

UNIVERSIDAD NACIONAL JORGE BASADRE GROHMANN

Facultad de Ciencias

Escuela Profesional de Física Aplicada

**ESTUDIO TEÓRICO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ELECTRÓNICAS Y
TERMOELÉCTRICAS DEL SnSe_2 EN SU FORMA BULK Y MONOCAPA
EMPLEANDO DFT Y TEORÍA DE TRANSPORTE DE BOLTZMANN**

TESIS

Presentada por:

Bach. Victor José Ramirez Rivera

Para optar el Título Profesional de:

LICENCIADO EN FÍSICA

TACNA - PERÚ

2024



Acta de sustentación N° 418



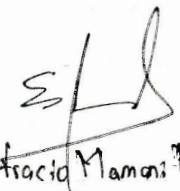
En la ciudad de Tacna, en el auditorium de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann, siendo las 12:43 del día Jueves 04 de Julio de 2024 estando presente el jurado calificador nombrado por resolución de Facultad N° 10967-2024-FACJ-UN/IBG, conformado con los siguientes docentes:

Msc. Carlos Armando Polo Bravo	Presidente
Mgr. Edith Carmen Pareles Choque	Secretario
Dr. Efracio Mamani Flores	Vocal
Lic. Juan Manuel Abanto Saenz	Asesistente

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

A continuación, el presidente del jurado instó al bachiller Victor José Ramírez Rivea a exponer la tesis titulada "ESTUDIO TEÓRICO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ELECTRÓNICAS Y TERMOELÉCTRICAS DEL SnSe_2 EN SU FORMA BULK Y MONOCAPA EMPLEANDO DFT Y TEORÍA DE TRANSPORTE DE BOLTZMANN", para optar el título profesional de Licenciado en Física.

Siendo las 13:45 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 invitó a los miembros del jurado emitir su calificación de acuerdo al reglamento. El promedio de la calificación dió el siguiente resultado: aprobado por unanimidad con el calificativo de (17), de acuerdo al reglamento de grados y títulos de la facultad de Ciencias. Siendo las 14:00 horas se dió por concluido el acto de sustentación de tesis, firmando los señores miembros del jurado calificador, en señal de conformidad.

		
Msc. Carlos Armando Polo Bravo Presidente	Mgr. Edith Carmen Pareles Choque Secretario	Dr. Efracio Mamani Mamani 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° 10724-2023-FACI-UN/JBG de la tesis titulada **“ESTUDIO TEÓRICO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ELECTRÓNICAS Y TERMOELÉCTRICAS DEL SnSe_2 EN SU FORMA BULK Y MONOCAPA EMPLEANDO DFT Y TEORÍA DE TRANSPORTE DE BOLTZMANN”** realizada por el Bach. Victor José Ramirez Rivera, según la revisión del software de **TURNITING** al informe de tesis este tiene una **SIMILITUD DEL 2 %**, 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 mis padres y hermanos por el apoyo constante durante mis estudios de pregrado.

A mi asesor Dr. Efracio Mamani Flores, por su guía en este amplio campo de la física y su apoyo constante que dieron a cabo esta tesis.

A los miembros del proyecto de investigación: “Desarrollo 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
Resumen	XV
Abstract	XVI
I El Problema de Investigación	1
1.1 Antecedentes del Problema	1
1.2 Descripción del Problema	4
1.3 Formulación del Problema	6
1.4 Problemas Específicos	6
1.5 Justificación e Importancia de la Investigación	7
1.6 Delimitación del Problema	8
1.7 Objetivos De La Investigación	9
1.7.1 Objetivo General	9
1.7.2 Objetivos Específicos	9
1.8 Hipótesis de estudio	9
1.8.1 Hipótesis general	9
1.8.2 Hipótesis específicas	10
1.9 Variables del Estudio	10
1.9.1 Variable Independiente	10
1.9.2 Variables Dependientes	10
II Marco Teórico	11

2.1	Ecuación de Schrödinger y el problema de muchos cuerpos	12
2.2	Aproximación Born-oppenheimer	15
2.3	Métodos de función de onda	17
2.3.1	Aproximación de Hartree	17
2.3.2	Aproximación Hartree-Fock	17
2.4	Teoría funcional de densidad (DFT)	18
2.5	Densidad electrónica	22
2.6	Funcionales	24
2.6.1	Aproximación de densidad local (LDA)	26
2.6.2	Aproximación de gradiente generalizada (GGA)	27
2.6.3	Funcional híbrido HSE06	28
2.6.4	Grimme-D3	29
2.7	Potencial de Hartree	30
2.8	Las ecuaciones de Khon Sham	31
2.9	Pseudopotenciales	34
2.10	Redes cristalinas	37
2.10.1	Parámetros de Red	38
2.10.2	Sistemas Cristalinos y Redes de Bravais en 3D	38
2.10.3	Sistemas Cristalinos y Redes de Bravais en 2D	41
2.10.4	Zonas de Brillouin	42
2.11	Ondas planas	44
2.12	Red Recíproca y el Teorema de Bloch	45
2.13	Estructura de bandas	48
2.14	Densidad de estados	50

2.15	Teoría de transporte de Boltzmann	51
2.16	Método de Desplazamiento Finito	54
2.17	Solución directa a la ecuación de Boltzmann de fonones linealizada . . .	58
2.18	Termoelectricidad	60
2.18.1	Coeficiente de Seebeck	61
2.18.2	Conductividad eléctrica	63
2.18.3	Contribución térmica electrónica	64
2.18.4	Contribución térmica de la red	64
2.18.5	Factor de potencia	66
2.18.6	Figura de mérito ZT	67
III Metodología		70
3.1	Procesos de Desarrollo de la investigación	70
3.2	Métodos y Técnicas de Procesamiento para el análisis de Resultados . .	71
3.3	Instrumentos	72
3.4	Paquete informático Quantum-Espresso	73
3.5	Módulo BoltzTraP2	77
3.6	Módulo Phonopy	79
3.7	Módulo Phono3py	80
IV Resultados y discusiones		82
4.1	Estudio de Convergencia	82
4.1.1	Convergencia de Puntos \vec{k}	82
4.1.2	Convergencia de la Energía de Corte	84
4.2	Propiedades Estructurales	85

	VI
4.3 Propiedades Electrónicas	91
4.4 Propiedades Termoeléctricas	96
Conclusiones	108
Recomendaciones	110
Referencias	120
Anexos	121

Índice de Figuras

Figura 1.	Perspectiva de la DFT con respecto al problema de muchos cuerpos	23
Figura 2.	Representaciones de la densidad electrónica de la molécula de agua	24
Figura 3.	Enfoque de la escalera de Jacob para la mejora sistemática de los funcionales DFT	26
Figura 4.	Metodología de los pseudopotenciales	35
Figura 5.	Tipos de pseudopotenciales en DFT	37
Figura 6.	Las siete redes primitivas para sistemas 3D	40
Figura 7.	Las cinco redes primitivas para sistemas 2D	42
Figura 8.	Ejemplo de la primera zona de Brillouin para un sistema crista- lino Hexagonal del grupo espacial $P\bar{3}m1$	43
Figura 9.	Zonas de Brillouin para sistemas 2D	44
Figura 10.	Representación de las ondas planas	45
Figura 11.	Propiedades de transporte electrónico en función de la concen- tración de portadores de carga	49
Figura 12.	Estructura de bandas electrónicas de GaAs calculada mediante DFT	50
Figura 13.	Propiedades de transporte electrónico en función de la concen- tración de portadores de carga	61
Figura 14.	Esquema del efecto Seebeck para generación de energía a partir de una diferencia de temperatura.	62
Figura 15.	Figura de mérito ZT de materiales termoeléctricos de los últimos años en función de la temperatura	69

Figura 16. Diagrama de flujo del proyecto de tesis	71
Figura 17. Diagrama de flujo del método de campo autoconsistente para la solución de la ecuación de Schrödinger de una sola partícula	74
Figura 18. Diagrama de flujo de BoltzTraP2 para la obtención de las propiedades termoeléctricas	78
Figura 19. Metodología del desplazamiento finito implementado en el módulo Phonopy	80
Figura 20. Flujo de trabajo para el uso de las fuerzas interatómicas de segundo y tercer orden para obtener la gráfica de dispersión de fonones y la conductividad de la red	81
Figura 21. Energía total del sistema en función de los puntos \vec{k} para SnSe ₂ en su forma Bulk y monocapa	83
Figura 22. Energía total del sistema en función de la energía de corte para SnSe ₂ en su forma Bulk y monocapa	84
Figura 23. Celda unitaria optimizada para SnSe ₂ en su forma Bulk y monocapa mediante funcionales PBE	86
Figura 24. Vista superior a lo largo del eje c para SnSe ₂ en su forma Bulk y monocapa	87
Figura 25. Vista lateral a lo largo del eje a para SnSe ₂ en su forma Bulk y monocapa denotando la longitud de enlace, ángulo de enlace y parámetro de la red	89
Figura 26. Dispersión de fonones para SnSe ₂ en su forma Bulk y monocapa con respecto a los puntos de alta simetría con la contribución de cada elemento químico involucrado mediante funcionales PBE	91

- Figura 27.** Estructura de bandas mediante funcionales PBE para SnSe_2 en su forma Bulk y monocapa con respecto a los puntos de alta simetría 92
- Figura 28.** Estructura de bandas mediante funcionales HSE06 para SnSe_2 en su forma Bulk y monocapa con respecto a los puntos de alta simetría 94
- Figura 29.** Estructura de bandas proyectada mediante funcionales PBE para SnSe_2 en su forma Bulk con respecto a los puntos de alta simetría 95
- Figura 30.** Estructura de bandas proyectada mediante funcionales PBE para SnSe_2 en su forma de monocapa con respecto a los puntos de alta simetría 96
- Figura 31.** Conductividad térmica de la red de SnSe_2 en su forma Bulk y monocapa en función de la temperatura. 98
- Figura 32.** Coeficiente Seebeck para SnSe_2 en su forma Bulk y monocapa a 300 y 900 K para portadores de carga de tipo- n y tipo- p 100
- Figura 33.** Conductividad eléctrica para SnSe_2 en su forma Bulk y monocapa a 300 y 900 K para portadores de carga de tipo- n y tipo- p . . . 102
- Figura 34.** Contribución térmica electrónica para SnSe_2 en su forma Bulk y monocapa a 300 y 900 K para portadores de carga de tipo- n y tipo- p 103
- Figura 35.** Factor de potencia para SnSe_2 en su forma Bulk y monocapa a 300 y 900 K para portadores de carga de tipo- n y tipo- p 105
- Figura 36.** Figura de mérito ZT para SnSe_2 en su forma Bulk y monocapa a 300 y 900 K para portadores de carga de tipo- n y tipo- p 106

Figura A1. Un estudio más profundo centrado en la monocapa SnSe₂ y otros compuestos, ha sido publicada en un artículo científico. 122

Índice de Tablas

Tabla 1.	Convergencia de puntos \vec{k} y energía de corte para SnSe ₂ en su forma bulk y monocapa.	85
Tabla 2.	Parámetros de la red (a , b y c) obtenidos mediante funcionales PBE para SnSe ₂ en su forma Bulk y monocapa, en conjunto con otros resultados teóricos mediante DFT y experimentales.	87
Tabla 3.	Parámetros de la red (a , b y c), denotando la longitud de enlace (d_{Sn-Se}), ángulos de enlace ($\theta_{Sn-Se-Sn}$) y grosor efectivo obtenidos mediante funcionales PBE para SnSe ₂ en su forma Bulk y monocapa.	88
Tabla 4.	Banda prohibida (E_g) calculado con los funcionales PBE y HSE06 para SnSe ₂ en su forma Bulk y monocapa, en comparación con datos experimentales y teóricos.	94
Tabla 5.	La figura de mérito adimensional óptima calculada (ZT) y el correspondiente coeficiente Seebeck $ S $ (μVK^{-1}), conductividad eléctrica σ ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$), factor de potencia PF ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2} \times 10^{-3}$), conductividad térmica electrónica κ_e ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), y concentración de portadores n (cm^{-3} para Bulk y cm^{-2} para monocapa) de tipo- n y tipo- p para SnSe ₂ en su forma Bulk (3D) y monocapa (2D) a 300 y 900 K	107

Tabla A1. Matriz de consistencia del proyecto de tesis: Estudio teórico de las propiedades estructurales, electrónicas y termoeléctricas del SnSe ₂ en su forma bulk y monocapa empleando DFT y teoría de transporte de Boltzmann.	123
Tabla A2. Tablas de operacionalización de las variables: Estudio teórico de las propiedades estructurales, electrónicas y termoeléctricas del SnSe ₂ en su forma bulk y monocapa empleando DFT y teoría de transporte de Boltzmann.	124

Glosario de Abreviaturas

DFT : Teoría funcional de la densidad (del inglés *Density Functional Theory*)

BTT : Teoría de transporte de Boltzmann (del inglés *Boltzmann Transport Theory*)

BTE : Ecuaciones de transporte de Boltzmann (del inglés *Boltzmann Transport Equations*)

Å : Ångstrom

a, b, c : Parámetros de red de la celda unitaria

K : Kelvin

eV : Electronvoltio

Ry : Rydberg

E_g : Banda prohibida

Sn : Estaño

Se : Selenio

SnSe₂ : Diseleniuro de estaño

PBE : Perdew-Burke-Ernzerhof

HSE06 : Heyd-Scuseria-Ernzerhof 06

3D : Forma Bulk en tres dimensiones

2D : Forma de monocapa en dos dimensiones

S : Coeficiente de Seebeck

κ : Conductividad térmica

κ_e : Conductividad térmica electrónica

κ_l : Conductividad térmica de la red

σ : Conductividad eléctrica

PF : Factor de potencia

ZT : Figura de mérito

Resumen

En esta investigación se analizaron las propiedades estructurales, electrónicas y termoeléctricas del SnSe₂ en su forma bulk y monocapa utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT) y la teoría de transporte de Boltzmann (BTT). Los resultados obtenidos coincidieron con datos experimentales y teóricos previos. Según los cálculos DFT, tanto el SnSe₂ bulk como la monocapa son dinámicamente estables, sin frecuencias imaginarias, indicando estabilidad estructural. Los parámetros de red fueron 3,85 Å y 3,84 Å, respectivamente, con un error menor al 3,5 % respecto a datos experimentales. Para las propiedades electrónicas, se obtuvieron bandas prohibidas de 1,07 eV y 1,78 eV, respectivamente, con un error menor al 3 % al utilizar funcionales híbridos. Se destacó la dominancia de los orbitales *p* del selenio y la contribución relevante de los orbitales *s* del estaño en las bandas de valencia y conducción. En cuanto a las propiedades termoeléctricas, se usó la teoría de transporte de Boltzmann para simular la conductividad y las propiedades electrónicas. La conductividad térmica fue de 8,85 Wm⁻¹K⁻¹ para el SnSe₂ bulk y 2,59 Wm⁻¹K⁻¹ para la monocapa, indicando un efecto espesor notable al cambiar de un sistema tridimensional a bidimensional. La figura de mérito máxima *ZT* fue de 1,83 para la forma bulk y de 2,56 para la monocapa de SnSe₂, sugiriendo que la monocapa tiene potencial para aplicaciones termoeléctricas.

Palabras clave: BTT, DFT, Figura de merito, Monocalcogénuros, Monocapa, termoelectricidad

Abstract

In this research, the structural, electronic and thermoelectric properties of SnSe₂ in bulk and monolayer form were analyzed using density functional theory (DFT) and Boltzmann transport theory (BTT). The results obtained agreed with previous experimental and theoretical data. According to DFT calculations, both SnSe₂ bulk and monolayer are dynamically stable, with no imaginary frequencies, indicating structural stability. The lattice parameters were 3.85 Å and 3.84 Å, respectively, with an error of less than 3.5 % with respect to experimental data. For the electronic properties, forbidden bands of 1.07 eV and 1.78 eV were obtained, respectively, with an error of less than 3 % when using hybrid functionals. The dominance of the *p* orbitals of selenium and the relevant contribution of the *s* orbitals of tin in the valence and conduction bands were highlighted. As for the thermoelectric properties, Boltzmann transport theory was used to simulate the conductivity and electronic properties. The thermal conductivity was 8.85 Wm⁻¹K⁻¹ for the SnSe₂ bulk and 2.59 Wm⁻¹K⁻¹K⁻¹ for the monolayer, indicating a remarkable thickness effect when switching from a three-dimensional to a two-dimensional system. The maximum figure of merit *ZT* was 1.83 for the bulk form and 2.56 for the SnSe₂ monolayer, suggesting that the monolayer has potential for thermoelectric applications.

Keywords: BTT, DFT, Figure of merit, Monochalcogenides, Monolayer, Thermoelectricity

I. El Problema de Investigación

1.1. Antecedentes del Problema

Conocer el comportamiento de un material, tanto en su forma bulk como en monocapa, es de vital importancia antes de proceder a aplicaciones prácticas. Esto nos proporciona una visión detallada del comportamiento que el material puede exhibir ante diversos factores, como cambios estructurales, electrónicos u ópticos. Para ello, la aplicación de la teoría funcional de la densidad (DFT) en estudios de primeros principios resulta fundamental, pues permite predecir y simular las propiedades intrínsecas de los materiales sin necesidad de datos experimentales previos.

Según Chermette (1998), la teoría del funcional de la densidad se convirtió en una de las herramientas más eficaces para la química teórica aplicada, con ventajas como la facilidad de interpretación de las propiedades y la alta reproducibilidad de los resultados utilizando únicamente métodos *ab initio*, teniendo también diferentes tipos de aplicaciones, tales como energías de enlace, superficies de energía potencial, frecuencias de vibración, polarización, Potenciales de ionización, etcétera.

El desarrollo de materiales termoeléctricos ha sido objeto de investigación durante varias décadas debido a su potencial para la generación de energía a partir de calor residual y su uso en aplicaciones de motores de combustión (Konstantinou, Kyratsi, y Louca, 2022) o en plantas industriales (Meng, Chen, Feng, y Xiong, 2017). En particular, los estudios de materiales bidimensionales han ganado interés en la última década debido a sus propiedades únicas que pueden ser aprovechadas en aplicaciones termoeléctricas.

Zhang *et al.* (2017) demostraron que los resultados experimentales y compu-

tacionales están en perfecto acuerdo con el origen de los picos característicos de los espectros Raman y su interpretación de la monocapa Janus S₂MoSe. También el ancho de la banda prohibida de la monocapa Janus S₂MoSe la predijeron mediante una simulación de la teoría funcional de la densidad, y mencionan que el valor calculado concuerda con los resultados experimentales de la espectroscopia PL.

Lu et al. (2017) demostraron que los resultados que obtuvieron utilizando tanto los funcionales de correlación PBE como vdW-DF con cada estructura optimizada, concuerdan bien con los valores de los picos Raman de las monocapas de MoS₂ y Janus MoSSe que analizaron. También mencionaron que después de que eliminaron el azufre (S), la brecha óptica de la monocapa de MoS₂ a 1,88 eV desaparece, de acuerdo con la propiedad metálica del MoSH prevista por los cálculos que realizaron mediante la teoría del funcional de densidad.

Pöhls et al. (2021) realizaron un estudio para el caso concreto del ErCuZnP₂, donde las cifras de la figura de mérito ZT experimentales y usando la teoría funcional de densidad, coinciden bastante bien, mencionando también que dicha mínima diferencia entre ambos resultados obtenidos, puede ser debido a la cristalinidad defectuosa de las muestras.

Sikam et al. (2019) desarrollaron un estudio de síntesis, caracterización e hicieron uso de la teoría funcional de densidad y la teoría de transporte de Boltzmann en el que los resultados calculados y los experimentales coinciden en su mayor parte para para el ZnO y el ZnO dopado, donde el coeficiente de seebeck también es semejante a los obtenidos por Qu et al. (2011) y Tsubota et al. (1997).

Hashir et al. (2022) realizaron cálculos termoeléctricos basados en la teoría del funcional de la densidad sobre el ZnO en su forma bulk para compararlos con sus estu-

dios experimentales, demostrando que los ensayos y cálculos que realizaron concuerdan bien con las características termoeléctricas del ZnO y hacen hincapié en que los materiales semiconductores pueden predecirse con gran eficacia mediante el enfoque LDA+U utilizando los algoritmos Quantum Espresso y BoltzTraP, los cuales se basan en la teoría funcional de densidad y la teoría de transporte de Boltzmann.

Addou et al. (2023) reportaron que la aproximación GGA-PBE en los compuestos los compuestos XPdBi (X=La, Sc, Y) reproducen bastante bien los parámetros de red ya que concordaban bien con los proporcionados por los experimentos y otras publicaciones teóricas y que para el caso de ScPdBi, la función dieléctrica, el coeficiente de absorción, la reflectividad, el índice de refracción, el coeficiente de extinción y la conductividad óptica concuerdan bien con la información teórica actualmente accesible, demostrando así que el uso de la teoría funcional de densidad resulta factible usarla para calcular propiedades en materiales.

Hohenberg y Kohn (1964) proporcionaron una demostración rigurosa de que el potencial electrostático externo es una función única de la densidad electrónica, lo que se conoce como el teorema de Hohenberg-Kohn. Este teorema presenta una formulación práctica de la teoría de la densidad funcional, en la que la energía total del sistema se expresa en términos de la densidad electrónica y un funcional de la densidad, conocido como el funcional de Kohn-Sham. Kohn y Sham (1965) propusieron una solución autoconsistente para la teoría de la densidad funcional que incluye los efectos de intercambio y correlación en los sistemas cuánticos. La solución involucra la introducción de un conjunto de electrones ficticios no interactuantes, llamados electrones de Kohn-Sham, que se mueven en un potencial efectivo que incluye un término de intercambio-correlación dependiente de la densidad. Esta formulación de la DFT, cono-

cida como la teoría de Kohn-Sham, ha sido ampliamente utilizada en la física cuántica y la química teórica para calcular las propiedades electrónicas de los sistemas moleculares y sólidos.

Perdew et al. (1996) presentaron un nuevo método de aproximación de gradiente generalizado (GGA) (Perdew y Zunger, 1981) para la energía de intercambio-correlación en la teoría de la densidad funcional (DFT), llamado PBE. El método PBE resultó más preciso que otros métodos GGAs anteriores como el PBEsol como lo demuestra Csonka et al. (2009), y también resultó fácil de implementar y computacionalmente eficiente, mostrando resultados comparativos de PBE con otros métodos de DFT y con datos experimentales para una variedad de moléculas y sólidos, y corroborando que PBE da resultados muy precisos como lo plantea Thanthiriwatte, Hohenstein, Burns, y Sherrill (2011) al estudiar energías de interacción.

1.2. Descripción del Problema

En la actualidad, uno de los mayores desafíos de la humanidad es la búsqueda de fuentes de energía limpias y sostenibles que permitan reducir la emisión de gases de efecto invernadero y combatir el cambio climático. Las energías renovables, como la energía solar y la eólica, se han convertido en alternativas viables, pero aún enfrentan desafíos significativos, como la falta de almacenamiento de energía debido a que la tecnología actual de baterías sigue siendo relativamente cara y no siempre práctica para el almacenamiento de energía a gran escala. En este contexto, la energía termoeléctrica surge como una alternativa prometedora. Los materiales termoeléctricos pueden convertir la energía térmica en energía eléctrica y viceversa, lo que permite la generación de energía limpia y sostenible a partir de fuentes de calor residual, como el calor ge-

nerado en motores de combustión (Konstantinou et al., 2022) o en plantas industriales (Meng et al., 2017).

