

UNIVERSIDAD NACIONAL JORGE BASADRE GROHMANN

Facultad de Ciencias

Escuela Profesional de Física Aplicada

**“HETEROESTRUCTURAS DE GeS Y GeSe: ESTUDIO DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES, ELECTRÓNICAS Y TERMOELÉCTRICAS
MEDIANTE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD
Y TEORÍA DE TRANSPORTE DE BOLTZMANN”**

TESIS

Presentada por:

Bach. Fredy Mamani Gonzalo

Para optar el Título Profesional de:

LICENCIADO EN FÍSICA

TACNA - PERÚ

2024



Acta de sustentación N° 417

En la ciudad de Tacna, en el auditorium de la Facultad de Ciencias, de la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann; siendo las 11:00 horas del día jueves 04 de julio de 2024 estando presente el jurado calificador nominado por resolución de Facultad N° 10967-2024-FACI-UN/JBG, conformado por los siguientes docentes:

Dr. Eduardo Rodríguez Delgado	Presidente
Dr. Henry Edgardo Nina Mendoza	Secretario
Dr. Efracio Mamani Flores	Vocal
Mgr. Lorenzo Rebaza Enriquez	Accesitario

Acto seguido, se dio lectura a la resolución correspondiente, y del mismo modo se dio lectura al artículo 22 del reglamento de grados y títulos de la facultad de Ciencias.

A continuación, el presidente del jurado insto al bachiller Fredy Mamani Gonzalo a exponer la tesis titulada: "HETEROESTRUCTURAS DE GeS y GeSe: ESTUDIO DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ELECTRÓNICAS Y TERMOELÉCTRICAS MEDIANTE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD Y TEORÍA DE TRANSPORTE DE BOLTZMANN", para optar el título Profesional de Licenciado en Física.

Siendo las 11:45 horas, el tesisista concluye su exposición, luego se procedió a la formulación de las preguntas por parte de los miembros del jurado calificador. Terminado este proceso, se invito a los miembros del jurado emitan su calificación de acuerdo a reglamento. El promedio de la calificación dio el siguiente resultado: Aprobado por unanimidad con el calificativo de diecisiete (17), de acuerdo al reglamento de grados y títulos de la facultad de Ciencias. Siendo las 12:10 horas, se dio por concluido el acto de sustentación de la tesis, firmando los señores miembros del jurado calificador, en señal de conformidad.

Dr. Eduardo Rodríguez Delgado
Presidente

Dr. Henry E. Nina Mendoza
Secretario

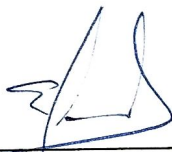
Dr. Efracio Mamani Flores
Vocal

CONSTANCIA DE SIMILITUD

Yo, EFRACIO MAMANI FLORES, docente adscrito al Departamento Académico de Física de la facultad de ciencias, en mi condición de asesor acreditado por la resolución de Facultad N° 10880-2024-FACI-UNJBG de la tesis titulada **“HETEROESTRUCTURAS DE GeS y GeSe: ESTUDIO DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ELECTRÓNICAS Y TERMOELÉCTRICAS MEDIANTE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD Y TEORÍA DE TRANSPORTE DE BOLTZMANN”** presentada por el Bach. Fredy Mamani Gonzalo, según la revisión del software de **TURNITIN** al informe de tesis este tiene una **SIMILITUD DEL 3 %**, por lo que se deja constancia que la tesis se encuentra en el nivel **PERMITIDO**.

Se expide la presente constancia, a solicitud del interesado para los fines que considera conveniente.

Tacna, 9 de Julio de 2024



Dr. Efracio Mamani Flores

Asesor de tesis

Agradecimientos

A mi familia por el apoyo constante en mis estudios de pregrado.

Al Dr. Efracio Mamani Flores, por su invaluable guía, paciencia y apoyo continuo durante todo el proceso de investigación.

A los investigadores del proyecto de investigación: "Desenvolvimiento de nuevos materiales termoeléctricos para conversión de energía: un enfoque teórico e experimental", aprobado mediante resolución rectoral N° 11174-2023 UNJBG, por el uso de las computadoras para realizar los cálculos.

Índice

Agradecimientos	II
Índice	III
Glosario de Abreviaturas	XII
Resumen	XIII
Abstract	XIV
I Descripción de la Investigación	1
1.1 Antecedentes del Problema	1
1.2 Planteamiento del Problema	4
1.3 Descripción del Problema	5
1.4 Formulación del Problema	7
1.5 Problemas Específicos	7
1.6 Justificación e Importancia de la Investigación	7
1.7 Objetivos	9
1.7.1 Objetivo General	9
1.7.2 Objetivos Específicos	9
1.8 Hipótesis de la Investigación	9
1.8.1 Hipótesis General	9
1.8.2 Hipótesis Específicas	9
1.9 Variables del Estudio	10
1.9.1 Variable Independiente	10
1.9.2 Variable Dependiente	10

II Marco Teórico	11
2.1 La Ecuación de Schrödinger	11
2.2 Aproximación de Born-Oppenheimer	13
2.3 Método de Hartree-Fock	15
2.4 Teoría del Funcional de la Densidad	19
2.4.1 Los Teoremas De Hohenberg-Kohn	20
2.4.1.1 Primer teorema de Hohenberg-Kohn:	20
2.4.1.2 Prueba del primer teorema de Hohenberg-Kohn:	20
2.4.1.3 El segundo teorema de Hohenberg-Kohn:	21
2.4.1.4 Prueba segundo teorema de Hohenberg-Kohn:	21
2.4.2 Teorema de Bloch	22
2.4.3 Ecuaciones de Kohn-Sham	23
2.4.4 La Densidad de Aproximación Local	24
2.4.5 La Aproximación de Gradiente Generalizada	24
2.4.6 Funcional de Densidad Híbrido	25
2.4.7 Zona de Brillouin	25
2.4.8 Energía de Corte	27
2.4.9 Dispersión de Fonones	28
2.5 Teoría de Transporte de Boltzmann	29
2.5.1 Ecuación de Transporte de Boltzmann	30
2.5.2 Termoelectricidad	34
2.5.3 Efecto Seebeck	34
2.5.4 Efecto Peltier	35
2.5.5 Figura de Mérito	36
2.5.6 Coeficiente de Seebeck	36
2.5.7 Conductividad Térmica	37

2.6	Heteroestructura	39
2.7	Propiedades de los Materiales	39
2.7.1	Propiedades Estructurales	39
2.7.1.1	Parámetro de red:	39
2.7.1.2	Longitud de enlace:	40
2.7.2	Propiedades Electrónicas	41
2.7.2.1	Banda Prohibida:	41
2.7.2.2	Tipo de Banda Prohibida:	41
2.7.3	Propiedades Termoeléctricas	42
III Metodología		44
3.1	Herramientas	44
3.2	Proceso de Desarrollo de la Investigación	44
3.2.1	Creación de Monocapas (2D) y Heteroestructuras	44
3.2.2	Quantum ESPRESSO	45
3.2.3	Pseudopotenciales	50
3.2.4	BoltzTraP2	51
IV Resultados y Discusión		54
4.1	Estudio de Convergencia	54
4.1.1	Convergencia de Puntos k	54
4.1.2	Convergencia de la Energía de Corte	56
4.2	Propiedades Estructurales	58
4.3	Propiedades Electrónicas	66
4.4	Propiedades Termoeléctricas	72
4.4.1	Propiedades Termoeléctricas de GeS 3D y GeSe 3D	72
4.4.2	Propiedades Termoeléctricas de GeS 2D y GeSe 2D	78

4.4.3	Propiedades Termoeléctricas de GeS/GeSe XX y GeS/GeSe XY	82
	Conclusiones	87
	Recomendaciones	89
	Referencias	100
	Anexos	101

Índice de Figuras

Figura 1.	Efecto Seebeck debido a la diferencia de temperatura para generación directa de energía eléctrica.	35
Figura 2.	Parámetros de red de una estructura cristalina	40
Figura 3.	Representación esquemática del ancho de banda prohibida de un material	41
Figura 4.	Representación esquemática del ancho de banda prohibida directo e indirecto de un material.	42
Figura 5.	Interfaz gráfica de software VESTA utilizado para la creación de monocapas y heteroestructuras	45
Figura 6.	(a) Parámetros de celda a , b y c dentro de un sistema de coordenadas a , b y c , (b) Puntos k dentro de la primera zona de Brillouin alrededor del punto γ	47
Figura 7.	Diagrama de flujo de la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham	49
Figura 8.	Ilustración de la coincidencia del pseudopotencial y la función de onda completa después de un radio de corte r_c	51
Figura 9.	Diagrama de flujo de BoltzTraP2 para estimaciones de los coeficientes termoeléctricos para el sistema en estudio.	53
Figura 10.	Energía total en función de puntos k de (a) GeS 3D, (b) GeSe 3D, (c) GeS 2D, (d) GeSe 2D, (e) XX heteroestructura de vdW y (f) XX heteroestructura de vdW	56

Figura 11. Energía total en función de la energía de corte de (a) GeS 3D, (b) GeSe 3D, (c) GeS 2D, (d) GeSe 2D, (e) XX heteroestructura vdW y (f) XY heteroestructura vdW	58
Figura 12. Celda unitaria optimizada mediante funcionales PBE de (a) GeS 3D, (b) GeSe 3D, (c) GeS 2D, (d) GeSe 2D, (e) XX heteroestructura vdW y (f) XY heteroestructura vdW	63
Figura 13. Vista superior y lateral de (a,e) GeS 2D, (b,f) GeSe 2D, (c,g) GeS/GeSe XX y (d,h) GeS/GeSe XY heteroestructuras vdW, distancia entre capas (d_{XX} , d_{XY}), longitud de enlace (d_{Ge-S} , d_{S-Ge} , d_{Ge-Se} y d_{Se-Ge}), ángulo de enlace (θ_{Ge-Ge} , θ_{S-S} y θ_{Se-Se}).	64
Figura 14. Energía de enlace de las heteroestructuras GeS/GeSe de van der Waals y bandas prohibidas en función de la distancia entre capas de (a) GeS/GeSe XX y (b) GeS/GeSe XY.	65
Figura 15. Dispersión de fonones de (a) GeS 2D, (b) GeSe 2D, (c) GeS/GeSe XX y (d) GeS/GeSe XY a lo largo de los puntos de alta simetría calculados mediante funcionales PBE.	66
Figura 16. Estructura de bandas electrónica calculada usando funcionales PBE y HSE06 para (a y c) GeS 3D (b y d) GeSe 3D.	68
Figura 17. Estructura de bandas electrónica calculada usando funcionales PBE y HSE06 para (a y c) GeS 2D (b y d) GeSe 2D.	70
Figura 18. Estructura de bandas electrónica calculada usando funcionales PBE y HSE06 para (a y c) GeS/GeSe XX (b y d) GeS/GeSe XY.	72
Figura 19. Coeficiente de Seebeck de (a) GeS 3D y (b) GeSe 3D en función del potencial químico dentro de un rango de temperatura de 300 K a 800 K.	74

Figura 20. Conductividad eléctrica de (a) GeS 3D y (b) GeSe 3D en función del potencial químico dentro de un rango de temperatura de 300 K a 800 K.	75
Figura 21. Conductividad térmica electrónica de (a) GeS 3D y (b) GeSe 3D en función del potencial químico dentro de un rango de temperatura de 300 K a 800 K.	77
Figura 22. Figura de mérito de (a) GeS 3D y (b) GeSe 3D en función del potencial químico dentro de un rango de temperatura de 300 K a 800 K.	78
Figura 23. Coeficiente de Seebeck de (a) GeS 2D y (b) GeSe 2D en función del potencial químico dentro de un rango de temperatura de 300 K a 800 K.	79
Figura 24. Conductividad eléctrica de (a) GeS 2D y (b) GeSe 2D en función del potencial químico dentro de un rango de temperatura de 300 K a 800 K.	80
Figura 25. Conductividad térmica electrónica de (a) GeS 2D y (b) GeSe 2D en función del potencial químico dentro de un rango de temperatura de 300 K a 800 K.	81
Figura 26. Figura de mérito de (a) GeS 2D y (b) GeSe 2D en función del potencial químico dentro de un rango de temperatura de 300 K a 800 K.	81
Figura 27. Coeficiente de Seebeck de (a) GeS/GeSe XX y (b) GeS/GeSe XY en función del potencial químico dentro de un rango de temperatura de 300 K a 800 K.	82

Figura 28. Conductividad eléctrica de (a) GeS/GeSe XX y (b) GeS/GeSe XY en función del potencial químico dentro de un rango de temperatura de 300 K a 800 K.	84
Figura 29. Conductividad térmica electrónica de (a) GeS/GeSe XX y (b) GeS/GeSe XY en función del potencial químico dentro de un rango de temperatura de 300 K a 800 K.	85
Figura 30. Conductividad térmica electrónica de (a) GeS/GeSe XX y (b) GeS/GeSe XY en función del potencial químico dentro de un rango de temperatura de 300 K a 800 K.	85
Figura 31. Conductividad térmica de la red de (a) GeS 3D y GeSe 3D, (b) GeS 2D y GeSe 2D y (c) GeS/GeSe XX y GeS/GeSe XY en función de la temperatura.	86
Figura A1. La construcción de heteroestructuras de GeS y GeSe condujo a la redacción de un artículo científico, el cual fue sometido a revisión a la revista <i>Physical Chemistry Chemical Physics</i> (PCCP).	101

Índice de Tablas

Tabla 1.	Convergencia de puntos k y energía de corte (E_{corte}) para GeS 3D, GeSe 3D, GeS 2D, GeSe 2D, GeS/GeSe XX y GeS/GeSe XY heteroestructuras de van der Waals.	55
Tabla 2.	Parámetros de celda (a , b y c) calculado mediante funcionales PBE para GeS 3D y GeSe 3D en su respectiva fase ortorrómbica, en comparación con otros resultados teóricos y experimentales.	59
Tabla 3.	Parámetros de celda (a y b), longitud de enlace entre átomos ($d_{Ge-S(Se,Ge)}$, $d_{S(Se)-Ge}$) (Å), ángulos de enlace ($(\theta_{Ge-S(Se,Ge)}$, $\theta_{S(Se)-Ge})$) (°) calculados usando funcionales PBE para GeS 2D, GeSe 2D, GeS/GeSe XX y GeS/GeSe XY heteroestructuras vdW.	60
Tabla 4.	Banda prohibida (E_g) (eV) calculado con funcionales PBE y HSE06 para GeS 3D, GeSe 3D, GeS 2D, GeSe 2D, GeS/GeSe XX y GeS/GeSe XY, en comparación con datos teóricos y experimentales	73
Tabla A1.	Matriz de consistencia de tesis: Heteroestructuras de GeS y GeSe: estudio de propiedades estructurales, electrónicas y termoeléctricas mediante la teoría del funcional de la densidad y teoría de transporte de Boltzmann.	102

Glosario de Abreviaturas

- \AA : Ångstrom
- a, b, c** : Parámetros de celda unitaria
- BTT** : Teoría de transporte de Boltzmann (del inglés *Boltzmann Transport Theory*)
- DFT** : Teoría del funcional de la densidad (del inglés *Density Functional Theory*)
- eV** : Electronvoltio
- E_g : Banda prohibida
- GeS** : Sulfuro de germanio
- GeSe** : Seleniuro de germanio
- HSE06** : Heyd–Scuseria–Ernzerhof
- PBE** : Perdew-Burke-Ernzerhof
- S** : Coeficiente de Seebeck
- κ : Conductividad térmica
- κ_e : Conductividad térmica electrónica
- κ_r : Conductividad térmica de la red
- σ : Conductividad eléctrica
- τ : Tiempo de relajación
- μ : Potencial químico
- vdW** : van der Waals
- ZT : Figura de mérito

Resumen

En esta tesis, se estudiaron las propiedades estructurales, electrónicas y termoeléctricas de las heteroestructuras basadas en GeS y GeSe, utilizando cálculos de primeros principios basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y la Teoría de Transporte de Boltzmann (BTT) empleando métodos avanzados de simulación. En la primera etapa de la investigación, se evaluaron las propiedades estructurales, tales como los parámetros de celda, longitud, ángulo y energía de enlace. De igual manera, las curvas de dispersión de fonones proporcionaron información sobre su estabilidad estructural y dinámica de la red. Continuando con el estudio, se emplearon tanto el funcional PBE, como el funcional híbrido HSE06, para determinar con mayor precisión las propiedades electrónicas de los materiales. El análisis de la estructura de bandas para la heteroestructura GeS/GeSe XX indica una banda prohibida de 1,83 eV y 1,86 eV para la configuración XY. Los valores de la banda prohibida son primordiales para alcanzar un buen rendimiento termoeléctrico en estos materiales. En última instancia, se evaluaron las propiedades de transporte electrónico y térmico utilizando la Teoría de Transporte de Boltzmann, este análisis permitió calcular la figura de mérito ZT . Los valores máximos de ZT alcanzados a 800 K fueron notablemente elevados: 0,90 para GeS/GeSe XX y 1,01 para GeS/GeSe XY, superando el umbral $ZT > 1$ requerido para aplicaciones termoeléctricas prácticas y eficaces.

Palabras clave: BTT, DFT, Figura de mérito, Heteroestructura, Monocalcogenuros, van der Waals

Abstract

In this thesis, the structural, electronic, and thermoelectric properties of heterostructures based on GeS and GeSe were studied, using first principles calculations based on Density Functional Theory (DFT) and Boltzmann Transport Theory (BTT) using advanced simulation methods. In the first stage of the research, structural properties such as cell parameters, length, angle and bond energy were evaluated. Similarly, phonon dispersion curves provided information on their structural stability and lattice dynamics. Continuing with the study, both the PBE and the HSE06 hybrid functional were used to determine the electronic properties of the materials with greater precision. Band structure analysis for the GeS/GeSe XX heterostructure indicates a bandgap of 1.83 eV and 1.86 eV for the XY configuration. The bandgap values are essential to achieve good thermoelectric performance in these materials. Ultimately, the electronic and thermal transport properties were evaluated using the Boltzmann Transport Theory, this analysis allowed the calculation of the figure of merit ZT . The maximum ZT values achieved at 800 K were remarkably high: 0.90 for GeS/GeSe XX and 1.01 for GeS/GeSe XY, exceeding the $ZT > 1$ threshold required for practical and effective thermoelectric applications.

Keywords: BTT, DFT, Figure of merit, Heterostructure, Monochalcogenides, van der Waals

I. Descripción de la Investigación

1.1. Antecedentes del Problema

En la última década, las heteroestructuras de semiconductores han captado una considerable atención debido a sus características distintivas como propiedades estructurales, electrónicas, mecánicas, elásticas, ópticas y termoeléctricas (Ali y Rahaman, 2018; D. Tan *et al.*, 2017; X. Zhang *et al.*, 2016). Asimismo, los semiconductores poseen un gran potencial para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos, electrónicos y termoeléctricos (Yu, Du, Diao, Shu, y Jiao, 2015; H. Zhao *et al.*, 2018). El progreso en las técnicas de manipulación de materiales han dado lugar controlar las propiedades de estos materiales semiconductores apilándolos, dando lugar a la formación de un sistema innovador conocido como heteroestructura de van der Waals (vdW) (Geim y Grigorieva, 2013).

Los materiales bidimensionales o llamadas monocapas inició a través del grafeno (Novoselov *et al.*, 2004), este material demostró resultados prometedores en ciertos parámetros físicos, como una elevada conductividad eléctrica y conductividad térmica, así como otras excelentes propiedades fisicoquímicas. En estudios posteriores al grafeno, se logró escalar un poco más cuando se descubrieron una familia de materiales bidimensionales como el germaneno (Bianco *et al.*, 2013; L. Li *et al.*, 2014) y siliceno (Vogt *et al.*, 2012), grafeno equivalente del silicio, los estudios continuaron con el nitruro de boro en fase hexagonal suspendido en algunas capas (h-BN) (Jo *et al.*, 2013), mientras tanto, ese mismo año se estudiaban transistores de MoS₂ en láminas de plástico industrial y observación directa de la transición de banda prohibida indirecta a directa de MoSe₂ (Chang *et al.*, 2013; Y. Zhang *et al.*, 2014), años después se realizó la medición de transporte de alto campo en función de la temperatura en monocapa sintética de alta calidad MoS₂ (Smithe, English,

Suryavanshi, y Pop, 2018), asimismo, se han se ha logrado sintetizar el fosforeno y el borofeno (Chen *et al.*, 2018), los resultados mostraron propiedades electrónicas, térmicas y ópticas que posibilita en la combinación de estas propiedades con las propiedades del grafeno.

La síntesis de materiales bidimensionales ha permitido la exploración de sus propiedades electrónicas y ópticas únicas (Geim y Grigorieva, 2013; Liu *et al.*, 2016). La combinación de estos materiales bidimensionales en heteroestructuras en monocapa ha demostrado un gran potencial para crear dispositivos electrónicos, ópticos y de optoelectrónica con nuevas propiedades y funcionalidades (Lan, Shi, Cao, Li, y Zhang, 2020). Además, la investigación en heteroestructuras en monocapa también ha permitido la identificación de novedosas propiedades y fases de la materia (Poudel y Barraza-Lopez, 2021). Desde los inicios de la creación de heteroestructuras, la investigación que involucran diferentes materiales bidimensionales ha aumentado debido a su capacidad potencial de presentar nuevas propiedades físicas y de proporcionar más libertad para la ingeniería de dispositivos (Pearsall, 1989). Las heteroestructuras se pueden clasificar como heteroestructuras en el plano y heteroestructuras de van der Waals (Marjaoui, Zanouni, El Kasmi, Assebban, y Diani, 2022; C. Wang *et al.*, 2018). El método de deposición química en fase de vapor (CVD) ha permitido la sintetización de heteroestructuras en el plano de alta calidad de grafeno/h-BN. Estas heteroestructuras tienen una amplia variedad de composiciones y estructuras que permiten el ajuste de propiedades físicas, como la transición de metal a aislante. Se ha investigado ampliamente el uso de materiales semiconductores IV-VI (Borges, Petersen, Scolfaro, Alves, y Myers, 2015), como el PbTe que mostró propiedades excepcionales (Ishida *et al.*, 2009), así también, se estudió n-PbTe/ p-SnTe/ n-PbTe (Rogacheva *et al.*, 2005), heteroestructuras de nanocables que contienen telururo de plomo (PbTe) y telururo de bismuto (Bi_2Te_3) como

posibles candidatos para aplicaciones en termoelectricidad (TE) (Fang, Feng, Yang, Ruan, y Wu, 2013). La composición principal tanto de los principales materiales termoeléctricos actualmente en el mercado como de los que se espera que surjan en el futuro previsible se centra predominantemente en el telurio (Gelbstein *et al.*, 2010; Hong, Zou, y Chen, 2019; Huang, Zheng, Xing, y Hou, 2023; Jaziri *et al.*, 2020; Patil, Arakerimath, y Walke, 2018); no obstante, existen ciertas limitaciones en el uso del telurio, un desafío notable es su alto costo atribuido a su escasez en la corteza terrestre. Por lo tanto, sería muy conveniente descubrir nuevos materiales que reduzcan el uso de este material, una gran alternativa son los compuestos IV-VI como GeS y GeSe, además de su abundancia en la corteza terrestre, estos materiales exhiben menos toxicidad, compatibilidad ambiental y estabilidad química, lo que los convierte en candidatos para una amplia variedad de aplicaciones en piezoelectricidad, almacenamiento de información y muchas aplicaciones (Barraza-Lopez, Fregoso, Villanova, Parkin, y Chang, 2021; Hamann, O'Boyle, Martin, Rooks, y Wickramasinghe, 2006; Shu *et al.*, 2023; Song, Zhou, Liu, Gu, y Zhang, 2017; H. Wang y Qian, 2017; L. Wang *et al.*, 2017; Wuttig *et al.*, 2007).

Distintas predicciones teóricas usando DFT aplicado en heteroestructuras se realizaron para estudiar el potencial de la heteroestructura GeS/Gr en términos de propiedades estructurales, electrónicas, mecánicas y térmicas (Wasalathilake *et al.*, 2021). Sin embargo, todavía hay mucha incertidumbre y desafíos en la comprensión completa de su comportamiento estructural, electrónico y termoeléctrico. Además, un gran número de los estudios previos han utilizado modelos teóricos basados en estructuras simples (bulk) (Ding, Gao, y Yao, 2015; Pei *et al.*, 2011; G. Tan, Zhao, y Kanatzidis, 2016), lo que no es suficiente para describir adecuadamente las propiedades complejas de las heteroestructuras.

Por lo tanto, es prescindible llevar a cabo un análisis más exhaustivo e inves-

tigar con mayor detalle para una mejor comprensión de las propiedades estructurales, electrónicas y termoeléctricas de las heteroestructuras de basadas en GeS y GeSe. En este sentido, se propone desarrollar un estudio que emplee la teoría del funcional de la densidad (DFT) combinada con la teoría de transporte de Boltzmann para investigar las propiedades de estas heteroestructuras con mayor detalle. Este estudio puede proporcionar información valiosa sobre las propiedades ópticas y electrónicas de las heteroestructuras, lo que podría ser muy útil para su implementación en dispositivos electrónicos y de conversión de calor en electricidad.

1.2. Planteamiento del Problema

La necesidad de intensificar la investigación sobre fuentes de energía alternativas se ha visto motivada debido al drástico cambio climático, este representa un grave problema para la preservación de la vida en la Tierra (Kåberger, 2018; Nematollahi, Hoghooghi, Rasti, y Sedaghat, 2016; Tyralis, Mamassis, y Photis, 2017). Las actividades de investigación a lo largo de los años se han centrado en mitigar el avance de la contaminación ambiental con nuevas tecnologías y métodos para la conversión de energía sostenible, buscando sustituir el uso de combustibles fósiles que contribuyen a la contaminación ambiental mediante la liberación de gases de efecto invernadero, provocando efectos nocivos en nuestro ecosistema (Lindroos *et al.*, 2021). Las tecnologías que usan fuentes renovables, como las celdas solares, han surgido como alternativas prometedoras, aprovechando los abundantes recursos energéticos proporcionados por el sol (Sarkar y Stratakis, 2020; P. Zhao *et al.*, 2017). Una alternativa notable es el estudio de las propiedades termoeléctricas a través de cálculos computacionales que ofrece ventajas únicas y tiene el potencial de revolucionar la forma en que diseñamos, descubrimos y optimizamos materiales termoeléctricos. Las simulaciones computacionales brindan un medio rentable y

eficiente en el tiempo para explorar una amplia gama de materiales. Diseñar espacio y, en última instancia, acelerar el descubrimiento de nuevos materiales termoeléctricos, esto no solo contribuye a una producción de energía más eficiente, sino que también reduce en gran medida las emisiones de carbono y mitiga el impacto del cambio climático (Gao, Liu, y Ren, 2018; Patel, Singh, Sonvane, Thakor, y Ahuja, 2020). Se están realizando esfuerzos para explorar nuevas formas de aprovechar la energía desperdiciada, como el calor emitido por los dispositivos electrónicos, el calor corporal y la radiación solar. Este enfoque implica utilizar el efecto Seebeck para convertir el calor en energía eléctrica utilizando tecnología y dispositivos termoeléctricos. Sin embargo, actualmente no se ha encontrado ningún material que posea suficiente eficiencia de conversión para permitir una aplicación generalizada.

