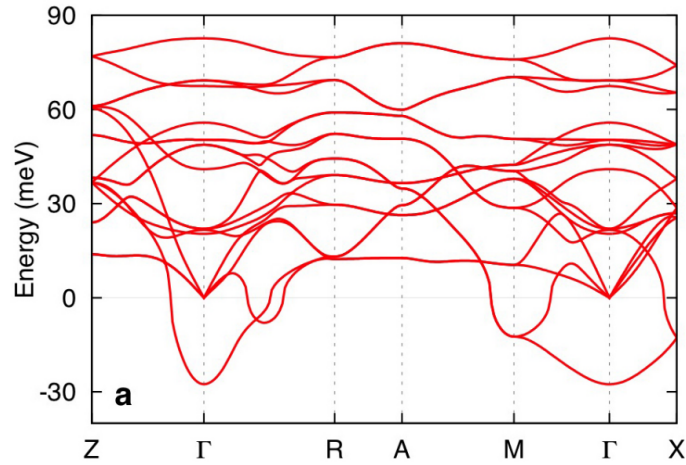


Ilustración 65: Fonones obtenidos mediante simulación DFT usando un pseudopotencial PBE [59].

Si se compara ahora la ilustración 65 con el resultado obtenido en este trabajo, se ve una clara similitud entre ambos trabajos, ahora bien, se debe aclarar que la similitud no es sinónimo de un buen resultado, en este caso, puesto que ambas gráficas presentan valores de frecuencias negativas lo cual carece de sentido físico por ende implica un error en el cálculo.

CONCLUSIONES

En relación al primer material simulado 1H-NbSe₂ monocapa se obtuvo un resultado de excelente calidad para la bandas electronicas y densidad de estados, esto asegura una buena estimacion de la propiedades electricas del material, realizado con una alta eficacia en terminos de costo computacional, como se vio anteriormente en los detalles computacionales empleados en dicha simulacion, son de menor costo que los empleados por algunos autores en la literatura encontrada. Las propiedades termicas calculadas son tambien bastante proximas a las expuestas por otros autores, es importante destacar la gran diferencia que existe entre softwares a la hora calcular ciertas propiedaes fisicas de los materiales y tambien de los recursos que requieren para llevar a cabo dicha tarea, con ShengBTE se obtuvo una conductividad termica de red a 300 K de 0.6359 W/mK mientras que con Phono3py alcanzo 1.596 W/mK, para este resultado no solo influyo el uso de softwares distintos sino tambien el tamaño de la supercelda, una posible mejora para un posterior estudio de este material seria el de realizar el calculo de conductividad termica con una supercelda mucho mas amplia como por ejemplo 5x5x1 o incluso mas, a fin de descartar este parametro con una fuente de error en la simulacion computacional, si bien en el calculo de fonones de este material se encontro que la simulacion no fue de lo mejor, habiendo estudiado el caso del dióxido de vanadio, se puede atribuir la falta de refinamiento al tamaño de la supercelda y el numero de puntos k, como ultima alternativa realizar el cambio de pseudopotencial para los elementos implicados.

El caso del dióxido de vanadio en su fase metalica resulto ser bastante peculiar, los resultados obtenidos para sus propiedaes electronicas, mediante el uso de un pseudopotencial con funcional de correlacion de intercambio tipo PBE, resultaron ser de buena calidad, sin embargo a la hora de calcular los modos vibracionales de la estructura, se encontro la presencia de frecuencias o modos negativos lo cual carece de sentido fisico, lo que implica una mala simulacion del material, se demostro que este error no implica un error en el estudio de bandas electronicas puesto que el material se comporta como es de esperarse. Como mejora para la simulacion de este material, a la hora de determinar sus propiedaes termicas, se propone el uso de un pseudopotencial HSE, PBE0 o un BLYP que corresponden a pseudopotenciales que se acercan a un pseudopotencial B3LYP, de igual manera para los funcionales no locales.