Sin embargo, la eficiencia de los materiales termoeléctricos actuales es limitada y se requiere un mayor conocimiento de sus propiedades para tener ideas de como incrementar el rendimiento. En este contexto, el diseleniuro de estaño (SnSe_2) se presenta como un material prometedor para aplicaciones termoeléctricas, debido a que su estructura cristalina permite que el material tenga una alta anisotropía térmica, lo que significa que su conductividad térmica puede ser fuertemente reducida en una dirección específica, esto es importante en aplicaciones termoeléctricas porque permite una alta eficiencia en la conversión de energía térmica en energía eléctrica, pudiendo presentar propiedades termoeléctricas a altas temperaturas debido a la estabilidad que presenta el SnSe_2 en fase hexagonal. Por otro lado, el estaño (Sn) es una alternativa útil que puede utilizarse para crear materiales termoeléctricos, ofreciendo una solución más sostenible y respetuosa con el medio ambiente debido a la abundancia de estaño en la naturaleza y a su bajo coste (Kumar et al., 2019), lo que los hace adecuados para la producción en masa.

No obstante, aún se requiere un mayor conocimiento de sus propiedades para poder aprovechar su potencial para la generación de energía termoeléctrica, para conocer dichas propiedades se han implementado diversas metodologías basadas en los primeros principios con la teoría funcional de densidad (DFT) ya que permite predecir las propiedades físicas y químicas de un sistema a partir de su estructura electrónica, esto con el fin de evitar gastos presupuestales y reducir el número de experimentos necesarios para obtener resultados satisfactorios, dichos estudios por lo general se realizan de manera computacional mediante diversos programas de simulación que sean basados

en DFT como lo puede ser Quantum-Espresso (Giannozzi *et al.*, 2009b), Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) (Hafner, 2008), SIESTA (Soler *et al.*, 2002), entre otros. Cada programa de simulación tiene sub paquetes que permiten obtener diversas propiedades tanto mecánicas, ópticas, elásticas, fonónicas, electrónicas, termoeléctricas entre otras. Por lo tanto, el presente proyecto de investigación tiene como objetivo estudiar las propiedades estructurales, electrónicas y termoeléctricas del SnSe₂ en su forma bulk y monocapa a través de DFT y teoría de transporte de Boltzmann. Este enfoque permite un estudio detallado y preciso de las propiedades que posee el material, lo que permitirá la identificación de los factores que pueden llegar a limitar la eficiencia termoeléctrica y, por lo tanto, el desarrollo de estrategias para mejorar su rendimiento.

1.3. Formulación del Problema

¿Cuáles son las propiedades estructurales, electrónicas y termoeléctricas del SnSe₂ en su forma bulk y monocapa y cómo es que pueden ser estimadas a través de DFT y teoría de transporte de Boltzmann?

1.4. 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 de las propiedades estructurales, electrónicas y termoeléctricas del SnSe₂ en su forma bulk y monocapa con los datos experimentales disponibles en la literatura?

1.5. Justificación e Importancia de la Investigación

La investigación sobre las estructurales, electrónicas y termoeléctricas del SnSe_2 en su forma bulk y monocapa a través de DFT y teoría de transporte de Boltzmann es de gran importancia debido a las aplicaciones potenciales que puede tener en la generación de energía térmica y eléctrica, ya que en la actualidad, el mundo se enfrenta a una creciente demanda de energía y, al mismo tiempo, una necesidad urgente de reducir la emisión de gases de efecto invernadero y disminuir la huella de carbono en la producción de energía. Por lo tanto, la necesidad de desarrollar tecnologías más eficientes y limpias de generación de energía se ha vuelto crucial, motivo por el cual entra la tecnología termoeléctrica como una de las soluciones potenciales a estos desafíos, ya que convierte directamente el calor en electricidad sin la necesidad de movimientos mecánicos o partes móviles. Además, los materiales termoeléctricos tienen la capacidad de enfriar o calentar una zona específica, lo que los hace útiles para aplicaciones en la industria y la medicina. El diseleniuro de estaño en su forma bulk ha sido identificado como un material con potencial para aplicaciones termoeléctricas debido a su estabilidad térmica y estructura cristalina. Por otro lado, debido al descubrimiento del grafeno por Novoselov *et al.* (2004), surgió gran interés en el área de la ciencia de los materiales en general, ya que dicho descubrimiento de los materiales bidimensionales, lleva a generar propiedades potenciadas para diversas áreas, ya sea la medicina para la regeneración de piel (Maleki *et al.*, 2022; Tassara *et al.*, 2023), en la electrónica para mejorar la eficiencia de los memristores optoelectrónicos (OEMs) (Liu *et al.*, 2022; Tang *et al.*, 2022), entre otras. Sin embargo, para aprovechar plenamente su potencial, se necesita una comprensión más profunda de las propiedades que puede llegar a tener

un material, por lo que la teoría funcional de la densidad es una herramienta valiosa para la correcta predicción de las propiedades de los materiales, ya que nos pueden proporcionar información detallada sobre la estructura, estructura electrónica, las energías de los estados electrónicos y los mecanismos de transporte de los materiales, lo que puede ayudar en una mejor comprensión para la optimización de los materiales termoeléctricos. Por lo tanto, esta investigación busca profundizar en la comprensión de las propiedades estructurales, electrónicas y termoeléctricas del SnSe_2 en su forma bulk y monocapa para proporcionar información útil en el desarrollo de materiales termoeléctricos más eficientes y sostenibles. Además, la aplicación de la teoría funcional de la densidad en la predicción de las propiedades termoeléctricas de este material podría sentar las bases para el uso de esta técnica en la predicción de otras propiedades de materiales para aplicaciones futuras, ya que cada material puede estar sujeto a distintas variables de entorno el cuál también afectan a sus propiedades.

1.6. Delimitación del Problema

- La investigación se basará en la teoría funcional de densidad, por lo que la precisión y validez de los resultados dependerán de la calidad de la teoría utilizada. Además, la complejidad de la teoría podría limitar la capacidad de análisis y predicción de ciertas propiedades termoeléctricas.
- La investigación se centrará en el estudio del SnSe_2 en su forma bulk y monocapa, lo que significa que los resultados y conclusiones obtenidas podrían no ser aplicables a otros materiales termoeléctricos.

1.7. Objetivos De La Investigación

1.7.1. Objetivo General

Determinar las propiedades estructurales, electrónicas y termoeléctricas del SnSe₂ en su forma bulk y monocapa mediante el uso de la teoría del funcional de la densidad (DFT) y la teoría de transporte de Boltzmann.

1.7.2. Objetivos Específicos

- Realizar cálculos teóricos utilizando DFT para obtener las propiedades estructurales del SnSe₂ en su forma bulk y monocapa.
- Realizar cálculos teóricos utilizando DFT para obtener las propiedades electrónicas del SnSe₂ en su forma bulk y monocapa.
- Realizar cálculos teóricos utilizando DFT y teoría de transporte de Boltzmann para obtener las propiedades termoeléctricas del SnSe₂ en su forma bulk y monocapa.
- Comparar y analizar los resultados obtenidos para el SnSe₂ en su forma bulk y monocapa.

1.8. Hipótesis de estudio

1.8.1. Hipótesis general

Las propiedades estructurales, electrónicas y termoeléctricas del SnSe₂ en su forma bulk y monocapa pueden ser predichas mediante la teoría funcional de densidad y la teoría de transporte de Boltzmann.

1.8.2. Hipótesis específicas

- La estructura cristalina del SnSe₂ en su forma bulk y monocapa será optimizada correctamente utilizando DFT.
- Las propiedades electrónicas del SnSe₂ en su forma bulk y monocapa, serán correctamente calculadas mediante DFT.
- Las propiedades termoeléctricas del SnSe₂ en su forma bulk y monocapa, incluyendo el coeficiente Seebeck, la conductividad térmica y la figura de mérito, serán estimadas utilizando DFT en combinación con la teoría de transporte de Boltzmann.
- Las propiedades estructurales, electrónicas y termoeléctricas para SnSe₂ en su forma bulk y monocapa serán diferentes.

1.9. Variables del Estudio

1.9.1. Variable Independiente

Forma bulk o monocapa del SnSe₂

1.9.2. Variables Dependientes

- Propiedades estructurales.
- Propiedades electrónicas.
- Propiedades termoeléctricas.

II. Marco Teórico

En las últimas décadas, los cálculos *ab initio* o de primeros principios se han convertido en una herramienta esencial en muchos campos de la ciencia y la ingeniería, como la ciencia de los materiales, la química, la física y la biología. Los cálculos *ab initio* se refieren a cálculos de primeros principios basados únicamente en leyes físicas fundamentales, como las leyes de la mecánica cuántica, sin ninguna aportación experimental ni parámetros empíricos. Estos cálculos proporcionan predicciones precisas de las propiedades y el comportamiento de materiales y moléculas, y se utilizan cada vez más para guiar la investigación experimental y diseñar nuevos materiales y moléculas con las propiedades deseadas, ya que pueden utilizarse para predecir una amplia gama de propiedades de materiales y moléculas, como su estructura electrónica, propiedades ópticas, propiedades mecánicas, propiedades termodinámicas y propiedades de transporte. La estructura electrónica de un material o molécula determina sus propiedades químicas y físicas, como su enlace, reactividad y conductividad electrónica, y puede determinarse con precisión a partir de cálculos de primeros principios mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT) u otros métodos. Las propiedades ópticas, como la absorción, la emisión y la refracción, también pueden predecirse a partir de cálculos de primeros principios mediante DFT dependiente del tiempo u otros enfoques. Las propiedades mecánicas, como la elasticidad, la plasticidad y la resistencia a la fractura, pueden predecirse a partir de cálculos de primeros principios utilizando la teoría de perturbaciones funcionales de la densidad (DFPT) u otros métodos. Las propiedades termodinámicas, como la entalpía, la entropía y la energía libre, pueden calcularse mediante primeros principios u otros métodos. Por último, las propiedades

de transporte, como la conductividad eléctrica, la conductividad térmica y las propiedades termoeléctricas, también pueden predecirse mediante cálculos de transporte de primeros principios basados en la ecuación de transporte de Boltzmann. Los cálculos de primeros principios se basan en la resolución de complejas ecuaciones matemáticas, que requieren importantes recursos computacionales, y a menudo implican sofisticados algoritmos numéricos y técnicas de computación en paralelo. A pesar de estas dificultades, los cálculos *ab initio* se han convertido en una poderosa herramienta para predecir el comportamiento de materiales y moléculas a escala atómica y molecular, y han revolucionado nuestra comprensión de muchos sistemas naturales y artificiales, a continuación veremos los fundamentos que dieron inicio a esta gran área de la ciencia de materiales y dinámica molecular.

2.1. Ecuación de Schrödinger y el problema de muchos cuerpos

La ecuación de Schrödinger fue propuesta por el físico austriaco Erwin Schrödinger en 1926, surge como una alternativa a la mecánica clásica para describir el comportamiento de partículas subatómicas. La ecuación de Schrödinger es una ecuación diferencial parcial, que relaciona la función de onda del sistema con su energía total. La solución de la ecuación de Schrödinger permite calcular la distribución espacial y energética de las partículas del sistema, así como predecir su comportamiento en el futuro, siendo fundamental en el desarrollo de la física cuántica, y permitiendo explicar muchos fenómenos que no pueden ser explicados por la física clásica, como la dualidad onda-partícula, el efecto túnel, la superposición cuántica, la entrelazamiento cuántico, entre otros.

Anteriormente mencionamos que se requerían el desarrollo de ecuaciones ma-

temáticas complejas, esto en el sentido de entrar a características reales, ya que, como bien sabemos, los materiales poseen N cantidad de electrones en un solo sistema, si tomamos el caso para el hidrógeno, el cual se ha conseguido resolver en varias oportunidades con la ecuación de Schrödinger que se aplica al electrón que se encuentra en el campo eléctrico generado por el protón. El electrón y el protón son las partículas involucradas en la solución de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno, pero, ¿Qué pasaría en sistemas con más partículas involucradas? ahí viene el detalle y hace su aparición la famosa ecuación de Schrödinger mostrada en la ecuación 1, ya que nos permitirá describir la estructura electrónica de los átomos y las moléculas de un sistema cuántico a través de su función de onda, ψ , y su energía, E .

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano, que representa la energía total del sistema dada por la energía cinética y la energía potencial, la forma más común de referirse a dicho Hamiltoniano que consta de M núcleos y N electrones en ausencia de un campo eléctrico o magnético externo usando un sistema de unidades atómicas es mediante la ecuación:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2)$$

Ahora, clasificando cada sumatoria dentro del Hamiltoniano mostrado en la Ecuación 2, las dos primeras sumatorias representan la energía cinética del sistema,

como el electrón (primera sumatoria) y del núcleo (segunda sumatoria), mientras que las siguientes tres sumatorias representan la energía potencial del mismo sistema producida por la interacción entre los electrones y núcleos del sistema, la tercera sumatoria de la ecuación representa la interacción producida por los electrones y núcleos en el sistema a modo de atracción, la cuarta sumatoria representa la interacción de los electrones del sistema a modo de repulsión y finalmente la quinta sumatoria representa la interacción de los núcleos del sistema a modo de repulsión, tomando en cuenta lo mencionado, vemos claramente que tenemos en frente un problema de muchos cuerpos, el cuál dificulta la solución de la ecuación de Schrödinger. Aclarando algunos términos usados, los índices A y B dentro de las sumatorias se ejecutan sobre los M núcleos, mientras que los índices i y j denotan los N electrones en el sistema, de modo que podemos decir que M_A indica la masa correspondiente al núcleo A y Z_A la carga del núcleo A , mientras que la r minúscula servirá para referirse a las distancias producidas por un electrón y otra partícula (puede ser otro electrón o inclusive otro núcleo), en su contraparte, se encuentra la R mayúscula, el cuál corresponderá a las distancias de sólo los núcleos, como podemos ver, ya se hizo más compleja la ecuación, ya que sabemos que los átomos de cada compuesto químico no tienen pocas cantidades de electrones como lo fue en el caso del hidrógeno, ahora se tienen que incluir cada interacción producida por cada electrón y núcleo involucrado, debido a eso, surgió una aproximación que ayudó para mayor simplificación de este problema en el hamiltoniano, la conocida aproximación Born-Oppenheimer.

2.2. Aproximación Born-oppenheimer

La aproximación Born-Oppenheimer (B.O) (Born y Oppenheimer, 1927) propuesta en 1927 por Max Born y Robert Oppenheimer, nos sirve demasiado para poder simplificar el hamiltoniano descrito en la sección anterior, proporcionándonos la base para la comprensión del movimiento electrónico y nuclear en las moléculas reduciendo así el cálculo del movimiento de los átomos en una molécula. Básicamente lo que se plantea es que debido a las diferencias de masas entre el núcleo y los electrones tal que:

$$m_{\text{núcleo}} \gg m_{\text{electrón}} \quad (3)$$

por lo tanto, los electrones se mueven a velocidades mucho mayores con respecto a los núcleos del sistema, debido a esto, el movimiento de los núcleos se suele despreciar, ya que desde el punto de vista de los electrones, los núcleos tienen una posición más “fija” mientras que para el punto de vista de los núcleos del sistema, los electrones se mueven de manera casi instantánea debido a su alta velocidad, por lo que el movimiento de los electrones y el movimiento de los núcleos están desacoplados, permitiéndonos considerar cada movimiento por separado, al realizar dicha separación, la Ecuación (2) queda planteada de la siguiente manera:

$$\hat{H}_{B.O} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \text{Constante} \quad (4)$$

Generándonos un Hamiltoniano en el que sólo se toma en cuenta la parte electrónica del sistema tal que:

$$\hat{H}_{electrónico} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (5)$$

$$\hat{H}_{electrónico} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (6)$$

Donde \hat{T} es la energía cinética de los electrones, \hat{V}_{Ne} representa la interacción de coulomb producto de los núcleos y los electrones del sistema a modo de atracción y \hat{V}_{ee} representa a la repulsión de los electrones producto de la exclusión de Pauli.

Ahora, producto de esta aproximación, nos toca reescribir la Ecuación 1 considerando también la parte electrónica del sistema, tal que:

$$\hat{H}_{elec} \psi_{elec}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E_{elec} \psi_{elec}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (7)$$

Donde la función de onda ψ_{elec} dependerá sólo de las coordenadas espaciales de los electrones en el cuál, la función de onda de este sistema que da la energía más baja se denomina estado fundamental, el autovalor E_{elec} de la función del estado fundamental se denomina energía del estado fundamental, pero como vimos con \hat{H}_{elec} en la ecuación (5), no se puede obtener una solución exacta a la función de onda electrónica ψ_{elec} ya que hay una constante interacción entre cada electrón perteneciente al sistema, repeliéndose cada uno debido a la interacción de Coulomb, por lo que se genera un problema de muchos cuerpos, motivo por el cual se necesitan otras aproximaciones, las cuales veremos a continuación.

2.3. Métodos de función de onda

2.3.1. *Aproximación de Hartree*

Como bien sabemos, la función de onda ψ no puede ser medida directamente, caso contrario el que ocurre cuando usamos probabilidades de que haya N electrones en un determinado conjunto de coordenadas, de modo que si planteamos dicha probabilidad tendremos que:

$$|\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2 = \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (8)$$

Generando así la posibilidad para hacer una aproximación de cada función de onda del sistema tal que:

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \cong \psi_1(\vec{r})\psi_2(\vec{r})\psi_3(\vec{r}) \dots \psi_N(\vec{r}) \quad (9)$$

El cual es conocido como el producto de Hartree (Rosa, 2017), considerando también que los electrones obedecen la estadística de Fermi-Dirac ya que las partículas son indistinguibles por lo que resulta factible trabajar con probabilidades de N electrones en un sistema que van a las coordenadas de $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$, por lo que una buena manera de desarrollarla es tomando a todos los electrones como una densidad.

2.3.2. *Aproximación Hartree-Fock*

Basándose en la metodología aplicada por Hartree, Hartree y Fock, reformularon algunas cosas, primero, tomando en cuenta que una manera elemental de generalizar la función de onda para tener en cuenta la naturaleza fermiónica (Que obedecen la

estadística de Fermi-Dirac) es optar por una función de onda que sea inherentemente antisimétrica respecto a la función de onda de Hartree, esto ¿Qué quiere decir? pues que esta nueva función de onda cambia de signo cuando las coordenadas de dos electrones se intercambian. A esta aproximación se le conoce como la aproximación de Hartree y Fock (HF), de modo que función de onda de Hartree, de modo que ahora la Ecuación (28) quedaría dada por una determinante de Slater de las funciones de una sola partícula:

$$\psi_{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (10)$$

en donde el término $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ nos asegurará que ψ_{HF} será normalizada, recordemos también que los electrones poseen *spin up* y *spin down*, considerando eso, básicamente se conseguía obtener el valor de la energía del sistema al evaluarse.

2.4. Teoría funcional de densidad (DFT)

La teoría funcional de la densidad surge debido a dos grandes artículos que se formularon, los de Hohenberg y Kohn (1964), en el cuál plantaron las bases teóricas a aplicarse, siendo útil, pero hasta ese momento no se tuvo mayor alcance hasta que un año después Kohn y Sham (1965) publicaron un artículo en el que se aplicaban las bases teóricas en ciclo autoconsistente, pero primero, veremos a continuación los teoremas que planteaban Hohenberg y Kohn, la afirmación de que la energía total de un sistema

de muchos electrones es un funcional de la densidad de electrones recibe el nombre de teorema de Hohenberg y Kohn. La prueba se basa en las tres premisas siguientes:

1. En el estado fundamental la densidad electrónica determina únicamente el potencial externo \vec{V}_{Ne} de los núcleos.
2. En cualquier estado cuántico, el potencial externo, \vec{V}_{Ne} , determina únicamente la función de onda de muchos electrones.
3. En cualquier estado cuántico, la energía total, \vec{E} , es un funcional de la función de onda de muchos cuerpos.

Combinando estas premisas inferimos que, en el estado fundamental, la densidad determina únicamente la energía total, esto indica que la energía total debe ser un funcional de la densidad:

$$\vec{E} = \vec{F}[n] \quad (11)$$

- **Primer teorema:**

La energía externa y la energía total son funciones únicas de la densidad de electrones del estado fundamental, por lo que podemos obtener todas las propiedades del sistema. El funcional de energía de la densidad de electrones del estado fundamental $\vec{E}[n(r)]$ puede ser expresado en términos del potencial externo por

$$\vec{E}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\vec{V}_{Ne}(\vec{r})d\vec{r} + \vec{F}[n(\vec{r})] \quad (12)$$

Este teorema también nos muestra que la energía del estado fundamental E_0 es una función única de la densidad de electrones $n(\vec{r}_0)$.

- **Segundo teorema:**

El segundo teorema de la teoría funcional de la densidad establece que la energía del estado fundamental se obtiene a partir de la densidad electrónica que minimiza la energía total del sistema. La ecuación que define la relación es:

$$\vec{E}[n(\vec{r})] > \vec{E}_0[n_0(\vec{r}_0)] \quad (13)$$

$$\vec{E}_0[n_0(\vec{r}_0)] = \min \vec{E}[n(\vec{r})] \quad (14)$$

Esto significa que si cambiamos la densidad, la energía obtenida también cambiará. Pero siempre será mayor que la energía del estado más estable. De este modo, el teorema de HK puede utilizarse teóricamente para hallar la energía del estado fundamental, que a su vez puede emplearse para calcular otras propiedades del sistema. Años después desarrollaron un esquema más sencillo.

Se basa en la suposición de que todas las propiedades de un sistema de muchas partículas que interactúan pueden verse como funcionales de la densidad del estado fundamental $n_0(\vec{r})$. Por tanto, toda la información de las funciones de onda de muchos cuerpos para el estado fundamental y todos los estados excitados puede determinarse mediante la función de las posiciones $n_0(\vec{r})$, como vemos, suele considerarse un enfoque de modelado mecánico cuántico para el estudio de sistemas de muchos cuerpos, se denomina así porque tiene en cuenta las densidades de electrones que, como veremos en la ecuación (19), varían espacialmente. El esquema de la DFT, denominado esquema *ab initio* o de primeros principios, se deriva directamente de la Ecuación 1, ya que se utiliza la energía del estado fundamental del sistema mecánico cuántico mediante

la densidad electrónica en lugar de la función de onda para describir el sistema y la establece como función fundamental del sistema que contiene toda la información necesaria para calcular sus propiedades.

Se basa principalmente en el teorema fundamental de la física de la materia condensada que plantearon Hohenberg y Kohn (1964).

En particular, la energía del sistema se puede expresar como una función de la densidad electrónica, $\vec{E}[n]$, a través del funcional de la energía, $\vec{F}[n]$, como:

$$\vec{E}[n] = \vec{F}[n] + \int n(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (15)$$

donde $v_{ext}(\mathbf{r})$ es el potencial externo que actúa sobre los electrones.

El funcional de la energía, $\vec{F}[n]$, se puede descomponer en dos partes: el funcional cinético, $\vec{T}[n]$, y el funcional de interacción, $\vec{U}[n]$, como:

$$\vec{F}[n] = \vec{T}[n] + \vec{U}[n] \quad (16)$$

El funcional cinético está relacionado con la energía cinética de los electrones y se puede expresar como:

$$\vec{T}[n] = \frac{\hbar^2}{2m} \int |\nabla n(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (17)$$

donde \hbar es la constante de Planck reducida y m es la masa de los electrones.

El funcional de interacción tiene en cuenta las interacciones entre los electrones y se puede escribir como:

$$\vec{U}[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \vec{E}_{xc}[n] \quad (18)$$

donde la primera parte corresponde a la energía electrostática de Coulomb y la segunda parte es el funcional de intercambio-correlación, $E_{xc}[n]$, que representa las interacciones cuánticas entre los electrones que no pueden ser descritas completamente por la interacción electrostática.

En la práctica, el funcional de intercambio-correlación se desconoce y se debe aproximar. Existen varias aproximaciones, como la aproximación de gradiente generalizado (GGA) y la aproximación de meta-GGA, que se basan en diferentes características de la densidad electrónica.