Esta tesis posee el objetivo del estudio de las propiedades estructurales, electrónicas y termoeléctricas de las heteroestructuras basadas en GeS y GeSe considerando la interacción de corto alcance de van der Waals, se obtendrán en primer lugar las monocapas de GeS y GeSe a partir del sistema bulk de grupo espacial $Pmna$ para ambos materiales, estas monocapas serán estudiadas teóricamente mediante cálculos de la teoría del funcional de la densidad combinada con la teoría de transporte de Boltzmann usando una computación de alto rendimiento (HPC). Este estudio puede proporcionar información valiosa sobre las propiedades estructurales, electrónicas y termoeléctricas de las heteroestructuras basadas en GeS y GeSe, lo cual podría resultar beneficioso en el uso de estos materiales en dispositivos fotovoltaicos, electrónicos y termoeléctricos.

1.3. Descripción del Problema

El desafío que se enfrenta en este estudio es la necesidad de comprender en mayor detalle las propiedades estructurales, electrónicas y termoeléctricas de

las heteroestructuras basadas en GeS y GeSe. A pesar de que se han realizado estudios previos sobre heteroestructuras del mismo grupo (Özçelik, Fathi, Azadani, y Low, 2018), existen desafíos en la comprensión completa de su comportamiento, en particular, considerando a su estructura y composición. Además, la gran cantidad de estudios teóricos empleando DFT toman en cuenta sistemas simples como bulk o sistemas de monocapas que hasta la actualidad no son suficientes para describir adecuadamente las propiedades complejas de heteroestructuras. Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar un estudio más detallado para comprender mejor las propiedades de estas heteroestructuras, incluyendo su comportamiento estructural, electrónico y termoeléctrico.

El objetivo principal de este estudio es abordar la necesidad actual de encontrar soluciones eficientes para dispositivos termoeléctricos. Para ello, se emplea la teoría del funcional de la densidad (DFT) junto con la teoría de transporte de Boltzmann (BTT) para investigar a fondo las propiedades de las heteroestructuras basadas en GeS y GeSe. Se busca obtener una comprensión más precisa de las propiedades electrónicas y termoeléctricas de estas heteroestructuras, lo que podría ser fundamental para su aplicación en dispositivos termoeléctricos. Estos dispositivos tienen el potencial de abordar el déficit energético actual y contribuir a la mitigación del calentamiento global al convertir directamente el calor en energía eléctrica. Dado que actualmente hay pocos materiales con la eficiencia termoeléctrica necesaria para construir tales dispositivos, las heteroestructuras representan una excelente alternativa. Al construir estas heteroestructuras utilizando la fase estable de ciertos materiales que han demostrado resultados excepcionales a granel, tanto en forma de monocapas como multicapas, se espera que se obtengan resultados prometedores.

1.4. Formulación del Problema

¿Cuáles son las propiedades estructurales, electrónicas y termoeléctricas de las heteroestructuras basadas en GeS y GeSe?

1.5. Problemas Específicos

- ¿Cómo pueden ser entendidas y controladas en detalle utilizando la teoría del funcional de la densidad combinada con la teoría de transporte de Boltzmann?
- ¿Cómo se comparan los resultados teóricos con los datos experimentales disponibles en la literatura?

1.6. Justificación e Importancia de la Investigación

En las últimas décadas, el telururo de bismuto (Bi_2Te_3) se utilizó de forma comercial para dispositivos termoeléctricos cuando de bajas temperaturas se habla (Jin et al., 2019), por otro lado, para temperaturas elevadas, el telururo de plomo (PbTe) predomina en el mercado (LeBlanc, 2014) con una figura de mérito (ZT) de 0,9 a 300 K y 2,2 a 900 K, respectivamente. El telururo es escaso en la corteza terrestre, lo que eleva su costo y limita sus aplicaciones, la solución a ese problema se encontró en los últimos 10 años con el SnSe , un monocalcogenuro que a 923 K se reportó un valor de ZT superior a 2,5, este hallazgo atrajo gran interés por la comunidad científica e impulsó el estudio de los compuestos monocalcogenuros, este proyecto considera imprescindible el estudio de las propiedades de los monocalcogenuros en sistemas como monocapas y especialmente en heteroestructuras usando GeS y GeSe como una gran alternativa en el campo de la termoelectricidad. La comprensión detallada de las propiedades estructurales, electrónicas y termoeléctricas de las heteroestructuras basadas en GeS y GeSe es esencial para el diseño y la optimización de dispositivos electrónicos y fotovoltaicos más eficientes. Además, estas heteroestructuras tienen

el potencial de reemplazar a los materiales convencionales en la construcción de dispositivos electrónicos y fotovoltaicos debido a sus propiedades mejoradas. En este sentido, la obtención de nuevos materiales con alta eficiencia termoeléctrica se ha convertido en un objetivo clave para la comunidad científica. Por lo tanto, la combinación de la teoría del funcional de la densidad y la teoría de transporte de Boltzmann se utilizarán para estudiar las propiedades termoeléctricas y enfocarse en la eficiencia termoeléctrica de dichos materiales. En la actualidad, el uso de combustibles fósiles y de fuentes de energía no renovables ha generado una gran dependencia energética en todo el mundo. Por esta razón, en las últimas décadas se han realizado estudios enfocados en la búsqueda de materiales termoeléctricos para su aplicación en dispositivos electrónicos (Kang, Fu, Gu, y Lin, 2022), portátiles, dispositivos flexibles implantables y portátiles para el autosuministro de energía para la generación de energía autosuficiente (L. Zhang, Shi, Yang, y Chen, 2021). En este contexto, el presente estudio busca construir heteroestructuras basadas monocalcogenuros, específicamente las heteroestructuras basadas en GeS y GeSe, con el fin de calcular y mejorar su eficiencia termoeléctrica que está definida por el valor adimensional de la figura del mérito (ZT), se realizará mediante el uso de dos teorías combinadas, la teoría del funcional de la densidad y la teoría de transporte de Boltzmann. La relevancia de este estudio reside en la necesidad de encontrar materiales con una alta eficiencia termoeléctrica para su aplicación en dispositivos de generación de energía autosuficiente, lo que permitiría disminuir la necesidad de utilizar fuentes de energía no renovables y contribuir a la disminución del cambio climático. Además, este estudio también puede mostrar implicaciones en la mejora de la eficiencia energética de dispositivos electrónicos y portátiles, lo que podría elevar la calidad de vida de las personas y reducir el impacto ambiental.

1.7. Objetivos

1.7.1. Objetivo General

Estudiar las propiedades estructurales, electrónicas y termoeléctricas de las heteroestructuras basadas en GeS y GeSe mediante el uso de la teoría del funcional de la densidad combinado con la teoría de transporte de Boltzmann.

1.7.2. Objetivos Específicos

- Realizar cálculos estructurales, de estructura electrónica y termoeléctricas de las heteroestructuras basadas en GeS y GeSe utilizando la teoría del funcional de la densidad combinada con la teoría de transporte de Boltzmann.
- Analizar las propiedades estructurales, electrónicas y termoeléctricas de las heteroestructuras basadas en GeS y GeSe.

1.8. Hipótesis de la Investigación

1.8.1. Hipótesis General

Las heteroestructuras basadas en GeS y GeSe presentarán propiedades estructurales, electrónicas y termoeléctricas favorables en comparación con los materiales en su forma más simple (bulk).

1.8.2. Hipótesis Específicas

- La optimización de los parámetros estructurales puede mejorar significativamente las propiedades termoeléctricas de las heteroestructuras basadas en GeS y GeSe.
- Las heteroestructuras basadas en GeS y GeSe presentan excelentes propiedades termoeléctricas debido a la compatibilidad de los parámetros estructurales y las propiedades electrónicas.

1.9. Variables del Estudio

1.9.1. Variable Independiente

Configuración de heteroestructuras

1.9.2. Variable Dependiente

- Propiedades estructurales de las heteroestructuras basadas en GeS y GeSe.
- Propiedades electrónicas de las heteroestructuras basadas en GeS y GeSe.
- Propiedades termoeléctricas de las heteroestructuras basadas en GeS y GeSe.

II. Marco Teórico

2.1. La Ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger es una ecuación esencial en la mecánica cuántica que describe la manera en la que la función de onda de una partícula evoluciona en el tiempo. El comportamiento de los átomos y electrones puede ser descrito de manera aproximada por la ecuación de Schrödinger no relativista con N electrones interaccionando entre sí y M núcleos que interactúan entre sí descrita por una función de onda, $\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}; t)$, la ecuación de Schrödinger es:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}; t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}; t) \quad (1)$$

Si se considera una situación estática, el Hamiltoniano del sistema es independiente del tiempo. El Hamiltoniano que describe las interacciones dentro de un sistema de átomos tiene la siguiente forma:

$$\hat{H} \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \hat{T}_n(\{\mathbf{R}_\alpha\}) + \hat{T}_e(\{\mathbf{r}_i\}) + \hat{V}_{n-e}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) + \hat{V}_{e-e}(\{\mathbf{r}_i\}) + \hat{V}_{n-n}(\{\mathbf{R}_\alpha\}), \quad (2)$$

el primer término es la energía cinética de los núcleos, el segundo término representa la energía cinética de los electrones, tercer término indica las interacciones núcleo-electrón, cuarto y quinto término representan la interacción electrón-electrón e interacción núcleo-núcleo, respectivamente

$$\hat{H} = \sum_{\alpha=1}^M \frac{(-i\hbar \nabla_{\mathbf{R}_\alpha})^2}{2M_\alpha} + \sum_{i=1}^N \frac{(-i\hbar \nabla_{\mathbf{r}_i})^2}{2m_0} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{R}_\alpha + \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq j)}}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{\alpha=1 \\ (\alpha \neq \beta)}}^M \sum_{\beta=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \quad (3)$$

donde M_α es la masa nuclear del α -ésimo núcleo, m_0 es la masa del electrón, e es la carga del electrón, \hbar es la constante de Planck reducida ϵ_0 permitividad en el vacío.

Además, se asume que las energías potenciales no varían con el tiempo, lo que implica que no exhiben dependencia temporal

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}; t) = \Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})\tau(t). \quad (4)$$

Reemplazando las ecuaciones (4) y (2) en (1), mediante separación de variables, obtenemos:

$$\hat{H}\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = E\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}), \quad (5)$$

$$i\hbar \frac{\partial \tau(t)}{\partial t} = E\tau(t). \quad (6)$$

Donde la solución de la ecuación (6) es:

$$\tau(t) = Ae^{\frac{-iEt}{\hbar}}, \quad (7)$$

donde A es una constante arbitraria.

La Ecuación (5) es ordinaria, llamada ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, cuando esa ecuación se resuelve, $\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})$ es encontrada. Como dependencia temporal de la función de onda fue determinada en la ecuación (7), podemos escribir $\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}; t)$ en la ecuación (4) como:

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}; t) = \Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})Ae^{\frac{-iEt}{\hbar}}, \quad (8)$$

donde E es la energía total del sistema. Así, el problema a partir de ahora,

pasa a ser una solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

La primera aproximación a realizar es el desacoplamiento entre la parte electrónica y los núcleos atómicos, conocida como la aproximación de Born-Oppenheimer (Born (1954); Born y Heisenberg (1985)). En esta aproximación, se tiene en cuenta la significativa diferencia de masa entre los núcleos y los electrones.

De este modo, al considerar que la velocidad de los electrones es significativamente mayor que la de los núcleos, se puede inferir que los electrones responden de manera instantánea a los movimientos de los núcleos. Con base en esta premisa, la función de onda electrónica se ajusta adiabáticamente, permitiéndonos asumir que el movimiento de los dos subsistemas (electrones y núcleos) está desacoplado. En términos más simples, los electrones se desplazan en un campo de núcleos estacionarios y siempre se reorganizan en su estado fundamental en cada configuración nuclear.

La función de onda de muchos cuerpo puede ser descrita como un producto de la función de onda nuclear por la función de onda electrónica, es decir:

$$\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \Psi^n(\{\mathbf{R}_\alpha\})\Psi^e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha^p\}), \quad (9)$$

$\{\mathbf{R}_\alpha^p\}$ representa la dependencia paramétrica de la función de onda electrónica en función de las coordenadas nucleares. Esta dependencia implica que para diversas configuraciones de los núcleos, la función de onda electrónica será una función distinta con valores propios diferentes. Al reemplazar la ecuación (9) en la ecuación (5), obtenemos:

$$\hat{H}\Psi^n(\{\mathbf{R}_\alpha\})\Psi^e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha^p\}) = E\Psi^n(\{\mathbf{R}_\alpha\})\Psi^e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha^p\}), \quad (10)$$

ahora, el Hamiltoniano puede separarse en dos términos, la parte nuclear y la parte electrónica, obteniendo:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n, \quad (11)$$

se puede reescribir lo siguiente usando la ecuación (10) en la ecuación (11):

$$\hat{H}_e\Psi^e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha^p\}) = E_e\Psi^e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha^p\}) \quad (12)$$

$$\hat{H}_n\Psi^n(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = E_n\Psi^n(\{\mathbf{R}_\alpha\}). \quad (13)$$

Ya que los núcleos son considerados fijos, la energía cinética nuclear puede ser desestimada y la interacción repulsiva entre núcleos se convierte en una constante. Los demás términos forman lo que se conoce como el Hamiltoniano electrónico para N electrones en un campo compuesto por M núcleos inmóviles, es decir:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e}. \quad (14)$$

Después de resolver el problema electrónico, la siguiente etapa implica abordar el problema nuclear. Dado que los electrones se mueven más rápidamente que los núcleos, tiene sentido considerar el movimiento nuclear en un campo promedio generado por los electrones. En consecuencia, la energía electrónica actúa como energía potencial para el problema nuclear, y el Hamiltoniano nuclear se define de la siguiente manera:

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_{n-n} + \langle \hat{H}_e \rangle. \quad (15)$$

Al aplicar este Hamiltoniano a la ecuación (13), se puede obtener la función de onda nuclear, que describe el problema nuclear y puede descomponerse en partes rotacionales, vibratorias y traslacionales.

2.3. Método de Hartree-Fock

Según este método, la estrategia más sencilla para abordar el problema electrónico implica adoptar una forma específica para la función de onda multielectrónica. Esta forma sería apropiada en el caso hipotético en el que los electrones fueran partículas no interactivas, es decir,

$$\Psi_H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \cdots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r})_1 \phi_2(\mathbf{r})_2 \cdots \phi_N(\mathbf{r})_N \quad (16)$$

Las funciones de onda $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ describen los estados en los que los electrones podrían encontrarse si actuasen de manera independiente, a pesar de que en realidad no lo hacen, y se denominan estados de una partícula o también orbitales monoeléctricos. En esencia, convirtiendo de esta manera un problema de N partículas en N problemas individuales de una sola partícula.

Con la función de onda en consideración, es posible obtener la energía total del sistema al calcular el valor esperado del Hamiltoniano. Para ello, consideramos el Hamiltoniano formado por la suma de los términos cinéticos con un potencial efectivo. Este último, a su vez, se compone de la suma del potencial externo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ y un potencial que proporciona una aproximación para la interacción electrón-electrón, $V_H(\mathbf{r})$ llamado potencial de Hartree. Por lo tanto, al sustituir la ecuación (16) en (12), obtenemos:

$$E_H = \langle \Psi_H | \hat{H} | \Psi_H \rangle = \sum_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{i,j} \iint \frac{|\phi_i(\mathbf{r})|^2 |\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (17)$$

Para la condición de normalización de orbitales monoeléctricos el siguiente paso es introducir multiplicadores de Lagrange. Con el uso de método variacional es posible reducir el valor esperado del Hamiltoniano para cada función de onda electrónica, de tal manera se encuentran las ecuaciones para una sola partícula de Hartree:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{eff}(\mathbf{r}) \right) \phi(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (18)$$

se introducen ε_i para considerar la normalización de los estados de una partícula y reciben el nombre de multiplicadores de Lagrange,

$$\hat{V}_{eff}(\mathbf{r}) = \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \hat{V}_H(\mathbf{r}) = -\sum_k \frac{Z_k}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}|} + \sum_i \int \frac{|\phi_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (19)$$

Z_k y \mathbf{R}_k son el número atómico y el vector posición del k-ésimo núcleo, cada electrón tiene un potencial efectivo distinto, además depende de todos los demás orbitales, y la solución al problema se resuelve de manera autoconsistente.

A pesar de que tanto DFT como Hartree-Fock (HF) son métodos de cálculo diferentes, están relacionados en el sentido de que ambos se utilizan para calcular la estructura electrónica de sistemas de átomos o moléculas. En particular, la aproximación de intercambio-correlación utilizada en DFT se puede basar en la aproximación de Hartree-Fock para la energía de intercambio.

El método de Hartree-Fock es una teoría de campo medio que asume que cada electrón se mueve en el campo promedio creado por todos los demás electrones, donde la estrategia principal es simplificar la función de onda fundamental en una

forma más sencilla.

La función de onda de Hartree no cumple con el principio de antisimetría de la función de onda, dado por:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \cdots \mathbf{x}_i \cdots \mathbf{x}_j \cdots \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \cdots \mathbf{x}_j \cdots \mathbf{x}_i \cdots \mathbf{x}_N), \quad (20)$$

donde $\mathbf{x} = (\mathbf{r}\sigma)$.

La manera más sencilla de incorporar la naturaleza fermiónica a la función de onda es elegir una función que sea apropiadamente una versión antisimetrizada de la función de onda de Hartree, es decir, que cambie de signo al intercambiar las coordenadas de dos electrones. Esta aproximación se conoce como la aproximación de Hartree y Fock (HF) e implica reemplazar la ecuación (16) por un determinante de Slater compuesto por funciones de una partícula:

$$\Psi_{HF}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_1(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_1(\mathbf{x}_N) \\ \psi_2(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_2(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{x}_1) & \psi_N(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (21)$$

las funciones de onda $\phi_i(\mathbf{x}_j)$ de un electrón son dependientes del espín, también conocidas como espín-órbita que nacen del producto de una función de onda espacial de la forma $\varphi_{i\sigma}(\mathbf{x}_j)$ de la componente de espín $\chi(\sigma)$ ($\sigma = \text{up}$ o down).

Es posible ahora, calcular la energía total del Hamiltoniano independiente

del espín:

$$\begin{aligned}
 E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle = & \sum_i \sum_\sigma \int \varphi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) \right) \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\
 & \sum_{i,j} \sum_{\sigma_i, \sigma_j} \int \int \frac{|\varphi_{i\sigma_i}(\mathbf{r})|^2 |\varphi_{j\sigma_j}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - \sum_{i,j} \sum_\sigma \int \int \frac{\varphi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \varphi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}') \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}') \varphi_{j\sigma}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}',
 \end{aligned} \tag{22}$$

donde tenemos los valores esperados de los operadores de una partícula, el valor esperado del término de Hartree, también conocido como término directo, es decir, la interacción de Coulomb, el valor esperado del término de Fock, que surge de la antisimetrización. Este último término sirve como factor distintivo entre el Hamiltoniano de Hartree y el Hamiltoniano de Hartree-Fock.

De manera similar al método Hartree, el enfoque actual implica minimizar el valor esperado del Hamiltoniano con respecto a los orbitales mientras se cumplen las condiciones de normalización. Este proceso de minimización produce las ecuaciones de Hartree-Fock para una partícula.

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{eff}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) - \left(\sum_j \int \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \tag{23}$$

en esta ecuación, el potencial efectivo resulta de las contribuciones del potencial externo y el potencial de Hartree

La aproximación de Hartree-Fock proporciona un buen punto de partida para calcular la estructura electrónica de átomos y moléculas. Sin embargo, tiene algunas limitaciones, el principal inconveniente del método Hartree-Fock (HF) radica en su incapacidad para explicar el movimiento correlacionado de los electrones. En consecuencia, cada electrón interactúa únicamente con el campo medio creado por los otros electrones, lo que lleva a un manejo incompleto de las interacciones de

repulsión electrón-electrón. Esto surge de la representación de la función de onda multielectrónica como un único determinante de Slater dentro del marco de HF. En el contexto del método HF, la energía de correlación se define como la disparidad entre la energía exacta total del sistema electrónico y la energía exacta total calculada bajo la aproximación HF. Para superar estas limitaciones, se han desarrollado métodos más avanzados como la teoría funcional de la densidad (DFT) y los métodos posteriores a Hartree-Fock.

2.4. Teoría del Funcional de la Densidad

La teoría del funcional de la densidad (DFT) es una teoría utilizada en la física y química cuántica que describe el comportamiento de un sistema de partículas interactuantes en términos de su densidad electrónica en lugar de las complicadas funciones de onda de los electrones individuales (Tomasi, Mennucci, y Cammi, 2005). DFT es ampliamente utilizada en el estudio de sistemas químicos y materiales, ya que permite calcular propiedades electrónicas, estructurales y termodinámicas de manera eficiente. La teoría se basa en el uso de la densidad electrónica como variable fundamental, y utiliza aproximaciones para el funcional de la densidad, que es una función matemática que relaciona la densidad electrónica con la energía total del sistema.

DFT ha demostrado ser una herramienta poderosa para el estudio de una amplia gama de sistemas, incluyendo moléculas, sólidos, superficies y nanoestructuras. Sin embargo, también tiene sus limitaciones, como la aproximación al funcional de la densidad y la omisión de ciertos efectos cuánticos y dinámicos. A pesar de esto, DFT sigue siendo una teoría ampliamente utilizada en la investigación científica y ha llevado a importantes avances en la comprensión y diseño de materiales y sistemas químicos.

2.4.1. Los Teoremas De Hohenberg-Kohn

Se demostró que DFT es una excelente teoría para sistemas de muchos cuerpos basándose en dos teoremas fundamentales, estos teoremas establecen que la densidad electrónica de un sistema cuántico determina completamente su potencial externo, y que existe una correspondencia biunívoca entre el potencial externo y la densidad electrónica del sistema (Hohenberg y Kohn, 1964).

2.4.1.1. Primer teorema de Hohenberg-Kohn: *En cualquier sistema de partículas que interactúan, el potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ está determinado de manera única por la densidad de partículas del estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$, a excepción de una constante.*

2.4.1.2. Prueba del primer teorema de Hohenberg-Kohn: Asumiendo que hay dos potenciales $V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$ y $V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})$ que tienen una diferencia de una constante y que producen la misma densidad de estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$. Estos potenciales corresponden a Hamiltonianos diferentes, $\hat{H}_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$ y $\hat{H}_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})$, lo que significa que producen funciones de onda distintas, $\Psi_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$ y $\Psi_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})$. Sin embargo, debido al principio de variación, ninguna función de onda puede tener una energía más baja que la energía de $\Psi_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$ para $\hat{H}_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$. Entonces

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle. \quad (24)$$

La Ecuación (24) se cumple sin excepción asumiendo que el estado fundamental es no degenerado. Puesto que las densidades de estado fundamental de ambos Hamiltonianos son idénticas, la Ecuación (24) se reescribe en dos ecuaciones donde se considerarán los Hamiltonianos $\hat{H}^{(1)}$ y $\hat{H}^{(2)}$:

$$\langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \int d\mathbf{r} [V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}). \quad (25)$$

$$\langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle + \int d\mathbf{r} [V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}). \quad (26)$$

De la Ecuación (25) y la Ecuación (26) se puede obtener

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(2)} + E^{(1)}. \quad (27)$$

Lo cual es claramente una contradicción. Así, el teorema ha sido probado por *reductio ad absurdum*.

2.4.1.3. El segundo teorema de Hohenberg-Kohn: *Podemos establecer un funcional para la energía en términos de la densidad de partículas $E[n(r)]$ para cualquier $V_{ext}(r)$. La densidad de partículas que reduce al mínimo este funcional es la densidad correcta del estado fundamental $n_0(r)$.*

2.4.1.4. Prueba segundo teorema de Hohenberg-Kohn: Como $V_{ext}(r)$ depende exclusivamente de la densidad de partículas y, a su vez, este determina de manera única, con excepción de casos degenerados, la función de onda correspondiente al estado fundamental, por lo tanto, se puede expresar la energía total del sistema en términos de un funcional que depende exclusivamente de la densidad de partículas, es decir, un funcional de la densidad de partículas, esto es:

$$E[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{II} \equiv F[n] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{II}. \quad (28)$$

Debido a que el trato para las energías cinéticas y potencial interna son iguales para cualquier sistema, en la Ecuación (28) se incluye el funcional universal $F[n]$. Ahora, recordamos la definición de la energía que se define por la densidad única del estado fundamental, es decir:

$$E^{(1)} = E[nE^{(1)}] = \langle \Psi | \hat{H} E^{(1)} | \Psi E^{(1)} \rangle. \quad (29)$$

Usando el principio variacional, dado una densidad diferente, ya sea $n^{(2)}(\mathbf{r})$ la energía será necesariamente mayor, entonces:

$$E^{(1)} = E[n^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle. \quad (30)$$

Para obtener la energía total del estado fundamental, se minimiza el funcional de la energía total del sistema con respecto a la densidad, es decir, se busca la densidad que minimiza esta energía total, la cual es escrita como un funcional de la densidad. Esta densidad correcta que minimiza la energía es entonces la densidad del estado fundamental. Esto se sigue del principio variacional, ya que cualquier otra densidad dará una mayor energía total del sistema.

2.4.2. Teorema de Bloch

Es posible expresar la función de onda de un electrón dentro un potencial periódico externo $v(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i)$ en forma de producto de una función que posea la misma periodicidad del potencial, y un factor de fase únicamente imaginario que nace de la simetría traslacional, es decir

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (31)$$

donde $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i)$, así, a función de onda desplazado por el vector unitario, $\mathbf{r} + \mathbf{a}_i$, se transforma en

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (32)$$

2.4.3. Ecuaciones de Kohn-Sham

Las ecuaciones de Kohn-Sham son un conjunto de ecuaciones utilizadas en la teoría del funcional de la densidad (DFT) para describir la estructura electrónica de un sistema. Estas ecuaciones son una componente fundamental de DFT.

Para describir estas ecuaciones, partiremos recordando que cuando se realiza la minimización usando los teoremas de Hohenberg-Kohn, es preferible minimizar con respecto a $\phi_i^*(\mathbf{r})$ en lugar de $\phi_i(\mathbf{r})$. Es posible aplicar la regla de la cadena para los derivados funcionales usando la regla de derivación convencional. Sin embargo, hay una excepción en la que no funciona para la energía cinética. En este caso, podemos diferenciar directamente la energía cinética con respecto al orbital.

$$\frac{\delta E_e}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \right] \frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (33)$$

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) + \left[V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \epsilon_{xc}[n] + n(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (34)$$

En la Ecuación (34) el primer término dentro del corchete como se aprecia es $V_{ext}(\mathbf{r})$, el segundo término es V_H y el tercer y cuarto termino son V_{xc} , la solución de este sistema de ecuaciones de manera simultánea, permiten expresar el sistema de muchas partículas mediante orbitales correspondientes a una sola partícula.

$$[\hat{T} + V_{eff}] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (35)$$

La Ecuación (35) posee la diferencia de que V_{eff} posea una dependencia directa de la densidad y una dependencia indirecta a los orbitales, esto conlleva a una situación inusual donde cualquier modificación en los orbitales también afecta al potencial del cual ellos dependen, lo que genera una especie de paradoja. Esta

situación se resuelve al resolver el sistema de ecuaciones de Kohn-Sham de manera autoconsistente (Bickelhaupt y Baerends, 2000; Hohenberg y Kohn, 1964; Kohn y Sham, 1965).