Desalentador a ha sido el resultado hallado para las propiedades termoelectricas del diseleniuro de niobio, pues la figura de merito hallada es considerablemente baja, por tanto su eficiencia en la conversión de energia termica en energia electrica tambien lo es, no obstante, no todo esta dicho para este material, existen diversos metodos para modificar las propiedades termoelectricas de un material, el dopaje por ejemplo es una de ellas, para trabajos futuros con este material, se sugiere realizar este tipo de ensayos, esto, en la busqueda de reducir la conductividad termica total del material o incrementar el coeficiente de seebeck.

Finalmente la propiedades determinadas en este trabajo, y el trabajo en si mismo, resultan en un pequeño aporte al desarrollo del estudio de propiedades de materiales mediante primeros principios, el cual representa un desafio muy significativo, demandando esfuerzos de todo tipo, el sustento teorico para una simulacion computacional basada en teoria del funcional de la densidad es sin duda muy compleja y por ende requiere de mucho tiempo para su correcta

CONCLUSIONES

comprension. Para lograr este proposito el autor ha dedicado un gran numero de horas al estudio de la fisica de estado solido y mecanica cuantica, entre otros temas como la cristalografia. Por otro lado, para obtener puntos de referencia sobre el estudio de estos materiales, se ha realizado una busqueda exhaustiva por medio de herramientas digitales, dado el acontecer actual, para recopilar informacion precisa y de utilidad que permita analizar con fundamentos los resultados obtenidos. Los ensayos basicos de softwares fueron realizados con éxito, para softwares en los cuales se aplicaron, para lograrlo se invirtio una cantidad significativa de tiempo en el estudio del funcionamiento de los programas implicados, sin embargo no fue posible realizar los ensayos en todos los softwares dada la falta de potencia de computo. Se ha llevado a cabo un analisis detallado de los resultados obtenidos, siempre manteniendo la objetividad y el sentido critico sobre los mismos. Por ultimo se ha dejado en evidencia en este trabajo, la alta demanda de recursos computacionales que requiere una simulacion DFT de alta calidad, sin embargo se ha logrado obtener resultados considerablemente buenos considerando los recursos disponibles.

REFERENCIAS

- [1] G. P. Beretta, “World energy consumption and resources: An outlook for the rest of the century,” *Int. J. Environ. Technol. Manag.*, vol. 7, no. 1–2, pp. 99–112, 2007, doi: 10.1504/IJETM.2007.013239.
- [2] J. Lippelt and M. Sindram, “Global energy consumption,” *CESifo Forum*, vol. 12, no. 1, pp. 80–82, 2011, doi: 10.1201/b15512-3.
- [3] N. M. Alsaleh, E. Shoko, M. Arsalan, and U. Schwingenschlögl, “Thermoelectric Materials Under Pressure,” *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 12, no. 8, pp. 1–8, 2018, doi: 10.1002/pssr.201800083.
- [4] Y. Cao *et al.*, “Magic-angle graphene superlattices: a new platform for unconventional superconductivity,” *arXiv*, pp. 1–18, 2018, doi: 10.1038/nature26160.
- [5] E. Suárez Morell, J. D. Correa, P. Vargas, M. Pacheco, and Z. Barticevic, “Flat bands in slightly twisted bilayer graphene: Tight-binding calculations,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 82, no. 12, pp. 1–4, 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.82.121407.
- [6] J. Á. Silva-Guillén, P. Ordejón, F. Guinea, and E. Canadell, “Electronic structure of 2H-NbSe₂ single-layers in the CDW state,” *2D Mater.*, vol. 3, no. 3, 2016, doi: 10.1088/2053-1583/3/3/035028.
- [7] R. Suganda, E. Sutrisno, and I. W. Wardana, “EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF SUPERCONDUCTIVITY IN 2H-NbSe₂ SINGLECRYSTAL,” *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2013.
- [8] H. Zheng and L. K. Wagner, “Computation of the correlated metal-insulator transition in vanadium dioxide from first principles,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 114, no. 17, pp. 1–5, 2015, doi: 10.1103/PhysRevLett.114.176401.
- [9] Y. Zhang, M. M. Umair, X. Jin, R. Lu, S. Zhang, and B. Tang, “An intelligent light-driven thermoelectric conversion system through the thermosensitive phase transition of vanadium dioxide,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 14, pp. 8521–8526, 2019, doi: 10.1039/c9ta01864f.
- [10] C. N. Berglund and H. J. Guggenheim, “Electronic Properties of VO₂ near the Semiconductor-Metal Transition,” *Phys. Rev.*, vol. 185, no. 3, pp. 1022–1033, 1969, doi: 10.1103/PhysRev.185.1022.
- [11] M. Yang *et al.*, “Suppression of Structural Phase Transition in VO₂ by Epitaxial Strain in Vicinity of Metal-insulator Transition,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. March, pp. 1–10, 2016, doi: 10.1038/srep23119.
- [12] V. Eyert, “The metal-insulator transitions of VO₂: A band theoretical approach,” *Ann. der Phys.*, vol. 11, no. 9, pp. 650–704, 2002, doi: 10.1002/1521-3889(200210)11:9<650::AID-ANDP650>3.0.CO;2-K.
- [13] D. W. Oh, C. Ko, S. Ramanathan, and D. G. Cahill, “Thermal conductivity and dynamic heat capacity across the metal-insulator transition in thin film VO₂,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 15, pp. 0–3, 2010, doi: 10.1063/1.3394016.