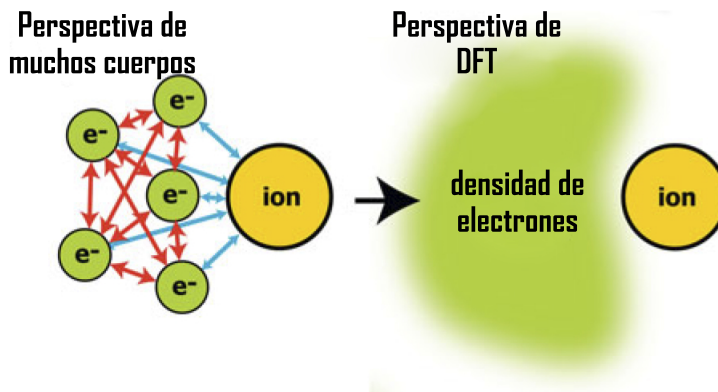
Para resolver la ecuación de Schrödinger en términos de la densidad electrónica, se utiliza la ecuación de Kohn-Sham que veremos en la Sección 2.8, pero antes, debemos conocer en que consiste la densidad electrónica y a que llamamos funcionales, los cuales son términos que están dentro de la Teoría funcional de la densidad.

2.5. Densidad electrónica

Como se discutió en secciones anteriores, trabajaremos ahora tomando en cuenta la densidad de los electrones, esto surge debido a lo propuesto anteriormente, usando las probabilidades, dejando de lado la problemática a tratar en la que están involucrados muchos cuerpos, como se observa en la Figura 1.

Figura 1

Perspectiva de la DFT con respecto al problema de muchos cuerpos



Nota. La teoría funcional de la densidad deja atrás el problema de muchos cuerpos en favor de la densidad electrónica. Adaptado de Cambridge University Press, University of Cambridge. (2011). Recuperado el 17 de julio de 2024, de <https://www.cambridge.org/core/journals/mrs-bulletin/article/highperformance-computing-for-materials-design-to-advance-energy-science/B5A20CE31BB92BC9A1365668A16019D3>

Por lo que ahora podemos tomar en cuenta que a cierta posición \vec{r} del electrón en función de la propia posición, puede ser calculada realizando una sumatoria de todas las probabilidades que un electrón en la función de onda de cada posición ψ_i como una función de \vec{r} esté dentro de cierta posición \vec{r} tal que:

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) \quad (19)$$

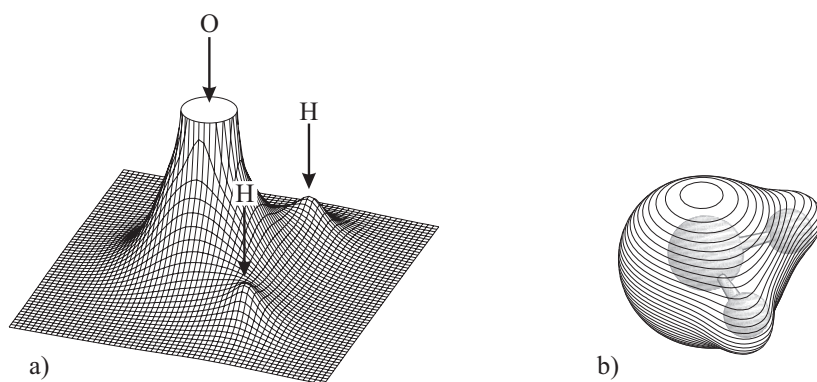
Donde el número 2 es debido al principio de exclusión de Pauli en el que establece que cada función de onda ψ puede ser ocupada por 2 electrones separados siempre y cuando tengan diferentes posiciones de spin (*spin up* y *spin down*), el punto de usar

esta densidad electrónica también es que en lugar $3N$ coordenadas, utiliza sólo 3.

Un ejemplo visual se ve en la Figura 2 para el caso de la molécula del agua H_2O

Figura 2

Representaciones de la densidad electrónica de la molécula de agua (Koch y Holthausen, 2015)



Nota. (a) mapa en relieve de $n(r)$ proyectados sobre el plano que contiene los núcleos; (b) forma molecular tridimensional como densidad electrónica constante. Recuperado el 17 de julio de 2024.

2.6. Funcionales

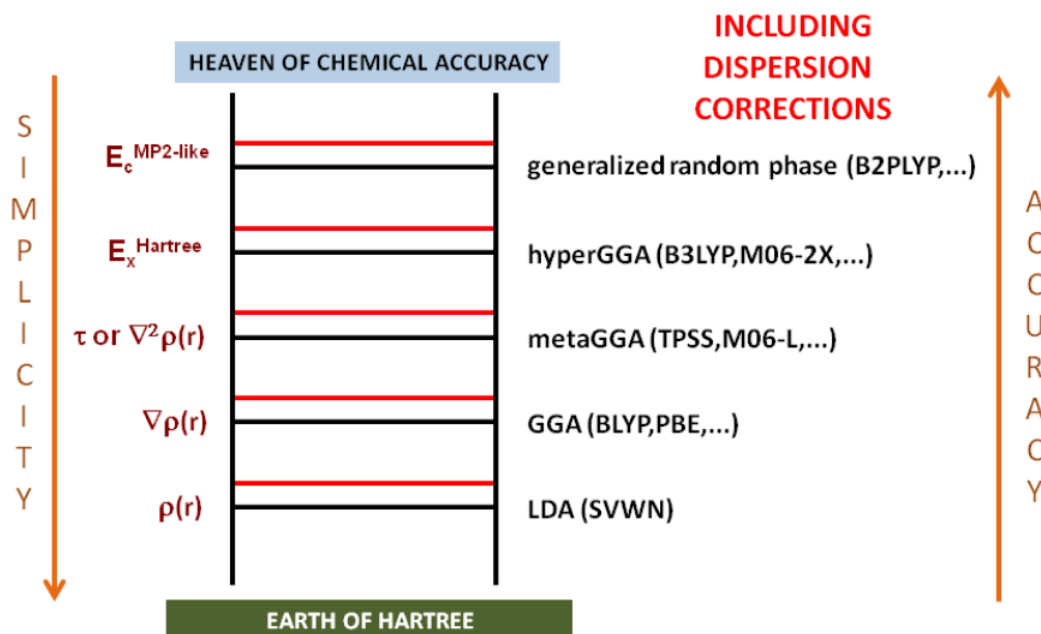
Los funcionales que se utilizan dentro del contexto de la DFT, cumplen un rol muy importante, ya que como vimos en la Ecuación 7, se busca calcular la energía y otras propiedades de un sistema a partir de la densidad electrónica, pero, tomando en cuenta también (19), nos damos cuenta que la densidad electrónica no es una cantidad única, ya que hay muchas funciones de onda ψ que pueden generar la misma densidad electrónica. Por lo tanto, se requiere un funcional que permita calcular la energía y otras propiedades de manera única a partir de la densidad electrónica, ya que la funcional recibe como entrada una función y como resultado brinda resultados numéricos.

Los funcionales en DFT se dividen en dos categorías: funcionales de intercambio y funcionales de correlación. Los funcionales de intercambio describen la repulsión entre los electrones y se utilizan para determinar cómo se distribuyen los electrones en el espacio. Los funcionales de correlación describen la interacción entre los electrones y se utilizan para corregir las deficiencias que se pueden presentar en funcionales de intercambio comunes, ya que no todos los funcionales serán los mismos para distintos materiales y las propiedades que se desean obtener, un esquema de los funcionales más comunes usados se presenta en la Figura 3

En donde la base que dio inicio a los cálculos de la teoría funcional de densidad fue el funcional LDA (*Local Density Aproximación*) el cuál si bien no era del todo preciso para todos los materiales, se desarrollaron nuevas metodologías que son capaces de incluir más efector de correlación e intercambio, los conocidos GGA (*Generalized Gradient Approximation*) en el cual dentro se encuentra la teoría propuesta por Perdew-Burke-Ernzerhof conocida como PBE e incluso a este mismo se le agregaron aún más formulación para que se toman en cuenta las fuertes interacciones producidas mayormente por materiales con orbitales *d* y *f* en su mayoría, ese agregado fue llamado PBE+U o de la familia de los funcionales Híbridos, tal y como lo demostró Flores et al. (2020) al trabajar con compuestos en su forma bulk del tipo ZnX y ZnX_2 para obtener los anchos de banda usando funcionales de intercambio tipo PBE (Perdew y Zunger, 1981), PBE+U (Himmetoglu et al., 2014) y HSE06 (Heyd et al., 2005). Si bien existen muchos funcionales, también hay que ver la eficiencia de escoger el adecuado en base al tiempo que se llegan a tardar los cálculos, ya que mientras más precisa la solución, más se tardará en resolverse.

Figura 3

Enfoque de la escalera de Jacob para la mejora sistemática de los funcionales DFT (Gomes et al., 2013)



Nota. Para más precisión se reduce la simplicidad para resolver la ecuación, mientras que si es menos preciso, se reduce la dificultad. Recuperado el 17 de julio de 2024.

2.6.1. Aproximación de densidad local (LDA)

Una de las primeras metodologías implementadas en la teoría funcional de densidad es la aproximación de densidad local (LDA, por sus siglas en inglés Local Density Approximation), cuyo rol es aproximar el funcional de energía libre del sistema en términos de la densidad electrónica local en cada punto del espacio (básicamente del espacio en el cristal en el que se esté trabajando). Para el estudio de estructuras cristalinas, la LDA es fundamental debido a su relativa simplicidad y eficacia para predecir

ciertas propiedades y se expresa como:

$$E_{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{\text{xc,LDA}}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} + E_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{H}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{xc,non-LDA}}[n(\mathbf{r})] \quad (20)$$

En donde notamos la adición de un nuevo término, el cual viene a ser $E_{\text{xc,non-LDA}}[n(\mathbf{r})]$, representando las correcciones numéricas necesarias para LDA. Generalmente es el primer funcional con el que uno podría comenzar en DFT y calcular propiedades electrónicas y estructurales de los materiales, ya que se limita a un consumo de recursos y tiempo de cálculo menor, tal y como vimos en la escalera de Jacob en la Figura 3, siendo útil en ese aspecto.

2.6.2. Aproximación de gradiente generalizada (GGA)

Otro de los funcionales que viene siendo el más usado actualmente en términos de costo/eficiencia computacionalmente hablando es el funcional de aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés Generalized Gradient Approximation), ya que viene siendo una extensión del funcional de aproximación de densidad local, la adición que se realiza es la consideración e implementación del gradiente de la densidad electrónica en el funcional de intercambio y correlación, permitiendo así una mejor descripción en la estructura de bandas y propiedades de materiales, siendo su energía total expresada de la forma:

$$E_{\text{GGA}}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{\text{xc,GGA}}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} + E_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{H}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{xc,non-GGA}}[n(\mathbf{r})] \quad (21)$$

en donde $\epsilon_{\text{xc,GGA}}(n(\mathbf{r}))$ es el término añadido en el cual se toma en cuenta el gradiente de la densidad electrónica mencionado anteriormente. Mientras que el potencial de intercambio y correlación en GGA se expresa mediante:

$$\epsilon_{\text{xc,GGA}}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) = \epsilon_{\text{x}}^{\text{GGA}}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) + \epsilon_{\text{c}}^{\text{GGA}}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) \quad (22)$$

en el cual $\epsilon_{\text{x}}^{\text{GGA}}$ es el potencial de intercambio GGA y $\epsilon_{\text{c}}^{\text{GGA}}$ es el potencial de correlación GGA. Si bien contiene mayor complejidad computacional, también toma en cuenta mejor la densidad electrónica para resolver el hamiltoniano electrónico, llegando a ser la mejor opción cuando se tienen equipos computacionales más adecuados e incluso usado con superceldas para dopados o dinámica molecular

2.6.3. *Funcional híbrido HSE06*

El funcional híbrido HSE06 combina la aproximación de gradiente generalizado (GGA) con un término de intercambio a largo alcance que incluye interacciones de Hartree-Fock para mejorar la descripción de las propiedades de los semiconductores y aislantes, debido a que en elementos en los que los elementos/compuestos que presentan fuerte correlación entre electrones y viene expresado por:

$$E_{\text{HSE}} = E_{\text{GGA}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{mix}} \quad (23)$$

En el cual $E_{\text{GGA}}[n(\mathbf{r})]$ es la energía total calculada con GGA y E_{mix} es un término adicional que combina GGA con interacciones de Hartree-Fock a largo alcance:

$$E_{\text{mix}} = (1 - \alpha)E_{\text{x,HF}} + \alpha E_{\text{x,GGA}} + E_{\text{c,GGA}} \quad (24)$$

en donde $E_{\text{x,HF}}$ es la energía de intercambio de Hartree-Fock, $E_{\text{x,GGA}}$ es el intercambio GGA y $E_{\text{c,GGA}}$ es la correlación GGA. El parámetro α controla la proporción de intercambio de Hartree-Fock incluido en el funcional, comúnmente usándose $\alpha = 0,25$.

2.6.4. Grimme-D3

Este funcional está diseñado específicamente para interacciones de Van der Waals, la cual ocurre comúnmente en monocapas y capturar las dispersiones involucradas, por lo que es crucial obtener una interacción que represente adecuadamente el comportamiento de las interacciones de Van der Waals tanto como en el plano y fuera del plano. La solución más simplificada es implementar un término de energía adicional que llegue a considerar la atracción de largo alcance faltante, de modo que la energía total del sistema llega a ser dada mediante:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{disp}} \quad (25)$$

donde E_{DFT} es la energía total del sistema obtenida por la teoría funcional de la densidad ya sea mediante LDA o GGA y E_{disp} es la energía de dispersión que mencionamos anteriormente, escrita de la siguiente forma:

$$E_{\text{disp}} = \sum_{A,B} \frac{C_6^{AB}}{r_{AB}^6} \quad (26)$$

en el cuál C_6^{AB} es dependiente de los pares de elementos A y B , calculándose como una suma sobre los pares de átomos, dichos valores son constantes y de manera tabulada, llamándose a esta metodología VdW-D. Lo rescatable de esta solución, es que no requiere alto nivel computacional, ya que como rescata dispersiones ajenas y trabaja paralelamente a los funcionales usados en DFT. Como esta corrección, si bien es la primera, también es la más simple, por lo que entra en juego la última y más completa (hasta el momento) forma de considerar todas las interacciones, la llamada DFT-D3, la cual fue desarrollada de manera que el coeficiente C_6 se vea disminuido al tomar en cuenta más átomos cercanos, generando una especie de comprensión, de manera que interpola continuamente con iteraciones.

2.7. Potencial de Hartree

Con el fin de simplificar el cuarto término de la Ecuación 2, el físico Douglas Hartree, propuso abordarlo desde el punto de vista del electromagnetismo clásico, según el cual, una distribución de carga electrónica, $n(\vec{r})$, generará un potencial electrostático V_H a través de la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 V_H(\vec{r}) = -4\pi n(\vec{r}) \quad (27)$$

y cuya solución en unidades Hartree viene dada por la ecuación:

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (28)$$

Por lo que el potencial de Hartree se genera por la distribución de carga de los electrones en el sistema y afecta a todos los electrones, teniendo como efecto principal dar una contribución repulsiva a la energía total del sistema, ya que cada electrón “siente” el campo electrostático generado por la densidad de carga total de los demás electrones.

2.8. Las ecuaciones de Kohn Sham

La ecuación de Kohn-Sham establece que existe un sistema de electrones no interactuantes con una densidad electrónica ficticia, $n_0(\mathbf{r})$, que produce la misma densidad electrónica que el sistema real. En la ecuación de Kohn-Sham, se introduce un potencial efectivo, $v_{eff}(\mathbf{r})$, que actúa sobre los electrones no interactuantes, los cuales se pueden abordar mediante un conjunto de electrones individuales de Schrödinger que pueden resolverse numéricamente para hallar la densidad de electrones en estado fundamental y la energía exacta en estado fundamental. Por lo tanto, la ecuación de Kohn-Sham se puede expresar como:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (29)$$

Donde ϵ_i es la energía del i -ésimo electrón y $\psi_i(\mathbf{r})$ es su función de onda asociada. Kohn y Sham también propusieron un cambio, de que la energía total se podía tratar con dos términos:

$$\vec{E}[n(\vec{r})] = \vec{E}_{conocido}[n(\vec{r})] + \vec{E}_{xc}[n(\vec{r})] \quad (30)$$

principalmente el “conocido”:

$$\vec{E}_{conocido}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})V_{Ne}d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \vec{T}[n(\vec{r})] \quad (31)$$

en donde:

- La primera parte se refiere a la energía asociada al sistema en el potencial externo.
- La segunda parte da la energía de interacción clásica de Coulomb debida a la densidad de energía de los electrones ($|\psi|^2$) y se denomina energía de Hartree $V_H(\vec{r})$.
- El tercer término representa la energía cinética asociada con las partículas individuales.

Mientras que el de intercambio $E_{xc}[(n\vec{r})]$, se encarga de tomar en cuenta todos los efectos mecánico cuánticos del sistema y también debe tener un término que es igual a la energía de Hartree, y que se pueden usar orbitales de partículas individuales $\Psi_i(\vec{r})$ y un hamiltoniano efectivo H_{ks}^{efec} para encontrar la densidad electrónica exacta del estado fundamental.

$$H_{ks}^{efec}\Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (32)$$

De modo que la ecuación (29) se puede usar como la ecuación (32), la cuál será con la que trabajaremos para resolver la ecuación de Kohn y Sham. La relación entre los orbitales KS y la densidad electrónica muestra la relación que se obtuvo en (19) y que si la densidad del estado fundamental es exacta, el hamiltoniano efectivo de KS puede

estar dado por:

$$H_{ks} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ks}(\vec{r}) \quad (33)$$

Donde $v_{ks}(\vec{r})$ es el potencial KS y se define como:

$$v_{ks}(\vec{r}) = v_{Ne} + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (34)$$

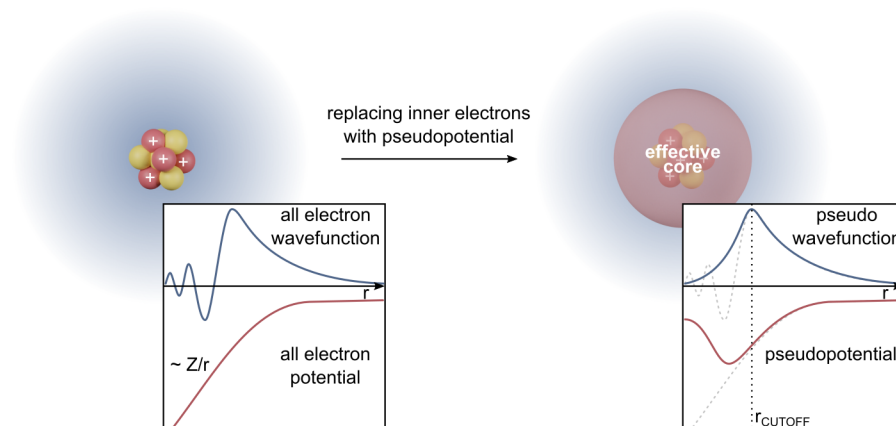
Ahora, recapitulando la gran mayoría de ecuaciones usadas, nos hacemos las pregunta, ¿Cómo se resuelven las ecuaciones en DFT? pues las ecuaciones anteriores se utilizan de forma iterativa, comenzando con una densidad de estado fundamental inicial $n_0(\vec{r})$ hasta obtener el potencial de KS $v_{ks}(\vec{r})$. Este $v_{ks}(\vec{r})$ se utiliza sucesivamente, dando lugar a una nueva densidad de estado $n_0(\vec{r})$. Este valor se compara con la densidad de estado en estado fundamental inicial, y si el valor coincide con el valor inicial, se obtiene la densidad de estado en estado fundamental exacta, una representación completa se puede observar en la Figura 17, lo que comúnmente se le conoce campo auto consistente, el cual es un método que nos ayuda a resolver la ecuación de Schrödinger que mostramos en la Ecuación (1) usando la ecuación de Poisson que tiene relación con el potencial de Hartree, primero se trata de adivinar una densidad de electrones inicial $n(\vec{r})$ a través del potencial de Hartree mediante (28) para después usarlo dentro de la ecuación de Schrödinger para obtener los autoestados $\Psi(\vec{r})$ con la finalidad de obtener nuestra “nueva” densidad de estados, repitiendo el mismo proceso “auto consistente” hasta que $n(\vec{r})$ no presente muchos cambios con ciertas cifras significativas que nosotros podemos configurar, si es que no ocurre dicha convergencia entre $n^{nuevo}(\vec{r})$ y $n(\vec{r})$, entonces se usa dicha $n(\vec{r})$ obtenida con una mezcla en porcentaje de cuanto queremos usar del último $n(\vec{r})$ obtenido para iniciar nuevamente el ciclo.

2.9. Pseudopotenciales

Una de las herramientas claves fundamentales en la teoría funcional de la densidad, vienen siendo los pseudopotenciales ya que nos permiten simplificar los cálculos electrónicos. Estos pseudopotenciales reemplazan la interacción complicada entre los electrones de valencia y los núcleos atómicos por una interacción más simple y efectiva, conocida como carga efectiva. Esto permite reducir significativamente el número de electrones que deben ser tratados explícitamente en los cálculos, lo cual es esencial para estudiar sistemas extensos como superficies, nanomateriales y dopados. Además, los pseudopotenciales están diseñados para capturar de manera efectiva la interacción electrón-núcleo, especialmente en la región cercana al núcleo atómico. Esto mejora significativamente la descripción de la densidad electrónica en esta región, donde los efectos de la interacción electrón-núcleo son más significativos, una ejemplificación de lo mencionado se observa en la Figura 4.

Figura 4

Metodología de los pseudopotenciales



Nota. Recuperado el 17 de julio de 2024, de <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/48/Pseudopotential.png>

Otra ventaja clave de los pseudopotenciales es su capacidad para ofrecer flexibilidad en la elección del método de aproximación, por lo que daremos una breve información acerca de las opciones que se brinda y que se pueden ejemplificar en la Figura 5, donde los tipos de pseudopotenciales son:

- RRKJUS (USPPs): Los pseudopotenciales RRKJUS, desarrollados por Rappe, Rabe, Kaxiras, y Joannopoulos (1990), son pseudopotenciales ultrasuaves que permiten una descripción precisa de la interacción electrón-núcleo con una región de alta energía cinética en la vecindad de los núcleos. Estos pseudopotenciales son ampliamente utilizados en una variedad de cálculos de estructura electrónica debido a su eficiencia y precisión.
- KJPaw (PAW): Los pseudopotenciales KJPaw, desarrollados por Kresse y Jou-

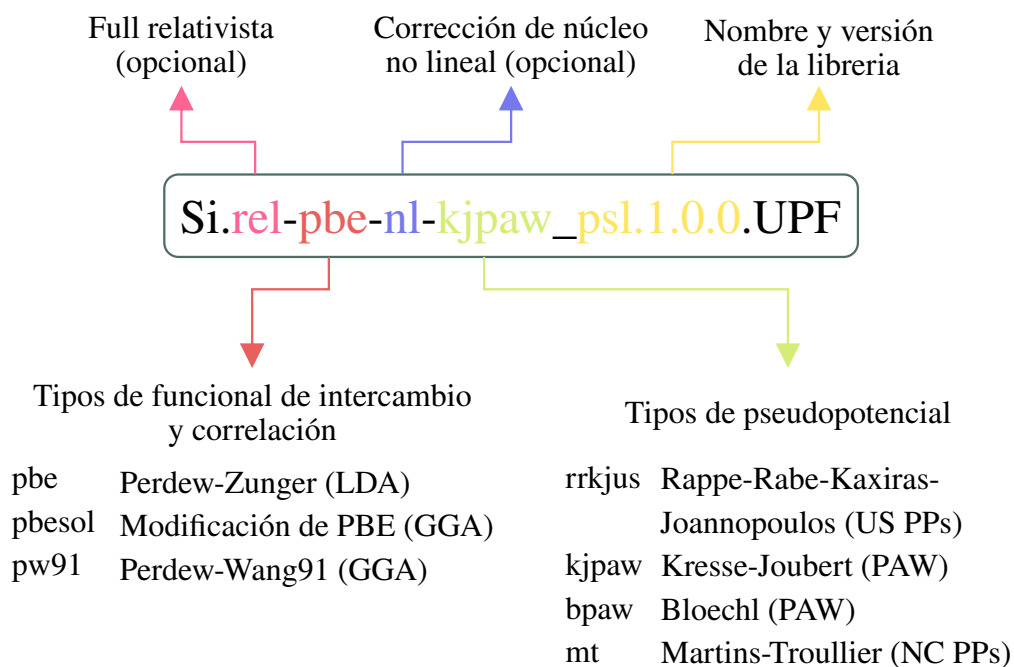
bert (1999), se basan en el enfoque de pseudopotenciales proyectados en los orbitales atómicos (PAW). Estos pseudopotenciales permiten una descripción precisa de la densidad electrónica cerca del núcleo, lo que los hace especialmente útiles para sistemas donde la interacción electrón-núcleo es crucial.