2.4.4. *La Densidad de Aproximación Local*

La densidad de aproximación local (LDA) se considera la base de todos los funcionales de correlación de intercambio aproximados. Esta técnica se basa en la idea de un gas de electrones uniforme, donde los electrones se desplazan en una distribución de carga de fondo positiva, creando un conjunto total neutral. La premisa central de LDA es que se puede expresar la energía de excitación (E_{XC}) de una manera específica.

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r}. \quad (36)$$

Donde, $\epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$ es la energía de correlación de intercambio por partícula de un gas de electrones uniforme de densidad $\rho(\mathbf{r})$.

2.4.5. *La Aproximación de Gradiente Generalizada*

Una extensión de LDA es la aproximación de gradiente generalizado (GGA), que expresa la energía de intercambio y correlación en función de la densidad y su gradiente local

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3r \epsilon_{xc}^{GGA}(n, \nabla n). \quad (37)$$

La función $\epsilon_{xc}^{GGA}(n, \nabla n)$ no está definido de forma única y se han propuesto muchas formas. Su construcción utiliza sumas de reglas, propiedades generales de escala, comportamiento asintótico de potenciales efectivos, etc. GGA proporciona una descripción más precisa de la energía de correlación de intercambio y, en consecuencia,

conduce a predicciones más precisas de la estructura electrónica y las propiedades de los materiales.

2.4.6. *Funcional de Densidad Híbrido*

Heyd, Scuseria, y Ernzerhof (2003) han utilizado un operador de Coulomb filtrado, desarrollando una nueva función de densidad híbrida para la interacción de intercambio. En sistemas de moléculas, este funcional logra una precisión que rivaliza con la de los métodos híbridos más reconocidos, como B3LYP y PBE0. Además, el uso de estos funcionales ayuda a disminuir el costo computacional para sistemas que contienen muchos átomos, especialmente para los que contienen brechas HOMO-LUMO relativamente pequeñas. Este método, además, es una alternativa a la subestimación de la banda prohibida que nos dan los funcionales PBE o LDA, especialmente para átomos cuyos orbitales son *d* o *f*. Este nuevo funcional híbrido tiene la forma

$$E_{xc}^{SR,HFPBE0} = aE_x^{HF,SR} + (1 - a)E_x^{PBE} + E_c^{PBE}, \quad (38)$$

en esta ecuación, *a* toma el valor de 1/4 y ω es un parámetro para controlar las interacciones de corto alcance.

2.4.7. *Zona de Brillouin*

Para un sistema sujeto a condiciones de contorno periódicas, con 2 electrones en la celda unitaria, y no está polarizado por espín, entonces solo el estado más bajo $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ en la caja estará ocupado por 2 electrones con espines opuestos. Debido al teorema de Bloch (Bloch, 1929), la función de onda tiene que cumplir con la misma periodicidad que la celda unitaria, aparte de un factor de fase relacionado con el

vector de onda \mathbf{k} , en ese caso, la densidad electrónica asociada es $\rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (39)$$

$$\rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 2|\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2. \quad (40)$$

$\rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ se repite sin cambios en todas las réplicas de la celda unitaria, debido a que el sistema es periódico, entonces, $\rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{L}) = \rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, para cualquier combinación lineal de vectores de red $\mathbf{L} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ (con n_i enteros). La función de onda solo es periódica en la celda unitaria cuando $\mathbf{k} = 0$ o en una supercelda más grande. De hecho, si

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + n\mathbf{a}_i) = e^{in\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (41)$$

la función de onda es periódica si $\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi m/n$, para m y n enteros. Los vectores \mathbf{k} no equivalentes compatibles con condiciones de contorno periódicas en una supercelda hecha de n copias de la celda unitaria a lo largo de la dirección del vector \mathbf{a}_i son

$$\mathbf{k} = 0, \pm\frac{\mathbf{b}_i}{n}, \pm\frac{2\mathbf{b}_i}{n}, \dots, \pm\frac{(\frac{n}{2}-1)\mathbf{b}_i}{n}, \frac{\mathbf{b}_i}{2}. \quad (42)$$

Usando las funciones de onda correspondientes a estos n vectores, se puede construir una densidad electrónica que verifica las condiciones de contorno periódicas en esta supercelda como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{2}{n} \sum_{j=-\frac{n}{2}+1}^{\frac{n}{2}} |\psi_{j\frac{\mathbf{b}_i}{n}}(\mathbf{r})|^2, \quad (43)$$

donde el factor $2/n$ se encarga de la normalización al número de electrones en la celda unitaria. Al tomar n muy grande recuperamos el límite de un sistema infinito. La generalización a un número arbitrario de réplicas a lo largo de la dirección de los

tres vectores reticulares se obtiene la siguiente expresión general para la densidad electrónica:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \omega_{\mathbf{k}} |\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2, \quad (44)$$

esta suma engloba todos los vectores \mathbf{k} en la zona de Brillouin de la celda unitaria, y $\omega_{\mathbf{k}}$ son factores que dependen de la simetría de la celda unitaria. Si consideramos una expansión alrededor del punto Γ , entonces el número de puntos decrece porque \mathbf{k} y $-\mathbf{k}$ son equivalentes dado a la simetría de inversión del tiempo. Ambas opciones, malla de puntos \mathbf{k} centradas y descentradas, son posibles; el mejor depende del caso, sin embargo, existe mayor tendencia de eficiencia para mallas descentradas. Para simetrías de dos o tres dimensiones puede ser aprovechado para reducir la porción de la zona de Brillouin que debe muestrearse en la Ecuación (44). Esto requiere el concepto de *cuña irreductible* (debido a su forma de cuña) de la zona de Brillouin, que es la porción mínima que contiene toda la información necesaria para describir la zona de Brillouin en su totalidad. Para una celda unitaria ortorrómbica, será un octante. Los puntos \mathbf{k} en los límites de la cuña irreductible tienen un peso menor porque se comparten con otras cuñas.

2.4.8. *Energía de Corte*

Partiendo de la Ecuación 31 llamada teorema de Bloch, $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ posee periodicidad en el mismo espacio siguiendo la misma periodicidad de la supercelda, esto indica que $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ puede extenderse en términos de un grupo especial de ondas planas, sumando todos los vectores definidos $\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3$ con valores enteros de m_i , es decir

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (45)$$

Este conjunto de vectores definidos por \mathbf{G} en el espacio recíproco se definen de modo que para cualquier vector reticular del espacio real \mathbf{a}_i , $\mathbf{G} \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi m_i$. Así, combinando la Ecuación 31 y 45, obtenemos

$$\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}, \quad (46)$$

la solución de esta ecuación, es decir, los valores probables de \mathbf{G} , incluso en un solo punto en el espacio \mathbf{k} resulta en una suma infinita, por suerte, las funciones presentes en la Ecuación 46 poseen una interpretación sencilla que pueden ser usadas como soluciones de la ecuación de Schrödinger, dando soluciones con energía cinética

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2. \quad (47)$$

Es habitual limitar la suma infinita que se reduce a

$$\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}+\mathbf{k} < \mathbf{G}_{\text{corte}}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}, \quad (48)$$

de esta manera, incluimos únicamente soluciones con energías cinéticas menores

$$E_{\text{corte}} = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2. \quad (49)$$

2.4.9. *Dispersión de Fonones*

La energía potencial del sistema de fonones se expresa en términos de las posiciones atómicas:

$$V[\mathbf{r}(j_1 l_1), \dots, \mathbf{r}(j_n l_N)], \quad (50)$$

donde $\mathbf{r}(jl)$ es el punto del j -ésimo átomo en el l -ésima celda unitaria y n y N son la cantidad de átomos en una celda unitaria y la cantidad de celdas unitarias, respectivamente.

Una fuerza y una fuerza constante de segundo orden $\Phi_{\alpha\beta}$ están dadas por

$$F_{\alpha}(jl) = -\frac{\partial V}{\partial r_{\alpha}(jl)} \quad (51)$$

y

$$\Phi_{\alpha\beta}(jl, j'l') = \frac{\partial^2 V}{\partial r_{\alpha}(jl) \partial r_{\beta}(j'l')} = -\frac{\partial F_{\beta}(j'l')}{\partial r_{\alpha}(jl)}, \quad (52)$$

respectivamente, donde α, β, \dots , son los índices cartesianos, j, j', \dots , son los índices de los átomos en una celda unitaria, y l, l', \dots , son los índices de las celdas unitarias. En el método de desplazamiento finito, la ecuación para las constantes de fuerza se aproxima como

$$\Phi_{\alpha\beta}(jl, j'l') \simeq -\frac{F_{\beta}(j'l'; \Delta r_{\alpha}(jl)) - F_{\beta}(j'l')}{\Delta r_{\alpha}(jl)}, \quad (53)$$

donde $F_{\beta}(j'l'; \Delta r_{\alpha}(jl))$ son las fuerzas sobre los átomos con un desplazamiento finito $\Delta r_{\alpha}(jl)$ y generalmente $F_{\beta}(j'l') \equiv 0$.

2.5. Teoría de Transporte de Boltzmann

Enfoque matemático utilizado para describir el comportamiento del transporte de partículas en un medio, como la conductividad eléctrica, térmica o la difusión de partículas. Se basa en las ecuaciones de Boltzmann, que son ecuaciones integrales que describen cómo las partículas se mueven y colisionan en un medio. Esta teoría es una importante herramienta para el cálculo de propiedades termoeléctricas.

2.5.1. Ecuación de Transporte de Boltzmann

La ecuación de transporte de Boltzmann es un enfoque semiclásico que resulta útil para mejorar la comprensión del transporte en materiales. Gracias a esta ecuación, se puede calcular las propiedades necesarias para el mejor entendimiento de las propiedades termoeléctricas como S , σ , y κ_{el} , con excepción de κ_{ph} , por otro lado, la solución de la ecuación de transporte de Boltzmann no es nada sencillo, por este motivo, se han desarrollado distintos modelos para su solución que son de naturaleza semiempírica y modelos *ab initio*, los modelos semiempíricos dependen de parámetros experimentales, tienen buenos resultados para las propiedades de materiales con datos experimentales disponibles, pero no tienen poder predictivo, por otro lado, los modelos *ab initio* dependen de la estructura de banda del material y tienen poder predictivo.

Cuando se desea estudiar las propiedades de los materiales, tanto eléctricas como térmicas, usando la teoría de transporte de Boltzmann, es necesario utilizar una combinación adecuada de los procesos de dispersión, tanto elásticos como inelásticos, y el cálculo de la estructura de bandas *ab initio*.

$$\frac{df(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{dt} = \nabla_{\mathbf{r}}f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}} + \nabla_{\mathbf{k}}f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) \cdot \frac{\mathbf{F}}{\hbar} = \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{\partial t} = \left. \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{\partial t} \right|_{scatt} \quad (54)$$

y

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \frac{\nabla_{\mathbf{k}}\epsilon_{\mathbf{k}}}{\hbar} \quad (55)$$

Donde $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ es la distribución de los electrones, $\epsilon_{\mathbf{k}}$ es la energía de los electrones, $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ es la velocidad de grupo de los electrones, \mathbf{F} es la fuerza responsable del movimiento colectivo y se genera a partir de la aplicación de campos y

$\left. \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{\partial t} \right|_{scatt}$ es la variación en la distribución debido a la dispersión.

Cuando los electrones son sometidos a un gradiente de temperatura y un campo eléctrico, existe un cambio en su distribución y alcanza un estado estacionario. En situaciones donde hay un gradiente de temperatura y/o concentración y un campo eléctrico pequeño, la variación temporal de la función de distribución es despreciable en comparación con la variación espacial. Por lo tanto, el término $\frac{\partial f}{\partial t}$ es insignificante en la ecuación de Boltzmann, la cual se puede expresar como

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial T} \nabla T + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} (-e) \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \mathbf{E} = \left. \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right|_{scatt}. \quad (56)$$

Donde T es la temperatura y \mathbf{E} es el campo eléctrico. De acuerdo con la aproximación del tiempo de relajación, que supone una evolución lineal desde el equilibrio hasta el estado estacionario en presencia de un gradiente de temperatura y un campo eléctrico aplicado, se deduce:

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial T} \nabla T + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} (-e) \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \mathbf{E} = \frac{f_{\mathbf{k}}^0 - f_{\mathbf{k}}}{\tau_{\mathbf{k}}}. \quad (57)$$

En la Ecuación (57) el término $f_{\mathbf{k}}^0$ permite describir la distribución electrónica en equilibrio, considerando el potencial químico μ y el tiempo de relajación $\tau_{\mathbf{k}}$.

$$f_{\mathbf{k}}^0 = \frac{1}{e^{(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)/k_B T} + 1}. \quad (58)$$

Si le damos un poco más de atención a la corriente eléctrica y la corriente térmica, notaremos de que estas corrientes son a causa del gradiente de temperatura ∇T y al campo eléctrico aplicado \mathbf{E} . Tenemos ecuaciones que relacionan las fuentes de movimiento con sus respectivos coeficientes.

$$\mathbf{J} = L_{EE} \mathbf{E} + L_{ET} \nabla T. \quad (59)$$

$$\mathbf{Q} = L_{TE}\mathbf{E} + L_{TT}\nabla T. \quad (60)$$

Cuando $\nabla T = 0$ y $\mathbf{J} = 0$, la conductividad eléctrica y la conductividad térmica se pueden escribir de las siguientes formas:

$$\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E}. \quad (61)$$

$$\sigma = L_{EE}. \quad (62)$$

$$Q = -\kappa\nabla T. \quad (63)$$

$$\kappa = -L_{TT} + \frac{L_{TE} \cdot L_{ET}}{L_{EE}}. \quad (64)$$

Usando la Ecuación (61) y la Ecuación (63), es posible escribir el coeficiente de Seebeck de la siguiente manera:

$$\mathbf{E} = S\nabla T. \quad (65)$$

$$S = -\frac{L_{ET}}{L_{EE}}. \quad (66)$$

Por lo tanto, podremos escribir la Ecuación (57) de la siguiente manera:

$$f_{\mathbf{k}} = f_{\mathbf{k}}^0 - \tau_{\mathbf{k}}\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial T}\nabla T - \tau_{\mathbf{k}}\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot (-e)\frac{f_{\mathbf{k}}}{\epsilon_{\mathbf{k}}}\mathbf{E}. \quad (67)$$

Tomando en cuenta una pequeña desviación de la función distribución de equilibrio local del estado estacionario, las derivadas se pueden escribir si consideramos $f_{\mathbf{k}} \approx f_{\mathbf{k}}^0$.

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial T}\nabla T \approx \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial T}\nabla T = \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \left(-\frac{\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} \right) \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial T}\nabla T. \quad (68)$$

Lo que conlleva que:

$$\mathbf{v}_k \cdot (-e) \frac{f_k}{\epsilon_k} \mathbf{E} \approx \mathbf{v}_k \cdot (-e) \frac{f_k^0}{\epsilon_k} \mathbf{E}. \quad (69)$$

Podemos expresar la ecuación de Boltzmann de manera linealizada ahora.

$$f_k = f_k^0 - \tau_k \mathbf{v}_k \cdot \frac{\partial f_k^0}{\partial T} \nabla T - \tau_{k\mathbf{v}_k} \cdot (-e) \frac{\partial f_k^0}{\partial \epsilon_k} \nabla \mathbf{E}. \quad (70)$$

En caso de que se desee describir la corriente térmica \mathbf{Q} y la corriente eléctrica \mathbf{J} en términos de la distribución electrónica estacionaria f_k , limitándonos a analizar el transporte electrónico, podemos hacerlo de la siguiente manera:

$$\mathbf{J} = \frac{1}{\Omega} (-e) \sum_k \mathbf{v}_k f_k = \frac{1}{\Omega} (-e) \sum_k \mathbf{v}_k \mathbf{v}_k \tau_k \left[e \frac{\partial f_k^0}{\partial \epsilon_k} \nabla \mathbf{E} - \frac{\partial f_k^0}{\partial T} \nabla T \right]. \quad (71)$$

$$\mathbf{Q} = \frac{1}{\Omega} \sum_k \epsilon_k \mathbf{v}_k f_k = \frac{1}{\Omega} \sum_k \epsilon_k \mathbf{v}_k \mathbf{v}_k \tau_k \left[\frac{\partial f_k^0}{\partial T} \nabla T - e \frac{\partial f_k^0}{\partial \epsilon_k} \mathbf{E} \right]. \quad (72)$$

El volumen de la celda unitaria de un cristal está representada por Ω , con la Ecuación (71) y la Ecuación (72) se demuestra que se pueden determinar los coeficientes LEE, LET, LTE y LTT en la Ecuación (63) y la Ecuación (61) a partir de las derivadas de la energía y la distribución de equilibrio.

Debido a que la derivada parcial de la distribución de equilibrio f_k^0 con respecto a la energía ϵ_k tiene valores significativos alrededor del nivel de Fermi, los electrones que contribuyen a la conductividad son aquellos cuyas energías se encuentran en la proximidad del nivel de Fermi. Por consiguiente, las distintas propiedades de transporte, las cuales pueden ser anisotrópicas, deben ser expresadas en términos de tensores. De manera similar a la densidad de estados, el tensor de distribución de conductividad se define en la siguiente ecuación y describe la

contribución a la conducción de los electrones con una energía ϵ .

$$\sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) = e^2 \sum_{\mathbf{k}} \tau_{\mathbf{k}} v_{\alpha}(\mathbf{k}) \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}). \quad (73)$$

Si asumimos que el tiempo de relajación es constante para cualquier estado cuántico \mathbf{k} , entonces podemos aproximar que la distribución de conductividad será la siguiente:

$$\sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) = e^2 \tau \sum_{\mathbf{k}} v_{\alpha}(\mathbf{k}) \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}). \quad (74)$$

Las propiedades de transporte totales pueden ser obtenidas a partir de la distribución de conductividad, mediante la integración de todas las energías.

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega} \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon}\right) d\epsilon. \quad (75)$$

$$\kappa_{\alpha\beta}^e = \frac{1}{e^2 T \Omega} \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) (\epsilon - \mu)^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon}\right) d\epsilon. \quad (76)$$

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1}{eT} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) (\epsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon}\right) d\epsilon}{\int_{-\infty}^{+\infty} \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon}\right) d\epsilon}. \quad (77)$$

2.5.2. *Termoelectricidad*

El efecto termoeléctrico posibilita la conversión de la energía térmica residual en energía eléctrica. Se basa en el efecto termoeléctrico, que es la generación de una corriente eléctrica en un circuito cerrado debido a una diferencia de temperatura entre dos puntos de dicho circuito.

2.5.3. *Efecto Seebeck*

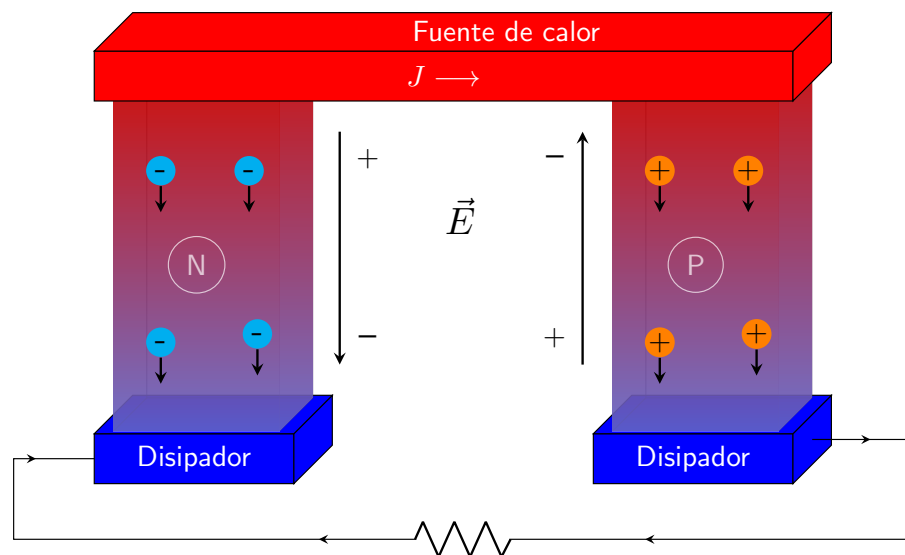
El efecto Seebeck fue descubierto en 1823 por Thomas Johann Seebeck, es un fenómeno termoeléctrico que produce una corriente eléctrica en un material cuando existe una diferencia de temperatura entre dos puntos, esta corriente eléctrica

se debe a la presencia de portadores de carga que se mueven en el material cuando experimentan un gradiente de temperatura ΔT . El coeficiente de Seebeck α se definió entonces como la razón entre el voltaje inducido V y la diferencia de temperatura ΔT , esto es:

$$\alpha = \frac{V}{\Delta T}. \quad (78)$$

Figura 1

Efecto Seebeck debido a la diferencia de temperatura para generación directa de energía eléctrica.



Nota. Obtenido y adaptado a español de Riebesell y Bringuier (2020), código en línea. Recuperado de <https://github.com/janosh/tikz/tree/main/assets/seebeck-effect>

2.5.4. Efecto Peltier

El efecto Peltier es un fenómeno en el que un material genera o absorbe calor al ser atravesado por una corriente eléctrica, y es el fenómeno inverso al efecto Seebeck. Este efecto fue descubierto en 1834 por Jean Charles Athanase Peltier. Se define el coeficiente de Peltier Π como la razón entre la potencia generada en la

unión metálica Q y la corriente eléctrica que se hace pasar a través del circuito I .

$$\Pi = \frac{Q}{I}. \quad (79)$$

2.5.5. *Figura de Mérito*

La figura del mérito (ZT) es un parámetro que se utiliza para evaluar la eficiencia de los materiales termoeléctricos. Un valor alto de ZT indica un material termoeléctrico más eficiente en la conversión de energía térmica residual en electricidad y viceversa. Los materiales termoeléctricos con valores de ZT superiores a 1 se consideran buenos candidatos para su uso en aplicaciones prácticas. Sin embargo, alcanzar valores de ZT altos es un desafío, ya que las propiedades necesarias para su cálculo suelen estar relacionadas entre sí, lo que dificulta la optimización simultánea de todas ellas. Por lo tanto, se siguen realizando investigaciones para mejorar el rendimiento de los materiales termoeléctricos y encontrar nuevos materiales con valores de ZT aún más altos. El rendimiento de los materiales termoeléctricos a menudo se define por la siguiente figura de mérito sin unidades

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_e + \kappa_r}. \quad (80)$$

Donde S , σ , κ_e , κ_r y T , son respectivamente el coeficiente de Seebeck, la conductividad eléctrica, la conductividad térmica eléctrica, la conductividad térmica de la red y la temperatura absoluta.

2.5.6. *Coefficiente de Seebeck*

El coeficiente de Seebeck (S), también llamado potencia termoeléctrica, es un parámetro fundamental en la evaluación del desempeño de materiales termoeléctricos,

siendo uno de los criterios principales en el ámbito de la generación de energía termoeléctrica y la refrigeración. Matemáticamente, el coeficiente de Seebeck está definido como

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T}, \quad (81)$$

que expresa la razón entre la diferencia de voltaje y la diferencia de temperatura.

2.5.7. Conductividad Térmica

La conductividad térmica es el transporte o transferencia de calor de un lado al otro, la conductividad térmica es inversamente proporcional a la temperatura. Basándonos en nuestra experiencia diaria podemos decir que los metales suelen ser mucho mejores conductores térmicos que los aislantes. Por lo tanto, se podría pensar que las contribuciones de los electrones libres a la conductividad térmica son mucho más importantes que la contribución de la red. Sin embargo, no siempre es el caso, un ejemplo clásico es el diamante aislante que tiene una de las conductividades térmicas más altas de todos los materiales a temperatura ambiente (Kidalov y Shakhov, 2009). La conductividad térmica total es la suma de la red κ_r y la conductividad térmica eléctrica κ_e :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_r. \quad (82)$$

En esta tesis, la contribución debido por red estructural se estudió mediante el modelo de Slack

$$\kappa_r = \frac{0,849 \cdot 3\sqrt[3]{4}}{20\pi^2(1 - 0,514\gamma^{-1} + 0,228\gamma^{-2})} \cdot \left(\frac{k_B M_a V^{\frac{1}{3}}}{\hbar \gamma^2} \right) \cdot \left(\frac{k_b \Theta_a}{\hbar} \right)^2 \cdot \frac{\Theta_a}{T}, \quad (83)$$

donde M_a es el promedio masa atómica promedio en la celda unitaria, V el volumen de la celda primitiva, γ el parámetro Grüneisen, Θ_a la temperatura acústica de Debye,

donde

$$\gamma = \frac{3 \left[9 \left(\frac{v_l}{v_t} \right)^2 - 4 \right]}{2 \left[\left(\frac{v_l}{v_t} \right)^2 + 2 \right]}, \quad (84)$$

$$\Theta_a = \Theta_D n^{-\frac{1}{3}}, \quad (85)$$

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3n}{4V\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (86)$$

$$v_t = \sqrt{\frac{Y}{2\rho(1-\nu)}} \quad (87)$$

$$v_l = \sqrt{\frac{Y(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}}, \quad (88)$$

donde n es el número de átomos en la celda unitaria, v_l y v_m son las velocidades del sonido transversal y longitudinal, respectivamente, v_m es la velocidad promedio de la onda sonora, Y el módulo de Young, ρ la densidad del compuesto y ν es el coeficiente de Poisson.

Es importante que los materiales termoeléctricos tengan una baja conductividad térmica para mantener una alta diferencia de temperatura a través del material y maximizar la generación de electricidad. Esto implica un desafío en la optimización de la conductividad eléctrica y térmica de los materiales termoeléctricos, ya que a menudo estas dos propiedades están correlacionadas. La ley de Wiedmann-Franz

$$\kappa = L\sigma T \quad (89)$$

correlaciona la conductividad térmica (κ) y la conductividad eléctrica (σ) por medio del número de Lorenz (L).

2.6. Heteroestructura

Las heteroestructuras son estructuras compuestas por diferentes materiales que presentan distintas propiedades físicas y químicas. Estas estructuras son ampliamente utilizadas en la ciencia de materiales y la tecnología debido a que permiten ajustar y controlar las propiedades de los materiales en función de sus aplicaciones. Los materiales semiconductores, como el sulfuro de germanio (GeS) y el seleniuro de germanio (GeSe), son comúnmente utilizados en la creación de heteroestructuras debido a sus propiedades electrónicas únicas y ajustables. Por ejemplo, el GeS y el GeSe son semiconductores de ancho de banda prohibida estrecha, asimismo, en cuanto a su estructura, poseen parámetros de red similares, lo que los vuelve candidatos ideales ya que no presentan desajuste estructural. Estas propiedades hacen que estos materiales sean ideales para su uso en heteroestructuras, ya que permiten ajustar y controlar las propiedades eléctricas y termoeléctricas de los materiales resultantes.