REFERENCIAS

- [14] S. Lee *et al.*, “Anomalously low electronic thermal conductivity in metallic vanadium dioxide,” *Science*, vol. 355, no. 6323, pp. 371–374, 2017, doi: 10.1126/science.aag0410.
- [15] J.P. McKelvey, “Física del estado sólido y semiconductores,” *BMC Public Health*, vol. 5, no. 1, pp. 1–8, 2017, [Online]. Available: <https://ejournal.poltektegal.ac.id/index.php/siklus/article/view/298%0Ahttp://repositorio.unan.edu.ni/2986/1/5624.pdf%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.jana.2015.10.005%0Ahttp://www.biomedcentral.com/1471-2458/12/58%0Ahttp://ovidsp.ovid.com/ovidweb.cgi?T=JS&P>.
- [16] J. J. M. Martínez and U. de E. S. de Publicaciones, *Física del estado sólido*. Universidad de Extremadura. Servicio de Publicaciones, 2012.
- [17] L. de la Peña, *Introducción a la mecánica cuántica / Introduction to Quantum Mechanics*. Fondo De Cultura Económica USA, 2010.
- [18] I. N. Levine, A. R. Rodríguez, A. B. Pascual, and J. Z. Román, *Química cuántica*. Pearson Educación, 2001.
- [19] E. H. Wichmann, *Física cuántica: Berkeley Physics Course - Volumen IV*. Reverte, 2020.
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, pp. B864–B871, Nov. 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [21] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, Nov. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [22] F. Giustino, *Materials Modelling Using Density Functional Theory: Properties and Predictions*. Oxford University Press, 2014.
- [23] K. Wark and D. E. Richards, *Termodinámica*. Alianza Editorial, 2000.
- [24] “NbSe2.” <http://hoffman.physics.harvard.edu/materials/NbSe2.php>.
- [25] A. Meerschaut and C. Deudon, “Crystal structure studies of the 3R-Nb(1.09)S₂ and the 2H-NbSe₂ compounds: correlation between nonstoichiometry and stacking type(= polytypism),” *Mater. Res. Bull.*, vol. 36, pp. 1721–1727, 2001.
- [26] L. Chen, C. Li, H. Tang, H. Li, X. Liu, and J. Meng, “First-principles calculations on structural, electronic properties of V-doped 2H-NbSe₂,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 19, pp. 9573–9578, 2014, doi: 10.1039/c3ra47237j.
- [27] S. W. (Kobe University), “NMR study of Nb in layered superconducting 2H-NbSe₂.”
- [28] B. E. Brown and D. J. Beerntsen, “Layer structure polytypism among niobium and tantalum selenides,” *Acta Crystallogr.*, vol. 18, pp. 31–36, 1965.
- [29] M. Marezio, P. D. Dernier, A. Menth, and G. W. Hull, “The crystal structure of NbSe₂ at 15K,” *J. Solid State Chem.*, vol. 4, p. 425, 1972.