- BPAW (PAW): Los pseudopotenciales BPAW, desarrollados por Blöchl (1994), también se basan en el enfoque de pseudopotenciales proyectados en orbitales atómicos (PAW). Estos pseudopotenciales están diseñados para proporcionar una descripción precisa de la interacción electrón-núcleo, manteniendo al mismo tiempo un conjunto reducido de orbitales explícitos.
- MT (NC Pps): Los pseudopotenciales MT, desarrollados por Troullier y Martins (1991), pertenecen a la categoría de pseudopotenciales no localizados (NC Pps). Estos pseudopotenciales utilizan una forma no local para describir la interacción electrón-núcleo, lo que permite capturar efectos de corrección de forma más precisa en sistemas donde la aproximación de pseudopotenciales locales puede ser insuficiente.

Cada tipo de pseudopotencial tiene sus propias ventajas y limitaciones, y la elección del pseudopotencial adecuado depende en gran medida del sistema que se está estudiando y de los objetivos específicos del cálculo ya que existen ciertas incompatibilidades acorde a los cálculos que se harán.

Figura 5

Tipos de pseudopotenciales en DFT



2.10. Redes cristalinas

Para conocer propiedades de materiales, necesitaremos recapitular algunos conceptos de física del estado sólido y ciencia de materiales, comenzando principalmente con las redes cristalinas, ya que nos permiten describir cómo los átomos se organizan de manera repetitiva y periódica en un material sólido. Esta disposición regular puede clasificarse en 14 tipos de redes cristalinas, conocidas como redes de Bravais, que se dividen en 7 sistemas cristalinos principales para sistemas tridimensionales (3D). Además, también existen redes cristalinas bidimensionales (2D) que son importantes en el estudio de materiales como el grafeno y otros materiales similares. Vamos a explorar estos sistemas paso a paso.

2.10.1. *Parámetros de Red*

En el estudio de la estructura cristalina de los materiales, uno de los conceptos fundamentales es el de la red cristalina. Una red cristalina es una disposición tridimensional repetitiva de puntos en el espacio, donde cada punto representa la posición de una unidad estructural de los átomos o moléculas en el cristal. Como vimos una descripción de lo que son las estructuras cristalinas y sus dimensionalidades, es necesario conocer un pilar fundamental, el parámetro de la red, ya que son las constantes que determinan las dimensiones y la geometría de la celda unitaria de un cristal. La celda unitaria es el bloque básico que, al repetirse en todas las direcciones, forma la red completa

Los parámetros de red incluyen tres longitudes y tres ángulos: las longitudes de los ejes (a, b, c) y los ángulos entre ellos (α, β, γ).

- a, b, c : son las longitudes de los ejes de la celda unitaria.
- α, β, γ : son los ángulos entre los ejes de la celda unitaria.

Estas constantes varían según el sistema cristalino específico que se esté considerando. Los sistemas cristalinos se clasifican según las simetrías de sus celdas unitarias y pueden ser diferentes en 3D y en 2D, los cuales describiremos en la siguiente sección.

2.10.2. *Sistemas Cristalinos y Redes de Bravais en 3D*

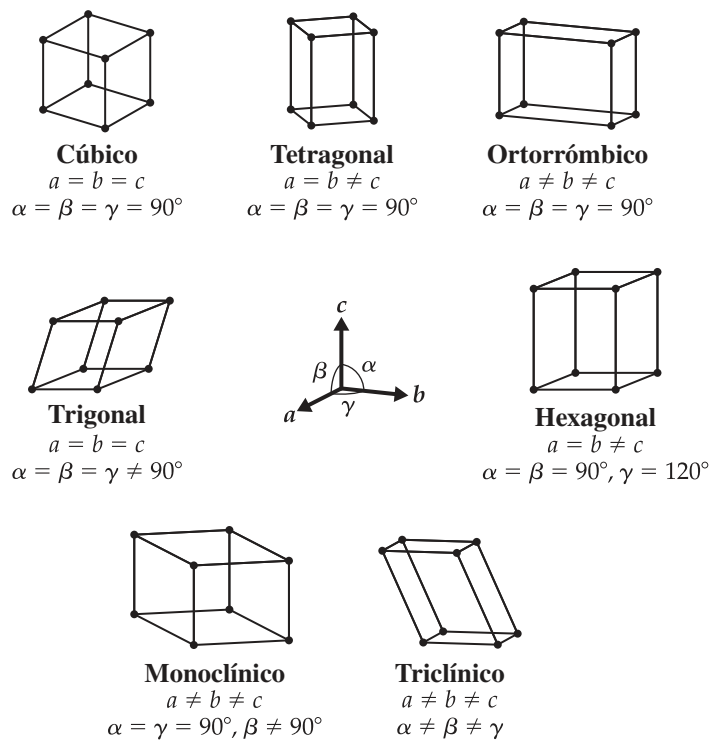
- **Cúbico**: Este sistema tiene tres tipos de redes de Bravais.
 - **Simple**: Los átomos se encuentran solo en los vértices del cubo.
 - **Centrado en el cuerpo (BCC, Body-Centered Cubic)**: Hay un átomo en cada vértice y uno adicional en el centro del cubo.

- **Centrado en las caras (FCC, Face-Centered Cubic):** Hay un átomo en cada vértice y uno en el centro de cada cara del cubo.
- **Tetragonal:** En este sistema, los ejes a y b son iguales, pero c es diferente.
 - **Simple:** Átomos en los vértices.
 - **Centrado en el cuerpo:** Átomos en los vértices y uno en el centro del prisma.
- **Ortorrómico:** Todos los ejes son de diferentes longitudes.
 - **Simple:** Átomos en los vértices.
 - **Base centrada:** Átomos en los vértices y en el centro de dos caras opuestas.
 - **Centrado en el cuerpo:** Átomos en los vértices y uno en el centro del prisma.
 - **Centrado en las caras:** Átomos en los vértices y uno en el centro de cada cara.
- **Hexagonal:** Los ejes a y b son iguales, y c es diferente, con un ángulo de 120 grados entre a y b .
 - **Simple:** Átomos en los vértices.
- **Trigonal (Romboédrico):** Todos los ejes son iguales, pero los ángulos no son 90 grados.
 - **Simple:** Átomos en los vértices.

- **Monoclínico:** Tiene un eje inclinado, con dos ángulos de 90 grados y uno diferente.
 - **Simple:** Átomos en los vértices.
 - **Base centrada:** Átomos en los vértices y en el centro de dos caras opuestas.
- **Triclínico:** Ningún eje es igual y ningún ángulo es 90 grados.
 - **Simple:** Átomos en los vértices.

Figura 6

Las siete redes primitivas para sistemas 3D



Nota. Adaptado de Brown (2009)

2.10.3. *Sistemas Cristalinos y Redes de Bravais en 2D*

En sistemas bidimensionales, los átomos se disponen en una red plana. Existen cinco tipos de redes de Bravais bidimensionales, que se clasifican en cuatro sistemas cristalinos. Estas redes son fundamentales para materiales como el grafeno, MoS₂, y otros materiales 2D. A continuación, se describen estos sistemas y redes.

- **Cuadrado:**

- **Simple:** Los átomos se encuentran en los vértices de un cuadrado.

- **Rectangular:**

- **Simple:** Los átomos se encuentran en los vértices de un rectángulo.
- **Centrado en la base:** Además de los átomos en los vértices, hay átomos en el centro de los lados opuestos del rectángulo.

- **Hexagonal:**

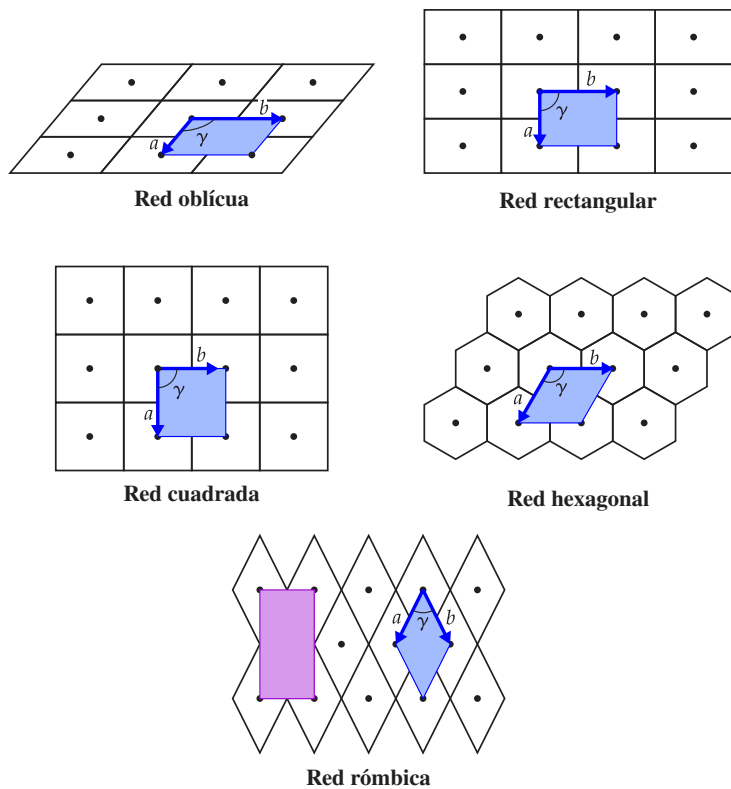
- **Simple:** Los átomos se disponen en un patrón hexagonal, donde cada átomo tiene seis vecinos equidistantes.

- **Romboédrico:**

- **Simple:** Los átomos se disponen en una red en forma de rombo.

Figura 7

Las cinco redes primitivas para sistemas 2D



Nota. Adaptado de Brown (2009)

2.10.4. Zonas de Brillouin

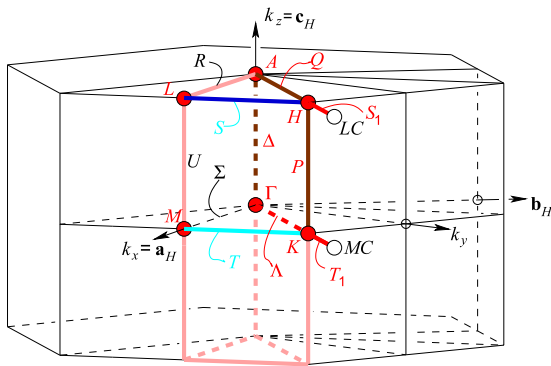
La sección anterior vimos los sistemas cristalinos y sus condicionantes para determinar si pertenece o no al grupo cristalino, ahora, es necesario conocer acerca de la zona de Brillouin, ya que esta viene siendo una región del espacio recíproco que es fundamental en el estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de los sistemas. La primera zona de Brillouin se define como el conjunto de puntos en el

espacio recíproco que están más cerca del punto Γ (el origen) que de cualquier otro punto de la red recíproca.

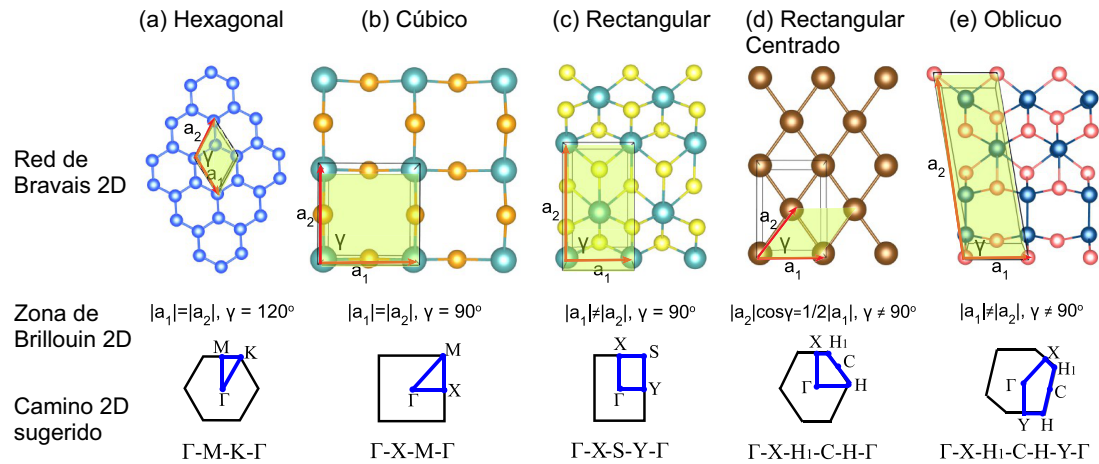
Para calcular la zona de Brillouin, se utilizan los puntos de alta simetría y las líneas de simetría del sistema cristalino. que como mencionamos hace poco, estos puntos y líneas son usadas para obtener/interpretar propiedades como la estructura de bandas y de fonones en sistemas tridimensionales o bidimensionales.

Figura 8

Ejemplo de la primera zona de Brillouin para un sistema cristalino Hexagonal del grupo espacial $P\bar{3}m1$.



Nota. Recuperado el 17 de julio de 2024, de <https://www.cryst.ehu.es/cryst/kvec/fig/f3qm1P.gif>

Figura 9*Zonas de Brillouin para sistemas 2D*

Nota. Adaptado de Wang et al. (2022)

2.11. Ondas planas

Comenzaremos a explicar las ondas planas y el porque son realmente importantes cuando hablamos de la teoría funcional de la densidad. En pocas palabras, se puede decir que son un conjunto de funciones para tratar la función de onda de Kohn-Sham al momento de iniciar los cálculos mediante expansiones de una base de ondas planas de la forma:

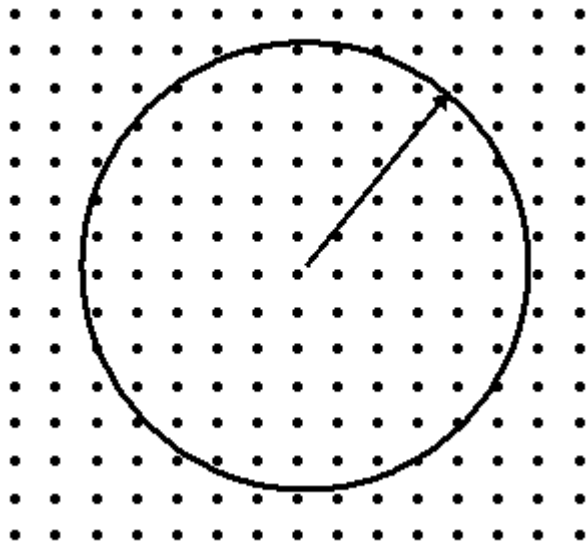
$$\psi_{n,\mathbf{k}} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G},n,\mathbf{k}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (35)$$

La principal razón de ser una opción viable es debido a la existencia de periodicidad cristalina y se pueden usar en una rápida transformada de fourier a través del cristal, siendo también relacionada con la energía de corte, como se puede visualizar en

la Figura 10.

Figura 10

Representación de las ondas planas



Nota. Recuperado el 17 de julio de 2024, de https://www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep/documentation/WebHelp/content/modules/castep/graphics/cutoff_energy_scheme.png

2.12. Red Recíproca y el Teorema de Bloch

Para comprender mejor el comportamiento de los electrones en sistemas cristalinos, es fundamental entender los conceptos de la red recíproca y el teorema de Bloch. Estos conceptos son pilares en la física del estado sólido y la teoría funcional de la densidad, ya que es una construcción matemática extremadamente útil para estudiar las propiedades periódicas de los cristales, esto, porque los átomos están dispuestos en un patrón periódico que se puede describir mediante una red de Bravais e inclusive zonas

de Brillouin, como vimos en la Sección 2.10. Para construir la red recíproca, utilizamos estos vectores primitivos de la red directa. Los vectores primitivos de la red recíproca, \mathbf{b}_i , están definidos de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}\mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}\end{aligned}\quad (36)$$

Aquí, el producto cruzado \times y el producto punto \cdot se utilizan para definir estos vectores en el espacio recíproco. En la red directa, cualquier vector de red \mathbf{R} se puede escribir como una combinación lineal de los vectores primitivos:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (37)$$

donde n_1 , n_2 y n_3 son enteros. Análogamente, un vector en la red recíproca \mathbf{G} se define como:

$$\mathbf{G} = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3 \quad (38)$$

donde h_1 , h_2 y h_3 también son enteros. Pero ¿cuál es el motivo para conocer la red recíproca? pues, en palabras sencillas, nos facilita el análisis de las propiedades electrónicas y fonónicas del cristal, por lo que es crucial mencionar la zona de Brillouin, que es una región en el espacio recíproco y actúa como la celda unitaria de la red recíproca.

Por otro lado, existe relación mutua entre la Zona de Brillouin y el teorema de Bloch, el cuál nos describirá cómo se comportan los electrones en un potencial periódico, como el de un cristal. Según el teorema de Bloch, la función de onda de un electrón en un cristal periódico se puede expresar como:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (39)$$

Aquí, $\psi_{n\mathbf{k}}$ es la función de onda de Bloch para la banda n y el vector de onda \mathbf{k} , $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ es una onda plana, y $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ es una función periódica con la misma periodicidad que la red cristalina. Esto implica que $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ satisface la condición de periodicidad:

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (40)$$

donde \mathbf{R} es un vector de la red de Bravais. Esta periodicidad permite simplificar los cálculos, ya que podemos restringir nuestro estudio a la primera zona de Brillouin (por lo menos el camino que satisfaga completamente toda la ruta). La red recíproca y el teorema de Bloch son esenciales para entender las bandas de energía en los cristales. Las bandas de energía determinan las propiedades electrónicas y ópticas del material. Gracias al teorema de Bloch, sabemos que los electrones en un cristal se comportan como ondas cuya modulación está dada por la periodicidad del cristal. Esto nos permite utilizar técnicas del espacio recíproco para estudiar y predecir el comportamiento de los electrones en materiales sólidos.

2.13. Estructura de bandas

Debido a que las funciones de onda vienen a ser dependientes de los vectores de ondas, los autovalores de energías de los electrones también lo son, de modo que la relación entre ambos puede ser dada de la forma:

$$\epsilon_{n,\mathbf{k}+\mathbf{K}} = \epsilon_{n,\mathbf{k}} \quad (41)$$

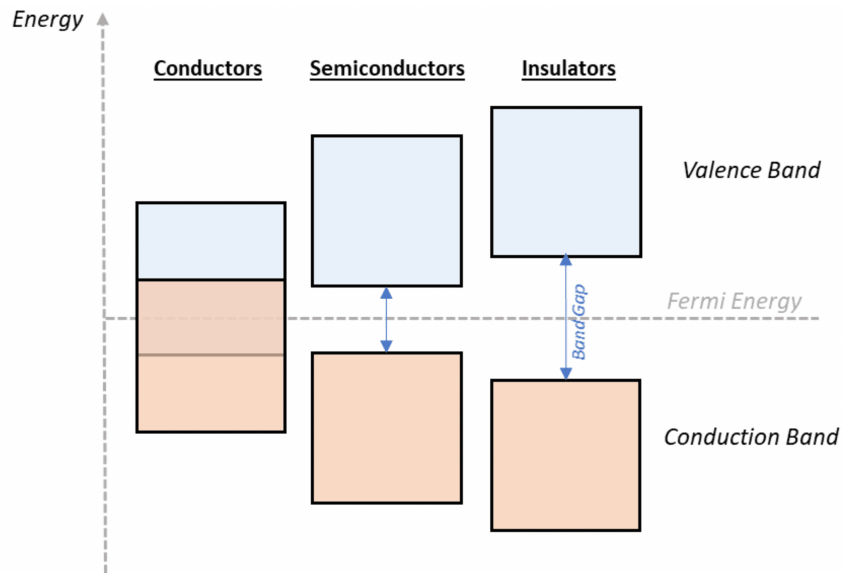
donde $\epsilon_{n,\mathbf{k}}$ es la energía del electrón en la banda n con vector de onda \mathbf{k} , y \mathbf{K} , observándose claramente la dependencia en la posición del cristal, lo cuál discutimos previamente, lo que genera la llamada estructura de bandas, la cuál se compone de bandas de energía separadas por regiones de energía donde no hay niveles electrónicos permitidos, conocidas como la banda prohibida. Esta banda prohibida define las propiedades eléctricas del material y determina si es un conductor, un semiconductor o un aislante.

Existen tres tipos principales de bandas prohibidas, las cuales discutiremos brevemente y su ejemplificación se encuentra en la Figura 11:

- Conductores: Son los que poseen banda prohibida muy pequeña o inexistente, lo que permite una alta densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi.
- Semiconductores: Poseen una banda prohibida de tamaño moderado, que permite la conducción eléctrica a temperaturas elevadas o mediante dopaje.
- Aislantes: Tienen una banda prohibida grande que impide la conducción eléctrica significativa a temperatura ambiente, de ahí el nombre.

Figura 11

Propiedades de transporte electrónico en función de la concentración de portadores de carga

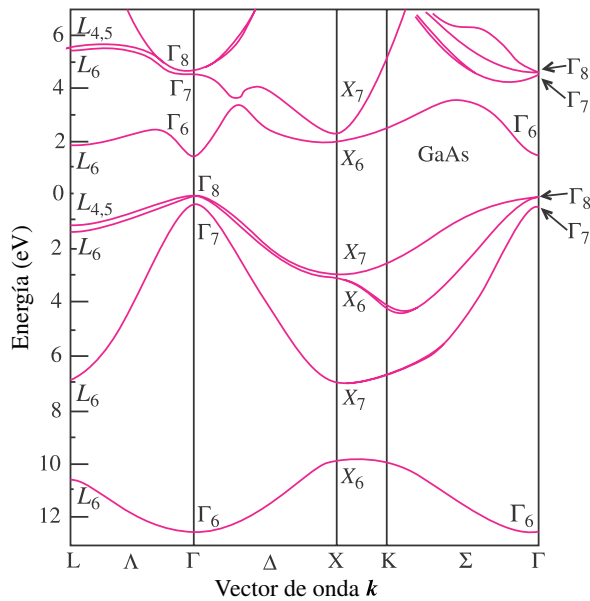


Nota. Recuperado el 17 de julio de 2024, de <https://matmatch.com/learn/property/band-gap>

Una demostración de la estructura de bandas obtenida mediante DFT se observa en la Figura 12, en donde se observa la definición de la energía en términos del vector de onda recíproco \mathbf{k} para GaAs.

Figura 12

Estructura de bandas electrónicas de GaAs calculada mediante DFT



Nota. Adaptado de Peter y Cardona (2010)

2.14. Densidad de estados

Otra cualidad rescatable dentro de las propiedades electrónicas viene siendo la densidad de estados, interpretado en términos de estados de energía por niveles de energía y volumen, mediante:

$$g(\epsilon) = \sum_n g_n(\epsilon) \quad (42)$$

donde $g_n(\epsilon)$ representa la densidad de estados para el nivel de energía ϵ_n y se define como:

$$g_n(\epsilon) = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \delta(\epsilon - \epsilon_n(\mathbf{k})) \quad (43)$$

Esta integral se extiende sobre todo el espacio recíproco, donde $\epsilon_n(\mathbf{k})$ es la energía de un estado electrónico en el nivel n y para el vector de onda en el espacio recíproco \mathbf{k} . Como vimos, nos da un trasfondo de la contribución de los electrones en el cristal, por lo que también es posible desglosarlo en términos de cada átomo I , ya que cada átomo contiene sus propios orbitales α , mediante:

$$g_{\alpha,I}(\epsilon) = \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} |\langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \alpha, I \rangle|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_n(\mathbf{k})) \quad (44)$$

donde $\psi_{n,\mathbf{k}}$ es la función de onda del estado n con vector de onda \mathbf{k} , y $\langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \alpha, I \rangle$ es el solapamiento entre la función de onda y el orbital α en el átomo I . De manera que podemos saber mediante la teoría funcional de la densidad, la contribución de cada átomo ya sea a la banda de valencia o la banda de conducción, esto viene siendo útil en áreas de la ciencia de materiales o nanoestructuras.