2.7. Propiedades de los Materiales

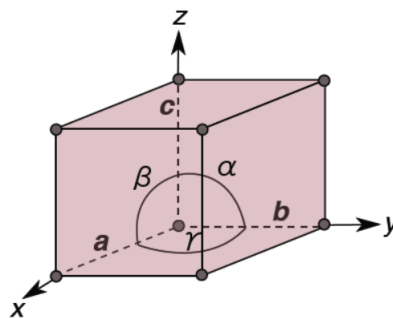
2.7.1. *Propiedades Estructurales*

2.7.1.1. Parámetro de red: El parámetro de red es una dimensión que describe la separación entre los átomos presentes en un material cristalino. Este término se refiere a la medida entre los átomos que se repiten en la estructura cristalina, que también es conocida como la longitud de la celda unitaria. En términos más sencillos, el parámetro de red es la extensión de la arista del cubo más pequeño que puede contener a todos los átomos en la estructura cristalina. Las características físicas de un material, como su conductividad eléctrica, pueden verse afectadas por el valor del parámetro de red. A su vez, este valor puede ser alterado por factores externos, como la temperatura y la presión. Por lo tanto, es esencial entender y

controlar el parámetro de red al diseñar y fabricar heteroestructuras con propiedades específicas, como se ve en la Figura (2).

Figura 2

Parámetros de red de una estructura cristalina



Nota. La figura representa los parámetros de red de una estructura cristalina, estos parámetros son a, b y c con ángulos α , β y γ . Obtenido de University of Cambridge (2004), Lattice parameters [Imagen en línea]. Recuperado el 10 de abril de 2023, de <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/crystallography3/parameters.php>

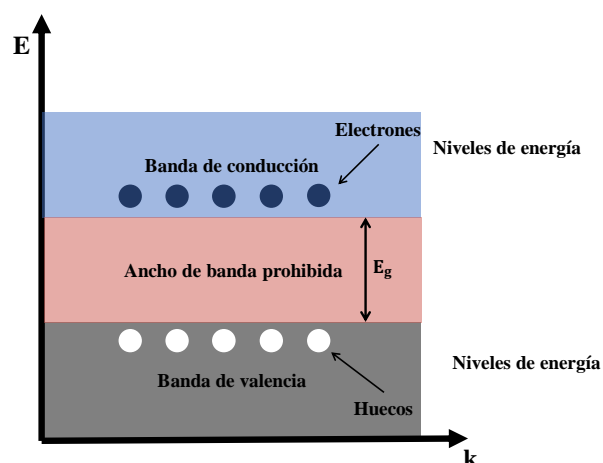
2.7.1.2. Longitud de enlace: La longitud del enlace se refiere a la distancia entre los núcleos de dos átomos enlazados en una molécula. Normalmente se mide en ángstroms (\AA). Debido a que los materiales que integran una heteroestructura tienen tamaños y propiedades distintas, esto puede influir en la longitud de enlace, afectando la estabilidad y las características físicas de la estructura. En ocasiones, la longitud de enlace en la interfaz entre los materiales puede ser mayor o menor que en cada uno de los materiales por separado, lo cual se debe a la formación de enlaces covalentes o iónicos en la interfaz. La longitud de enlace es un parámetro crucial a tener en cuenta en la creación y diseño de heteroestructuras, especialmente si se van a aplicar en dispositivos electrónicos, fotovoltaicos, y otros dispositivos.

2.7.2. *Propiedades Electrónicas*

2.7.2.1. Banda Prohibida: La banda prohibida, ancho de banda prohibida, bandgap o gap de energía es la diferencia de energía entre el nivel más alto de la banda de valencia (que se encuentra llena de electrones) y el nivel más bajo de la banda de conducción (que está vacía de electrones) como se puede apreciar en la Figura (3). El tamaño de esta brecha de energía determina si un material es un conductor, un semiconductor o un aislante. En los materiales conductores, no existe una brecha de energía, lo que permite que los electrones se muevan libremente en todo el material. Por otro lado, en los materiales aislantes, la brecha de energía es grande, lo que dificulta el movimiento de los electrones a través del material. En los materiales semiconductores, la brecha de energía es pequeña, lo que permite que algunos electrones se muevan a través del material, pero no tantos como en los conductores.

Figura 3

Representación esquemática del ancho de banda prohibida de un material

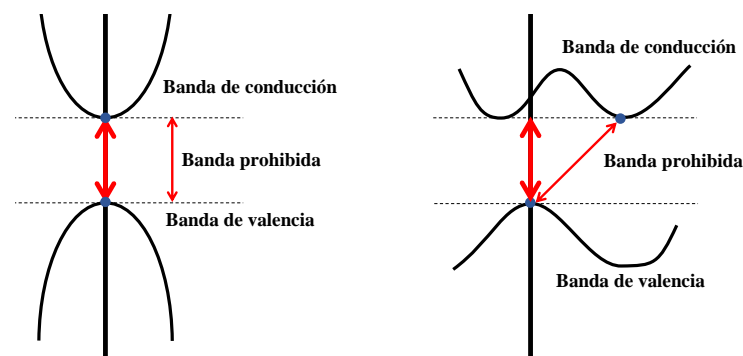


2.7.2.2. Tipo de Banda Prohibida: El ancho de banda prohibida se puede clasificar en dos tipos, directo e indirecto, en un material con brecha de energía

directa, el nivel más bajo de la banda de conducción y el nivel más alto de la banda de valencia se encuentran en el mismo punto del espacio k . En consecuencia, un electrón puede moverse fácilmente de la banda de valencia a la banda de conducción, lo que hace que el material sea altamente conductor de electricidad. Por otro lado, en un material con brecha de energía indirecta, el nivel más bajo de la banda de conducción y el nivel más alto de la banda de valencia se encuentran en distintos puntos del espacio k . En este caso, un electrón necesita absorber o emitir un fotón para poder pasar de la banda de valencia a la banda de conducción. Debido a esta restricción, los materiales con brecha de energía indirecta tienen una conductividad eléctrica significativamente menor que los materiales con brecha de energía directa, en la Figura (4) se puede apreciar los dos tipos de ancho de banda prohibida mencionados.

Figura 4

Representación esquemática del ancho de banda prohibida directo e indirecto de un material.



2.7.3. Propiedades Termoeléctricas

Las propiedades termoeléctricas se refieren a la capacidad de un material para generar electricidad a partir del calor (efecto Seebeck) o para generar calor a partir de electricidad (efecto Peltier). La eficiencia termoeléctrica de un material se determina por su coeficiente Seebeck, su conductividad eléctrica y su conductividad térmica en

la Ecuación (80). El coeficiente Seebeck mide la cantidad de voltaje que se produce por unidad de diferencia de temperatura, mientras que la conductividad eléctrica y térmica determinan cuánta energía se puede transportar a través del material. Los materiales con una alta eficiencia termoeléctrica son útiles en aplicaciones como la generación de energía termoeléctrica y la refrigeración por efecto Peltier. Además, los materiales termoeléctricos también se utilizan en la fabricación de termopares y en la medición de la temperatura en diversas aplicaciones industriales.

III. Metodología

3.1. Herramientas

- Base de datos *Materials Project*
- Computadora Intel core i9-12900K, 3,20 GHz y 64 GB de RAM
- Software VESTA
- Paquete informático Quantum ESPRESSO versión 7,2
- Módulo BoltzTraP2
- Software OriginLab 2021

3.2. Proceso de Desarrollo de la Investigación

3.2.1. Creación de Monocapas (2D) y Heteroestructuras

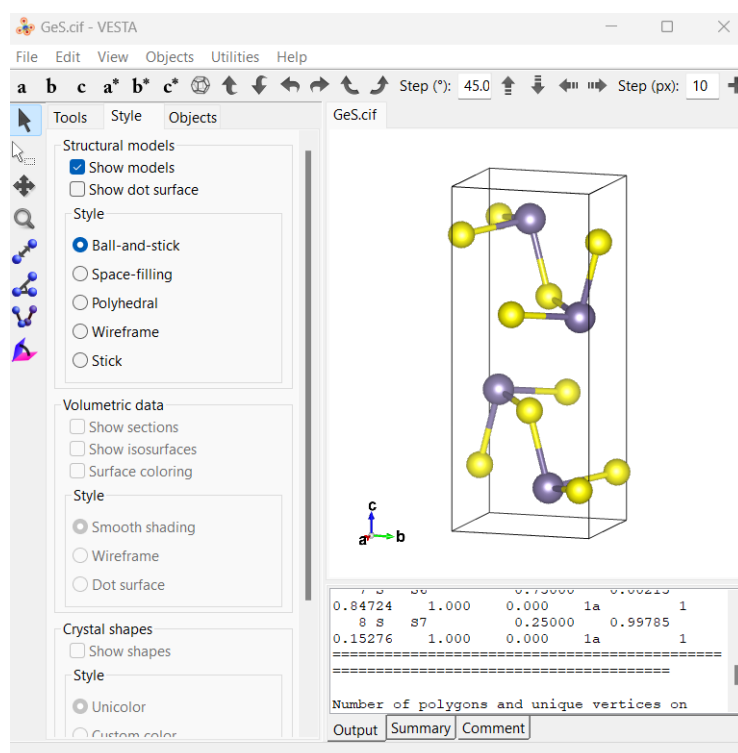
En este capítulo se detallará la metodología empleada para obtener las propiedades estructurales, electrónicas y termoeléctricas. Como primer paso, debemos obtener los materiales, se empleó base de datos *Materials Project* (Jain et al., 2013) para descargar los parámetros necesarios para simular GeS y GeSe, estos datos se guardan en un archivo de formato **cif** es cual el utilizado como base para realizar los estudios planteados en los objetivos. Los datos obtenidos de *Materials Project* se encuentran en su forma bulk o 3D, es decir, su fase ortorrómbica que es la más estable.

Luego de obtener el archivo base, iniciamos la simulación de GeS y GeSe mediante el software VESTA, Figura 5, la creación de GeS 2D y GeSe 2D se logra añadiendo un vacío de 20 Å, luego se realiza un corte horizontal (eje xy), se guardan las nuevas posiciones atómicas en el formato **cif**, como siguiente paso, luego de obtener GeS 2D y GeSe 2D, la construcción de las heteroestructuras GeS/GeSe XX y GeS/GeSe XY se realizó mediante apilamiento vertical, GeSe 2D encima de GeS

2D conservando el vacío.

Figura 5

Interfaz gráfica de software VESTA utilizado para la creación de monocapas y heteroestructuras



3.2.2. *Quantum ESPRESSO*

Software de código abierto empleado para cálculos de estructuras electrónicas y simulación de materiales. En su código se implementa la teoría del funcional de la densidad, ondas planas y los pseudopotenciales. Este código se ha utilizado principalmente para esta tesis debido a que es gratis y ofrece una buena descripción de las propiedades de los materiales, posee el siguiente *input* cuyos parámetros principales son

- **calculation:** Define el tipo de cálculo que se desea realizar. En este trabajo,

se utilizaron los siguientes comandos: *scf*, *nscf*, *bands*, *relax* y *vc-relax*, que corresponden a: campo autoconsistente, campo no autoconsistente, estructura de bandas, relajación simple y relajación de celda variable, respectivamente.

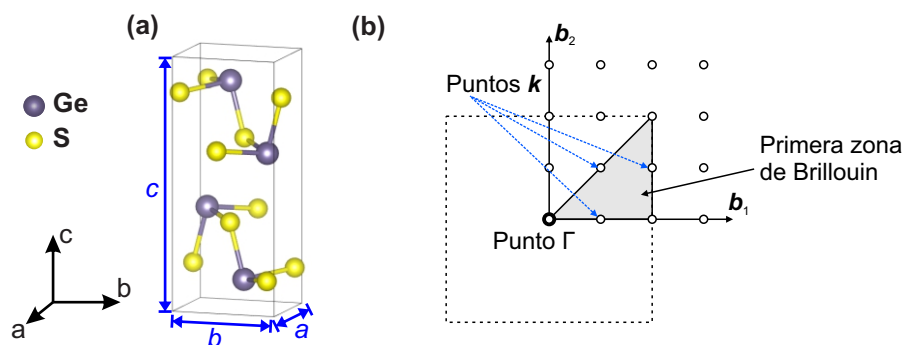
- **pseudo_dir**: Ubicación de los pseudopotenciales
- **outdir_dir**: Indicación al programa la ubicación donde se guardarán los resultados.
- **a, b y c**: Parámetros de celda, que se muestran gráficamente en la Figura 6 (a).
- **degauss**: Valor de la dispersión gaussiana, medido en Rydberg
- **ecutwfc**: Energía de corte para las funciones de onda, cuya unidad de medida es Rydberg.
- **ecutrho**: Energía de corte para la densidad de carga, por lo general $ecutrho=4*ecutwfc$.
- **ibrav**: Indica el índice de la red de Bravais (8 para el caso ortorrómbico).
- **nbnd**: Número de bandas
- **nat**: Número de átomos
- **ntyp**: Tipo de átomos
- **occupations** y **smearing**: definen el suavizado de tipo Gaussiano
- **conv_thr**: Umbral de convergencia, un valor más alto ofrece resultados más precisos, sin embargo, conlleva a un alto costo computacional.
- **K_POINTS**: Muestreo de la zona de Brillouin empleamos puntos **k**, en esta tesis se consideró el muestreo de Monkhorst-Pack, en la Figura 6 (b) se ilustra el muestreo de puntos, es decir, la extensión, para puntos **k** $2 \times 2 \times 2$ tendremos $2^3 = 8$ puntos **k**, mientras más densa sea el muestreo de puntos **k** se obtienen resultados más precisos.
- **ATOMIC_SPECIES**: En esta sección se define el nombre del átomo, la masa atómica de ese átomo (en u.m.a.) seguido de el nombre del pseudopotencial.

- **ATOMIC_POSITIONS:** Se define la posición de los átomos, es posible utilizar otras unidades como `bohr` o `crystal`, es necesario siempre especificar las unidades.
- **diagonalization:** Método de diagonalización iterativa de Davidson con matriz de superposición

Este formato servirá como base fundamental para el desarrollo de los cálculos, tales como los estudios de convergencia, para la convergencia de energía de corte, se realizaron variando `ecutwfc` en un rango de 10 a 100 Ry para obtener la energía total para cada valor de `ecutwfc`, de igual manera se para la convergencia de puntos \mathbf{k} , se varía `K_POINTS` hasta que la energía total permanezca constante. Una vez obtenido energías totales constantes, fijamos la energía de corte y puntos \mathbf{k} , estos nos dicen la tamaño de muestreo, tal como se ilustra en la Figura 6 (b).

Figura 6

(a) *Parámetros de celda a , b y c dentro de un sistema de coordenadas a , b y c , (b) Puntos \mathbf{k} dentro de la primera zona de Brillouin alrededor del punto Γ .*

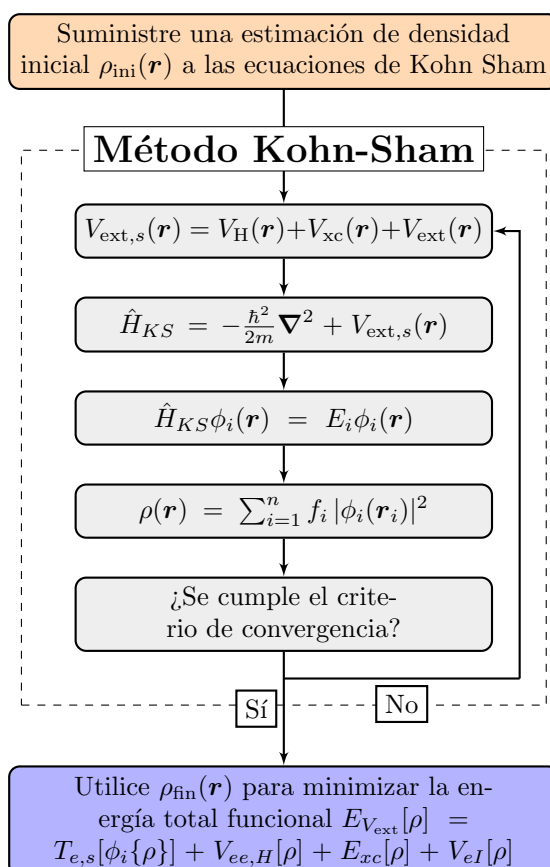


Mediante una computadora donde tenga el software Quantum ESPRESSO instalado correctamente se realizaron los cálculos teóricos usando el formato adecuado, se optimizaron los parámetros de red mediante Quantum ESPRESSO y se usó el método autoconsistente y no autoconsistente solucionando las ecuaciones de Kohn-Sham, la solución de estas, inicia con una estimación inicial de la densi-

dad ($\rho_{ini}(\mathbf{r})$) de partículas dentro de un sistema, subsecuentemente se construye un potencial efectivo (potencial de Kohn-Sham, $V_{ext,s}(\mathbf{r})$) que contiene el potencial de Hartree ($V_H(\mathbf{r})$), potencial de intercambio y correlación ($V_{xc}(\mathbf{r})$) y el potencial externo ($V_{ext}(\mathbf{r})$), con la obtención del Hamiltoniano de Kohn-Sham se resuelve la ecuación donde se obtiene una nueva densidad ($\rho(\mathbf{r})$), en este punto se ejecuta la prueba si esta nueva densidad cumple con el criterio de convergencias, en caso de que no cumpla, se realiza todo el procedimiento nuevamente, en caso de que sí se cumpla con el criterio de convergencia, se obtiene $\rho_{fin}(\mathbf{r})$ y es empleada para minimizar la energía total del funcional. El siguiente diagrama de flujo se utiliza para obtener las propiedades estructurales, electrónicas y parcialmente las propiedades electrónicas.

Figura 7

Diagrama de flujo de la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham



Nota. Obtenido y adaptado a español de Riebesell y Bringuier (2020), código en línea. Recuperado de <https://github.com/janosh/tikz/tree/main/assets/kohn-sham-cycle>

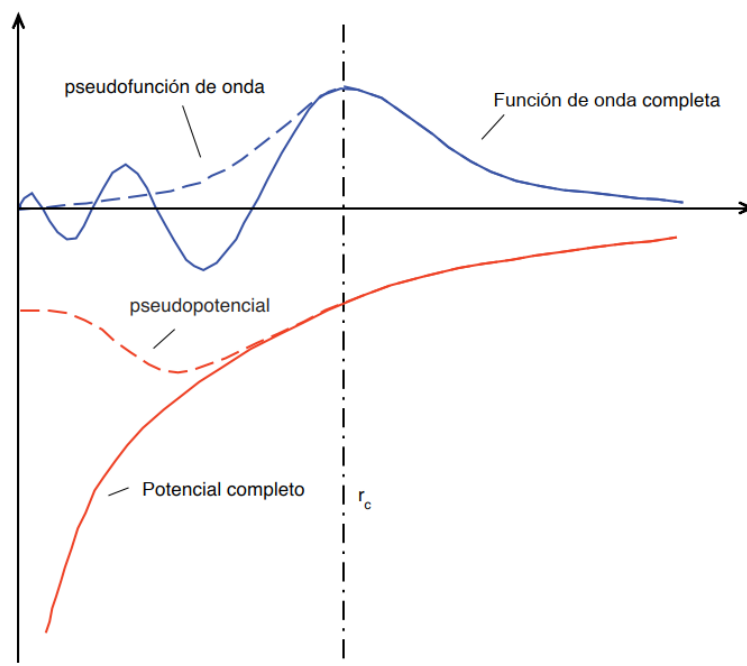
En caso de relajación por celda-variable, para obtener las propiedades estructurales optimizadas, se usa el diagrama de la Figura 7, con la diferencia que el sistema es afectado por presión y estrés dentro de un rango determinado dependiendo del cristal, se realiza este método múltiples veces para cada deformación hasta obtener un mínimo de energía total.

3.2.3. *Pseudopotenciales*

Con el propósito de reducir el esfuerzo computacional que proporcionan los cálculos de interacciones entre electrones y núcleos es el uso de pseudopotenciales, estos se eligen en función al tipo de cálculos que se deseen realizar. El método más popular son los pseudopotenciales ultraligeros (USPP), en general, los pseudopotenciales emplean el potencial de Coulomb creado por el núcleo atómico que posee la forma $1/r$, estos son reemplazados con un pseudopotencial que pueda describir el potencial de manera similar. Para este trabajo de investigación, emplearon los pseudopotenciales *Projector Augmented Wave* (PAW) de funcionales GGA-PBE ultraligeros adaptados por Kresse y Joubert (1999).

Figura 8

Ilustración de la coincidencia del pseudopotencial y la función de onda completa después de un radio de corte r_c



Nota. Las líneas sólidas representan la función de onda en el potencial de Coulomb del núcleo y las líneas discontinuas el pseudopotencial. Adaptado de *A Theoretical perspective on the chemical bonding and structure of transition metal carbides and multilayers*, de Råsander, Mikael, 2010

3.2.4. BoltzTraP2

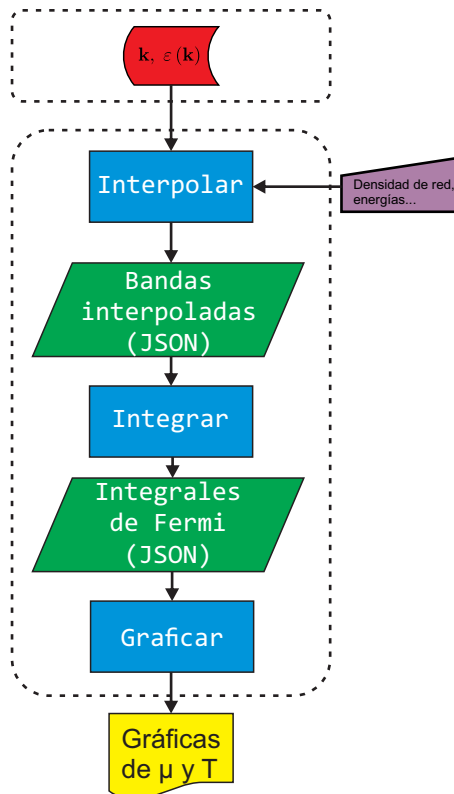
Es un módulo de Python que cuenta con una implementación moderna del algoritmo de interpolación suavizada de Fourier (Pickett, Krakauer, y Allen, 1988) para bandas electrónicas, se utiliza para calcular las propiedades de transporte eléctrico de materiales. En particular, se enfoca en el cálculo de la conductividad eléctrica, la conductividad térmica y el coeficiente Seebeck de materiales. BoltzTraP2 se integra con otros programas de simulación de materiales, como VASP, Quantum ESPRESSO y ABINIT, para proporcionar una herramienta completa para la simulación de materiales. Es utilizado por una amplia comunidad de investigadores en física, química y

ciencia de materiales para estudiar los materiales y para el diseño de materiales con propiedades de transporte mejoradas.

A continuación, se muestra el proceso de solución de las ecuaciones de transporte de Boltzmann mediante BoltzTraP2 que está diseñado para un fácil uso gracias a comandos sin necesidad de archivos para especificar parámetros iniciales. Se da inicio al proceso usando los resultados de DFT usando la densidad de la red energías de bandas en los vectores de onda, estos valores se encuentran en `prefix.xml`, generalmente de un cálculo no autoconsistente que utiliza una malla de puntos \mathbf{k} densa. Con el comando `btp2 -vv interpolate -m 25 ./` se obtienen los coeficientes de transporte, como la conductividad eléctrica, la conductividad térmica y el coeficiente des Seebeck. Para ello, se integra la distribución de Fermi-Dirac sobre la superficie de Fermi, utilizando la malla de puntos \mathbf{k} y las relajaciones de trayectoria calculadas previamente, posteriormente se interpolan para crear una representación de las bandas interpoladas en una cuadrícula aún más densas, que se almacena en un archivo JSON. Con el siguiente comando `btp2 -vv integrate interpolation.bt2 300:801:100` integramos los resultados para un escaneo de variando la temperatura de 300 K a 800 K en paso de 100 K, estos resultados nos dan las propiedades de transporte electrónico en función de la temperatura y el potencial químico.

Figura 9

Diagrama de flujo de BoltzTraP2 para estimaciones de los coeficientes termoeléctricos para el sistema en estudio.



Nota. Adaptado de “BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients” (p. 142), por H. Madsen, 2018, Computer Physics Communications, 231.

IV. Resultados y Discusión

4.1. Estudio de Convergencia

4.1.1. Convergencia de Puntos k

Antes de iniciar con el estudio de las propiedades estructurales y electrónicas, se deben realizar ciertos estudios de convergencia que resultan esenciales para cálculos que conllevan la minimización electrónica, es necesario muestrear la zona de Brillouin de estructuras cristalinas, esto implica la integración de funciones periódicas de un vector de onda de Bloch, en determinadas zonas o en toda la zona de Brillouin, al promediar estados dentro de la superficie de Fermi y calcular constantes dieléctricas y susceptibilidades generalizadas. Se puede describir una función de onda mediante la Ecuación 39 describiendo así k como nuestra función de onda que se encuentra en la zona de Brillouin con propiedades de simetría puntual al igual que una red, lastimosamente no es posible calcular todas las soluciones para todos los puntos k encontradas en la zona de Brillouin, es de gran ventaja calcular las funciones únicamente en puntos cuidadosamente seleccionados en la zona de Brillouin llamados muestreo de puntos k , ya que se mejora la eficiencia, especialmente en cálculos complejos donde el esfuerzo computacional por punto de la zona de Brillouin es significativo. Existe una gran cantidad de métodos que nos permiten muestrear los puntos k , en este trabajo se ha utilizado el muestreo de Monkhorst-Pack (Monkhorst y Pack, 1976), ya que aparte de poseer espacios pares considerando simetría a lo largo de todo el espacio, es sencillo de usar en el software Quantum ESPRESSO. En la Figura 10 (a y b) se muestran los cálculos de convergencia para GeS 3D, GeSe 3D, GeS 2D y GeSe 2D, respectivamente, se encontró que a partir puntos k de $4 \times 4 \times 4$ se llega a una convergencia, si escogemos puntos k mayores, obtendremos una energía total similar, sin embargo, al escoger

altos puntos k , el esfuerzo computacional aumenta, este costo es más notorio cuando se estudian estructuras con una gran cantidad de átomos, para este estudio, las celdas unitarias de GeS 3D y GeSe 3D contienen 8 átomos, por lo tanto, se fijaron puntos k de $7 \times 7 \times 7$. Para las estructuras bidimensionales GeS 2D y GeSe 2D, la energía mostró una convergencia a partir de puntos k de $6 \times 6 \times 1$, Figura 10 (c y d), el último valor es 1, porque se trata una estructura en dos dimensiones, solo consideramos los 2 primeros valores, escogemos los puntos k con una malla de $7 \times 7 \times 1$ para GeS 2D y GeSe 2D. Las heteroestructuras de van der Waals mostraron una convergencia con valores mínimos de puntos k de $4 \times 4 \times 1$, ambas heteroestructuras, GeS/GeSe XX y GeSe/GeSe XY de van der Waals, exhibieron una energía total casi constante de -2198,37 Ry, para este estudio, se consideró una malla de puntos k de $7 \times 7 \times 1$ para ambas heteroestructuras de van der Waals.