REFERENCIAS

- [30] M. Calandra, I. I. Mazin, and F. Mauri, “Effect of dimensionality on the charge-density wave in few-layer 2H-NbSe₂,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 80, no. 24, pp. 1–4, 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.80.241108.
- [31] S. Lebegue and O. Eriksson, “Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 79, no. 11, pp. 4–7, 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.115409.
- [32] K. Rossnagel *et al.*, “Fermi surface of (formula presented) and its implications on the charge-density-wave mechanism,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 64, no. 23, 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.64.235119.
- [33] F. Weber *et al.*, “Three-dimensional Fermi surface of 2H-NbS₂: Implications for the mechanism of charge density waves,” *Phys. Rev. B*, vol. 97, no. 23, pp. 1–7, 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.97.235122.
- [34] H. Wang, G. Qin, G. Li, Q. Wang, and M. Hu, “Unconventional thermal transport enhancement with large atom mass: A comparative study of 2D transition dichalcogenides,” *2D Mater.*, vol. 5, no. 1, pp. 0–18, 2018, doi: 10.1088/2053-1583/aa9822.
- [35] M. M. Ugeda *et al.*, “Characterization of collective ground states in single-layer NbSe₂,” *Nat. Phys.*, vol. 12, no. 1, pp. 92–97, 2016, doi: 10.1038/nphys3527.
- [36] H. N. S. Lee, H. McKinzie, D. S. Tannhauser, and A. Wold, “The low-temperature transport properties of NbSe₂,” *J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 2, pp. 602–604, 1969, doi: 10.1063/1.1657440.
- [37] J. Edwards, R. F. Frindt, and B. Columbia, “Anisotropy in the resistivity of NbSe₂,” vol. 32, pp. 2217–2221, 1970.
- [38] M. Naito and S. Tanaka, “Electrical transport properties in 2H-NbS₂, -NbSe₂, -TaS₂ and TaSe₂,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 51, pp. 219–227, 1982.
- [39] J. Y. Oh *et al.*, “Chemically exfoliated transition metal dichalcogenide nanosheet-based wearable thermoelectric generators,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 5, pp. 1696–1705, 2016, doi: 10.1039/c5ee03813h.
- [40] I. Naik and A. K. Rastogi, “Transport properties of 2H-NbSe₂: Effect of Ga-intercalation,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 405, no. 3, pp. 955–957, 2010, doi: 10.1016/j.physb.2009.10.028.
- [41] L. H. Brixner, “Preparation and properties of the single crystalline AB₂-type selenides and tellurides of niobium, tantalum, molybdenum and tungsten,” *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 24, no. 3, pp. 257–263, 1962, doi: 10.1016/0022-1902(62)80178-X.
- [42] A. V. Blinder, A. S. Bolgar, and Z. A. Trofimova, “Thermodynamic properties of selenides of transition metals,” *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 32, no. 3, pp. 234–239, 1993, doi: 10.1007/BF00559756.
- [43] D. B. McWhan, M. Marezio, J. P. Remeika, and P. D. Dernier, “X-ray diffraction study of metallic VO₂,” *Phys. Rev. B*, vol. 10, no. 2, pp. 490–495, 1974, doi:

REFERENCIAS

- 10.1103/PhysRevB.10.490.
- [44] M. Mazzi, “Structural aspect of the metal-insulator transition in Cr-doped VO₂,” *Phys. Rev. B*, vol. 5, no. 7, pp. 2538–2541, 1972, doi: 10.1103/PhysRevB.5.2538.
- [45] R. M. Wentzcovitch, W. W. Schulz, and P. B. Allen, “VO₂: Peierls or Mott-Hubbard? A view from band theory,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, no. 21, pp. 3389–3392, 1994, doi: 10.1103/PhysRevLett.72.3389.
- [46] M. Ghedira, H. Vincent, M. Mazzi, and J. C. Launay, “Structural aspects of the metal-insulator transitions in V_{0.985}Al_{0.015}O₂,” *J. Solid State Chem.*, vol. 22, no. 4, pp. 423–438, 1977, doi: 10.1016/0022-4596(77)90020-2.
- [47] H. Ding, S. S. Dwaraknath, L. Garten, P. Ndione, D. Ginley, and K. A. Persson, “Computational Approach for Epitaxial Polymorph Stabilization through Substrate Selection,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 20, pp. 13086–13093, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b01630.
- [48] S. Westman, “Note on a phase transition in V O₂,” *Acta Chem. Scand.*, vol. 15, p. 217, 1961.
- [49] J. M. Longo and P. Kierkegaard, “A refinement of the structure of V O₂,” *Acta Chem. Scand.*, vol. 24, pp. 420–426, 1970.
- [50] J. Wan, Q. Ren, N. Wu, and Y. Gao, “Density functional theory study of M-doped (M = B, C, N, Mg, Al) VO₂ nanoparticles for thermochromic energy-saving foils,” *J. Alloys Compd.*, vol. 662, pp. 621–627, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.12.100.
- [51] C. Wu, F. Feng, and Y. Xie, “Design of vanadium oxide structures with controllable electrical properties for energy applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 12, pp. 5157–5183, 2013, doi: 10.1039/c3cs35508j.
- [52] Y. Cui, B. Liu, L. Chen, H. Luo, and Y. Gao, “Formation energies of intrinsic point defects in monoclinic VO₂ studied by first-principles calculations,” *AIP Adv.*, vol. 6, no. 10, 2016, doi: 10.1063/1.4964495.
- [53] C. Leroux, G. Nihoul, and G. Van Tendeloo, “From to Theoretical structures of polymorphs and in situ electron microscopy,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 57, no. 9, pp. 5111–5121, 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.57.5111.
- [54] K. Liu, S. Lee, S. Yang, O. Delaire, and J. Wu, “Recent progresses on physics and applications of vanadium dioxide,” *Mater. Today*, vol. 21, no. 8, pp. 875–896, 2018, doi: 10.1016/j.mattod.2018.03.029.
- [55] S. Kim, K. Kim, C. J. Kang, and B. I. Min, “Correlation-assisted phonon softening and the orbital-selective Peierls transition in VO₂,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 87, no. 19, pp. 1–5, 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.87.195106.
- [56] J. Harris, “Simplified method for calculating the energy of weakly interacting fragments,” *Phys. Rev. B*, vol. 31, no. 4, pp. 1770–1779, 1985, doi: 10.1103/PhysRevB.31.1770.
- [57] F. P. Workshop and A. R. T. Nugraha, “Quantum Espresso Hands-on Tutorial What we

REFERENCIAS

will do today.”

- [58] C. D. Malliakas and M. G. Kanatzidis, “Nb - Nb interactions define the charge density wave structure of 2 H - Nb Se₂,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, pp. 1719–1722, 2013.
- [59] J. D. Budai *et al.*, “Metallization of vanadium dioxide driven by large phonon entropy,” *Nature*, vol. 515, no. 7528, pp. 535–539, 2014, doi: 10.1038/nature13865.
- [60] Y. A. Çengel, *TRANSFERENCIA DE CALOR Y MASA*. McGraw-Hill Interamericana de España S.L., 2011.

ANEXOS

Archivos de entrada para Quantum Espresso para el caso de 1H-NbSe₂ los archivos son análogos para el caso del M-VO₂.

```
1 &control
2 calculation = 'relax',
3 restart_mode='from_scratch',
4 prefix = 'nbse2',
5 pseudo_dir = '/home/rene/Escritorio/pseudo'
6 outdir = './tmp',
7 tstress = .true.
8 tprnfor = .true.
9 forc_conv_thr=1d-4
10 /
11 &system
12ibrav=4,
13 celldm(1)=6.5653,
14 celldm(3)=7.280962,
15 nat=3,
16 ntyp=2,
17 ecutwfc=60,
18 ecutrho=600,
19 occupations='smearing',
20 smearing='mv',
21 degauss=3.D-2,
22 /
23 &ELECTRONS
24 diagonalization = 'david',
25 mixing_mode = 'plain',
26 mixing_beta = 0.7 ,
27 conv_thr=1D-8,
28 /
29 &ions
30 ion_dynamics='damp',
31 /
32 &cell
33 press_conv_thr=0.1,
34 /
35 ATOMIC_SPECIES
36 Nb 92.90638 Nb.pbe-nsp-van.UPF
37 Se 78.97100 Se.pbe-van.UPF
38
39 ATOMIC_POSITIONS crystal
40 Nb 0.000000000 0.000000000 0.500000000
41 Se 0.333333000 0.666667000 0.433830546
42 Se 0.333333000 0.666667000 0.566169454
43
44 K_POINTS {automatic}
45 8 8 1 0 0 0
```