2.15. Teoría de transporte de Boltzmann

La teoría detrás para la obtención de las propiedades termoeléctricas es la teoría de transporte de Boltzmann, el cual nos permite modelar y predecir cómo se mueven los electrones en un cierto material. Este movimiento de electrones es esencial para entender propiedades clave, como la conductividad eléctrica, el coeficiente de Seebeck y la contribución electrónica térmica, dichas propiedades termoeléctricas, también conocida como propiedades de transporte, parten esencialmente de la función de distribución del gas de electrones, el cual, en presencia de un agente externo como concentración de

portadores de carga, gradientes de temperatura, campo eléctrico, entre otros, claramente no estará en equilibrio, motivo por el cuál no se puede utilizar la clásica función de distribución directamente como muestra Singh (2007), sino en una función de distribución que describirá la probabilidad de encontrar una partícula en un punto espacial \mathbf{r} , con un estado cuántico definido por su vector de onda \mathbf{k} y recurriendo a la estadística de Fermi-Dirac, tendremos:

$$f^0(\mathbf{r}, \mathbf{k}, \mathbf{t}) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon_F(\mathbf{r})}{k_B T(\mathbf{r})}\right) + 1} \quad (45)$$

En donde $\epsilon(\mathbf{k})$ es la energía de un electrón que se encuentra en un estado cuántico particular caracterizado por su vector de onda (\mathbf{k}). Esta energía cinética se relaciona con la estructura de bandas electrónicas de un material y juega un papel fundamental en la descripción de cómo los electrones se mueven en el espacio de momento, $\epsilon_F(\mathbf{r})$ comúnmente conocida como energía de Fermi, representa la energía potencial asociada con una partícula que se encuentra en una ubicación espacial específica \mathbf{r} , $T(\mathbf{r})$ representa la temperatura en un punto espacial específico \mathbf{r} en el material y k_B es la constante de Boltzmann, esta Ecuación 45 es usada en la ecuación de Boltzmann:

$$\frac{\partial f^0(\mathbf{r}, \mathbf{k}, \mathbf{t})}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f^0(\mathbf{r}, \mathbf{k}, \mathbf{t}) + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f^0(\mathbf{r}, \mathbf{k}, \mathbf{t}) = \left(\frac{\partial f^0(\mathbf{r}, \mathbf{k}, \mathbf{t})}{\partial t} \right)_{col} \quad (46)$$

En donde \mathbf{v} es la velocidad del electrón, \mathbf{F} es la fuerza que actúa sobre el electrón, que puede incluir tanto la fuerza eléctrica como la térmica y la tasa de cambio con respecto al tiempo de la función de distribución está mostrada en la parte derecha de

(46), esto, debido a las colisiones de los electrones en el cristal y que justamente a partir de esa Ecuación 46, se obtiene la versión linealizada de la ecuación de transporte de Boltzmann (BTE) bajo la aproximación del tiempo de relajación conocida como CRTA (comúnmente tomado como 10^{-14} s), de modo que ahora la función de distribución del transporte se obtiene mediante:

$$\sigma(\epsilon, T) = \int \sum_b v_{b,k} \otimes v_{b,k} \tau_{b,k} \delta(\epsilon - \epsilon_{b,k}) \frac{dk}{8\pi^3} \quad (47)$$

En donde $v_{b,k}$ representa la velocidad del electrón en el nivel de energía b de la estructura de banda a lo largo del espacio recíproco del cristal k , siendo el mismo caso para el tiempo de relajación $\tau_{b,k}$, otra forma de ver la ecuación (47) es de la siguiente forma:

$$\sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) = \frac{1}{N} \sum \sigma_{\alpha\beta}(b, k) \delta(\epsilon - \epsilon_{b,k}) \quad (48)$$

en donde se realiza un muestreo para la periodicidad del material de estudio denotado por la letra N , y se requiere de los tensores de la conductividad tal que:

$$\sigma_{\alpha\beta}(b, k) = e^3 \tau_{b,k}^2 v_\alpha(b, k) v_\beta(b, k) \quad (49)$$

en el cual $v_\alpha(b, k)$ representa la velocidad de grupo en la dirección α para un electrón en un estado de energía b y con un vector de onda k y $v_\beta(b, k)$ representaría la velocidad de grupo en la dirección β para el mismo electrón en el mismo estado de energía b y con el mismo vector de onda k , de modo que β es una dirección perpendicular o independiente de α por lo que tendremos dos distintas direcciones a la misma

vez que pueden ser $xx, xy, xz, yx, yy, yz, zx, zy, y$ y zz , por lo que podemos obtener distintas propiedades a partir de (49), tales como la conductividad eléctrica:

$$\sigma_{\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T; \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon \quad (50)$$

La conductividad térmica electrónica se puede dar de la siguiente forma:

$$\kappa_{\alpha\beta}^0 = \frac{1}{e^2 T \Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) (\epsilon - \mu)^2 \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T; \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon \quad (51)$$

Y finalmente el coeficiente de Seebeck que se puede obtener tal que:

$$S_{ij} = (\sigma^{-1})_{\alpha i} v_{\alpha j} \quad (52)$$

En el cual será el único caso donde no se dependerá del tiempo de relajación τ porque el coeficiente de Seebeck es independiente de este.

ahora la cuestión es, ¿Cómo obtener directamente la solución de estas ecuaciones para cada material? pues en realidad es algo sencillo visto desde el punto de vista de la teoría funcional de la densidad, ya que al resolver la ecuación de Schrödinger, se obtiene la información necesaria para comenzar a ser utilizada en las ecuaciones mencionadas, quien se encarga de hacerlas es el módulo de BoltzTraP2 Madsen, Carrete, y Verstraete (2018).

2.16. Método de Desplazamiento Finito

El método de desplazamientos finitos es una técnica empleada para calcular las propiedades vibracionales de los cristales, en particular, las frecuencias de los fonones, los cuales vienen a ser cuasipartículas que representan las vibraciones colectivas

de los átomos en una red cristalina. Como sabemos, cada átomo en un cristal ocupa una posición de equilibrio (de energía mínima o correctamente optimizada), pero bajo la influencia de fuerzas externas o cambios en su entorno, puede experimentar desplazamientos. Estos desplazamientos, aparentemente sutiles, no solo impactan al átomo en cuestión, sino que también afectan a sus átomos vecinos debido a las interacciones entre ellos, por lo que provocar estos desplazamientos adrede acorde a su simetría, nos permite obtener mejor la energía potencial del sistema para los fonones por medio de las vibraciones causadas. Para comprender mejor estas vibraciones, consideramos la energía potencial V en el sistema, que puede expandirse en una serie de Taylor alrededor de las posiciones de equilibrio de los átomos, lo que nos permite entender cómo las perturbaciones en las posiciones atómicas se traducen en cambios en la energía del sistema.

$$\begin{aligned}
V = & \Phi_0 + \sum_{l\kappa\alpha} \Phi_{l\kappa\alpha} \nu_{l\kappa\alpha} \\
& + \frac{1}{2} \sum_{l'\kappa'\alpha'} \Phi_{l\kappa\alpha, l'\kappa'\alpha'} \nu_{l\kappa\alpha} \nu_{l'\kappa'\alpha'} \\
& + \frac{1}{3!} \sum_{l\kappa\alpha, l'\kappa'\alpha', l''\kappa''\alpha''} \Phi_{l\kappa\alpha, l'\kappa'\alpha', l''\kappa''\alpha''} \nu_{l\kappa\alpha} \nu_{l'\kappa'\alpha'} \nu_{l''\kappa''\alpha''} + \dots,
\end{aligned} \tag{53}$$

Donde Φ_0 representa la energía de equilibrio (de orden cero), $\Phi_{l\kappa\alpha}$ son los términos lineales, $\Phi_{l\kappa\alpha, l'\kappa'\alpha'}$ son los términos cuadráticos (de segundo orden), y así sucesivamente (llegando hasta N orden). Aquí, $\nu_{l\kappa\alpha}$ representan los desplazamientos atómicos en cada término. Para entender cómo estos desplazamientos afectan la dinámica del sistema, consideramos las fuerzas sobre los átomos. La fuerza sobre un átomo j en la

celda l en la dirección α se obtiene derivando la energía potencial respecto a su posición:

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

De modo que las constantes de fuerza de segundo orden $\Phi_{\alpha\beta}$ nos describen cómo cambian las fuerzas cuando se desplazan dos átomos diferentes en el cristal (tomando en cuenta la periodicidad), siendo definida como la segunda derivada de la energía potencial:

$$\Phi_{\alpha\beta}(jl, j'l') = \frac{\partial^2 V}{\partial r_{\alpha}(jl) \partial r_{\beta}(j'l')} = -\frac{\partial F_{\beta}(j'l')}{\partial r_{\alpha}(jl)}, \quad (54)$$

donde α y β son los índices cartesianos, j y j' son los índices de los átomos en una celda unitaria, y l y l' son los índices de las celdas unitarias. En el método de desplazamiento finito, aproximamos estas constantes de fuerza utilizando pequeños desplazamientos $\Delta \mathbf{r}$ de los átomos en el cristal. La relación entre las fuerzas y los desplazamientos se expresa como:

$$\Phi_{\alpha\beta}(jl, j'l') \simeq -\frac{F_{\beta}(j'l'; \Delta r_{\alpha}(jl)) - F_{\beta}(j'l')}{\Delta r_{\alpha}(jl)}, \quad (55)$$

donde $F_{\beta}(j'l'; \Delta r_{\alpha}(jl))$ son las fuerzas sobre los átomos cuando el átomo j en la celda l se desplaza en la dirección α por una cantidad $\Delta r_{\alpha}(jl)$.

Las fuerzas \mathbf{F} , los desplazamientos \mathbf{U} , y las constantes de fuerza \mathbf{P} para un par de átomos $\{jl, j'l'\}$ se representan como matrices:

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} F_x & F_y & F_z \end{pmatrix}, \quad \mathbf{P} = \begin{pmatrix} \Phi_{xx} & \Phi_{xy} & \Phi_{xz} \\ \Phi_{yx} & \Phi_{yy} & \Phi_{yz} \\ \Phi_{zx} & \Phi_{zy} & \Phi_{zz} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{U} = \begin{pmatrix} \Delta r_x & \Delta r_y & \Delta r_z \end{pmatrix}. \quad (56)$$

La relación entre estas matrices se expresa en la ecuación:

$$\mathbf{F} = -\mathbf{U}\mathbf{P}. \quad (57)$$

Para obtener \mathbf{P} a partir de los desplazamientos y fuerzas, se utiliza una pseudo-inversa:

$$\mathbf{P} = - \begin{pmatrix} \mathbf{U}_1 \\ \mathbf{U}_2 \\ \vdots \end{pmatrix}^+ \begin{pmatrix} \mathbf{F}_1 \\ \mathbf{F}_2 \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (58)$$

A maneras simples, podemos imaginar un conjunto de bolas de billar conectadas por muelles invisibles. Cuando empujas una bola de billar, ésta transfiere parte de su energía a sus vecinos a través de los muelles. Del mismo modo, en un cristal, cuando desplazas un átomo, afectas las posiciones de los átomos vecinos debido a las interacciones entre ellos, de modo que podemos entender cómo las vibraciones se propagan a través del cristal mediante las fuerzas constantes de n orden, lo cual es fundamental para explicar propiedades como la conductividad térmica y la propagación del sonido.

2.17. Solución directa a la ecuación de Boltzmann de fonones linealizada

La solución directa a la ecuación de Boltzmann de fonones linealizada desarrollada por Chaput (2013), se determina usando las coordenadas cartesianas $\alpha\beta$ mediante:

$$\kappa^{\alpha\beta} = \sum_b \frac{1}{k_B T^2 V} \langle f_0(\omega_{\mathbf{q},b}; T) [1 + f_0(\omega_{\mathbf{q},b}; T)] (\hbar\omega_{\mathbf{q},b})^2 v_{\mathbf{q},b}^\alpha F_{\mathbf{q},b}^\beta \rangle_{\mathbf{q}}, \quad (59)$$

donde:

- b es un modo de los fonones,
- $\omega_{\mathbf{q},b}$ es la frecuencia angular,
- $v_{\mathbf{q},b}$ es la velocidad de grupo para cada modo del fonón en el punto \mathbf{q} del espacio recíproco,
- $f_0(\omega_{\mathbf{q},b}; T)$ es la ocupación de equilibrio para un modo de fonón a una temperatura T ,
- $F_{\mathbf{q},b}^\beta$ es el vector cartesiano de coeficientes,
- $\langle \dots \rangle_{\mathbf{q}}$ es el promedio sobre la primera zona de Brillouin.

$F_{\mathbf{q},b}$ se obtiene de la solución de la ecuación de Boltzmann de fonones linealizada (LBTE) y está relacionado directamente con el tiempo de vida de los fonones Chaput, Togo, Tanaka, y Hug (2011). Las propiedades como la velocidad de grupo y el tiempo de vida de los fonones están dados por:

$$v_{\mathbf{q},b} = \frac{\partial \omega_b}{\partial \mathbf{q}}, \quad (60)$$

$$\tau_b = \frac{1}{2\Gamma_b(\omega_b)}, \quad (61)$$

donde τ_b es el tiempo de vida de los fonones y $\Gamma_b(\omega_b)$ es el ancho de banda de dispersión que toma una forma análoga a la regla de oro de Fermi.

La velocidad de grupo $v_{\mathbf{q},b}$ se relaciona con las fuerzas interatómicas de segundo orden, obtenidas típicamente mediante Phonopy:

$$v_{\mathbf{q},b} = \frac{\partial \omega_b}{\partial \mathbf{q}}, \quad (62)$$

donde ω_b es la frecuencia de resonancia del fonón b .

El tiempo de vida de los fonones τ_b se obtiene mediante Phono3py y está relacionado con la inversa del ancho de banda de dispersión:

$$\tau_b = \frac{1}{2\Gamma_b(\omega_b)}, \quad (63)$$

donde $\Gamma_b(\omega_b)$ es el ancho de banda de dispersión.

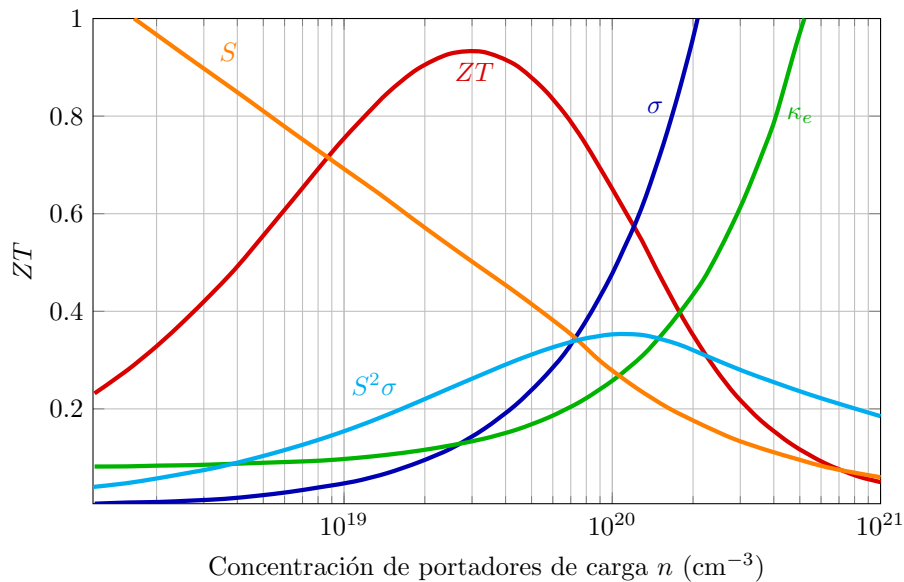
Para llegar a esta solución, se requiere las fuerzas interatómicas de segundo y tercer orden, el cuál recopilará la interacción entre electrones-fonones, para obtener la conductividad térmica $\kappa^{\alpha\beta}$ del material, siendo pieza clave para la comprensión de las propiedades térmicas de los materiales cristalinos y juega un papel crucial en el diseño de materiales termoeléctricos eficientes.

2.18. Termoelectricidad

Para poder describir correctamente las propiedades termoeléctricas de un material, es fundamental conocer las definiciones y características de estos, comenzando con que la termoelectricidad es un fenómeno tanto físico como químico que nos permite la conversión directa entre energía térmica y energía eléctrica mediante el uso de materiales especiales denominados materiales termoeléctricos, los cuales se aprovechan en aplicaciones como la generación de energía a partir de fuentes de calor residual y en dispositivos de refrigeración sin partes móviles. La eficiencia de estos materiales se basa en sus propiedades de transporte, las cuales están intrínsecamente relacionadas con la concentración de portadores de carga, tales como electrones y huecos, de modo que para entender las propiedades termoeléctricas implica analizar parámetros clave como el coeficiente de Seebeck, la conductividad eléctrica, la contribución térmica electrónica, el factor de potencia y la figura de mérito ZT . Cada uno de estos parámetros se ve afectado por la concentración de portadores de carga, lo que a su vez influye en la eficiencia del material para convertir calor en electricidad y viceversa. Una ejemplificación de lo mencionado se observa en la Figura 13 al variar las propiedades de transporte electrónico en función de la concentración de portadores de carga. Esta relación es crucial, ya que optimizar la concentración de portadores puede mejorar significativamente el rendimiento termoeléctrico del material.

Figura 13

Propiedades de transporte electrónico en función de la concentración de portadores de carga



Nota. Recuperado el 17 de julio de 2024, de <https://tikz.net/zt-vs-n/>

2.18.1. Coeficiente de Seebeck

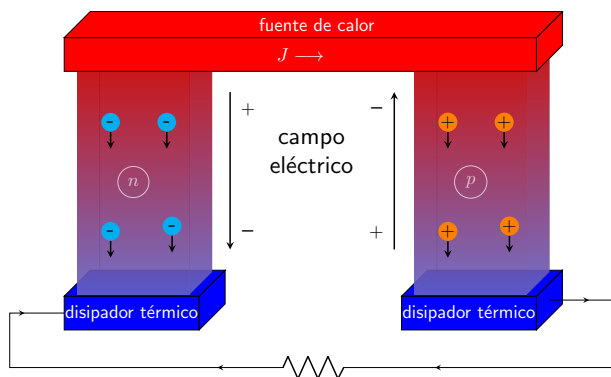
Para entender cómo un material termoeléctrico convierte una gradiente térmica en una corriente eléctrica, primero debemos analizar el coeficiente de Seebeck, el cual se encarga de medir la cantidad de voltaje generado en respuesta a una diferencia de temperatura a través del material. En términos sencillos, el coeficiente de Seebeck nos dice cuán eficiente es un material para transformar calor en electricidad y es definida como:

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (64)$$

donde ΔV es la diferencia de potencial eléctrico y ΔT es la diferencia de temperatura a través del material. Una ejemplificación gráfica de lo mencionado se observa en la Figura 14.

Figura 14

Esquema del efecto Seebeck para generación de energía a partir de una diferencia de temperatura.



Nota. Recuperado el 17 de julio de 2024, de <https://tikz.net/seebeck-effect/>

Además, la relación del coeficiente de Seebeck con la concentración de portadores de carga (n) puede describirse mediante la ley de Mott:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2 T}{3eh^2} m^* \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (65)$$

en donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, e es la carga del electrón, h es la constante de Planck y m^* es la masa efectiva de los portadores de carga. Como vimos en la Ecuación 65, se observa una relación proporcionalmente inversa a la concentración de portadores de carga.

Otro factor importante que entra en juego es el denominado efecto bipolar que

ocurre principalmente en el coeficiente de Seebeck en materiales con una banda prohibida estrecha o a altas temperaturas. En estos casos, tanto los electrones como los huecos contribuyen al transporte de carga y calor, lo que puede reducir el coeficiente de Seebeck neto del material debido a que los electrones y los huecos tienden a moverse en direcciones opuestas bajo un gradiente de temperatura, creando voltajes de signo opuesto. Matemáticamente, el coeficiente de Seebeck en presencia de efectos bipolares se puede expresar como:

$$S = \frac{\sigma_n S_n + \sigma_p S_p}{\sigma_n + \sigma_p} \quad (66)$$

donde σ_n y σ_p son las conductividades eléctricas de los electrones y los huecos, respectivamente, y S_n y S_p son los coeficientes de Seebeck correspondientes. Dado que S_n y S_p tienen signos opuestos, el efecto neto es una reducción del coeficiente de Seebeck total.

2.18.2. Conductividad eléctrica

La capacidad de un material para transportar carga eléctrica, conocida como conductividad eléctrica (σ), es fundamental para evaluar su rendimiento termoeléctrico. Un buen material termoeléctrico debe tener una alta conductividad eléctrica con la finalidad de reducir las pérdidas de energía durante la conversión. Se define como:

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad (67)$$

donde J es la densidad de corriente y E es el campo eléctrico aplicado. También tiene relación con la concentración de portadores de carga mediante la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} \quad (68)$$

donde n es la concentración de portadores de carga, e es la carga del electrón, τ es el tiempo de dispersión y m^* es la masa efectiva de los portadores de carga. De esta manera, la conductividad eléctrica aumenta con una mayor concentración de portadores de carga y una menor masa efectiva.

2.18.3. Contribución térmica electrónica

Para analizar cómo los electrones contribuyen al transporte de calor en un material, necesitamos considerar la contribución térmica electrónica (κ_e). Esta propiedad es crucial porque los electrones no solo transportan carga, sino también calor.

La contribución térmica electrónica puede estimarse utilizando la relación de Wiedemann-Franz:

$$\kappa_e = L\sigma T \quad (69)$$

donde L es la constante de Lorenz (aproximadamente $2,44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$), σ es la conductividad eléctrica y T es la temperatura absoluta. Esta relación muestra que la conductividad térmica electrónica es proporcional a la conductividad eléctrica y a la temperatura del material.

2.18.4. Contribución térmica de la red

Además de la contribución electrónica al transporte termoeléctrico, es crucial considerar la contribución térmica de la red cristalina, debido a que esta vibra térmi-

camente debido a la energía cinética de sus átomos y es esta vibración la que también transporta energía y afecta las propiedades termoeléctricas. Esta contribución térmica se modela generalmente considerando la capacidad calorífica de la red, que está relacionada con la frecuencia de vibración de los átomos y que a altas temperaturas, la contribución de la red a la conductividad térmica suele ser más significativa que la contribución electrónica.

Desde el punto de vista de la teoría de transporte de Boltzmann (con base en la teoría cinética), la conductividad térmica (κ) se relaciona con la dispersión de los fonones a través de la siguiente fórmula:

$$\kappa = \frac{1}{3} C_V v_l^2 \tau \quad (70)$$

donde C_V es la capacidad calorífica volumétrica, v_l es la velocidad del sonido longitudinal y τ es el tiempo de relajación de los fonones. La capacidad calorífica volumétrica (C_V) se expresa como:

$$C_V = 3Nk_B \quad (71)$$

donde N es el número de átomos por unidad de volumen y k_B es la constante de Boltzmann. La velocidad del sonido longitudinal (v_l) depende de la rigidez de la red y la densidad del material. En un sólido cristalino, se relaciona con la densidad (ρ) y el módulo de compresibilidad (K) mediante:

$$v_l = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \quad (72)$$

El tiempo de relajación de los fonones (τ) es inversamente proporcional a la

dispersión de los fonones, y se puede escribir como:

$$\tau = \frac{l}{v_l} \quad (73)$$

donde l es el camino libre medio de los fonones, que depende de la temperatura y la estructura de la red cristalina.