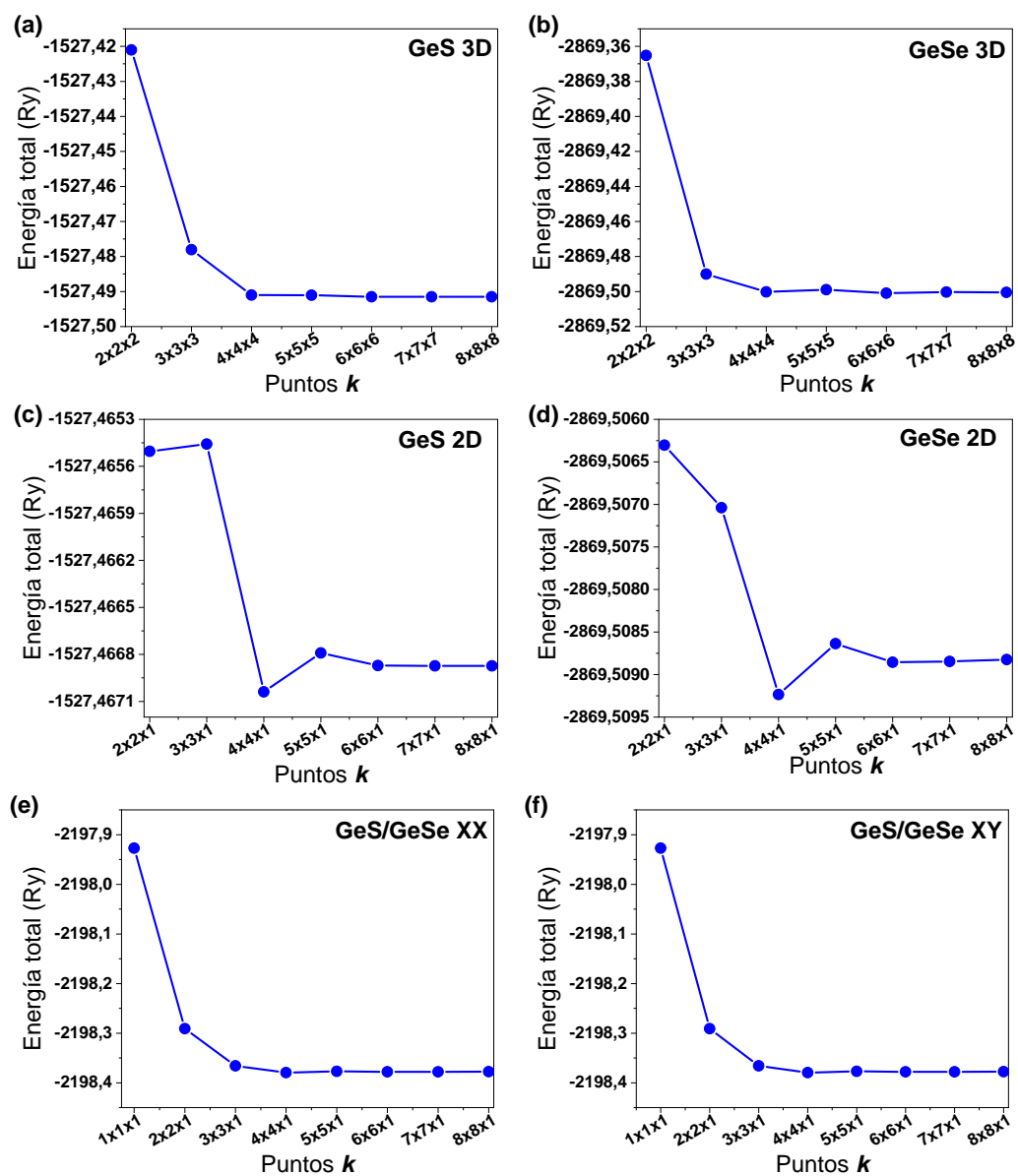
Cuadro 1

Convergencia de puntos k y energía de corte (E_{corte}) para GeS 3D, GeSe 3D, GeS 2D, GeSe 2D, GeS/GeSe XX y GeS/GeSe XY heteroestructuras de van der Waals.

Material	Puntos k	Energía de corte (Ry)
GeS 3D	$7 \times 7 \times 7$	70
GeSe 3D	$7 \times 7 \times 7$	70
GeS 2D	$7 \times 7 \times 1$	70
GeSe 2D	$7 \times 7 \times 1$	70
GeS/GeSe XX	$7 \times 7 \times 1$	70
GeS/GeSe XY	$7 \times 7 \times 1$	70

Figura 10

Energía total en función de puntos k de (a) GeS 3D, (b) GeSe 3D, (c) GeS 2D, (d) GeSe 2D, (e) XX heteroestructura de vdW y (f) XY heteroestructura de vdW



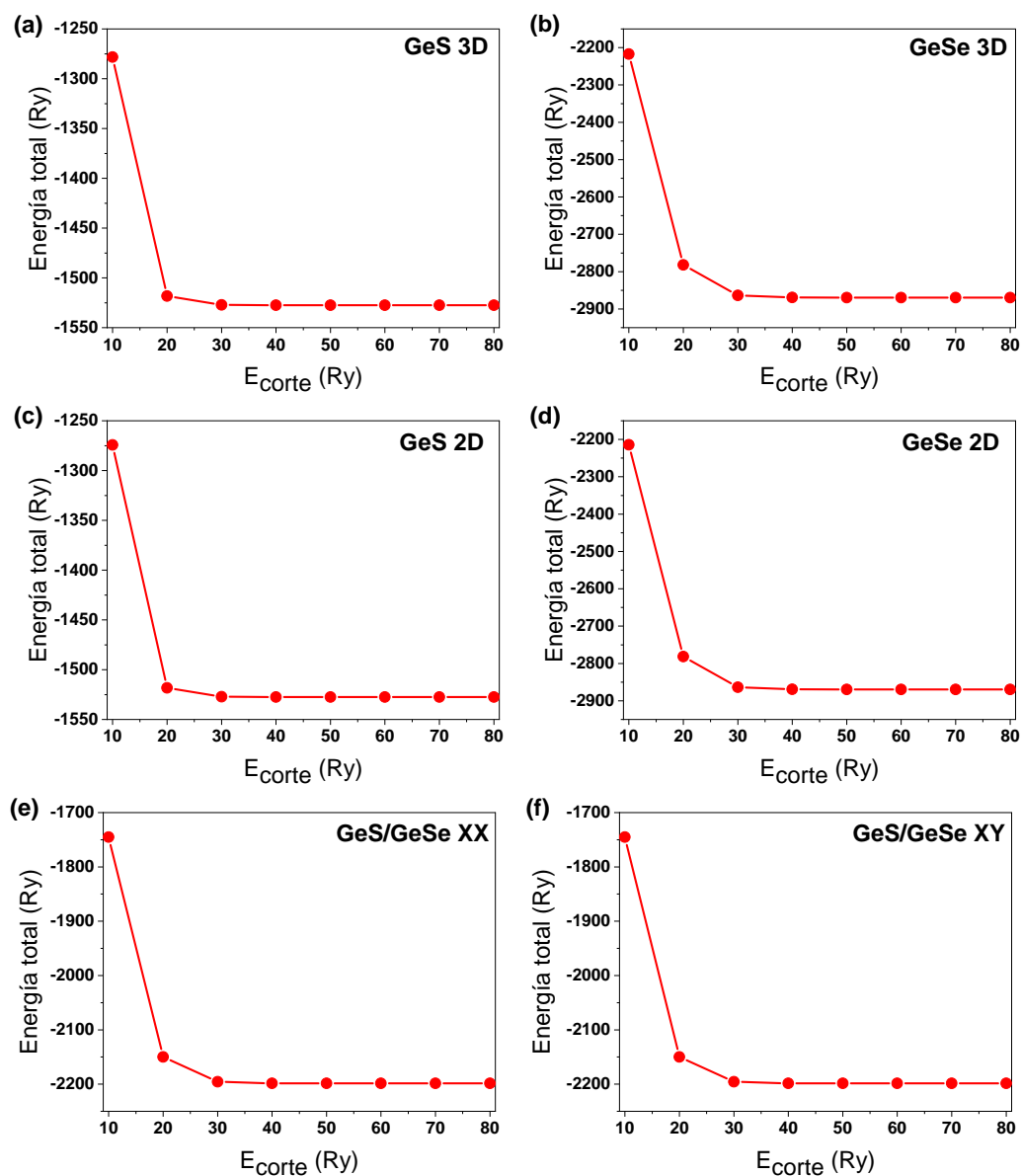
4.1.2. Convergencia de la Energía de Corte

Mediante el método de campo autoconsistente es posible obtener la densidad de electrones en el estado fundamental mediante la diferencia de energía, variando

ligeramente la densidad de electrones. La energía de corte juega un rol clave, ya que nos ayuda a establecer la cantidad de ondas planas utilizadas para realizar cálculos. Se logra una alta precisión cuando fijamos un alto valor de energía de corte; sin embargo, el tiempo de cálculo es prolongado. La importancia de la convergencia de energía de corte radica en establecer un máximo de energía cinética para controlar el número de ondas planas a un punto de equilibrio entre el tiempo de cálculo y la cantidad de ondas planas. En la Figura 11 se muestra el estudio de convergencia de energía de corte (E_{corte}) en Ry (Reydborg), se realizó un muestreo desde 10 Ry hasta 80 Ry logrando una convergencia con una energía mínima de 30 Ry para todas las estructuras (GeS 3D, GeSe 3D, GeS 2D y GeSe 2D), es decir, la energía total a partir de $E_{corte} = 30$ Ry permanece casi constante. Los resultados serán más precisos al usar un alto valor de la energía de corte, es por eso que para este estudio usamos un valor de 70 Ry para todas las estructuras, debido a que las estructuras contienen entre 4 a 8 átomos en sus celdas unitarias. Se llegó a una convergencia de energía de la energía total con un valor mínimo de energía de corte de 30 Ry para GeS/GeSe XX y GeS/GeS/GeSe XY heteroestructura de van der Waals, donde el valor de la energía total de -2195,46 Ry alcanza su estabilidad, por tal motivo, en este estudio se fijó una energía de corte de 70 Ry.

Figura 11

Energía total en función de la energía de corte de (a) GeS 3D, (b) GeSe 3D, (c) GeS 2D, (d) GeSe 2D, (e) XX heteroestructura vdW y (f) XY heteroestructura vdW



4.2. Propiedades Estructurales

Las propiedades estructurales, tales como parámetros de celda a , b y c se calcularon mediante relajación de celda variable usando funcionales PBE (Perdew-

Burke-Ernzerhof) (Perdew, Burke, y Ernzerhof, 1996), para obtener buenos resultados de convergencia se utilizó un criterio de 10^{-4} Ry para las relajaciones electrónicas y para la relajación iónica se eligió 10^{-3} Ry/Bohr. Los materiales GeS 3D y GeSe, también llamados bulk, optimizados usando una malla de puntos k de $7 \times 7 \times 7$ y una energía de corte de 70 Ry, como se aprecia en la Tabla 1. Se consideró un vacío de 20 Å en la dirección c para los materiales bidimensionales y las heteroestructuras con el fin de evitar la interacción entre capas vecinas, este valor de 20 Å fue escogido como valor estándar para estos materiales calcogenuros bidimensionales, así como se presentan en múltiples estudios (Fan, Zhang, Qing, y Yang, 2022; Y. Li *et al.*, 2018; Patel *et al.*, 2020; Song *et al.*, 2017). Tanto como GeS 3D y GeSe 3D presentan un sistema cristalino ortorrómbico y un grupo espacial $Pmna$, como se ilustra en la Figura 12, los parámetros de celda calculados fueron $a = 3,67$ Å, $b = 4,44$ Å y $c = 10,77$ Å para GeS 3D, por otro lado, para GeSe 3D, se obtuvo que $a = 3,86$ Å, $b = 4,53$ Å y $c = 11,09$ Å, tal como se muestran en la Tabla 2.

Cuadro 2

Parámetros de celda (a , b y c) calculado mediante funcionales PBE para GeS 3D y GeSe 3D en su respectiva fase ortorrómbica, en comparación con otros resultados teóricos y experimentales.

	Parámetros de celda (Å)	Dato teórico (Å)	Dato experimental (Å)
GeS 3D	$a = 3,67$	3,68	3,64
	$b = 4,44$	4,40	4,30
	$c = 10,77$	10,81	10,47
GeSe 3D	$a = 3,86$	3,91	3,85
	$b = 4,53$	4,45	4,40
	$c = 11,09$	11,31	10,82

Nota. Los valores teóricos que se muestran fueron obtenidas de "*Phosphorene analogues: Isoelectronic two-dimensional group-IV monochalcogenides with orthorhombic structure*", por L. Gomes y A. Carvalho. Los valores experimentales fueron extraídos de "*Tin and germanium monochalcogenide IV–VI semiconductor nanocrystals for use in solar cells*", por P. Antunez, J. Buckley y R. Brutchey.

Los parámetros estructurales de GeS 2D y GeSe 2D se muestran en la Tabla

3, estos materiales bidimensionales (2D) también reciben el nombre de monocapa, debido a que su periodicidad se restringe en dos direcciones (a y b), para obtener estos materiales bidimensionales (GeS y GeSe) partimos de su estructura 3D, GeS 3D para el caso GeS 2D y desde GeSe 3D para construir GeSe 2D, se usó el software VESTA para simular las posiciones atómicas y enlaces entre ellos, la estructura ortorrómbica nos facilita la obtención de monocapas, ya que es necesario realizar un corte horizontal, eliminando la capa superior, dado a la periodicidad, se pueden generar imágenes de capas en el eje vertical y alterar el resultado en gran medida, con el fin de evitar la aparición de capas o enlaces no deseados, la malla de puntos k se limita a usar siempre 1 en el tercer valor, asimismo, se añade un vacío en la parte superior e inferior de GeS 2D y GeSe 2D para aislarlos de cualquier otra interacción.

Cuadro 3

Parámetros de celda (a y b), longitud de enlace entre átomos ($d_{Ge-S(Se,Ge)}$, $d_{S(Se)-Ge}$) (Å), ángulos de enlace ($(\theta_{Ge-S(Se,Ge)}$, $\theta_{S(Se)-Ge}$) ($^\circ$) calculados usando funcionales PBE para GeS 2D, GeSe 2D, GeS/GeSe XX y GeS/GeSe XY heteroestructuras vdW.

<i>Material</i>	<i>Parámetro de celda</i>	$d_{Ge-S(Se)}$	$d_{S(Se)-Ge}$	θ_{Ge-Ge}	$\theta_{S(Se)-S(Se)}$
GeS 2D	$a = 3,67$ $b = 4,46$	$d_{Ge-S} = 2,42$	$d_{S-Ge} = 2,45$	104,80	$\theta_S = 93,90$
GeSe 2D	$a = 3,79$ $b = 4,66$	$d_{Ge-Se} = 2,59$	$d_{Se-Ge} = 2,56$	100,12	$\theta_{Se} = 97,30$
GeS/GeSe XX	$a = 3,73$ $b = 4,56$	$d_{Ge-S} = 2,42$ $d_{Ge-Se} = 2,56$	$d_{S-Ge} = 2,45$ $d_{Se-Ge} = 2,59$	104,80 99,92	$\theta_S = 93,90$ $\theta_{Se} = 95,75$
GeS/GeSe XY	$a = 3,73$ $b = 4,56$	$d_{Ge-S} = 2,42$ $d_{Ge-Se} = 2,59$	$d_{S-Ge} = 2,45$ $d_{Se-Ge} = 2,56$	104,80 99,92	$\theta_S = 93,90$ $\theta_{Se} = 97,30$

Nota. θ_S representa el ángulo dos entre átomos de azufre, mientras que θ_{Se} , el ángulo entre dos átomos de selenio.

Los materiales GeS 2D y GeSe 2D se usaron para construir dos heteroestructuras de la forma donante/aceptor, así, por medio del software VESTA, se consideró a GeS 2D como donante y a GeSe 2D como aceptor, existen dos formas resaltantes de

construir una heteroestructura, las cuales se clasifican debido a la forma de apilarlas, apilamiento vertical y horizontal, en este trabajo se usó apilamiento vertical, así como se ilustra en la Figura 13 (g y h). Debido al apilamiento vertical de las heteroestructuras, las monocapas experimentan una interacción del tipo van der Waals, esta interacción se despreció en GeS 3D, GeSe 3D, GeS 2D y GeSe 2D, sin embargo, al tratarse de una estructura que combina dos materiales distintos, es necesario tener en cuenta esta interacción en los cálculos realizando una corrección empírica adoptando el método DFT-D3 (Grimme, Antony, Ehrlich, y Krieg, 2010). La construcción de la heteroestructura GeS/GeSe XX de van der Waals consistió en apilar verticalmente GeSe 2D sobre GeS 2D, como se observa en la Figura 13 (g y h), donde GeS 2D toma el rol de donante y GeSe 2D el aceptor, para este trabajo se consideró dos formas de apilamiento los cuales son llamados XX y XY, en la Figura 13 (g) se muestra la heteroestructura GeS/GeSe XX, los átomos de germanio del aceptor están alineados en forma vertical con los átomos de germanio del donante, en la Figura 13 (c) se tiene una vista superior de XX, por otro lado, la heteroestructura GeS/GeSe XY experimenta una rotación de GeSe 2D mientras que GeS 2D permanece invariable, así, los átomos de germanio del aceptor están alineados verticalmente con los átomos de azufre del donante, como se observa en la Figura 13 (h), la rotación de GeSe 2D está descrita por la siguiente matriz de rotación \mathbf{P} , los nuevos vectores base \mathbf{a}' , \mathbf{b}' y \mathbf{c}' están relacionados con los vectores base \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} mediante la siguiente expresión:

$$(\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}') = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})\mathbf{P}, \quad (90)$$

donde \mathbf{P} es:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (91)$$

Debido a la rotación de los vectores base de GeSe 2D, la vista superior de la heteroestructura de GeS/GeSe XY se ilustra en la Figura 13 (d). La construcción de nuevas estructuras implica estudiar si dicha estructura es estable o se "rompe" debido a las vibraciones interatómicas, incremento de temperatura, perturbaciones acústicas, entre otras. Para demostrar la estabilidad de las heteroestructuras basadas en GeS y GeSe, se calculó la energía de enlace, es decir, la que mantendrá unidas al GeS 2D y GeSe 2D. Es posible realizar un estudio de la estabilidad estructural mediante la dispersión de fonones. No se encontraron frecuencias imaginarias en la curva de fonones en los materiales bidimensionales GeS y GeSe; esto indica una estabilidad termodinámica.

Para crear una heteroestructura de van der Waals estable, tenemos que calcular la energía de enlace; en este trabajo se utiliza el término "energía de enlace" (E_e) para comparar las estabildades relativas de la heteroestructura que se está analizando. Una energía de enlace más alta indica un vínculo más fuerte entre las GeS 2D y GeSe 2D, lo que representa una mayor estabilidad dentro de la heteroestructura. En este trabajo, E_e se define como:

$$E_e = \frac{E_{AB} - (E_A + E_B)}{S}, \quad (92)$$

donde E_A y E_B son las energías de cada monocapa aislada, S es el área de la celda unitaria, el término E_{AB} es la energía total de las heteroestructuras GeS/GeSe XX y GeS/GeSe XY vdW. Se calculó un valor de E_e de $-14,08 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ y $-19,35$

$\text{meV}/\text{\AA}^2$, el apilamiento XY exhibe una energía de enlace más alta que el apilamiento XX, lo que significa más estabilidad para apilamiento XY, se calcularon los valores de la distancia entre capas correspondientes en estas energías de enlace y se encontró que eran $3,32 \text{ \AA}$ y $2,92 \text{ \AA}$ para el apilamiento XX y XY, respectivamente, quiere decir que el apilamiento XY logra su estabilidad con una menor distancia que el apilamiento XX. Las heteroestructuras vdW basadas en GeS y GeSe presentan una estabilidad robusta, lo que indica una heteroestructura energéticamente estable, lo que las convierte en candidatos viables para la producción experimental.

Figura 12

Celda unitaria optimizada mediante funcionales PBE de (a) GeS 3D, (b) GeSe 3D, (c) GeS 2D, (d) GeSe 2D, (e) XX heteroestructura vdW y (f) XY heteroestructura vdW

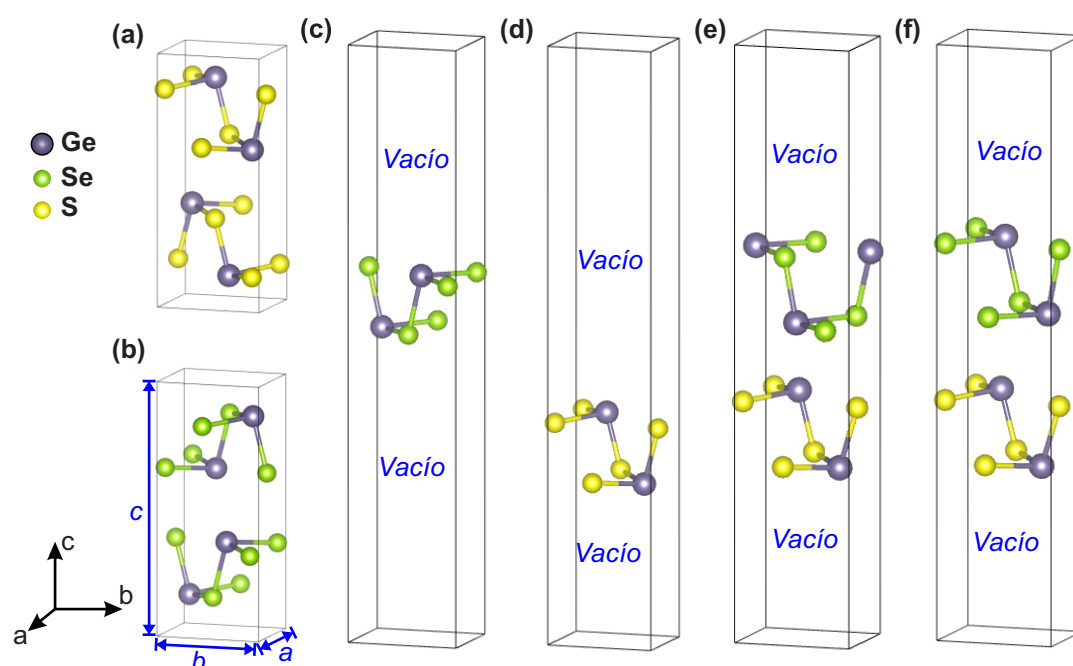
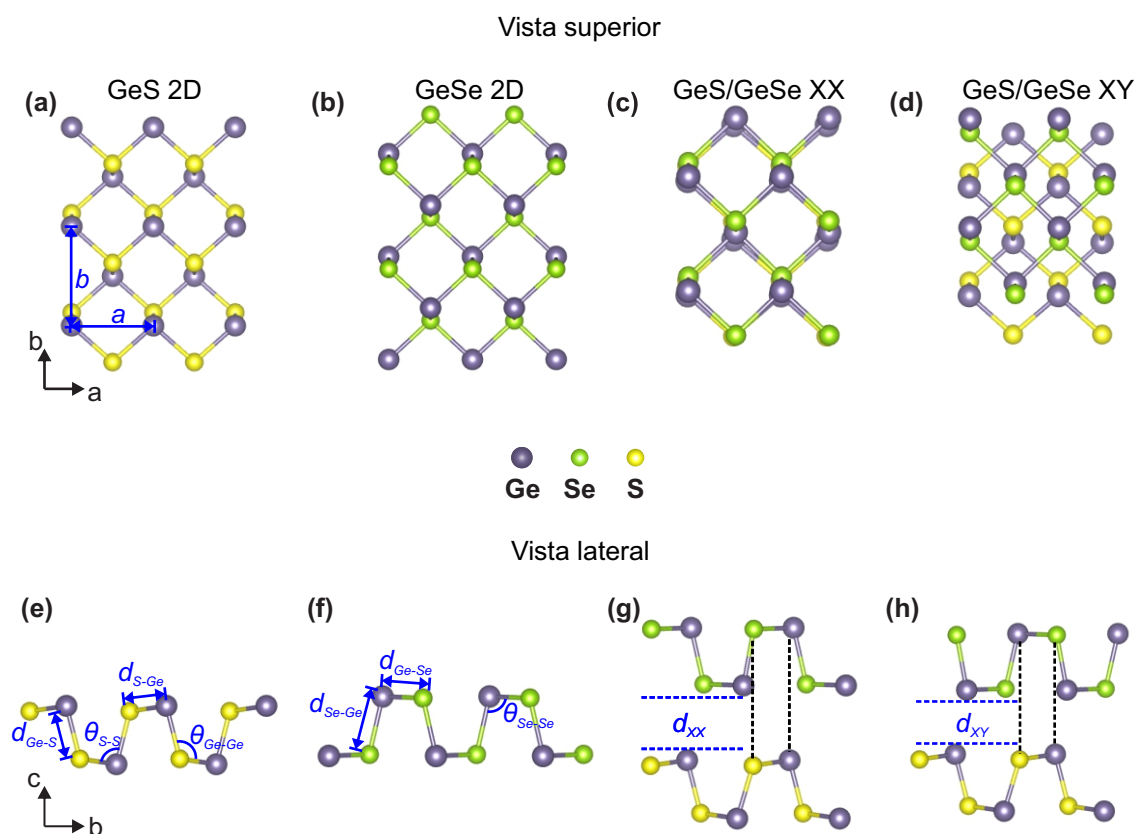


Figura 13

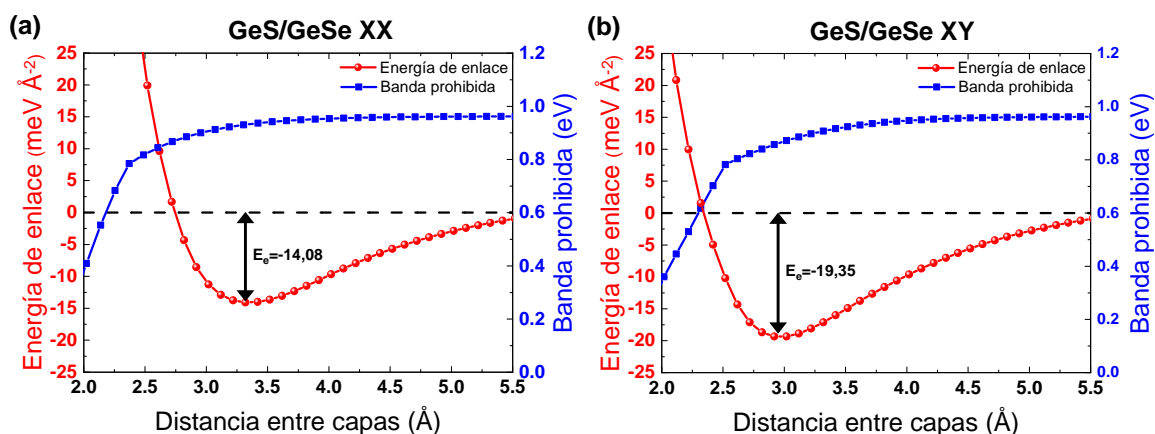
Vista superior y lateral de (a,e) GeS 2D, (b,f) GeSe 2D, (c,g) GeS/GeSe XX y (d,h) GeS/GeSe XY heteroestructuras vdW, distancia entre capas (d_{XX} , d_{XY}), longitud de enlace (d_{Ge-S} , d_{S-Ge} , d_{Ge-Se} y d_{Se-Ge}), ángulo de enlace (θ_{Ge-Ge} , θ_{S-S} y θ_{Se-Se}).