Ilustración 66: archivo de entrada para relajación. Elaboración propia.

```

1 &control
2 calculation = 'scf',
3 restart_mode='from_scratch',
4 prefix = 'nbse2',
5 pseudo_dir = '/home/rene/Escritorio/pseudo'
6 outdir = './tmp',
7 tstress = .true.
8 tprnfor = .true.
9 forc_conv_thr=1d-4
10 /
11 &system
12 ibrav=4,
13 celldm(1)=6.5653,
14 celldm(3)=7.280962,
15 nat=3,
16 ntyp=2,
17 ecutwfc=60,
18 ecutrho=600,
19 occupations='smearing',
20 smearing='gauss',
21 degauss=3.D-2,
22 /
23 &ELECTRONS
24 diagonalization = 'david',
25 mixing_mode = 'plain',
26 mixing_beta = 0.7 ,
27 conv_thr=1D-8,
28 /
29 ATOMIC_SPECIES
30 Nb 92.90638 Nb.pbe-nsp-van.UPF
31 Se 78.97100 Se.pbe-van.UPF
32
33 ATOMIC_POSITIONS {crystal}
34 Nb -0.000000000 -0.000000000 0.500000000
35 Se 0.333333000 0.666667000 0.433575932
36 Se 0.333333000 0.666667000 0.566424068
37
38 K_POINTS {automatic}
39 12 12 1 0 0 0

```

Ilustración 67: Archivo de entrada para autoconsistencia. Elaboración propia.

```

1 nbse2.bandas
2 -8 4
3 nbse2.bandas.dat
4 nbse2.bandas.ps
5 -1.8838
6 2 0

```

Ilustración 68: Archivo de entrada para Plotband. Elaboración propia.

```

1 &control
2 calculation = 'bands',
3 restart_mode='from_scratch',
4 prefix = 'nbse2',
5 pseudo_dir = '/home/rene/Escritorio/qe-6.5/pseudo'
6 outdir = './tmp',
7 tstress = .true.
8 tprnfor = .true.
9 forc_conv_thr=1d-4
10 /
11 &system
12 ibrav=4,
13 celldm(1)=6.5653,
14 celldm(3)=7.280962,
15 nat=3,
16 nbnd=34,
17 ntyp=2,
18 ecutwfc=60,
19 ecutrho=600,
20 occupations='smearing',
21 smearing='gauss',
22 degauss=3.D-2,
23 /
24 &ELECTRONS
25 diagonalization = 'david',
26 mixing_mode = 'plain',
27 mixing_beta = 0.7 ,
28 conv_thr=1D-8,
29 /
30 ATOMIC_SPECIES
31 Nb 92.90638 Nb.pbe-nsp-van.UPF
32 Se 78.97100 Se.pbe-van.UPF
33
34 ATOMIC_POSITIONS {crystal}
35 Nb -0.0000000000 -0.0000000000 0.5000000000
36 Se 0.333333000 0.666667000 0.433575932
37 Se 0.333333000 0.666667000 0.566424068
38
39 K_POINTS crystal_b
40 4
41 0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000 100
42 0.5000000000 0.0000000000 0.0000000000 100
43 0.6666666667 -0.3333333333 0.0000000000 100
44 0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000 100

```

Ilustración 69: Archivo de entrada para bandas electrónicas. Elaboración propia.

```

1 &bands
2 outdir = './tmp'
3 prefix = 'nbse2'
4 filband = 'nbse2.bandas'
5 /

```

Ilustración 70: Archivo de entrada para orden de bandas electrónicas. Elaboración propia.