Si bien es una forma común de analizar al transporte de fonones, existen otras metodologías en las que nos podemos ayudar si hablamos desde el punto de vista computacional, como vimos en la sección del módulo de Phono3py, la conductividad de la red también puede ser modelada acorde a la Ecuación 59, la cuál también es expandida acorde a los ordenes de anarmonicidad, lo cuál también incrementa los requerimientos computacionales. En resumen, lo que podemos rescatar simplídicamente es que un material con una alta conductividad térmica tendrá una baja capacidad para mantener un gradiente de temperatura, lo que en consecuencia reducirá la eficiencia termoeléctrica. La dispersión de los fonones de la red también puede influir indirectamente en otras propiedades termoeléctricas, como el coeficiente de Seebeck y la figura de mérito ZT , debido a su efecto en la conductividad térmica y la movilidad de los portadores de carga, siendo parte crucial para comprender correctamente el comportamiento de futuros materiales termoeléctricos.

2.18.5. Factor de potencia

El factor de potencia (PF) es una medida importante de la eficiencia de un material termoeléctrico. Nos dice cuánta energía eléctrica puede generar un material a partir de una gradiente térmica y viene definida como:

$$PF = S^2\sigma \quad (74)$$

donde S es el coeficiente de Seebeck y σ es la conductividad eléctrica. Un alto factor de potencia indica que el material puede generar una cantidad significativa de energía eléctrica debido a un equilibrio óptimo entre el coeficiente de Seebeck y la conductividad eléctrica. Si bien nos puede dar una idea general si es que el material será bueno para aplicaciones de termoelectricidad, hay que tomar en cuenta la contribución térmica de la red y electrónica del material, ya que la termoelectricidad está generalmente denotada por la figura de mérito ZT , la cual procederemos a discutir.

2.18.6. *Figura de mérito ZT*

El principal parámetro para llegar a evaluar materiales termoeléctricos viene dado por la figura de mérito adimensional ZT , ya que en pocas palabras, mientras mayor sea la figura de mérito, mayor será su rendimiento termoeléctrico. Dicha figura de mérito ZT viene definida por:

$$ZT = \frac{S^2\sigma T}{\kappa} \quad (75)$$

donde S es el coeficiente de Seebeck, σ es la conductividad eléctrica, T es la temperatura absoluta y κ es la conductividad térmica total, que incluye tanto la contribución electrónica (κ_e) como la contribución de los fonones (κ_l): $\kappa = \kappa_e + \kappa_l$. Maximizar ZT es el objetivo principal en el diseño de materiales termoeléctricos. Esto implica aumentar $S^2\sigma$ (el factor de potencia) y reducir κ para obtener un material que convierta eficientemente una gradiente térmica en energía eléctrica. Sin embargo, esto es

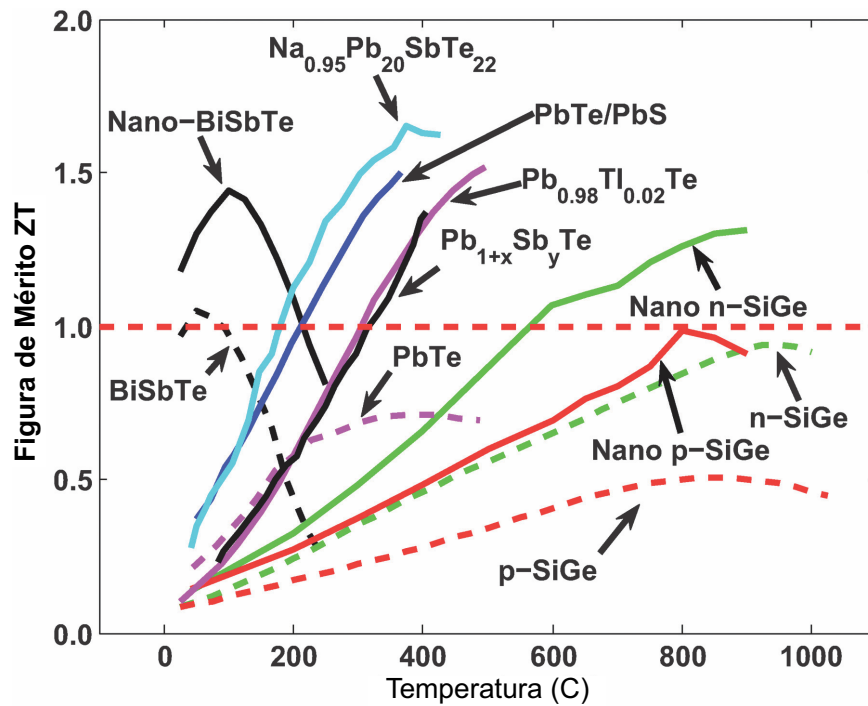
un desafío debido a la interdependencia de parámetros que vimos anteriormente pero hablaremos brevemente de estos:

- Un alto coeficiente de Seebeck generalmente requiere una baja concentración de portadores de carga, lo que puede reducir la conductividad eléctrica.
- Aumentar la conductividad eléctrica suele implicar un aumento en la concentración de portadores de carga, lo que puede disminuir el coeficiente de Seebeck.
- Reducir la conductividad térmica sin afectar negativamente la conductividad eléctrica es difícil, ya que la conductividad térmica incluye tanto la contribución de los electrones como la de los fonones.

Estos factores están interrelacionados, lo que hace que la optimización de ZT sea un proceso complejo. La ingeniería de materiales y el diseño de estructuras nanométricas pueden ayudar a superar algunos de estos desafíos, pero sigue siendo un área activa de investigación en la ciencia de los materiales. Los materiales comunes que presentan buen rendimiento termoeléctrico se muestra en la Figura 15.

Figura 15

Figura de mérito ZT de materiales termoeléctricos de los últimos años en función de la temperatura



Nota. Adaptado de Minnich, Dresselhaus, Ren, y Chen (2009)

III. Metodología

3.1. Procesos de Desarrollo de la investigación

A continuación, una descripción del proceso que se llevó a cabo para el presente proyecto de tesis junto con su respectivo diagrama de flujo, tal y como se ve en la Figura 16.

1. **Creación de la monocapa SnSe₂** Las monocapas son modeladas a partir de su fase bulk obtenida de la base de datos de Materials project (Jain *et al.*, 2013), este modelamiento se realizó mediante VESTA (Momma y Izumi, 2008).
2. **Pruebas de convergencia:** Se realizó la respectiva prueba de convergencia para usar óptimos valores iniciales de SnSe₂ en su forma bulk y monocapa.
3. **Optimización mediante relajación estructural del SnSe₂ en su forma bulk y monocapa:** Usando la teoría funcional de la densidad, se realizó una optimización de la estructura, con la finalidad de obtener correctamente la simulación de las propiedades del SnSe₂.
4. **Cálculo de las propiedades estructurales del SnSe₂ en su forma bulk y monocapa:** Se realizó cálculos con la teoría funcional de la densidad en base a la estructura optimizada, luego se hizo el procesamiento y análisis de los datos obtenidos por la simulación.
5. **Cálculo de las propiedades electrónicas del SnSe₂ en su forma bulk y monocapa:** Se realizó cálculos con la teoría funcional de la densidad con funcionales

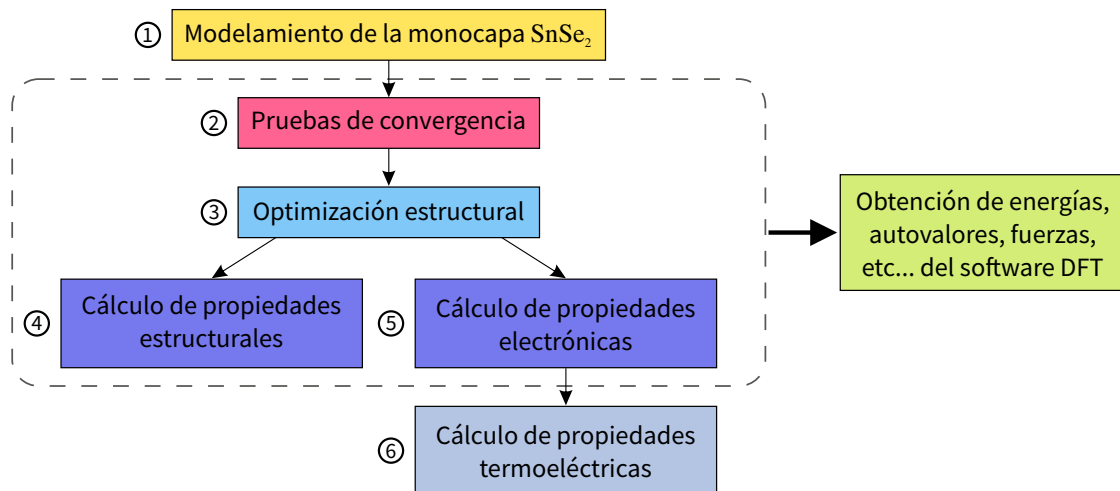
PBE y HSE06, luego se hizo el procesamiento y análisis de los datos para cada funcional de correlación e intercambio.

6. Cálculo de las propiedades termoeléctricas del SnSe₂ en granel y monocapa:

Con el uso de la teoría de transporte de Boltzmann, se procedió a realizar la interpolación de bandas para obtener las propiedades de transporte del diseleniuro de estaño.

Figura 16

Diagrama de flujo del proyecto de tesis



3.2. Métodos y Técnicas de Procesamiento para el análisis de Resultados

El análisis y procesamiento de datos obtenidos por el software DFT, se realizará con Python (Van et al., 1995) y gnuplot (Williams et al., 2013), debido a su amigable interfaz para implementar códigos y libertad para graficar. Se graficarán la dispersión de fonones, estructura de bandas, la contribución de orbitales de cada elemento, coefi-

ciente de Seebeck, conductividad eléctrica, contribución térmica electrónica, factor de potencia y figura de mérito en función de la concentración de portadores.

3.3. Instrumentos

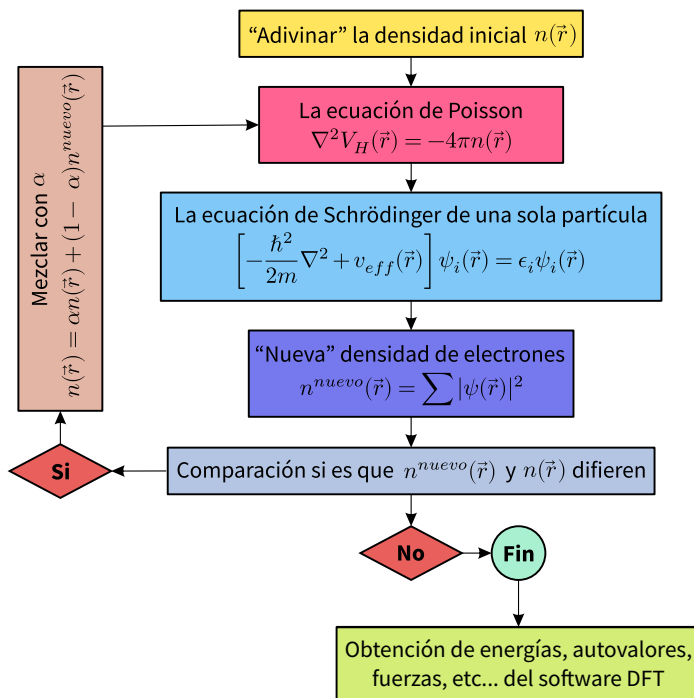
- **Supercomputadora:** Una supercomputadora, el cuál es más de 10 veces mejor que una computadora de escritorio normal.
- **Software VESTA (Momma y Izumi, 2008):** Para el modelamiento y visualización de las estructuras.
- **Paquete informático Quantum-Espresso Giannozzi et al. (2009a):** Para resolver el Hamiltoniano electrónico.
- **Python Van Rossum et al. (1995):** Para postprocesar la data obtenida.
- **Módulo Phonopy (Togo y Tanaka, 2015):** Para obtener las fuerzas interatómicas de segundo orden.
- **Módulo Phono3py (Togo, Chaput, Tadano, y Tanaka, 2023):** Para obtener las fuerzas interatómicas de tercer orden.
- **Módulo BoltzTraP2 (Madsen et al., 2018):** Para obtener las propiedades de transporte.
- **Software Gnuplot (Williams y Kelley, 2013):** Para graficar los datos.

3.4. Paquete informático Quantum-Espresso

El paquete informático Quantum-Espresso (Giannozzi *et al.*, 2009a), es quien se encargará de realizar el procedimiento de iteración para obtener el Hamiltoniano electrónico, resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham, en conjunto con toda la teoría vista, tales como el teorema de Bloch, periodicidad en los cristales, funciones de onda y gran parte del trasfondo teórico discutido, de manera que podremos usar los resultados relevantes, como los autovalores, posiciones en la red del cristal a determinados niveles de energía, entre otras características del material para así calcular las propiedades de transporte del material mediante la teoría de Transporte de Boltzmann que veremos a continuación. El flujo implementado dentro de Quantum-Espresso es el que se observa en la Figura 17

Figura 17

Diagrama de flujo del método de campo autoconsistente para la solución de la ecuación de Schrödinger de una sola partícula



Nota. La ecuación de Schrodinger de una sola partícula también es llamada como las ecuaciones de Kohn-Sham.

Aparte de las mencionadas, existen múltiples módulos que permiten postprocesar los resultados obtenidos por Quantum-Espresso con la finalidad de enfocarse en cierta rama de la física. Quantum-Espresso está disponible de manera gratuita y se distribuye bajo licencia GPL (GNU General Public License), lo que nos permite modificar y distribuir el software según sea necesario para nuestras investigaciones.

Los parámetros importantes a definir para que Quantum-Espresso pueda comenzar a resolver las ecuaciones, se pueden describir mediante el archivo de entrada

común, como:

```
1 &CONTROL
2     calculation = "scf"
3     prefix="snse2"
4     pseudo_dir = '/home/victor/pseudo'
5     outdir = "./output"
6 /
7 &SYSTEM
8     ecutwfc           = 50
9    ibrav              = 4
10    a                 = 3.8419
11    c                 = 6.4859
12    nat               = 3
13    ntyp              = 2
14    input_dft         = 'PBE'
15 /
16 &ELECTRONS
17    conv_thr          = 1.0e-10
18 /
19 K_POINTS (automatic)
20 11 11 6 0 0 0
21 ATOMIC_SPECIES
22 Sn 118.71000 Sn.pbe-dn-kjpaw_psl.1.1.0.0.UPF
```

```

23 Se      78.96000 Se.pbe-dn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
24 ATOMIC_POSITIONS (crystal)
25 Sn      0.000000  0.000000  0.000000
26 Se      0.333333  0.666667  0.242901
27 Se      0.666667  0.333333  0.757099

```

La descripción de los parámetros a definir son los siguientes:

`calculation` : Define el tipo de cálculo, siendo “scf” el primer cálculo prioritario.

`ecutwfc` : Define las ondas planas a utilizarse en el cristal.

`ibrav` : Define la simetría estructural del cristal.

`a,c` : Parámetros de red en unidades de Ångstrom.

`nat` : Número de átomos total en la celda unitaria

`ntyp` : Número de tipos de elementos atómicos.

`input_dft` : Define el tipo de funcional de correlación e intercambio

`&ELECTRONS` : Definirá parámetros para lograr la convergencia.

`K_POINTS` : Define la ruta a usarse para la Zona de Brillouin a lo largo del cristal.

`ATOMIC_SPECIES` : Define información acerca de los átomos involucrados junto con el pseudopotencial a usarse.

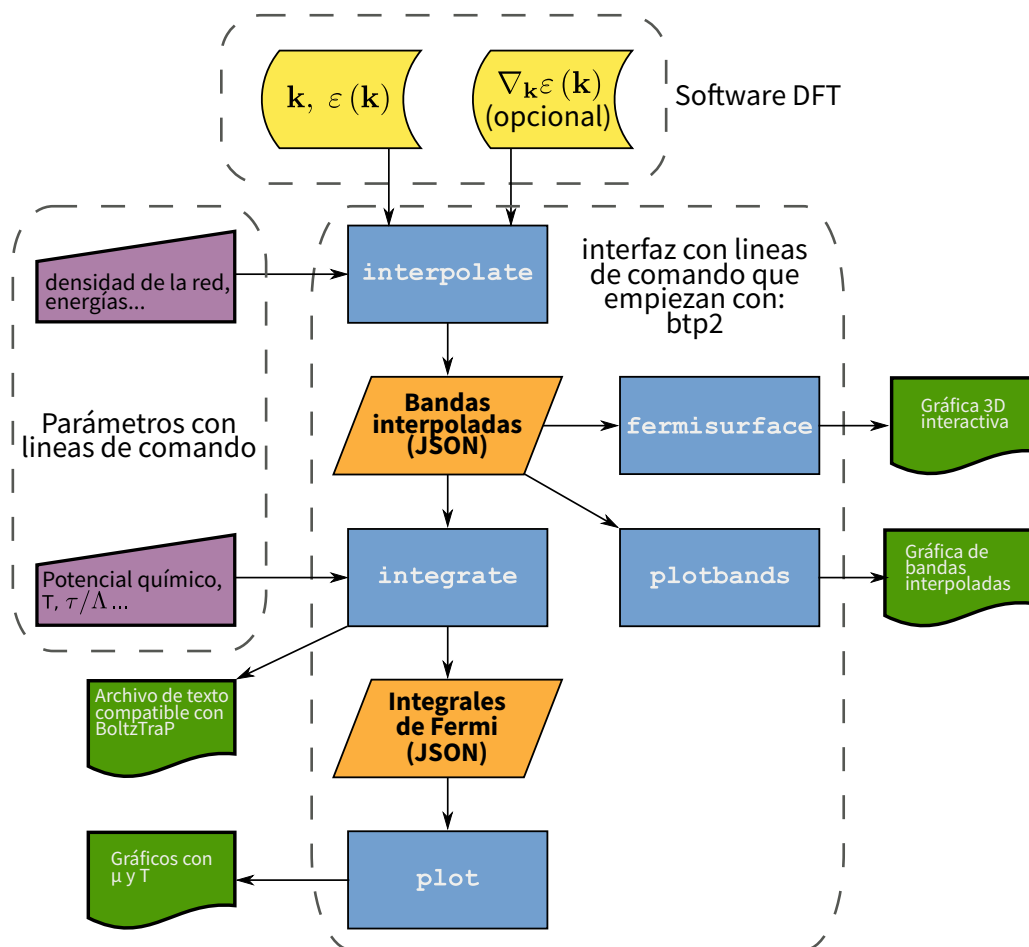
ATOMIC_POSITIONS : Define las posiciones atómicas de cada átomo en la celda unitaria.

3.5. Módulo BoltzTraP2

Al obtener cada estado de energía en correlación con la simetría del cristal y su periodicidad mediante el software DFT, tenemos todo listo para obtener las propiedades termoeléctricas, las cuales las obtenemos mediante BoltzTraP2 (Madsen et al., 2018), el cual está basado en la Aproximación de Banda Rígida (RBA), en donde se basa principalmente en que no importa el dopado o cambio de temperatura que se le realice al material de estudio, este no va a cambiar la estructura de bandas, de ahí el nombre de banda rígida, el esquema que se sigue BoltzTraP2 para obtener las propiedades termoeléctricas se representa en la Figura 18, en el que recolecta los resultados obtenidos por el Software que realizó el cálculo DFT (ver Figura 17), tales como las energías, autovalores, periodicidad del sistema, para realizar la interpolación de los resultados, en esta interpolación es donde se aplica la aproximación de banda rígida para obtener la estructura de bandas del material, una vez hecha la interpolación, se pueden obtener las propiedades del transporte del material, en términos del potencial químico, concentración de portadores, temperatura, entre otros, así como también la superficie de fermi.

Figura 18

Diagrama de flujo de BoltzTraP2 para la obtención de las propiedades termoeléctricas (Madsen et al., 2018)

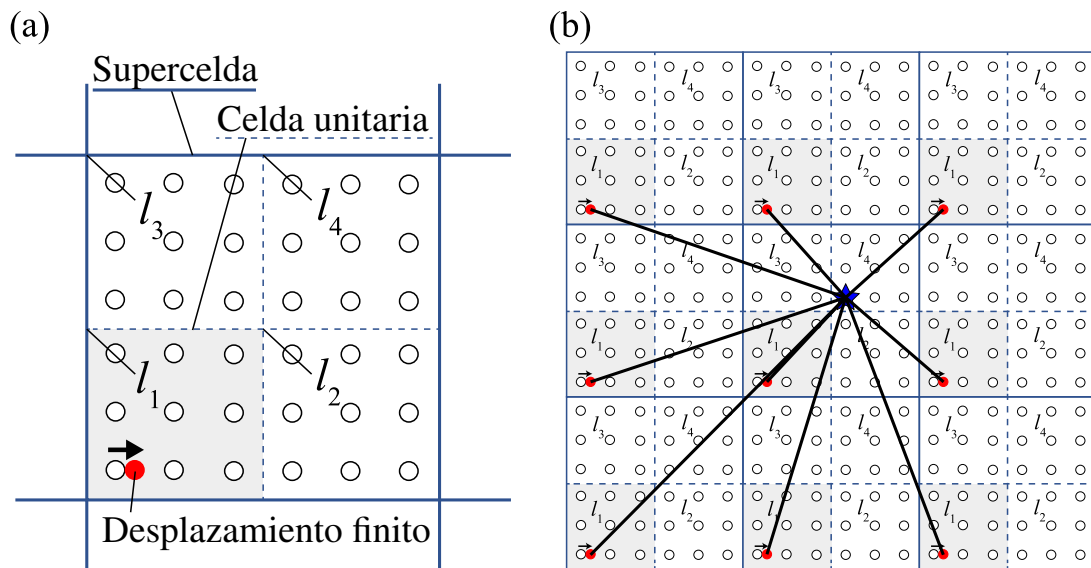


3.6. Módulo Phonopy

Para la obtención de una de las propiedades estructurales que nos indicarán la estabilidad dinámica de un material, viene siendo la gráfica de dispersión de fonones, esta se puede obtener computacionalmente dos metodologías, a través de la teoría funcional de perturbaciones o mediante la teoría de desplazamiento finito, este último es el usado por el módulo computacional Phonopy (Togo y Tanaka, 2015), el cuál procederemos a explicar la metodología usada detrás del desplazamiento finito. Lo que realiza Phonopy es trabajar en base a la celda unitaria (ya sea convencional o primitiva) y generar superceldas con determinados desplazamientos, estos desplazamientos no son generados aleatoriamente (a no ser que nosotros lo especifiquemos) si no que son determinados mediante el reconocimiento de su grupo espacial a través del módulo Spglib (Togo y Tanaka, 2018) junto con la generación de superceldas en la que se obtienen las fuerzas atómicas individuales, en el cuál, sólo es necesaria las fuerzas interatómicas del segundo orden para obtener los fonones, una ejemplificación de la metodología implementada por Phonopy se encuentra en la Figura 19

Figura 19

Metodología del desplazamiento finito implementado en el módulo Phonopy



Nota. (a) Una supercelda contiene celdas unitarias, donde los átomos se representan mediante círculos. Se introduce un desplazamiento finito en una de las celdas unitarias. l_1, l_2, l_3 y l_4 son los índices de los puntos de la red (o celdas unitarias) en la supercelda. El desplazamiento en la supercelda rompe la periodicidad dentro de la supercelda. (b) Las fuerzas en la supercelda se calculan bajo la condición de frontera periódica de la supercelda. El átomo cerca del centro de la figura (símbolo de estrella llena) siente los desplazamientos en todas las imágenes especulares de la superceldas. Adaptado de Togo et al. (2023)

3.7. Módulo Phono3py

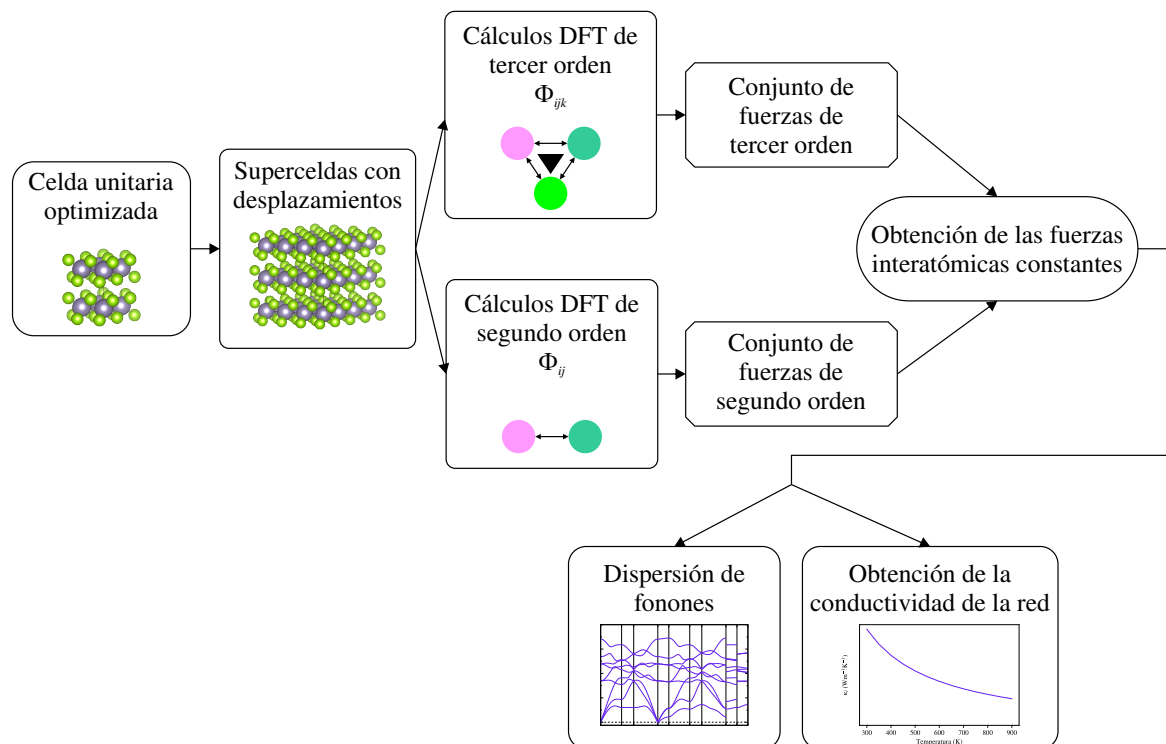
Una gran herramienta para obtener la conductividad de la red de un material pero que a su misma vez es costosa computacionalmente hablando, es el uso del módulo de Phono3py (Togo et al., 2023), este módulo, trabaja similarmente bajo la expansión de Taylor de la Ecuación 53, con la principal diferencia que la energía que se desea obtener debe ser dada por las fuerzas interatómicas de tercer orden, por lo que los

desplazamientos a considerar son mucho mayores a los del segundo orden.