Nota. d_{Ge-S} es la distancia entre el átomo de germanio y el átomo de azufre, d_{S-Ge} la distancia entre el átomo de azufre y el átomo de germanio, d_{Ge-Se} es la distancia entre el átomo de germanio y el átomo de selenio, d_{S-Ge} la distancia entre el átomo de selenio y el átomo de germanio, a lo largo de la dirección de b. Los ángulos de enlace, θ_{Ge-Ge} , θ_{S-S} y θ_{Se-Se} , son los ángulos entre átomos de germanio, átomos de azufre y átomos de selenio, respectivamente.

Figura 14

Energía de enlace de las heteroestructuras GeS/GeSe de van der Waals y bandas prohibidas en función de la distancia entre capas de (a) GeS/GeSe XX y (b) GeS/GeSe XY.

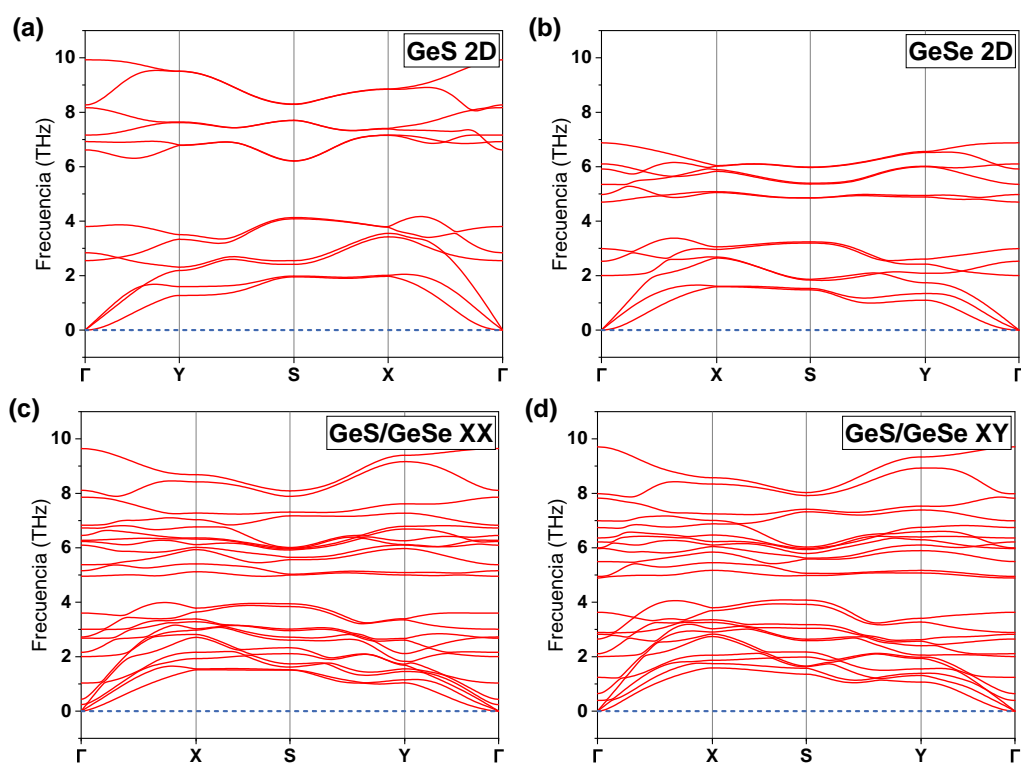


La evolución de la energía de enlace calculada mediante la Ecuación 92 en función de la distancia entre capas se ilustra en la Figura 14 (a y b), se observa que a menos distancia, la energía es positiva y tiende a una asíntota, esto se debe a que las capas están muy juntas, GeS 2D y GeSe 2D experimentarán una energía de repulsión muy intensa, por otro lado, si alejamos demasiado las monocapas GeS y GeSe, no van a experimentar ninguna energía de cohesión o de enlace, es decir esa energía tiende a 0, a una distancia adecuada u óptima, la energía de enlace toma su máximo valor, esto indica que a esa distancia entre capas el material ofrece una fuerte ligadura, se encontró que al aplicar una rotación **P** la energía de enlace de la heteroestructura de GeS/GeSe XY de van der Waals, fue superior a la energía de enlace de la heteroestructura de GeS/GeSe XX de van der Waals, es decir, el apilamiento XY mostró una mayor estabilidad que XX. En este trabajo se calculó la dispersión de fonones tanto para las monocapas como para las heteroestructuras de van der Waals (GeS/GeSe XX y GeS/GeSe XY), donde en la Figura 15 muestra

que no se observaron frecuencias imaginarias para ningún material, es decir, por debajo de la línea azul, esto indica la estabilidad estructural de estos materiales al ser perturbados mediante vibraciones.

Figura 15

Dispersión de fonones de (a) GeS 2D, (b) GeSe 2D, (c) GeS/GeSe XX y (d) GeS/GeSe XY a lo largo de los puntos de alta simetría calculados mediante funcionales PBE.



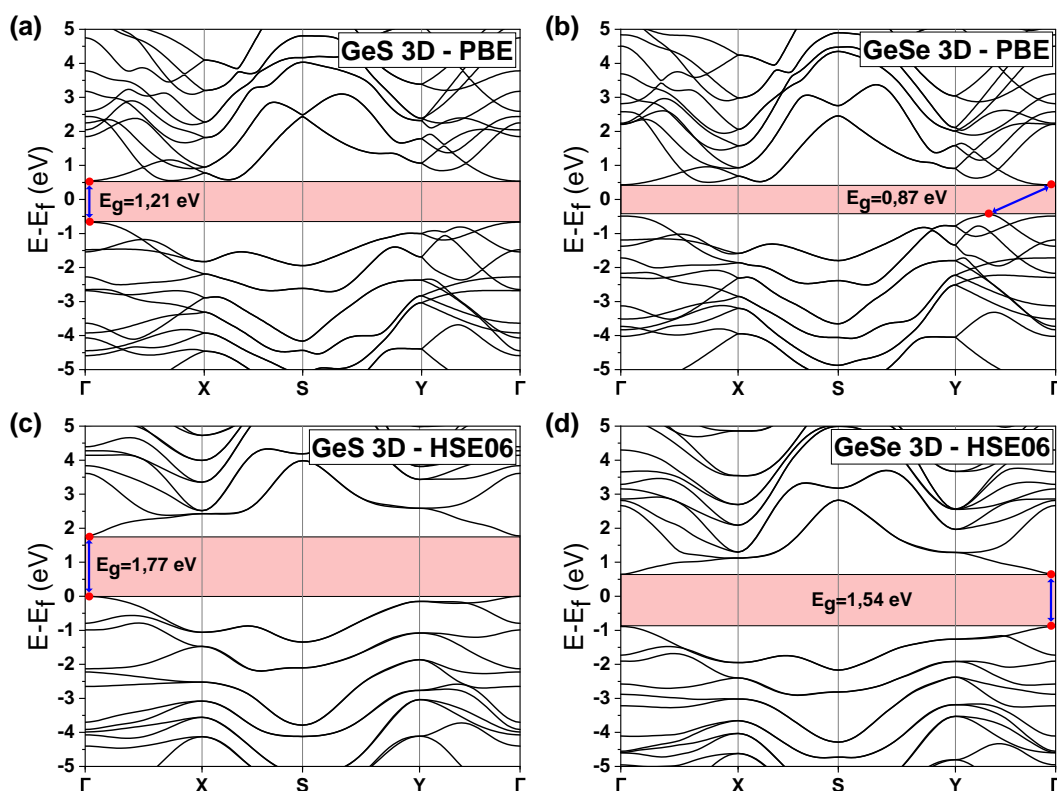
4.3. Propiedades Electrónicas

El estudio de las propiedades electrónicas juega un rol importante en cálculos de primeros principios; asimismo, la estructura de banda electrónica nos brinda el ancho de banda prohibida, es decir, la banda prohibida. Se realizaron cálculos de la estructura de bandas electrónica mediante funcionales PBE (Perdew *et al.*, 1996), sin embargo, los funcionales PBE a menudo subestiman el valor experimental de la banda prohibida, para resolver es incompleta descripción de la banda prohibida, se

emplearon los funcionales HSE06 (Heyd *et al.*, 2003). En el punto Γ se localiza el máximo de banda de valencia (MBV) y el mínimo de banda de conducción para GeS 3D, Figura 16 (a), donde se puede observar que su banda prohibidas posee un valor del de 1,21 eV calculado empleando funcionales de PBE, muy similar a 1,21 que fue obtenido en otro estudio teórico que consideró funcionales de PBE (Rakshit *et al.*, 2022), en contraste, la banda prohibida calculado empleando funcionales de HSE06 fue de 1,77 eV, lo cual es más cercano a valor experimental de 1,74 eV (Wiley, Breitschwerdt, y Schönherr, 1975), así como se muestra en la Tabla 4. El cálculo de la estructura de bandas de GeSe 3D reveló que al usar funcionales de PBE, la banda prohibida predicho fue de 0,87 eV, mientras que un valor de banda prohibida de 1,54 se obtuvo al usar funcionales de HSE06, el resultado obtenido se comparó con otro estudio teórico donde obtuvo 0,87 eV (Ding *et al.*, 2015) y un estudio experimental donde la banda prohibida fue de 1,07 eV (Eymard y Otto, 1977). La franja roja en la Figura 16 representa la separación entre la banda de valencia y la banda de conducción, es decir, es el ancho de banda prohibida, lo cual indica que un electrón que se encuentre en la banda de valencia, situado en el máximo nivel, necesitará una energía extra de 1,21 eV (para GeS 3D) para saltar hacia la banda de conducción ubicándose en el mínimo nivel de energía de dicha banda, el eje vertical es el nivel de energía y el eje horizontal representan los vectores de alta simetría que sigue el camino Γ -X-S-Y- Γ .

Figura 16

Estructura de bandas electrónica calculada usando funcionales PBE y HSE06 para (a y c) GeS 3D (b y d) GeSe 3D.

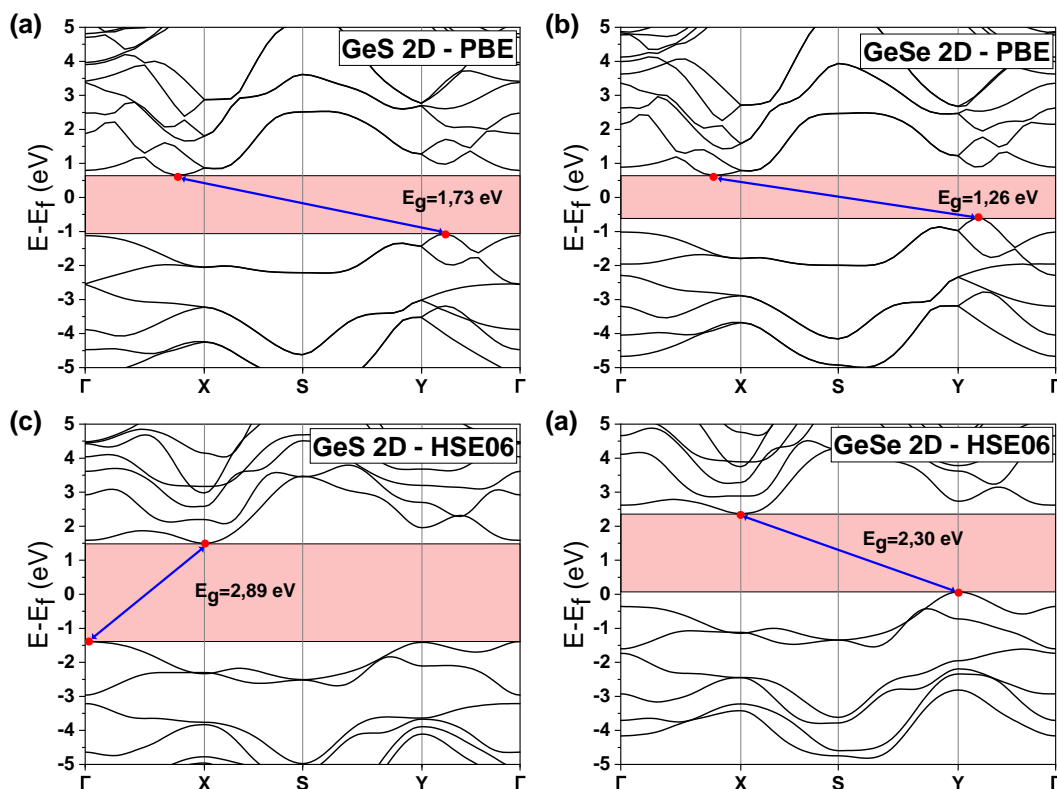


Se realizó un estudio computacional de GeS 2D y GeSe 2D utilizando tanto funcionales PBE como HSE06. Se observaron ciertos aspectos habituales en las estructuras de bandas electrónicas de estos compuestos. Todas las monocapas presentan bandas prohibidas indirectas. El máximo de la banda de valencia (VBM) se encuentra a lo largo de Γ -X, mientras que el mínimo de la banda de conducción (CBM) se ubica en Y- Γ al emplear funcionales PBE. No obstante, al utilizar funcionales HSE06, se observa un aumento en la banda prohibida y un cambio en las posiciones de los puntos de alta simetría. En el caso de GeS 2D, el mínimo de la banda de conducción se sitúa exactamente en el punto Γ , mientras que el máximo

de la banda de valencia se encuentra en el punto X. En el caso de GeSe 2D, el VBM se localiza en el punto X y el CBM en el punto Y. El uso de funcionales PBE dio como resultado bandas prohibidas de 1,73 eV y 1,26 eV para GeS 2D y GeSe 2D, respectivamente. Sin embargo, cuando se emplearon funcionales HSE06, las bandas prohibidas aumentaron significativamente a 2,89 eV para GeS 2D y 2,30 eV para GeSe 2D. Estos resultados destacan la importancia de la elección del funcional en la precisión de los cálculos de la estructura electrónica. Además, estos valores de la banda prohibida están resumidos en la Tabla 4, que proporciona una clara comparación entre los resultados obtenidos con los funcionales PBE y HSE06, así también con datos teóricos y experimentales de estudios similares.

Figura 17

Estructura de bandas electrónica calculada usando funcionales PBE y HSE06 para (a y c) GeS 2D (b y d) GeSe 2D.

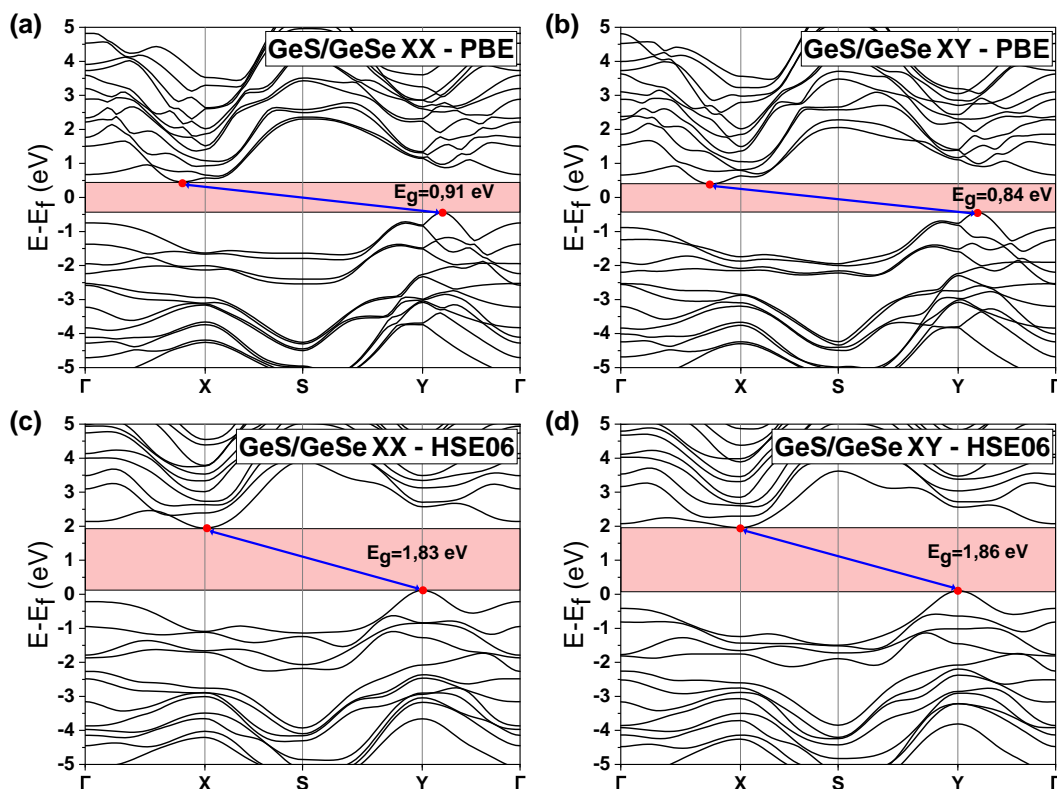


Las bandas prohibidas obtenidas para los materiales GeS 2D y GeSe 2D son moderadas. En otras palabras, el corte realizado a partir de sus formas tridimensionales, GeS 3D y GeSe 3D, no alteró significativamente su naturaleza electrónica. Sin embargo, se observó un incremento en la banda prohibida al efectuar dicho corte. Este aumento no es deseado para el estudio de materiales termoeléctricos, ya que la figura de mérito depende directamente de la conductividad eléctrica. Por otra parte, una baja conductividad eléctrica, implica una baja conductividad térmica, lo cual es bastante favorable para materiales termoeléctricos gracias a su relación inversa. La creación de heteroestructuras busca equilibrar la conductividad eléctrica y térmica.

En este estudio, tras construir las heteroestructuras de van der Waals GeS/GeSe XX y GeS/GeSe XY, se calcularon sus propiedades electrónicas. La banda prohibida calculada para GeS/GeSe XX utilizando funcionales PBE fue de 0,91 eV, un valor significativamente menor que el de las monocapas de GeS 2D y GeSe 2D, y muy cercano al de GeSe 3D. De manera similar, para GeS/GeSe XY se obtuvo una banda prohibida de 0,84 eV con funcionales PBE. Estos valores no se comparan con otros estudios teóricos, ya que estas heteroestructuras se han creado por primera vez. Utilizando funcionales HSE06, la banda prohibida de GeS/GeSe XX se determinó siendo 1,83 eV, mientras que para GeS/GeSe XY fue de 1,86 eV. Esta pequeña variación se debe a que ambas heteroestructuras contienen los mismos tipos y cantidades de átomos, aunque no comparten la misma estructura.

Figura 18

Estructura de bandas electrónica calculada usando funcionales PBE y HSE06 para (a y c) GeS/GeSe XX (b y d) GeS/GeSe XY.



4.4. Propiedades Termoeléctricas

4.4.1. Propiedades Termoeléctricas de GeS 3D y GeSe 3D

Con base en las propiedades electrónicas, se calcularon las propiedades de transporte electrónico solucionando las ecuaciones de transporte de Boltzmann con ayuda del código BoltzTraP2, los parámetros calculados fueron: el coeficiente de Seebeck (S), conductividad eléctrica (σ), conductividad térmica electrónica (κ_e), la conductividad térmica de la red (κ_r) y la figura del mérito (ZT) para temperaturas que van desde 300 K a 800 K. Se emplearon las Ecuaciones 75, 76 y 77 para obtener

Cuadro 4

Banda prohibida (E_g) (eV) calculado con funcionales PBE y HSE06 para GeS 3D, GeSe 3D, GeS 2D, GeSe 2D, GeS/GeSe XX y GeS/GeSe XY, en comparación con datos teóricos y experimentales

Material	Tipo de banda prohibida	E_g^{PBE}	E_g^{HSE06}	Dato teórico	Dato experimental
GeS 3D	Directo	1,21	1,77	1,20 ^a	1,74 ^b
GeSe 3D	Indirecto	0,87	1,54	0,87 ^c	1,07 ^b
GeS 2D	Indirecto	1,73	2,89	1,76 ^d	1,74 ^e
GeSe 2D	Indirecto	1,26	2,30	1,16 ^f	-
GeS/GeSe XX	Indirecto	0,91	1,83	-	-
GeS/GeSe XY	Indirecto	0,84	1,86	-	-

Nota. ^a Rakshit *et al.* (2022) ^b Wiley *et al.* (1975) ^c Singh y Hennig (2014)

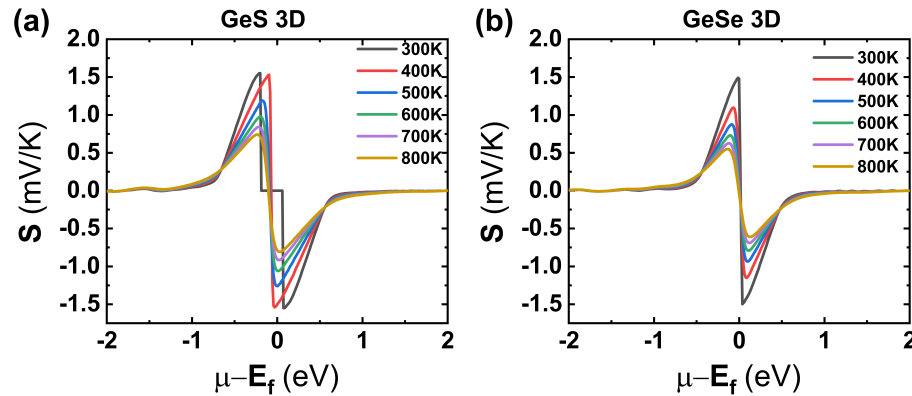
^d Choi, Cha, Choi, Kim, y Hong (2021) ^e Malone y Kaxiras (2013)

^f Hu *et al.* (2015)

la conductividad eléctrica, conductividad térmica electrónica y el coeficiente de Seebeck, respectivamente, la conductividad térmica de la red se obtuvo mediante del modelo de Slack empleando la Ecuación 83 a partir de las propiedades elásticas, para calcular la figura de mérito se usó la Ecuación 80. En las Figuras 19 (a y b) se observan la curva del Coeficiente de Seebeck, donde se aprecia que posee un pico positivo y un pico negativo alrededor del potencial químico normalizado al nivel de Fermi, los valores positivo del coeficiente de Seebeck indican el comportamiento de un semiconductor de tipo p, por el contrario, el tipo n se muestra con la presencia de valores negativos. Se determinó un máximo valor de coeficiente de Seebeck de 1,55 mV/K para el tipo p de GeS 3D, mientras que para GeSe 3D tipo p se calculó un valor de 1,49 mV/K.

Figura 19

Coeficiente de Seebeck de (a) GeS 3D y (b) GeSe 3D en función del potencial químico dentro de un rango de temperatura de 300 K a 800 K.

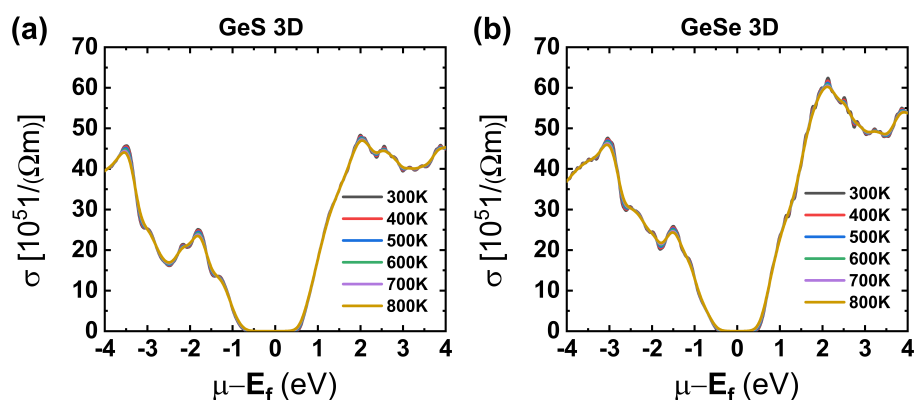


El coeficiente de Seebeck es independiente del tiempo de relajación τ , mientras que la conductividad eléctrica es directamente proporcional al tiempo de relajación τ . En esta tesis, se consideró la aproximación de $\tau = 10^{-14}$ s para GeS 3D y GeSe 3D, los cuales serán necesarios para obtener tanto la conductividad eléctrica como la conductividad térmica electrónica, ya que en las Ecuaciones 76 y 75 tienen solución cuando τ es constante y dando como solución σ/τ y κ_e/τ . En la Figura 20 (a y b), se exhiben las curvas de la conductividad eléctrica en función del potencial químico en un rango de temperatura de 300 K a 800 K, se puede apreciar que la conductividad eléctrica no presenta gran cambio con la temperatura, debido a que no existe relación directa con la temperatura, tal como se evidencia en la Ecuación. 75. La conductividad térmica muestra un valor máximo de $45,75 \times 10^{15}$ $1/\Omega\text{m}$ con un potencial químico de $-3,49$ eV para el tipo p, un valor ligeramente superior de $48,36 \times 10^{15}$ $1/\Omega\text{m}$ se obtuvo para el tipo n con un potencial químico de $2,00$ eV, ambos valores reportados fueron calculados a una temperatura de 300 K. En contraste, en comparación con GeS 3D, GeSe 3D posee un valor superior para el tipo n, con un valor de $62,42 \times 10^{15}$ $1/\Omega\text{m}$ a un potencial químico de $2,13$ eV, por otro lado, para

el tipo p, se obtuvo una conductividad eléctrica de $47,63 \times 10^{15} \text{ 1}/\Omega\text{m}$ a un potencial químico de $-3,04 \text{ eV}$, ambos valores fueron a 300 K.

Figura 20

Conductividad eléctrica de (a) GeS 3D y (b) GeSe 3D en función del potencial químico dentro de un rango de temperatura de 300 K a 800 K.