ANEXOS

```
1 &control
2 calculation = 'nscf',
3 restart_mode='from_scratch',
4 prefix = 'nbse2',
5 pseudo_dir = '/home/rene/Escritorio/qe-6.5/pseudo'
6 outdir = './tmp',
7 tstress = .true.
8 tprnfor = .true.
9 forc_conv_thr=1d-4
10 /
11 &system
12 ibrav=4,
13 cellldm(1)=6.5653,
14 cellldm(3)=7.280962,
15 nat=3,
16 ntyp=2,
17 nbnd=17,
18 ecutwfc=40,
19 ecutrho=500,
20 occupations='tetrahedra',
21 smearing='gauss',
22 degauss=3.D-2,
23 /
24 &ELECTRONS
25 diagonalization = 'david',
26 mixing_mode = 'plain',
27 mixing_beta = 0.7 ,
28 conv_thr=1D-8,
29 /
30 ATOMIC_SPECIES
31 Nb 92.90638 Nb.pbe-nsp-van.UPF
32 Se 78.97100 Se.pbe-van.UPF
33
34 ATOMIC_POSITIONS {crystal}
35 Nb -0.0000000000 -0.0000000000 0.5000000000
36 Se 0.3333330000 0.6666670000 0.4338310903
37 Se 0.3333330000 0.6666670000 0.5661689097
38
39 K_POINTS {automatic}
40 12 12 1 0 0 0
```

Ilustración 71: Archivo de entrada para no-autoconsistencia. Elaboración propia.

```
1 &DOS
2 prefix = 'nbse2'
3 fildos = 'nbse2.dos.dat'
4 outdir = './tmp'
5 /
```

Ilustración 72: Archivo de entrada para DOS. Elaboración propia.

```

1 nbse2
2 &inputph
3   tr2_ph=1d-14,
4   ldisp = .true.,
5   nq1=12,
6   nq2=12,
7   nq3=1,
8   amass(1)= 92.90638,
9   amass(2)= 78.971,
10  prefix = 'nbse2',
11  outdir = './tmp',
12  fildyn = 'nbse2.dyn',
13 /

```

Ilustración 73: Archivo de entrada para fonones. Elaboración propia.

```

&input
fildyn = 'nbse2.dyn',
zasr = 'simple',
flfrq = 'espresso.ifc2',
/

```

Ilustración 74: Archivo de entrada para q2r (cálculo de IFC de segundo orden). Elaboración propia.

```

1 &input
2 flfrq = 'nbse2.freq',
3 asr = 'simple',
4 flfrq = 'nbse2.fc',
5 amass(1)= 92.90638,
6 amass(2)= 78.971,
7 q_in_band_form = .true.
8 /
9 4
10 0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000 1000
11 0.5000000000 0.0000000000 0.0000000000 500
12 0.6666666667 -0.3333333333 0.0000000000 500
13 0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000 500

```

Ilustración 75: Archivo de entrada para matdyn. Elaboración propia.

ANEXOS

```

1 &control
2 calculation = 'scf',
3 restart_mode='from_scratch',
4 prefix = 'nbse2',
5 pseudo_dir = '/home/rene/Escritorio/pseudo'
6 outdir = './tmp',
7 tstress = .true.
8 tprnfor = .true.
9 forc_conv_thr=1d-4
10 /
11 &system
12 ibrav=0,
13 celldm(1)=6.5653,
14 celldm(3)=7.280962,
15 nat=3,
16 ntyp=2,
17 ecutwfc=40,
18 ecutrho=500,
19 occupations='smearing',
20 smearing='gauss',
21 degauss=3.D-2,
22 /
23 &ELECTRONS
24 diagonalization = 'david',
25 mixing_mode = 'plain',
26 mixing_beta = 0.7 ,
27 conv_thr=1D-8,
28 /
29 ATOMIC_SPECIES
30 Nb 92.90638 Nb.pbe-nsp-van.UPF
31 Se 78.97100 Se.pbe-van.UPF
32
33 ATOMIC_POSITIONS crystal
34 Nb -0.0000000000 -0.0000000000 0.5000000000
35 Se 0.3333330000 0.6666670000 0.4338310903
36 Se 0.3333330000 0.6666670000 0.5661689097
37
38 CELL_PARAMETERS alat
39 1.0000000000 0.0000000000 0.0000000000
40 -0.5000000000 0.866025404 0.0000000000
41 0.0000000000 0.0000000000 7.280962000
42
43 K_POINTS automatic
44 8 8 1 0 0 0

```

Ilustración 76: Archivo de autoconsistencia con ibrav=0 para cálculo de propiedades térmicas con Phonopy, Phono3py y ThirdOrder. Elaboración propia.