Como observamos en la Figura 19, un solo átomo fue el que tuvo desplazarse para la consideración del segundo orden, pero en este caso, al tratar con un orden mayor, los desplazamientos mínimos son de dos átomos, generando por consecuencia, mayor número de desplazamientos. Una vez que tenemos las fuerzas interatómicas de segundo y tercer orden, se procede a usar la solución directa a la ecuación de Boltzmann de fonones linealizada desarrollada por Chaput (2013). El flujo de trabajo general para el módulo Phono3py, es trabajar en conjunto con el módulo de Phonopy (en conjunto en términos de que se usan los resultados de Phonopy para usarse en Phono3py)

Figura 20

Flujo de trabajo para el uso de las fuerzas interatómicas de segundo y tercer orden para obtener la gráfica de dispersión de fonones y la conductividad de la red



IV. Resultados y discusiones

4.1. Estudio de Convergencia

Uno de los primeros pasos que siempre se deben realizar para comenzar los cálculos DFT y obtener las propiedades de interés, es una debida prueba de convergencia, esta prueba de convergencia se basa principalmente en la optimización de puntos \vec{k} y de la energía de corte, recolectando la energía total del sistema mientras se le incrementan los valores (puntos \vec{k} y energía de corte), donde llegará un punto en el que la energía total del sistema no llega a fluctuar demasiado, siendo así, un parámetro óptimo para comenzar los cálculos y su respectiva minimización electrónica. Cabe recalcar que altos valores de puntos \vec{k} y energía de corte aumentan la precisión pero también incrementan el tiempo de espera junto con los recursos computacionales (memoria Ram y tiempo de espera), motivo de la existencia de esta sección. Los valores optimizados se muestran en la Tabla 1.

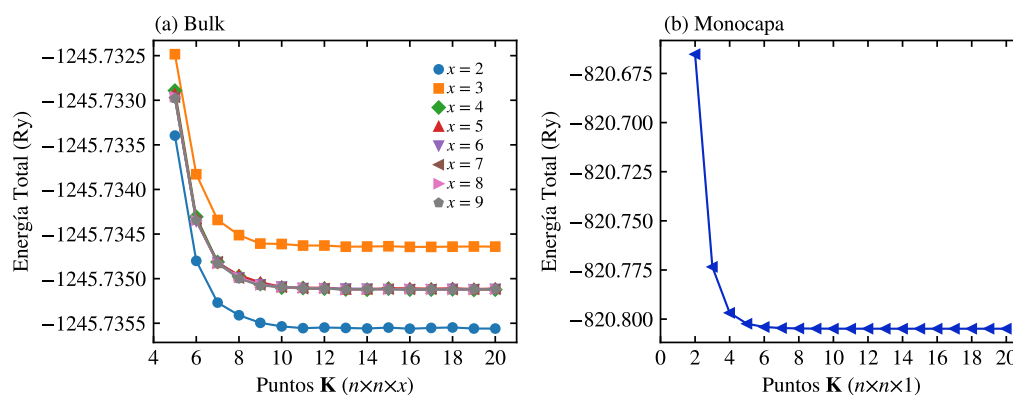
4.1.1. Convergencia de Puntos \vec{k}

Se muestreó la zona de Brillouin de las estructuras cristalinas del SnSe₂ en su forma Bulk y monocapa, lo que se tuvo en consideración para la toma de decision de estos puntos \vec{k} , es la periodicidad, cuando hablamos de materiales 3D, los puntos \vec{k} tienen que recorrer completamente todo el camino de un punto de alta simetría a otro, ya que no es lo mismo usar puntos \vec{k} simétricos para sistemas cúbicos de $n \times n \times n$ (donde n son los puntos \vec{k} a usar) comparado a sistemas hexagonales, en donde $a = b$, por lo que evaluamos cuidadosamente los puntos \vec{k} tomando en cuenta $n \times n \times x$, donde n representará los puntos \vec{k} a lo largo de los ejes a y b , siendo obligatoriamente iguales,

mientras que para el eje c , se usó el valor de x donde se varió su valor con la finalidad de observar una curva en la que no esté involucrado grandes cambios de energía, como se observa en la Figura 21 (a). En donde la energía total comenzó a estabilizarse cuando $n = 9$ y $x = 4$. En base a los resultados obtenidos, se determinó usar puntos \vec{k} de $11 \times 11 \times 6$ para los cálculos de SnSe_2 en la forma Bulk de esta tesis al no existir mucha fluctuación de la energía total. Por otro lado, para el caso de la monocapa de SnSe_2 , se usaron puntos \vec{k} de $n \times n \times 1$, la razón detrás de usar un punto \vec{k} a lo largo del eje c , radica en la existencia del vacío a lo largo de dicho eje, por que estamos hablando de una monocapa, donde el eje c está limitado en esa dirección. Como se observa en la Figura 21 (b), la energía total del sistema deja de fluctuar y se encuentra más estable a partir de los puntos \vec{k} de $9 \times 9 \times 1$.

Figura 21

Energía total del sistema en función de los puntos \vec{k} para SnSe_2 en su forma (a) Bulk y (b) monocapa



Nota. La figura muestra la energía total del sistema para SnSe_2 en su forma (a) Bulk y (b) monocapa al variar los puntos \vec{k} mediante el esquema de Monkhorst-Pack.

4.1.2. *Convergencia de la Energía de Corte*

Como mencionamos en la parte teórica, quien está involucrado en el inicio de los cálculos, es la llamada energía de corte, estableciendo una cantidad determinada de ondas planas para comenzar ciclo auto consistente y obtener resultados precisos. En la Figura 22 (a) y (b), se desarrolla lo mencionado anteriormente, evaluándose energías de corte en el rango de 10 Ry hasta 100 Ry, donde la fluctuación de energía comenzó a ser más estable alrededor de los 30 Ry para ambos casos, siendo como un resultado coherente el usar 50 Ry como la energía de corte para iniciar los cálculos de auto consistencia de esta tesis.

Figura 22

Energía total del sistema en función de la energía de corte para SnSe₂ en su forma (a) Bulk y (b) monocapa

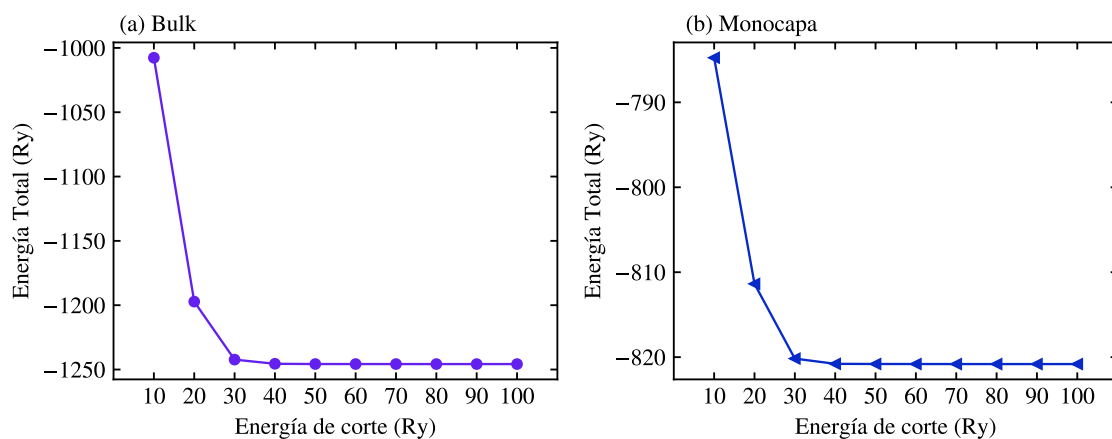


Tabla 1

Convergencia de puntos \vec{k} y energía de corte para SnSe₂ en su forma bulk y monocapa.

Dimensión	Puntos \vec{k}	Energía de corte (Ry)
3D	$11 \times 11 \times 6$	50
2D	$9 \times 9 \times 1$	50

4.2. Propiedades Estructurales

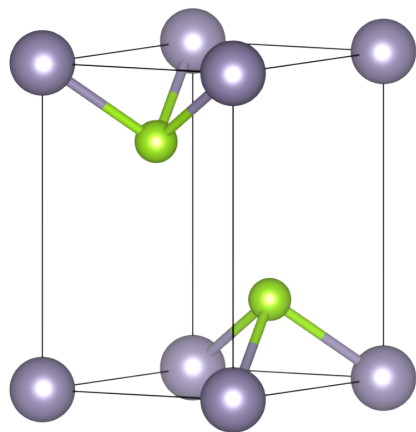
La principal propiedad estructural en materiales, es su respectivo parámetro de la red, dicho valor, se obtuvo mediante funcionales PBE, mediante criterios de convergencia de 10^{-10} Ry para el ciclo auto consistente, mientras que para la relajación iónica se utilizó 10^{-3} Ry/Bohr, la energía de corte usada fue de 50 Ry para SnSe₂ en su forma Bulk y monocapa, junto con una malla de puntos \vec{k} de $11 \times 11 \times 6$ para Bulk y $9 \times 9 \times 1$ para la monocapa, como se observó en la Tabla 1. Adicionalmente, para la monocapa, se usó un vacío de Å a lo largo del eje c , esto con la finalidad de reducir lo más posible la interacción entre el eje c debido a la periodicidad, esta decisión de 20 Å ya ha sido usada en otros estudios teóricos donde trabajaron con monocapas de calcogenuros (Fan, Zhang, Qing, y Yang, 2022; Li et al., 2018; Patel, Singh, Sonvane, Thakor, y Ahuja, 2020; Song, Zhou, Liu, Gu, y Zhang, 2017). Ambos compuestos, tanto 3D y 2D, son parte del sistema cristalino hexagonal y pertenecen al grupo espacial $P\bar{3}m1$, como se observa en la Figura 23 (a) y (b), siendo para SnSe₂ Bulk los parámetros de la red obtenidos de $a = b = 3,85$ Å y $c = 6,34$ Å, mientras que para la monocapa de SnSe₂, se obtuvo un parámetro de la red de $a = b = 3,84$ Å, el detalle para esta monocapa, como mencionamos anteriormente, es el vacío añadido, por lo que no existe como tal un valor del parámetro de la red de c ya que es considerado el vacío para anular perio-

dicidad. Una vista desde el eje c se encuentra en la Figura 24, en donde se observa la clara similitud entre su parámetro de la red a y posiciones atómicas para SnSe_2 en su forma Bulk y monocapa. Cabe aclarar, que para desarrollar esta monocapa, se utilizó el software VESTA en base a su forma Bulk (3D), también el uso de los funcionales para interacciones de Van der Waals propuesta por Grimme, específicamente, estamos hablando del funcional de Grimme-D3 (Grimme, Antony, Ehrlich, y Krieg, 2010). Los resultados de los parámetros de la red, longitud de enlace y ángulos de enlace se encuentran en la Tabla 2, donde se usaron funcionales PBE para obtenerlos.

Figura 23

Celda unitaria optimizada para SnSe_2 en su forma (a) Bulk y (b) monocapa mediante funcionales PBE

(a) Bulk



(b) Monocapa

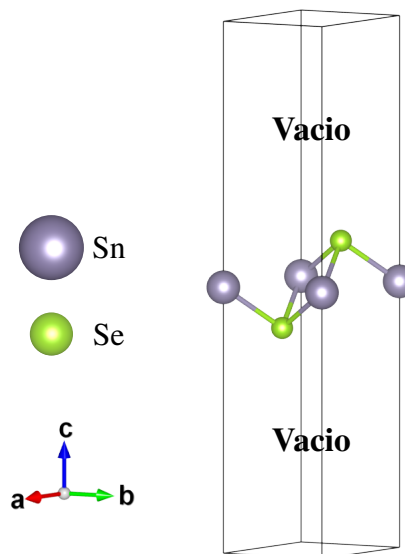
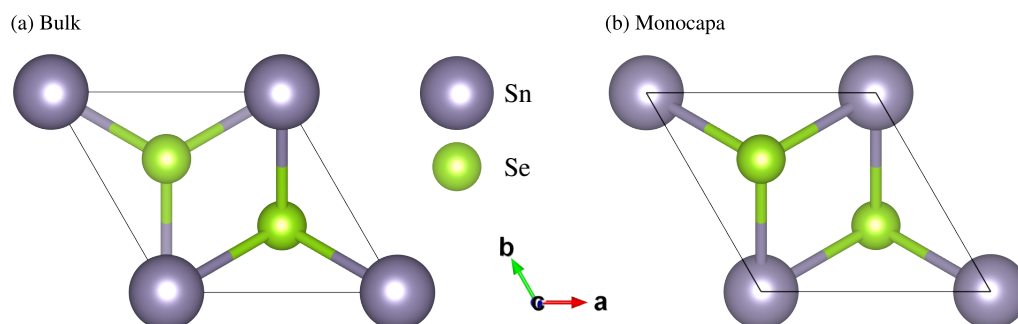


Figura 24

Vista superior a lo largo del eje c para SnSe_2 en su forma (a) Bulk y (b) monocapa

**Tabla 2**

Parámetros de la red (a , b y c) obtenidos mediante funcionales PBE para SnSe_2 en su forma Bulk y monocapa, en conjunto con otros resultados teóricos mediante DFT y experimentales.

Dimensión	Parámetros de celda (Å)	Dato teórico (Å)	Dato experimental (Å)
3D	$a = b = 3,85$	3,87	3,81
	$c = 6,34$	6,96	6,14
2D	$a = b = 3,84$	3,83	3,80
	$c = 20,00$	–	–

Nota. Los valores teóricos que se muestran fueron obtenidas de "*Layer-dependent properties of SnS_2 and SnSe_2 two-dimensional materials*", por Gonzalez y Oleynik (2016). Los valores experimentales fueron extraídos de "*Valence-band density of states and chemical bonding for several non-transition-metal layer compounds: SnSe_2 , PbI_2 , BiI_3 , and GaSe* ", por Schlüter y Cohen (1976) y "*Molecular beam epitaxy of large-area SnSe_2 with monolayer thickness fluctuation*", por Park et al. (2016)

Tabla 3

Parámetros de la red (a , b y c), denotando la longitud de enlace (d_{Sn-Se}), ángulos de enlace ($\theta_{Sn-Se-Sn}$) y grosor efectivo obtenidos mediante funcionales PBE para $SnSe_2$ en su forma Bulk y monocapa.

Dimensión	d_{Sn-Se} (Å)	d_{Se-Se} (Å)	$\theta_{Sn-Se-Sn}$ (deg.)	Grosor efectivo (Å)
3D	2,74	3,85	89,28	–
2D	2,74	3,90	89,16	7,07

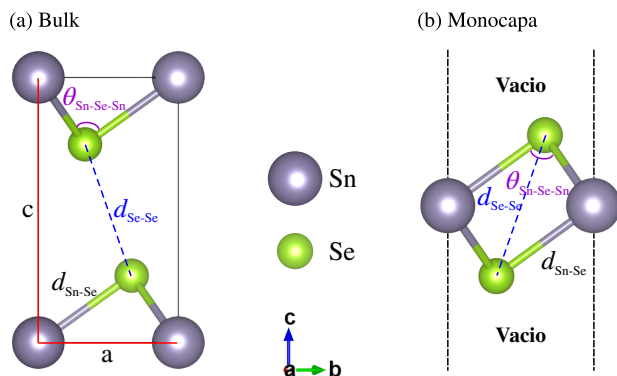
Como se observó en la Tabla 2, los parámetros de la red en ambas formas es relativamente similar y son cercanos a otros trabajos teóricos disponibles, mientras que comparados a otro trabajo experimental, se obtuvo un error de un 1,05 % para el parámetro de la red a y un error de 3,16 % para el parámetro de la red c en la forma Bulk, los resultados son comparados con el trabajo experimental de Schlüter y Cohen (1976). Por otro lado, para la monocapa, se obtuvo un porcentaje de error de 1.05 % para a a comparación del trabajo experimental obtenido por Park *et al.* (2016). Estos resultados son favorables ya que el error general fue relativamente bajo, demostrando que es realmente factible realizar simulaciones computacionales empleando DFT para obtener el parámetro de la red mediante funcionales PBE para el $SnSe_2$ en su forma Bulk y monocapa.

Por otro lado, en la Tabla 3 en conjunto con la Figura 25, las longitudes de enlace en ambas formas Bulk y monocapa del átomo Sn al átomo Se (d_{Sn-Se}) son las mismas, debido principalmente a que presentan prácticamente el mismo parámetro de la red a , mientras que la distancia de separación entre átomos de Se (d_{Se-Se}) cambió relativamente, esto debido a la dimensionalidad en la que se trabaja, en este caso, por ser un material 2D y no restringirse su optimización a lo largo del eje c . Por otro lado,

el ángulo entre los átomos de Sn y Se, están en el mismo rango, por el mismo motivo explicado anteriormente. Un caso especial para los materiales 2D, es la consideración de su espesor o grosor efectivo, este se obtiene tomando en cuenta la distancia entre el átomo superior y el inferior junto con la consideración de los radios de Van der Waals, siendo un grosor efectivo prácticamente el doble del grafeno, el cual fue de 3,35 Å de espesor obtenido por Ni *et al.* (2007) de manera experimental.

Figura 25

Vista lateral a lo largo del eje a para SnSe_2 en su forma (a) Bulk y (b) monocapa denotando la longitud de enlace ($d_{\text{Sn-Se}}$), ángulo de enlace ($\theta_{\text{Sn-Se-Sn}}$) y parámetro de la red (a y c)



Nota. $d_{\text{Sn-Se}}$ es la distancia entre el átomo de estaño y el átomo de selenio y $d_{\text{Se-Se}}$ es la distancia entre los dos átomos de selenio. El ángulo de enlace, $\theta_{\text{Sn-Se-Sn}}$, es el ángulo entre dos átomos de selenio y un átomo de estaño. Para la forma Bulk, se presentan los parámetros de la red a y c , mientras que para la forma de monocapa, sólo se presenta el parámetro de la red a .

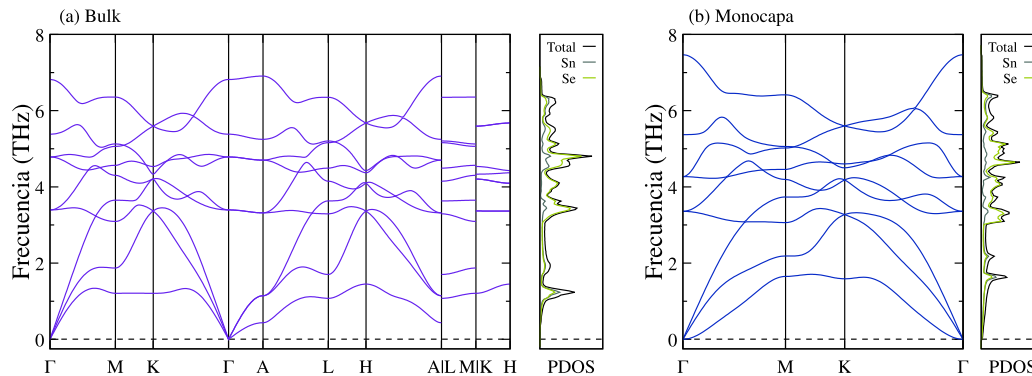
Siguiendo con los resultados, otro importante factor que nos indica si un material se puede sintetizar, es la gráfica de dispersión de fonones, dicha gráfica nos brinda información importante como los modos que presenta ($3N$ modos, donde N es el

número de átomos en la celda unitaria), ya que dichos modos deben ser reales técnicamente hablando, porque si existieran modos imaginarios (negativos), sería un indicio de que existe inestabilidad, esta inestabilidad es probable por dos casos, el primero que realmente el material es inestable y el segundo caso es que existe transición de fase a otra, un claro ejemplo son las Perovskitas, quienes presentan modos imaginarios como el SrTiO_3 , debido principalmente al cambio de fase de cúbica a tetragonal. En la Figura 26 se observa la gráfica de dispersión de fonones para SnSe_2 en su forma (a) Bulk y (b) monocapa obtenida mediante Phonopy (Togo y Tanaka, 2015) usando el método de desplazamientos finitos, donde existen 9 modos de los fonones, la característica principal se cumple, la inexistencia de modos imaginarios, lo cual es excelente ya que el SnSe_2 ya ha sido sintetizado con anterioridad tanto en Bulk como en monocapa, corroborando que existe estabilidad dinámica. Como se observa en la Figura 26 (a), hay 3 modos que empiezan en el punto gamma, presentando un comportamiento lineal, mientras que en la Figura 26 (b) se obtiene un comportamiento cuadrático en uno de sus modos, esto es debido principalmente al modo fuera del plano, comúnmente llamado ZA, este modo debe ser estrictamente cuadrático principalmente para obtener sus propiedades de fonones, ya que se ha comprobado con anterioridad en trabajos como los de Carrete *et al.* (2016) y Taheri, Pisana, y Singh (2021), donde demostraron que estas consideraciones en los modos acústicos son importantes para el tratamiento de materiales en dos dimensiones como las monocapas para el uso en propiedades de transporte de fonones, entre ellas, la conductividad de la red, el cuál es un factor clave y tiene un papel en la ecuación 75. Además, al no existir una separación entre los modos acústicos y ópticos, se genera una fuerte anarmonicidad, esta anarmonicidad también es clave para la conductividad de la red, la cuál explicaremos más detalladamente en su sección. Otro

factor no menos importante que se puede obtener es la contribución de los átomos a los modos de los fonones, los modos a bajas frecuencias (los acústicos) están dominados principalmente por átomos de Sn siguiéndole la contribución de los átomos de Se, esto por su relativa masa de los elementos, ya que al ser similares, ambos predominan en los modos acústicos, siendo átomos pesados los que dominan frecuencias bajas y los más livianos dominan las frecuencias altas. Además, los modos ópticos vienen siendo dominados principalmente por los átomos de Se.