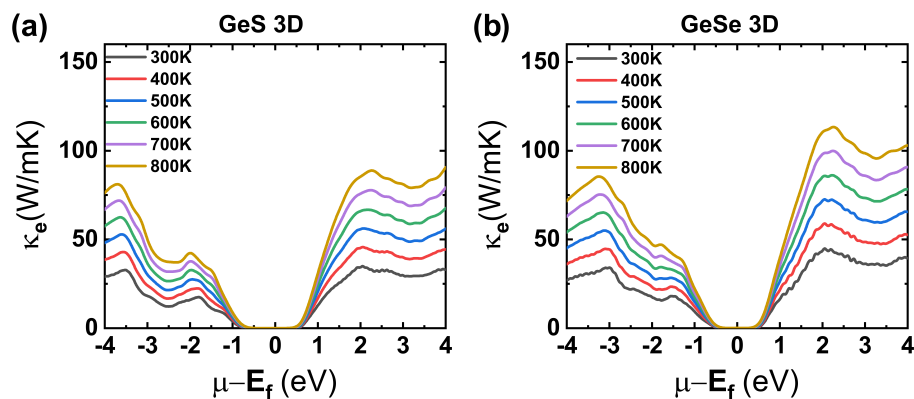


La conductividad térmica es un factor sumamente importante cuando de materiales termoeléctricos se habla, dado a la relación inversa que posee con la figura del mérito, es necesario una baja conductividad térmica para incrementar la eficiencia termoeléctrica, en este trabajo se empleó el modelo de Slack para obtener una descripción más detallada de la conductividad térmica, ya que esta es el resultado de las contribuciones de la red (κ_r) y electrónica (κ_e). Se determinó la conductividad térmica de la red a través de las propiedades elásticas y la conductividad térmica electrónica a partir de la estructura electrónica, a temperatura ambiente (300 K), GeS 3D exhibe una conductividad térmica de la red de $4,08 \text{ W/mK}$, Figura 31 (a), mientras que (Minhas, Das, y Pathak, 2023) en un reciente estudio teórico mediante las constantes de fuerza interatómica de segundo orden y de tercer orden el código SHENGBTE calcularon un valor de $5,57 \text{ W/mK}$ en la dirección y , mediante la ecuación de Slack, también se obtuvo la conductividad térmica de la red de GeSe 3D, la cual a 300 K mostró un valor de $4,83 \text{ W/mK}$, Figura 31 (a), siendo mayor

que el calculado para GeS 3D, este resultado se comparó con el estudio teórico de Yuan, Sun, Zhang, y Tang (2019) que obtuvieron 4,85 W/mK en la dirección *b*. Por otro lado, con un mayor aporte a la conductividad térmica total, la conductividad térmica electrónica para el caso de GeS 3D, donde en la Figura 21 (a) se muestra el comportamiento de tipo p exhibe un máximo 81,01 W/mK, este valor decrece mientras el potencial químico tiende a 0 eV e incrementa para valores mayores que 0 eV mostrando un comportamiento de semiconductor tipo n donde la conductividad térmica electrónica alcanza un valor máximo de 98,89 W/mK, estos valores se observaron a potenciales químicos 3,70 eV para tipo p y 4,54 eV para tipo n a 300 K. En la Figura 21 (b) GeSe 3D muestra un comportamiento similar, pero ligeramente menor, para un potencial químico de -3,04 eV, se alcanzó un valor máximo de 47,64 W/mK y un valor máximo de 62,29 W/mK para un potencial químico de 2,14 eV a 300 K, estos resultados de la conductividad térmica de la red y electrónica obtenidos para GeS 3D y GeSe 3D confirman que el aporte de la red es inferior al electrónico, sin embargo, es importante considerar ambas contribuciones para ofrecer un resultado más cercano a los resultados que se puede observar de manera experimental.

Figura 21

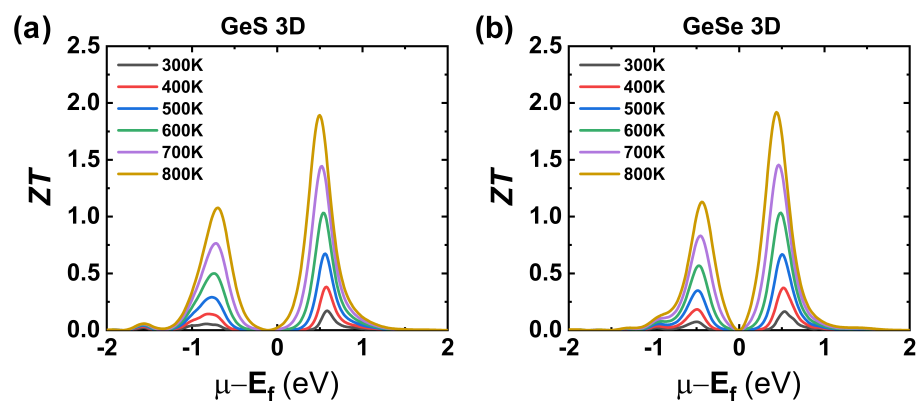
Conductividad térmica electrónica de (a) GeS 3D y (b) GeSe 3D en función del potencial químico dentro de un rango de temperatura de 300 K a 800 K.



La relación adecuada de las propiedades descritas en este párrafo, da lugar a la Ecuación 80 adimensional, llamada figura de mérito que fue usada para evaluar la eficiencia termoeléctrica, en la Figura 22 (a) se muestra la figura de mérito para GeS 3D, mostrando un comportamiento de material termoeléctrico de tipo p y n, donde para tipo n a 300 K presenta una mayor eficiencia termoeléctrica ($ZT=0,17$) en comparación del tipo p ($ZT=0,05$), por otra parte, Minhas *et al.* (2023) reportaron un valor de la figura de mérito de 0,16 para GeS 3D. La eficiencia termoeléctrica incrementa a medida que la temperatura aumenta llegando a un máximo valor de 1,89 a 800 K, en otras palabras, este material muestra un mejor desempeño a altas temperaturas. Por otra parte, en la Figura 22 el estudio de GeSe 3D reveló que a 300 K la figura de mérito (ZT) de tipo p es 0,07, en cambio, para el tipo n se observa un valor de $ZT=0,16$ a temperatura ambiente, este material posee una alta figura de mérito siendo el valor máximo calculado de 1,92 a 800 K, teniendo en cuenta a Fan, Yang, Cao, y Liu (2021) donde teóricamente predijeron un óptimo valor de ZT de 2,5 a 700 K quienes emplearon un diferente software (VASP).

Figura 22

Figura de mérito de (a) GeS 3D y (b) GeSe 3D en función del potencial químico dentro de un rango de temperatura de 300 K a 800 K.

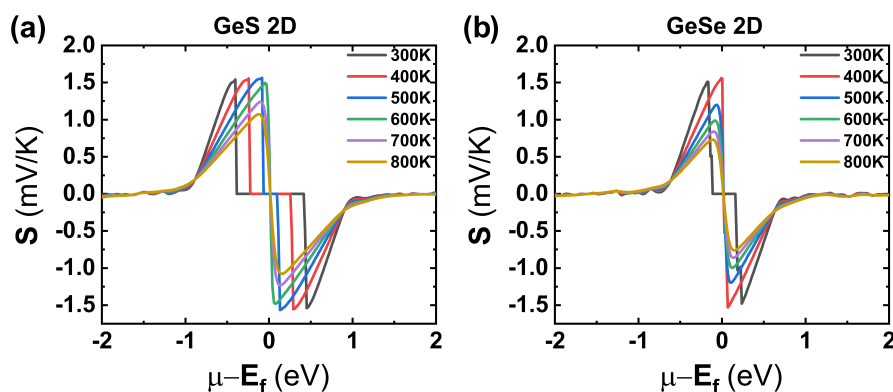


4.4.2. Propiedades Termoeléctricas de GeS 2D y GeSe 2D

Muy similar a GeS 3D y GeSe 3D, los materiales GeS 2D y GeSe 2D, es decir, materiales bidimensionales, su campo de estudio es relativamente nuevo, más aún el estudio de sus propiedades termoeléctricas, en este trabajo se observa en las Figuras 23 (a) y 23 (b), donde GeS 2D y GeSe 2D mostraron un valor de coeficiente de Seebeck de 1,54 mV/K cuando el potencial químico es -0,40 eV para GeS 2D, de igual modo 1,51 mV/K para GeSe 2D para un potencial químico de -0,16 eV a temperatura ambiente, estos valores indican un comportamiento de material termoeléctrico de tipo p.

Figura 23

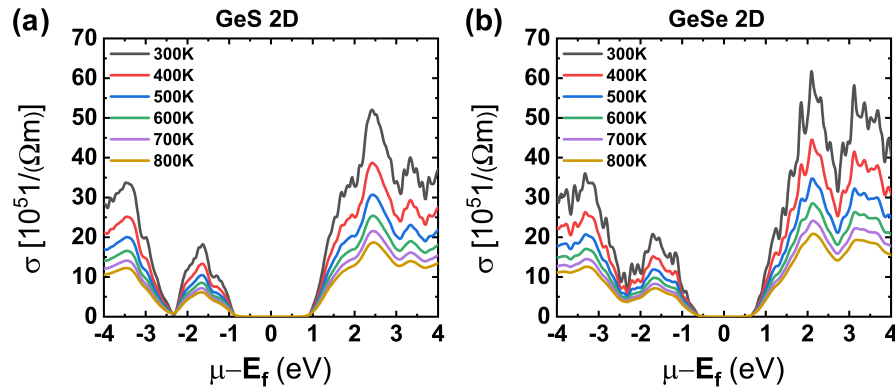
Coeficiente de Seebeck de (a) GeS 2D y (b) GeSe 2D en función del potencial químico dentro de un rango de temperatura de 300 K a 800 K.



Antes de comenzar a describir las siguientes propiedades, tales como la conductividad eléctrica y térmica, es calcular el tiempo de relajación de estos materiales bidimensionales, los cálculos indican que a 300 K el tiempo de relajación para GeS 2D y GeSe 3D, son $3,00 \times 10^{-14}$ s y $2,89 \times 10^{-14}$ s, respectivamente. Así también, se reveló que la conductividad eléctrica muestra un máximo valor a 300 K mostrando dos picos resaltantes a -3,48 eV, donde la conductividad eléctrica es $33,73 \times 10^{15}$ $1/\Omega\text{m}$, en tanto que se observa una mayor conductividad de $52,03 \times 10^{15}$ $1/\Omega\text{m}$ a 2,42 eV, donde en la Figura 24 (a) es notorio esa superioridad del tipo n sobre el tipo p, en la Figura 24 (b) se evidencia también esa superioridad sobre el tipo p, tanto el tipo p y n, muestran dos picos muy altos, sin embargo, los valores máximos calculados de la conductividad eléctrica a 300 K son los siguientes: $36,01 \times 10^{15}$ $1/\Omega\text{m}$ a -3,33 eV y $61,73 \times 10^{15}$ $1/\Omega\text{m}$, estos valores altos resultan ser parámetros importantes cuando de estudiar materiales termoeléctricos se trata, mientras más alto es el coeficiente de Seebeck y la conductividad eléctrica, ya que estas poseen una proporción directa, se espera que la figura de mérito sea alta.

Figura 24

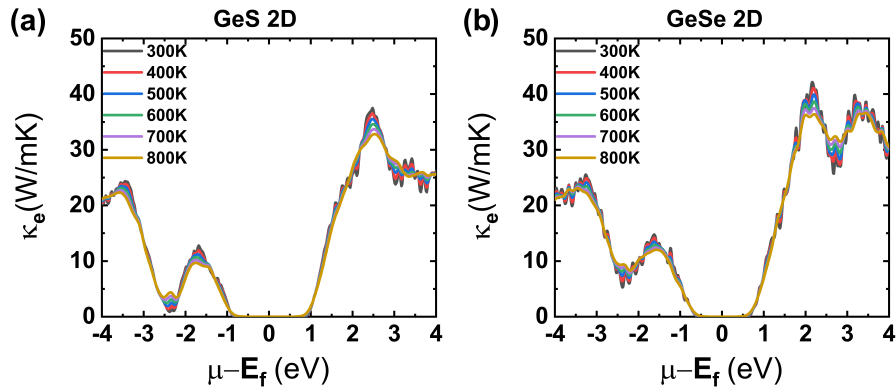
Conductividad eléctrica de (a) GeS 2D y (b) GeSe 2D en función del potencial químico dentro de un rango de temperatura de 300 K a 800 K.



La conductividad térmica electrónica y de la red comparten una proporción inversa, donde para una alta eficiencia termoeléctrica, se espera que sean lo más bajo posibles, así, los cálculos en este estudio mostraron que la conductividad térmica electrónica para GeS 2D posee un máximo valor de 24,35 W/mK a un potencial químico de -3,44 eV, es decir, de tipo p, mientras que el tipo n exhibe un máximo valor de 37,51 W/mK para un potencial químico de 2,47 eV, Figura 25 (a), por otra parte, en la Figura 25 (b) se obtuvo una conductividad de tipo p de 25,49 W/mK y para el tipo n un valor de 42,16 W/mK a temperatura ambiente. La contribución de la red estructural, es decir, la conductividad térmica de la red calculado fue bastante bajo, en la Figura 31 a 300 K se obtuvo que GeS 2D posee un valor de 0,34 W/mK, mientras que GeSe 2D 0,23 W/mK, en comparación con los materiales 3D, la construcción de monocapas resulta ser un método muy eficiente para obtener una baja conductividad térmica de la red.

Figura 25

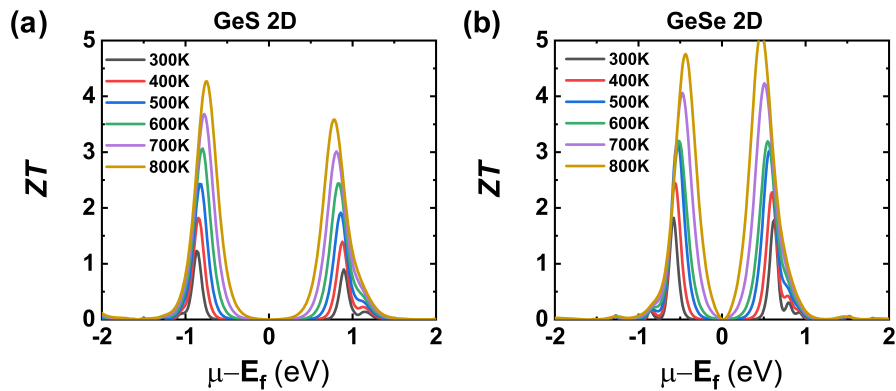
Conductividad térmica electrónica de (a) GeS 2D y (b) GeSe 2D en función del potencial químico dentro de un rango de temperatura de 300 K a 800 K.



Así, basándonos en estas propiedades, en las Figuras 26 (a y b) se obtuvieron una alta figura de mérito para los materiales estudiados. Para GeSe 2D, la figura de mérito fue de 1,82 a 300 K y aumentó a 5,17 a 800 K. De manera similar, para GeS 2D, se obtuvo una figura de mérito de 1,22 a 300 K e incrementó a 4,27 a 800 K. Estos resultados destacan la eficiencia mejorada a elevadas temperaturas.

Figura 26

Figura de mérito de (a) GeS 2D y (b) GeSe 2D en función del potencial químico dentro de un rango de temperatura de 300 K a 800 K.

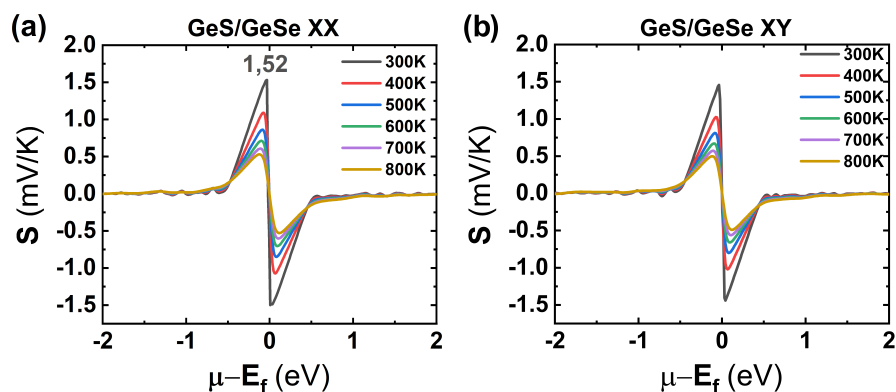


4.4.3. Propiedades Termoeléctricas de GeS/GeSe XX y GeS/GeSe XY

El estudio de materiales bidimensionales, tales como la construcción de heteroestructuras, (Gong et al., 2014) lograron apilar capas verticalmente con WS₂ cultivadas epitaxialmente sobre la monocapa de MoS₂, donde las heteroestructuras se demostraron que son útiles uniones tipo p-n. La ingeniería de materiales en física de la materia condensada explora nuevas formas de combinar propiedades. En este caso, se busca construir un nuevo material mediante la creación de heteroestructuras; así, se estudiaron las heteroestructuras GeS/GeSe XX y GeS/GeSe XY. En la Figura 27 (a), se muestra el coeficiente de Seebeck calculado en un rango de temperatura de 300 K a 800 K. Se observa que, a 300 K, se obtiene un valor máximo de 1,52 mV/K, el cual disminuye gradualmente a medida que la temperatura incrementa, lo mismo sucede en la Figura 27 (b) que posee un valor máximo de 1,46 mV/K, esto indica principalmente que, con una mayor diferencia de temperatura, se genera un mayor potencial eléctrico.

Figura 27

Coeficiente de Seebeck de (a) GeS/GeSe XX y (b) GeS/GeSe XY en función del potencial químico dentro de un rango de temperatura de 300 K a 800 K.

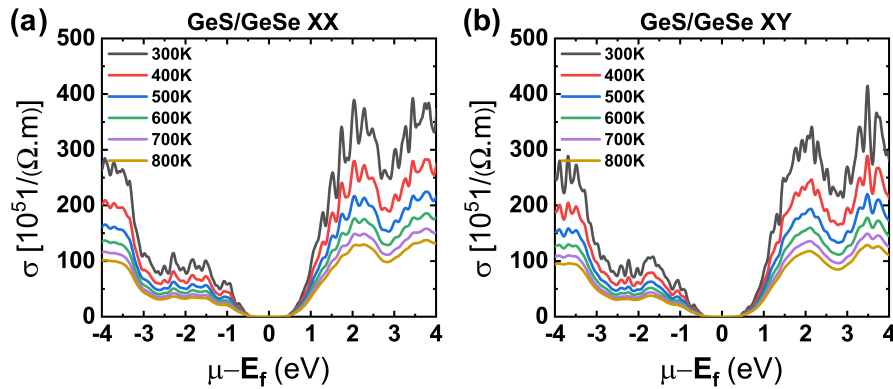


Para obtener la conductividad eléctrica y térmica, se calculó el tiempo de relajación para obtener la conductividad eléctrica y térmica, notamos que el tiempo

de relajación de los electrones es alrededor de $1,73 \times 10^{-13}$ s y $1,85 \times 10^{-13}$ s a 300 K para GeS/GeSe XX y GeS/GeSe XY, respectivamente. De manera general, la conductividad eléctrica de un material se debe tanto a los huecos como a los electrones. A diferencia de los metales, donde la contribución dominante proviene de los electrones, en los semiconductores, tanto los huecos como los electrones contribuyen significativamente a la conductividad eléctrica, en la Figura 28 (a), para GeS/GeSe XX se evidencia esta contribución. En otras palabras, alrededor del potencial químico normalizado al nivel de Fermi, se observan aportes tanto del tipo p como del tipo n. Los picos máximos se presentan a temperatura ambiente y disminuyen a temperaturas más altas. El valor máximo del tipo p es de $284,56 \times 10^5$ $1/\Omega\text{m}$ a un potencial químico de -3,93 eV, mientras que para el tipo n, donde existe mayor aporte, el valor máximo es de $389,30 \times 10^5$ $1/\Omega\text{m}$ a un potencial químico de 2,04 eV. En la Figura 28 (b), con la creación de la heteroestructura GeS/GeSe XY, se logró un notable incremento en la conductividad eléctrica, alcanzando valores máximos de $288,79 \times 10^5$ $1/\Omega\text{m}$ a -3,69 eV para huecos y $414,90 \times 10^5$ $1/\Omega\text{m}$ a 3,49 eV para electrones a temperatura ambiente. Sorprendentemente, las conductividades eléctricas de ambas heteroestructuras son significativamente más altas en comparación con sus fases tridimensionales y sus monocapas aisladas. Esto se debe a que el ancho de banda prohibida, es decir, la banda prohibida, es menor y, además, presentan un alto tiempo de relajación.

Figura 28

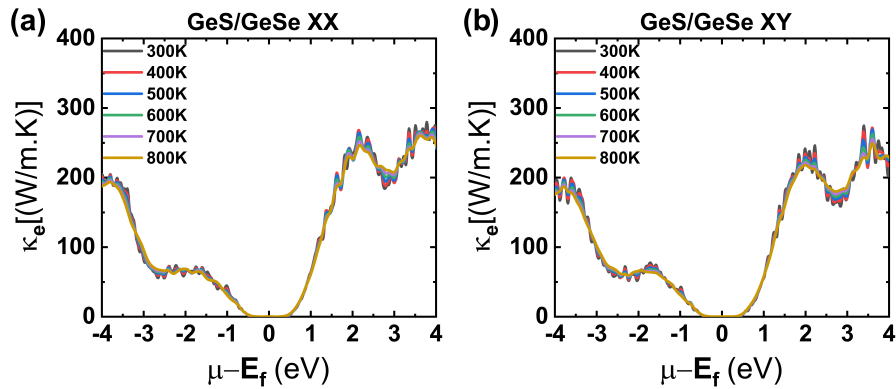
Conductividad eléctrica de (a) GeS/GeSe XX y (b) GeS/GeSe XY en función del potencial químico dentro de un rango de temperatura de 300 K a 800 K.



Al mismo tiempo, esta investigación calculó una alta conductividad térmica electrónica para GeS/GeSe XX de 204,60 W/mK a -3,80 eV y 279,71 W/mK a 3,78 eV, estos valores se dieron para huecos (tipo p) y electrones (tipo n), respectivamente, tal como se muestran en las Figuras 29 (a y b), por otra parte, la contribución térmica de la red, calculada mediante la ecuación de Slack, fue de 7,96 W/mK a 300 K. En la Figura 31 (c) se observa que para GeS/GeSe XX este valor decrece a medida que la temperatura aumenta, alcanzando una muy baja conductividad térmica de la red de 2,99 W/mK a 800 K. Además, se consiguió reducir la conductividad térmica electrónica, obteniendo 199,49 W/mK a -3,61 eV y 274,41 W/mK a un potencial químico de 3,40 eV para el apilamiento XY. Asimismo, la conductividad térmica de la red resultó ser inferior, con un valor de 6,06 W/mK a 300 K, y mostró una disminución significativa hasta 2,27 W/mK a 800 K.

Figura 29

Conductividad térmica electrónica de (a) GeS/GeSe XX y (b) GeS/GeSe XY en función del potencial químico dentro de un rango de temperatura de 300 K a 800 K.



Esta mejora en la heteroestructura GeS/GeSe XY repercutiría significativamente en la figura de mérito, Figura 30, alcanzando un valor máximo de 1,01 a 800 K, demostrando una eficiencia superior en comparación con GeS/GeSe XX, que posee una figura de mérito 0,90 a 800 K, Figura 30 (a). Estos resultados demuestran la efectividad de la rotación del aceptor en la optimización de las propiedades termoeléctricas, es decir, la estructura o arreglo de las monocapas son fundamentales para mejorar la eficiencia termoeléctrica.

Figura 30

Conductividad térmica electrónica de (a) GeS/GeSe XX y (b) GeS/GeSe XY en función del potencial químico dentro de un rango de temperatura de 300 K a 800 K.

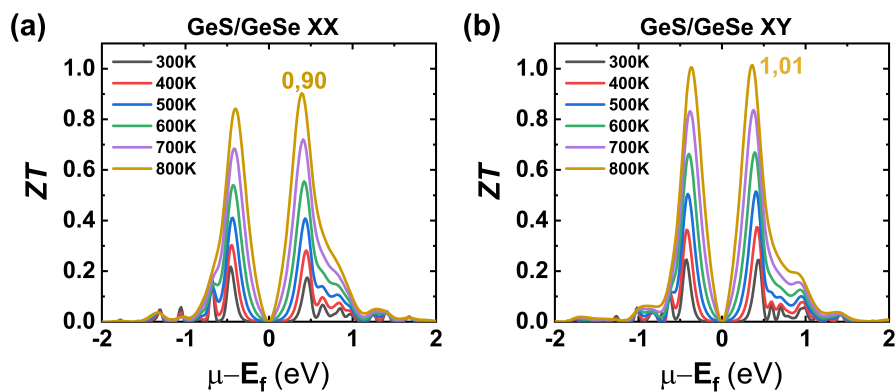
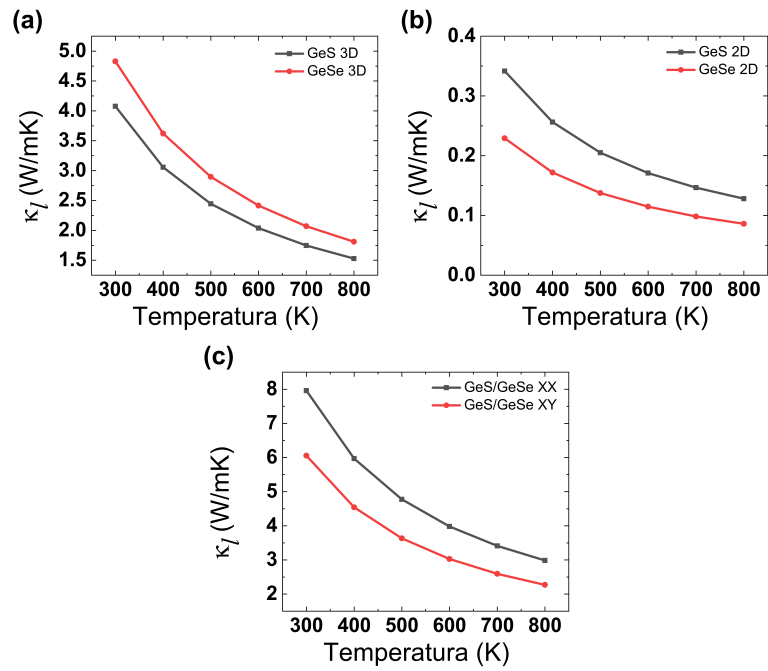


Figura 31

Conductividad térmica de la red de (a) GeS 3D y GeSe 3D, (b) GeS 2D y GeSe 2D y (c) GeS/GeSe XX y GeS/GeSe XY en función de la temperatura.



Conclusiones

- Mediante funcionales PBE se obtuvieron las propiedades estructurales, de GeS y GeSe en su fase 3D (bulk), 2D (monocapa) y heteroestructuras GeS/GeSe XX y GeS/GeSe XY con un vacío de 23 Å, siendo estos últimos el objetivo de esta tesis, revelándose así un parámetro de celda de $a = 3,73$ Å y $b = 3,56$ Å, para ambas heteroestructuras, así también, se determinó que la distancia óptima entre capas es $d_{XX} = 3,32$ Å y $d_{XY} = 2,92$ Å, igualmente, se evidenció mediante la energía de enlace que poseen una gran estabilidad de $-14,08$ meV/Å² y $-19,35$ meV/Å², para GeS/GeSe XX y GeS/GeSe XY, respectivamente, la ausencia de frecuencias imaginarias en la dispersión de fonones, igualmente comprobó su estabilidad.
- A través de la optimización de las propiedades estructurales, se llevó a cabo el cálculo de la estructura de bandas electrónicas utilizando la teoría del funcional de la densidad. Se pudo constatar que la creación de las heteroestructuras GeS/GeSe XX y GeS/GeSe XY tuvo un impacto significativo en la disminución de la banda prohibida. Utilizando los funciones PBE, se obtuvieron valores de 0,91 eV y 0,84 eV para GeS/GeSe XX y XY, respectivamente. Por otro lado, empleando los funcionales HSE06 (híbridos), se obtuvieron valores de 1,83 eV para GeS/GeSe XX y 1,86 eV para GeS/GeSe XY. Se pudo notar que las heteroestructuras presentan una banda prohibida más reducida, lo que significa que un electrón en la banda de valencia requiere menos energía para pasar a la banda de conducción. Esto convierte a las heteroestructuras en materiales con una mejor conductividad eléctrica.
- Con base en los resultados de las propiedades electrónicas, se resolvieron las ecuaciones de transporte de Boltzmann. De esta manera, se lograron obtener los

parámetros de transporte, como el coeficiente de Seebeck (S), la conductividad eléctrica (σ) y la conductividad térmica electrónica (κ_e). Por otro lado, a través de la ecuación de Slack, se determinó la conductividad térmica de la red (κ_r). Estos parámetros fueron fundamentales para el cálculo de la figura de mérito (ZT). Se observó que S no experimentó grandes variaciones en 3D, 2D y heteroestructuras, pero sí a altas temperaturas, disminuyendo a medida que la temperatura aumentaba. El valor máximo para GeS/GeSe XX y GeS/GeSe XY fue de 1,52 mV/K y 1,46 mV/K a 300 K, respectivamente, siendo ligeramente inferiores a su forma 3D (bulk). Las heteroestructuras mostraron una clara ventaja sobre sus fases 3D a temperatura ambiente, con valores σ calculados de $389,30 \times 10^5 \text{ 1}/\Omega\text{m}$ para GeS/GeSe XX y $414,90 \times 10^5 \text{ 1}/\Omega\text{m}$ para GeS/GeSe XY. Sin embargo, junto con la alta conductividad eléctrica, también hubo un alto valor κ_e , alcanzando los valores más altos de 279,71 W/mK y 274,41 W/mK para GeS/GeSe XX y GeS/GeSe XY a temperatura ambiente. A 800 K, se logró una importante figura de mérito de 1,01 y 0,90, con GeS/GeSe XY superando a GeS/GeSe XX.

Recomendaciones

- Una adecuada optimización de punto \mathbf{k} y energía de corte son imprescindibles para el inicio del estudio de las propiedades electrónicas y estructurales usando la teoría del funcional de la densidad, es recomendable no usar punto \mathbf{k} muy bajos ni una baja energía de corte, asimismo, se deben elegir correctamente los pseudopotenciales, ya que existen una gran variedad, se debe elegir dependiendo al tipo de cálculo de se desea, la elección del tipo de celda, es decir, celda primitiva o convencional juega un papel importante en el tiempo que le toma a un procesador en resolver las ecuaciones, de igual manera, el tipo, la cantidad de átomos y el umbral de convergencia.
- La medición de la banda prohibida a partir de la estructura de banda electrónica se debe realizar normalizando las energía de la bandas al nivel de Fermi, es importante trabajar en las mismas unidades de energía, existen códigos o scripts en la red para calcular la banda prohibida, tener en cuenta el nivel de Fermi, ya que muchas veces estos códigos no leen este valor dando así un resultado erróneo, asimismo, es de suma importancia definir el muestreo de la zona de Brillouin y los puntos de alta simetría ya que estos dependen del tipo de red.
- Para la obtención de propiedades termoeléctricas se recomienda usar puntos \mathbf{k} muy altos, ya que los cálculos de campo autoconsistente y no autoconsistente no son demandantes si la estructura se optimizó adecuadamente, existen muchos software que emplean las ecuaciones de transporte de Boltzmann, los manuales se encuentran en inglés, por tal motivo se debe tener un dominio del idioma.

Referencias

- Ali, M. L., y Rahaman, M. Z. (2018). Investigation of different physical aspects such as structural, mechanical, optical properties and debye temperature of Fe_2ScM (M= P and As) semiconductors: A dft-based first principles study. *International Journal of Modern Physics B*, 32(10), 1850121. doi: <https://doi.org/10.1142/S0217979218501217>
- Barraza-Lopez, S., Fregoso, B. M., Villanova, J. W., Parkin, S. S., y Chang, K. (2021). Colloquium: Physical properties of group-iv monochalcogenide monolayers. *Reviews of Modern Physics*, 93(1), 011001. doi: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.93.011001>
- Bianco, E., Butler, S., Jiang, S., Restrepo, O. D., Windl, W., y Goldberger, J. E. (2013). Stability and exfoliation of germanane: a germanium graphane analogue. *ACS nano*, 7(5), 4414–4421. doi: <https://doi.org/10.1021/nn4009406>
- Bickelhaupt, F. M., y Baerends, E. J. (2000). *Kohn-Sham density functional theory: predicting and understanding chemistry*. Wiley Online Library. doi: 10.1002/9780470125922
- Bloch, F. (1929). Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. *Zeitschrift für physik*, 52(7), 555–600. doi: <https://doi.org/10.1007/BF01339455>
- Borges, P., Petersen, J., Scolfaro, L., Alves, H. L., y Myers, T. (2015). Thermoelectric properties of IV–VI-based heterostructures and superlattices. *Journal of Solid State Chemistry*, 227, 123–131. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.03.027>
- Born, M. (1954). *K. Huang dynamical theory of crystal lattices*.
- Born, M., y Heisenberg, W. (1985). Zur quantentheorie der molekeln. *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten*, 216–246. doi: <https://doi.org/10.1007/BF01339455>

doi.org/10.1007/978-3-642-61659-4_16

- Chang, H.-Y., Yang, S., Lee, J., Tao, L., Hwang, W.-S., Jena, D., ... Akinwande, D. (2013). High-performance, highly bendable MoS₂ transistors with high-k dielectrics for flexible low-power systems. *ACS nano*, 7(6), 5446–5452. doi: <https://doi.org/10.1021/nn401429w>
- Chen, X., Chen, C., Levi, A., Houben, L., Deng, B., Yuan, S., ... Naveh, D. (2018). Large-velocity saturation in thin-film black phosphorus transistors. *ACS nano*, 12(5), 5003–5010. doi: <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b02295>
- Choi, H.-K., Cha, J., Choi, C.-G., Kim, J., y Hong, S. (2021). Effect of point defects on electronic structure of monolayer GeS. *Nanomaterials*, 11(11), 2960. doi: <https://doi.org/10.3390/nano11112960>
- Ding, G., Gao, G., y Yao, K. (2015). High-efficient thermoelectric materials: The case of orthorhombic IV-VI compounds. *Scientific reports*, 5(1), 9567. doi: <https://doi.org/10.1038/srep09567>
- Eymard, R., y Otto, A. (1977). Optical and electron-energy-loss spectroscopy of GeS, GeSe, SnS, and SnSe single crystals. *Physical Review B*, 16(4), 1616. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.1616>
- Fan, Q., Yang, J., Cao, J., y Liu, C. (2021). Thermoelectric performances for both p-and n-type GeSe. *Royal Society Open Science*, 8(6), 201980. doi: <https://doi.org/10.1098/rsos.201980>
- Fan, Q., Zhang, W., Qing, H., y Yang, J. (2022). Exceptional thermoelectric properties of bilayer GeSe: first principles calculation. *Materials*, 15(3), 971. doi: <https://doi.org/10.3390/ma15030971>
- Fang, H., Feng, T., Yang, H., Ruan, X., y Wu, Y. (2013). Synthesis and thermoelectric properties of compositional-modulated lead telluride–bismuth telluride nanowire heterostructures. *Nano letters*, 13(5), 2058–2063. doi:

<https://doi.org/10.1021/nl400319u>

- Gao, Z., Liu, G., y Ren, J. (2018). High thermoelectric performance in two-dimensional tellurium: An ab initio study. *ACS applied materials & interfaces*, *10*(47), 40702–40709. doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b11836>
- Geim, A. K., y Grigorieva, I. V. (2013). Van der waals heterostructures. *Nature*, *499*(7459), 419–425. doi: <https://doi.org/10.1038/nature12385>
- Gelbstein, Y., Dado, B., Ben-Yehuda, O., Sadia, Y., Dashevsky, Z., y Dariel, M. P. (2010). Highly efficient Ge-rich $\text{Ge}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ thermoelectric alloys. *Journal of Electronic Materials*, *39*, 2049–2052. doi: <https://doi.org/10.1007/s11664-009-1012-z>
- Gong, Y., Lin, J., Wang, X., Shi, G., Lei, S., Lin, Z., ... others (2014). Vertical and in-plane heterostructures from WS_2/MoS_2 monolayers. *Nature materials*, *13*(12), 1135–1142.
- Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., y Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of chemical physics*, *132*(15). doi: <https://doi.org/10.1063/1.3382344>
- Hamann, H. F., O'Boyle, M., Martin, Y. C., Rooks, M., y Wickramasinghe, H. K. (2006). Ultra-high-density phase-change storage and memory. *Nature materials*, *5*(5), 383–387. doi: <https://doi.org/10.1038/nmat1627>
- Heyd, J., Scuseria, G. E., y Ernzerhof, M. (2003). Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of chemical physics*, *118*(18), 8207–8215. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1564060>
- Hohenberg, P., y Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, *136*(3B), B864. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- Hong, M., Zou, J., y Chen, Z.-G. (2019). Thermoelectric GeTe with diverse degrees

- of freedom having secured superhigh performance. *Advanced materials*, 31(14), 1807071. doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201807071>
- Hu, Y., Zhang, S., Sun, S., Xie, M., Cai, B., y Zeng, H. (2015). GeSe monolayer semiconductor with tunable direct band gap and small carrier effective mass. *Applied Physics Letters*, 107(12). doi: <https://doi.org/10.1063/1.4931459>
- Huang, L., Zheng, Y., Xing, L., y Hou, B. (2023). Recent progress of thermoelectric applications for cooling/heating, power generation, heat flux sensor and potential prospect of their integrated applications. *Thermal Science and Engineering Progress*, 102064. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2023.102064>
- Ishida, A., Yamada, T., Cao, D., Inoue, Y., Veis, M., y Kita, T. (2009). Seebeck effect in PbTe films and EuTe/PbTe superlattices. *Journal of Applied Physics*, 106(2), 023718. doi: <https://doi.org/10.1063/1.3182804>
- Jain, A., Ong, S. P., Hautier, G., Chen, W., Richards, W. D., Dacek, S., . . . others (2013). Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL materials*, 1(1). doi: <https://doi.org/10.1063/1.4812323>
- Jaziri, N., Boughamoura, A., Müller, J., Mezghani, B., Tounsi, F., y Ismail, M. (2020). A comprehensive review of thermoelectric generators: Technologies and common applications. *Energy Reports*, 6, 264–287. doi: <https://doi.org/10.1016/j.egy.2019.12.011>
- Jin, Q., Jiang, S., Zhao, Y., Wang, D., Qiu, J., Tang, D.-M., . . . others (2019). Flexible layer-structured Bi₂Te₃ thermoelectric on a carbon nanotube scaffold. *Nature materials*, 18(1), 62–68. doi: <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0217-z>
- Jo, I., Pettes, M. T., Kim, J., Watanabe, K., Taniguchi, T., Yao, Z., y Shi, L. (2013). Thermal conductivity and phonon transport in suspended few-layer hexagonal boron nitride. *Nano letters*, 13(2), 550–554. doi: <https://doi.org/10.1021/>

nl304060g

- Kåberger, T. (2018). Progress of renewable electricity replacing fossil fuels. *Global Energy Interconnection*, 1(1), 48–52. doi: <https://doi.org/10.14171/j.2096-5117.gei.2018.01.006>
- Kang, S., Fu, Y., Gu, H., y Lin, C. (2022). Chalcogenide glass for thermoelectric application. *Journal of Non-Crystalline Solids: X*, 100111. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nocx.2022.100111>
- Kidalov, S. V., y Shakhov, F. M. (2009). Thermal conductivity of diamond composites. *Materials*, 2(4), 2467–2495. doi: <https://doi.org/10.3390/ma2042467>
- Kohn, W., y Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- Kresse, G., y Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical review b*, 59(3), 1758. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
- Lan, C., Shi, Z., Cao, R., Li, C., y Zhang, H. (2020). 2D materials beyond graphene toward Si integrated infrared optoelectronic devices. *Nanoscale*, 12(22), 11784–11807. doi: <https://doi.org/10.1039/D0NR02574G>
- LeBlanc, S. (2014). Thermoelectric generators: Linking material properties and systems engineering for waste heat recovery applications. *Sustainable Materials and Technologies*, 1, 26–35. doi: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2014.11.002>
- Li, L., Lu, S.-z., Pan, J., Qin, Z., Wang, Y.-q., Wang, Y., ... Gao, H.-J. (2014). Buckled germanene formation on Pt (111). *Advanced Materials*, 26(28), 4820–4824. doi: [10.1002/adma.201400909](https://doi.org/10.1002/adma.201400909)
- Li, Y., Wang, J., Zhou, B., Wang, F., Miao, Y., Wei, J., ... Zhang, K. (2018).

- Tunable interlayer coupling and schottky barrier in graphene and janus mosse heterostructures by applying an external field. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(37), 24109–24116. doi: <https://doi.org/10.1039/C8CP04337J>
- Lindroos, T. J., Mäki, E., Koponen, K., Hannula, I., Kiviluoma, J., y Raitila, J. (2021). Replacing fossil fuels with bioenergy in district heating—comparison of technology options. *Energy*, 231, 120799. doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120799>
- Liu, Y., Weiss, N. O., Duan, X., Cheng, H.-C., Huang, Y., y Duan, X. (2016). Van der waals heterostructures and devices. *Nature Reviews Materials*, 1(9), 1–17. doi: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.42>
- Malone, B. D., y Kaxiras, E. (2013). Quasiparticle band structures and interface physics of SnS and GeS. *Physical Review B*, 87(24), 245312. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.245312>
- Marjaoui, A., Zanouni, M., El Kasmi, A., Assebban, M., y Diani, M. (2022). High thermoelectric figure of merit for GeS/phosphorene 2D heterostructures: A first-principles study. *Materials Science and Engineering: B*, 281, 115737. doi: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110501>
- Minhas, H., Das, S., y Pathak, B. (2023). Importance of four-phonon interactions in lattice thermal conductivity and thermoelectrics: A case study. *ACS Applied Energy Materials*, 6(13), 7305–7316. doi: <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c01147>
- Monkhorst, H. J., y Pack, J. D. (1976). Special points for brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12), 5188. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- Nematollahi, O., Hoghooghi, H., Rasti, M., y Sedaghat, A. (2016). Energy demands and renewable energy resources in the Middle East. *Renewable and*

- Sustainable Energy Reviews*, 54, 1172–1181. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.058>
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D.-e., Zhang, Y., Dubonos, S. V., ... Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696), 666–669. doi: 10.1126/science.1102896
- Özçelik, V. O., Fathi, M., Azadani, J. G., y Low, T. (2018). Tin monochalcogenide heterostructures as mechanically rigid infrared band gap semiconductors. *Physical Review Materials*, 2(5), 051003.
- Patel, A., Singh, D., Sonvane, Y., Thakor, P., y Ahuja, R. (2020). High thermoelectric performance in two-dimensional Janus monolayer material WS-X (X= Se and Te). *ACS applied materials & interfaces*, 12(41), 46212–46219. doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.0c13960>
- Patil, D. S., Arakerimath, R. R., y Walke, P. V. (2018). Thermoelectric materials and heat exchangers for power generation—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 95, 1–22. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.003>
- Pearsall, T. P. (1989). Silicon-germanium alloys and heterostructures: optical and electronic properties. *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, 15(6), 551–600. doi: <https://doi.org/10.1080/10408438908243745>
- Pei, Y., Shi, X., LaLonde, A., Wang, H., Chen, L., y Snyder, G. J. (2011). Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics. *Nature*, 473(7345), 66–69. doi: <https://doi.org/10.1038/nature09996>
- Perdew, J. P., Burke, K., y Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- Pickett, W. E., Krakauer, H., y Allen, P. B. (1988). Smooth fourier interpolation of periodic functions. *Physical Review B*, 38(4), 2721. doi: <https://doi.org/>

10.1103/PhysRevB.38.2721

- Poudel, S. P., y Barraza-Lopez, S. (2021). Metastable piezoelectric group-IV monochalcogenide monolayers with a buckled honeycomb structure. *Physical Review B*, 103(2), 024107. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.024107>
- Rakshit, M., Nath, S., Chowdhury, S., Mondal, R., Banerjee, D., y Jana, D. (2022). A study of anisotropic thermoelectric properties of bulk Germanium Sulfide in its Pnma phase: a combined first-principles and machine-learning approach. *Physica Scripta*, 97(12), 125804. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00497>
- Riebesell, J., y Bringuier, S. (2020). *Collection of standalone tikz images*. Descargado 2023-01-01, de <https://github.com/janosh/tikz> (10.5281/zenodo.7486911 - <https://github.com/janosh/tikz>) doi: 10.5281/zenodo.7486911
- Rogacheva, E., Nashchekina, O., Meriuts, A., Lyubchenko, S., Dresselhaus, M., y Dresselhaus, G. (2005). Quantum size effects in n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe heterostructures. *Applied Physics Letters*, 86(6), 063103. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1862338>
- Sarkar, A. S., y Stratakis, E. (2020). Recent advances in 2d metal monochalcogenides. *Advanced Science*, 7(21), 2001655. doi: <https://doi.org/10.1002/advs.202001655>
- Shu, Z., Wang, B., Cui, X., Yan, X., Yan, H., Jia, H., y Cai, Y. (2023). High-performance thermoelectric monolayer γ - GeSe and its group-iv monochalcogenide isostructural family. *Chemical Engineering Journal*, 454, 140242. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140242>
- Singh, A. K., y Hennig, R. G. (2014). Computational prediction of two-dimensional group-IV monochalcogenides. *Applied Physics Letters*, 105(4). doi: <https://doi.org/10.1063/1.4891230>
- Smithe, K. K., English, C. D., Suryavanshi, S. V., y Pop, E. (2018). High-field

- transport and velocity saturation in synthetic monolayer MoS₂. *Nano letters*, *18*(7), 4516–4522. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b01692>
- Song, X., Zhou, W., Liu, X., Gu, Y., y Zhang, S. (2017). Layer-controlled band alignment, work function and optical properties of few-layer GeSe. *Physica B: Condensed Matter*, *519*, 90–94. doi: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.05.054>
- Tan, D., Lim, H. E., Wang, F., Mohamed, N. B., Mouri, S., Zhang, W., ... Matsuda, K. (2017). Anisotropic optical and electronic properties of two-dimensional layered germanium sulfide. *Nano Research*, *10*, 546–555. doi: <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1312-6>
- Tan, G., Zhao, L.-D., y Kanatzidis, M. G. (2016). Rationally designing high-performance bulk thermoelectric materials. *Chemical reviews*, *116*(19), 12123–12149. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00255>
- Tomasi, J., Mennucci, B., y Cammi, R. (2005). Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical reviews*, *105*(8), 2999–3094. doi: <https://doi.org/10.1021/cr9904009>
- Tyralis, H., Mamassis, N., y Photis, Y. N. (2017). Spatial analysis of the electrical energy demand in Greece. *Energy Policy*, *102*, 340–352. doi: <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2016.12.033>
- University of Cambridge. (2004, aug). *Lattice geometry*, <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/crystallography3/parameters.php>. Descargado 2023-04-21, de <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/crystallography3/parameters.php>
- Vogt, P., De Padova, P., Quaresima, C., Avila, J., Frantzeskakis, E., Asensio, M. C., ... Le Lay, G. (2012). Silicene: compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon. *Physical review letters*, *108*(15), 155501. doi:

<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.155501>

- Wang, C., Peng, L., Qian, Q., Du, J., Wang, S., y Huang, Y. (2018). Tuning the carrier confinement in GeS/phosphorene van der waals heterostructures. *Small*, 14(10), 1703536. doi: <https://doi.org/10.1002/sml.201703536>
- Wang, H., y Qian, X. (2017). Two-dimensional multiferroics in monolayer group IV monochalcogenides. *2D Materials*, 4(1), 015042. doi: <https://doi.org/10.1088/2053-1583/4/1/015042>
- Wang, L., Liu, Y., Zhang, Z., Wang, B., Qiu, J., Hui, D., y Wang, S. (2017). Polymer composites-based thermoelectric materials and devices. *Composites Part B: Engineering*, 122, 145–155. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.04.019>
- Wasalathilake, K. C., Hu, N., Fu, S., Zheng, J.-c., Du, A., y Yan, C. (2021). High capacity and mobility in germanium sulfide/graphene (GeS/Gr) van der Waals heterostructure as anode materials for sodium-ion batteries: a first-principles investigation. *Applied Surface Science*, 536, 147779. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147779>
- Wiley, J., Breitschwerdt, A., y Schönherr, E. (1975). Optical absorption band edge in single-crystal GeS. *Solid State Communications*, 17(3), 355–359. doi: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(75\)90311-7](https://doi.org/10.1016/0038-1098(75)90311-7)
- Wuttig, M., Lüsebrink, D., Wamwangi, D., Welnic, W., Gilleßen, M., y Dronskowski, R. (2007). The role of vacancies and local distortions in the design of new phase-change materials. *Nature materials*, 6(2), 122–128. doi: <https://doi.org/10.1038/nmat1807>
- Yu, S., Du, Q., Diao, H., Shu, G., y Jiao, K. (2015). Start-up modes of thermoelectric generator based on vehicle exhaust waste heat recovery. *Applied Energy*, 138, 276–290. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.10.062>

- Yuan, K., Sun, Z., Zhang, X., y Tang, D. (2019). Tailoring phononic, electronic, and thermoelectric properties of orthorhombic GeSe through hydrostatic pressure. *Scientific reports*, 9(1), 9490.
- Zhang, L., Shi, X.-L., Yang, Y.-L., y Chen, Z.-G. (2021). Flexible thermoelectric materials and devices: From materials to applications. *Materials Today*, 46, 62–108. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.02.016>
- Zhang, X., Shen, J., Lin, S., Li, J., Chen, Z., Li, W., y Pei, Y. (2016). Thermoelectric properties of GeSe. *Journal of Materiomics*, 2(4), 331–337. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2016.09.001>
- Zhang, Y., Chang, T.-R., Zhou, B., Cui, Y.-T., Yan, H., Liu, Z., ... Chen, Y. (2014). Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe₂. *Nature nanotechnology*, 9(2), 111–115. doi: <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.277>
- Zhao, H., Mao, Y., Mao, X., Shi, X., Xu, C., Wang, C., ... Zhou, D. (2018). Band structure and photoelectric characterization of GeSe monolayers. *Advanced Functional Materials*, 28(6), 1704855. doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201704855>
- Zhao, P., Yang, H., Li, J., Jin, H., Wei, W., Yu, L., ... Dai, Y. (2017). Design of new photovoltaic systems based on two-dimensional group-IV monochalcogenides for high performance solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(46), 24145–24152. doi: <https://doi.org/10.1039/C7TA08097B>

Anexos

Figura A1

La construcción de heteroestructuras de GeS y GeSe condujo a la redacción de un artículo científico, el cual fue sometido a revisión a la revista Physical Chemistry Chemical Physics (PCCP).

Physical Chemistry Chemical Physics



PCCP

**Thermoelectric Properties of XX- and XY-stacked GeS/GeSe
van der Waals Heterostructures from DFT and BTP
Calculations**

Journal:	<i>Physical Chemistry Chemical Physics</i>
Manuscript ID	Draft
Article Type:	Paper
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	Gonzalo, Fredy Mamani; Jorge Basadre Grohmann National University, Physics Sambrano, Julio; Universidade Estadual Paulista, Dep. de Matematica Ayala Arenas, Jorge Sabino; Universidad Nacional de San Agustin de Arequipa, Physics Moreira, Mario; Universidade Federal de Pelotas, Physics Piotrowski, Mauricio; Universidade Federal de Pelotas, Physics Mamani Flores, Efracio; Universidade Federal de Pelotas, Physics

SCHOLARONE™
Manuscripts

Cuadro A1

Matriz de consistencia de tesis: Heteroestructuras de GeS y GeSe: estudio de propiedades estructurales, electrónicas y termoeléctricas mediante la teoría del funcional de la densidad y teoría de transporte de Boltzmann.

PROBLEMA GENERAL	OBJETIVO GENERAL	HIPÓTESIS GENERAL	VARIABLES	MUESTRA	DISEÑO	INSTRUMENTO
¿Cuáles son las propiedades estructurales, electrónicas y termoeléctricas de las heteroestructuras basadas en GeS y GeSe?	Estudiar las propiedades estructurales, electrónicas y termoeléctricas de las heteroestructuras basadas en GeS y GeSe mediante el uso de la teoría del funcional de la densidad combinado con la teoría de transporte de Boltzmann.	Las heteroestructuras basadas en GeS y GeSe presentarán propiedades estructurales, electrónicas y termoeléctricas favorables en comparación con los materiales en su forma más simple (bulk).	Variable independiente: Configuración de las heteroestructuras			
PROBLEMAS ESPECÍFICOS	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	HIPÓTESIS ESPECÍFICAS	Variable dependiente:			
<p>a) ¿Cómo pueden ser entendidas y controladas en detalle utilizando la teoría del funcional de la densidad combinada con la teoría de transporte de Boltzmann?</p> <p>b) ¿Cómo se comparan los resultados teóricos con los datos experimentales disponibles en la literatura?</p>	<p>a) Realizar cálculos estructurales, de estructura electrónica y termoeléctricas de las heteroestructuras basadas en GeS y GeSe utilizando la teoría del funcional de la densidad combinada con la teoría de transporte de Boltzmann.</p> <p>b) Analizar las propiedades estructurales, electrónicas y termoeléctricas de las heteroestructuras basadas en GeS y GeSe.</p>	<p>a) La optimización de los parámetros estructurales puede mejorar significativamente las propiedades termoeléctricas de las heteroestructuras basadas en GeS y GeSe.</p> <p>b) Las heteroestructuras basadas en GeS y GeSe presentan excelentes propiedades termoeléctricas debido a la compatibilidad de los parámetros estructurales y las propiedades electrónicas.</p>	<p>a) Propiedades estructurales de las heteroestructuras basadas en GeS y GeSe.</p> <p>b) Propiedades electrónicas de las heteroestructuras basadas en GeS y GeSe.</p> <p>c) Propiedades termoeléctricas de las heteroestructuras basadas en GeS y GeSe.</p>	GeS y GeSe	No experimental	<p>Supercomputadora (HPC), VESTA, QUANTUM ESPRESSO, BoltzTraP2 y OriginLab</p> <p>102</p>