Figura 26

Dispersión de fonones para SnSe₂ en su forma (a) Bulk y (b) monocapa con respecto a los puntos de alta simetría con la contribución de cada elemento químico involucrado mediante funcionales PBE



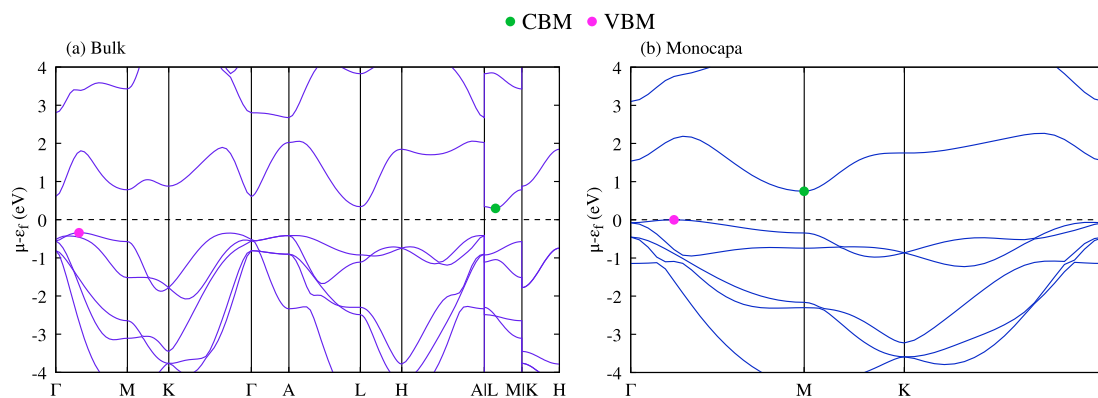
4.3. Propiedades Electrónicas

Las propiedades que generalmente se obtienen en experimentos, es el ancho de la banda prohibida, el cual mediante DFT es posible obtener al incluir los puntos de alta simetría con su respectiva ruta que pase por todo el cristal, en este caso, se realizaron los cálculos mediante funcionales PBE (Perdew *et al.*, 1996) junto con el funcional híbrido HSE06 (Heyd *et al.*, 2005), el motivo de usarlo es porque los funcionales PBE suelen

subestimar el valor de la banda prohibida. La obtención de la banda prohibida está denotada por la estructura de bandas, como se observa en la Figura 27 (a) y (b) obtenida mediante funcionales PBE, en donde la banda mínima de conducción está denotada por el color verde y la banda de máxima de valencia está denotada por el color rosado. Para el caso del SnSe_2 en su forma Bulk, se encuentra una banda prohibida indirecta de 0,64 eV, en donde la banda mínima de conducción se encuentra ubicada en el punto de alta simetría de U (entre $L - M$) y la banda máxima de valencia está ubicada en el punto de alta simetría de Σ (entre $\Gamma - M$), mientras que para la monocapa de SnSe_2 presenta una banda prohibida indirecto de 0,75 eV, con la banda mínima de conducción ubicada exactamente en el punto Γ de alta simetría y la banda máxima de valencia ubicada en Σ .

Figura 27

Estructura de bandas mediante funcionales PBE para SnSe_2 en su forma (a) Bulk y (b) monocapa con respecto a los puntos de alta simetría

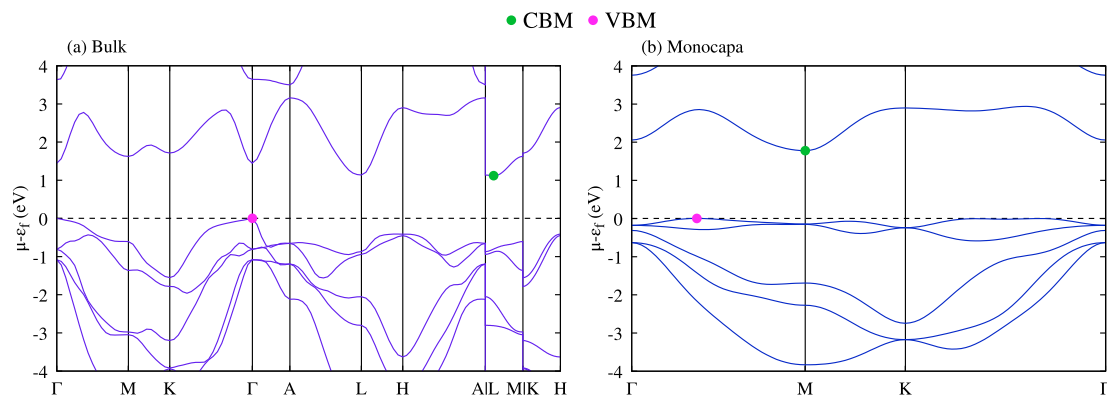


Por otro lado, al usar funcionales HSE06, la banda prohibida se incrementó pero manteniendo las características principales obtenidas y descritas con el funcional PBE,

como se puede observar en la Figura 28 (a) y (b), las características como la ubicación de las bandas de conducción y de valencia en los puntos U y Σ , respectivamente, la diferencia está dada por el desplazamiento de las bandas de energía, generando una banda prohibida de 1,07 eV para SnSe_2 en su forma bulk, el cual es certeramente cercano de su valor experimental, que es de 1,06 eV reportado por Evans y Hazelwood (1969), concluyendo en este caso, que se pudo predecir la banda prohibida con este funcional en específico con un error de 0,94 %, ya que concuerda nuestro resultado con otros trabajos teóricos como el de Gonzalez y Oleynik (2016) en los que también se usó el mismo funcional y obtuvieron una banda prohibida de 1,07 eV, concluyendo que este funcional HSE06 en específico, pudo obtener correctamente la banda prohibida, debido al procedimiento más rigurosos al momento de tratar la interacción electrónica. Por otro lado, para la monocapa SnSe_2 , se obtuvo una banda prohibida de 1,78 eV, siendo casi cercano a 1,73 eV obtenido por Zhou *et al.* (2015), con un margen de error de 2,89 %, siendo eficaz trabajar con este funcional para esta monocapa, replicando correctamente su comportamiento electrónico. Los resultados mencionados se encuentran resumidos en la Tabla 4

Figura 28

Estructura de bandas mediante funcionales HSE06 para SnSe₂ en su forma (a) Bulk y (b) monocapa con respecto a los puntos de alta simetría

**Tabla 4**

Banda prohibida (E_g) calculado con los funcionales PBE y HSE06 para SnSe₂ en su forma Bulk y monocapa, en comparación con datos experimentales y teóricos.

Dimensión	Tipo de banda prohibida	E_g^{PBE} (eV)	E_g^{HSE06} (eV)	Dato teórico (eV)	Dato experimental (eV)
3D	Indirecta	0,64	1,07	1,07	1,06
2D	Indirecta	0,75	1,78	0,87	1,73

Nota. Los valores teóricos y experimentales que se muestran fueron obtenidas de "Layer-dependent properties of SnS₂ and SnSe₂ two-dimensional materials", por Gonzalez y Oleynik (2016).

Ahora, otra de las importantes características es obtener la contribución de cada elemento químico a la banda prohibida, motivo por el cual presentamos en la Figura 29 y Figura 30 la estructura de bandas proyectada. Comenzando por la Figura 29 que corresponde a SnSe₂ en su forma Bulk, se observa que la banda de de conducción está dominada principalmente por los orbitales *s* del Sn y orbitales *p* del Se, mientras que

para la banda de valencia, esta prácticamente dominada por los átomos del Se con los orbitales p , mientras que para la monocapa de SnSe₂ se presenta un comportamiento similar, siendo la banda de valencia dominada por los orbitales p del átomos del Se y la banda de conducción también es dominada por los mismos orbitales p y los mismos átomos del Se. Conocer esta información es crucial ya que puede usarse de manera referencial para evaluar factores externos, como el dopaje o vacancias.

Figura 29

Estructura de bandas proyectada mediante funcionales PBE para SnSe₂ en su forma Bulk con respecto a los puntos de alta simetría

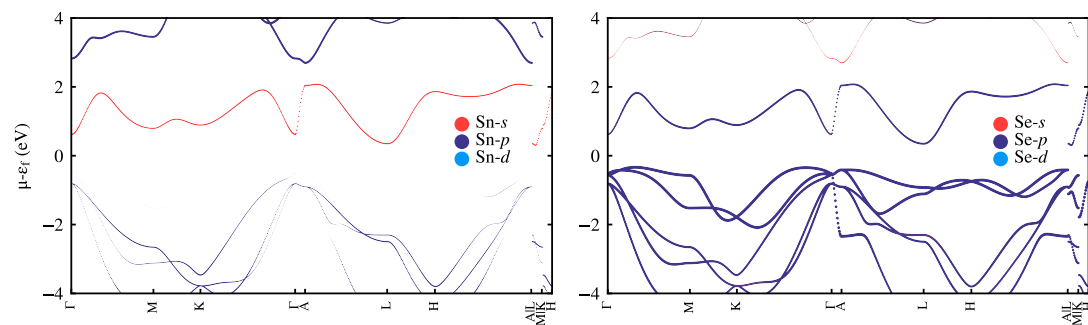
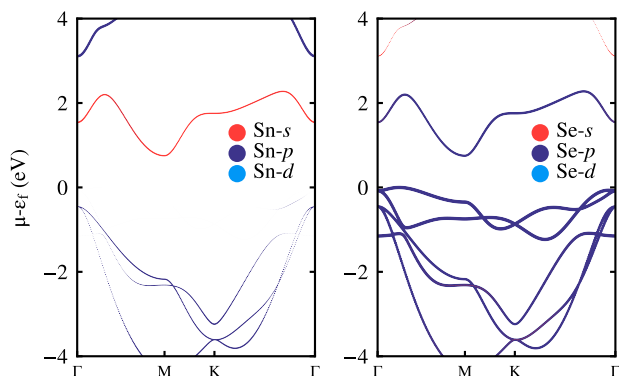


Figura 30

Estructura de bandas proyectada mediante funcionales PBE para SnSe₂ en su forma de monocapa con respecto a los puntos de alta simetría



4.4. Propiedades Termoeléctricas

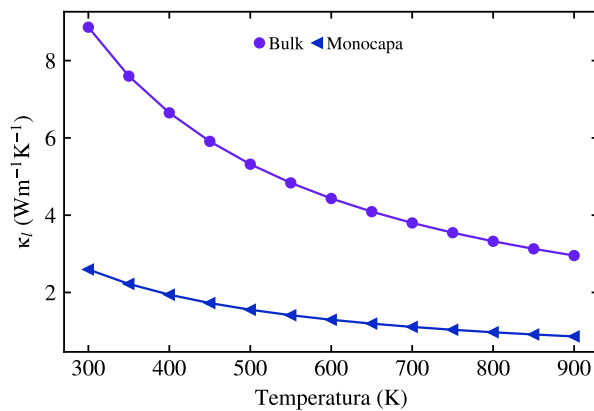
Una parte del posprocesamiento de los resultados de los autovalores obtenidos por Quantum-ESPRESSO, es dada mediante el módulos de Python como Phonopy (Togo y Tanaka, 2015), Phono3py (Togo *et al.*, 2023) y BoltzTraP2 (Carrete *et al.*, 2016). Como vimos en la Figura 26 (a) y (b), no se presentaron frecuencias imaginarias, esto es de crucial importancia cuando se trabaja con la conductividad de la red mediante la teoría funcional de la densidad, ya que se requiere principalmente que los resultados tengan sentido físico, en este caso, corroborar la existencia de frecuencias reales obtenida por las fuerzas de segundo orden armónicas. Mediante el módulo de Phonopy (Togo y Tanaka, 2015) obtuvimos las fuerzas interatómicas de segundo orden para el caso del sistema Bulk, se usó una supercelda de $5 \times 5 \times 3$, conteniendo 225 átomos, donde también los modos acústicos presentan un comportamiento lineal en el punto Γ , mientras que para la monocapa SnSe₂ se usó una supercelda de $6 \times 6 \times 1$ conteniendo

do 108 átomos, la fuerza de segundo orden armónica fue adicionalmente posprocesada para que se considere las condiciones de invariancia rotacional en el espacio libre, en donde nos aseguramos que el modo acústico fuera del plano ZA, sea estrictamente cuadrático en el punto Γ , siguiendo las restricciones propuestas por Born-Huang (Born y Huang, 1996). La necesidad de hacer esta consideración especial para la monocapa de SnSe_2 está en que nos aseguramos de que no existan frecuencias negativas en el punto Γ , ya que esto ha sido usualmente visto al no posprocesar correctamente los resultados debido a que la mayoría de paquetes informáticos de la teoría funcional de la densidad trabajan haciendo la suposición de que son sistema a granel, en otras palabras, un sistema 3D, generando así la existencia de frecuencias imaginarias en el punto Γ o en su defecto presentar el modo fuera del plano ZA de manera lineal, estos pequeños detalles son de crucial importancia cuando nos queremos asemejar a resultados cercanos a lo real al utilizar la solución directa a la ecuación de Boltzmann del fonón linealizado, ya que como se explicó en la Ecuación 59, esta depende de los modos de los fonones, tanto acústicos como ópticos y que los trabajos desarrollados por Carrete *et al.* (2016) y Taheri *et al.* (2021), donde explicaron detalladamente mediante comparación de resultados obtenidos experimentalmente junto con teóricos, la importancia de tomar dichas consideraciones en cuenta en materiales de dos dimensiones. Una vez tomamos el correcto procedimiento para la consideración de los fonones, usamos superceldas de $3 \times 3 \times 2$ y $3 \times 3 \times 1$ para SnSe_2 en su forma Bulk y monocapa, respectivamente, mediante el módulo de Phono3py (Togo *et al.*, 2023) la obtención de las fuerzas interatómicas de anarmónicas de tercer orden para finalmente obtener la conductividad de la red, la cuál se observa en la Figura 31, se obtiene que para SnSe_2 en su forma Bulk, se obtuvo una conductividad térmica de la red de $8,85 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, siendo muy cercano

a otro trabajo experimental desarrollado por Pham *et al.* (2020), donde obtuvieron $7,6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, mientras que para la monocapa de SnSe_2 se obtuvo una conductividad térmica de la red de $2,59 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, siendo cercano a $2,54 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ desarrollado por Xiao *et al.* (2021). Como es de esperarse, la conductividad de la red se reduce al incrementar la temperatura, esto debido a que también incrementan las colisiones entre los fonones en el compuesto, dando paso a una dispersión de fonones mayor. Esto verifica de la cercanía de los resultados de DFT junto con trabajos experimentales.

Figura 31

Conductividad térmica de la red de SnSe_2 en su forma Bulk y monocapa en función de la temperatura.



Ahora que conocemos la conductividad de la red proporcionada por las propiedades de transporte de fonones, procederemos a detallar los resultados obtenidos para las propiedades de transporte electrónico con la finalidad de la obtención de la figura de mérito ZT y sus parámetros asociados en el material SnSe_2 tanto en su forma Bulk (3D) como en monocapa (2D) a temperaturas de 300 y 900 K, haciendo hincapié en que los resultados están separados para portadores de carga de tipo p y tipo n , en donde los

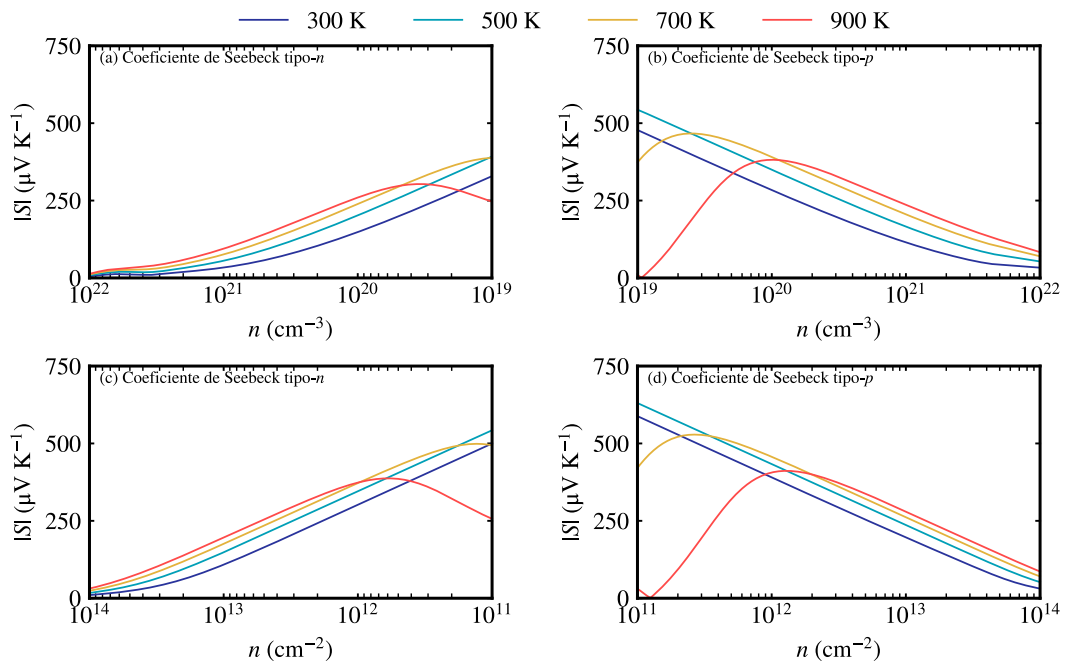
portadores de carga de tipo p representan los valores para los electrones y los portadores de carga de tipo n representan los valores para los huecos junto con el uso de mayores puntos \vec{k} , los cuales fueron 6 veces mayores a los mostrados en la Tabla 1 con la finalidad de tener mejores resultados. Los parámetros considerados incluyen el coeficiente Seebeck $|S|$ (μVK^{-1}), la conductividad eléctrica σ ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$), el factor de potencia PF ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2} \times 10^{-3}$), la conductividad térmica electrónica κ_e ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) y la concentración de portadores n (cm^{-3} para Bulk y cm^{-2} para monocapa). Los resultados se pueden observar de manera gráfica en las figuras correspondientes: el coeficiente Seebeck en la Figura 32, la conductividad eléctrica en la Figura 33, la contribución térmica electrónica en la Figura 34, el factor de potencia en la Figura 35, y la figura de mérito en la Figura 36. Estas gráficas se complementan respecto al óptimos valor de la figura de mérito ZT y que se muestran en la Tabla 5.

A 300 K, los portadores de carga de tipo- n para el material SnSe_2 tipo- n en su forma Bulk (3D) a una temperatura de 300 K, se obtuvo un coeficiente Seebeck de $153 \mu\text{VK}^{-1}$. Este valor es relativamente bajo, lo cual sugiere una eficiencia moderada en la generación de voltaje a partir de una diferencia de temperatura. La conductividad eléctrica alcanzó los $69626 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, indicando una buena capacidad para conducir corriente eléctrica. El factor de potencia obtenido fue de $1,63 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2} \times 10^{-3}$, lo que refleja una combinación moderada de coeficiente Seebeck y conductividad eléctrica. La conductividad térmica electrónica κ_e fue de $0,385 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, contribuyendo al flujo de calor a través del material. La figura de mérito ZT , que integra estos parámetros como vimos en la Ecuación 75, fue de 0,05, indicando una eficiencia termoeléctrica baja a una concentración de portadores de carga de $9,55 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$. Por otro lado, para la forma monocapa (2D) del material a la misma temperatura, el coeficiente Seebeck au-

mentó a $184 \mu\text{VK}^{-1}$, lo que sugiere una mayor capacidad para generar voltaje a partir de una diferencia de temperatura en comparación con la forma 3D. Sin embargo, la conductividad eléctrica disminuyó a $45286 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$. El factor de potencia fue de $1,53 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2} \times 10^{-3}$, ligeramente inferior al valor de la forma Bulk. La conductividad térmica electrónica fue de $0,219 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. La figura de mérito ZT aumentó a 0,16, reflejando una mejora en la eficiencia termoeléctrica en la forma 2D a una concentración de portadores de carga de $3,93 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

Figura 32

Coefficiente Seebeck para SnSe₂ en su forma (a,b) Bulk y (c,d) monocapa a 300 y 900 K para portadores de tipo-n y tipo-p

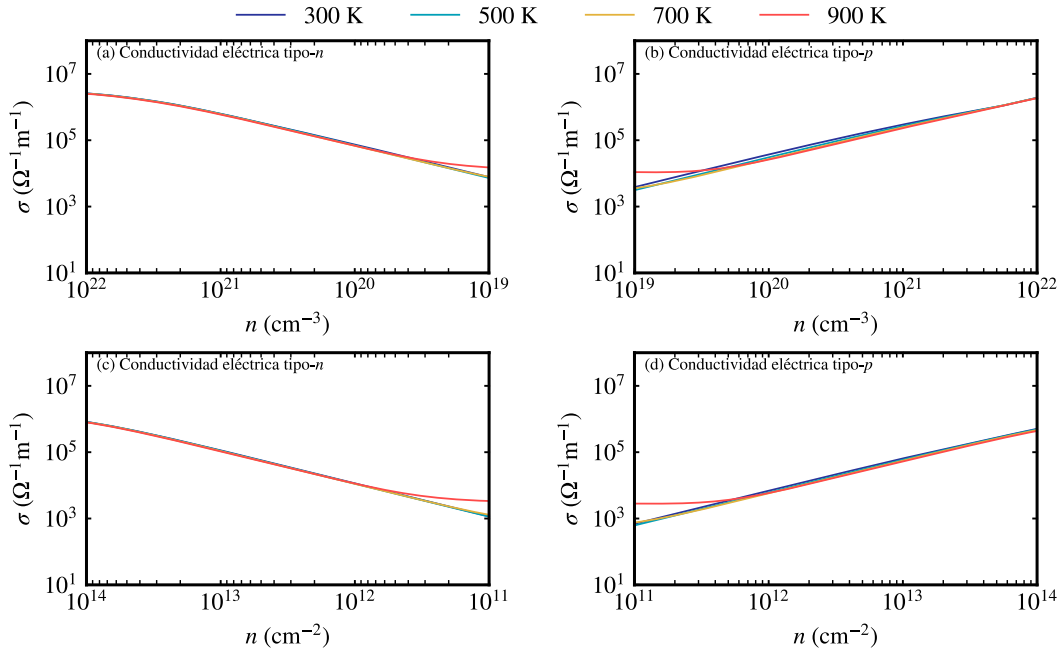


Paralelamente, los portadores de carga de tipo-p en forma Bulk (3D) a 300 K, el coeficiente Seebeck fue de $177 \mu\text{VK}^{-1}$, y la conductividad eléctrica alcanzó $144640 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$. Este valor de conductividad eléctrica es significativamente mayor que el del

tipo- n , lo que sugiere una mejor conductividad eléctrica. El factor de potencia resultante fue de $4,53 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2} \times 10^{-3}$, y la conductividad térmica electrónica fue de $0,722 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. La figura de mérito ZT fue de $0,14$, lo que indica una eficiencia termoeléctrica moderada a una concentración de portadores de carga de $3,94 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. En contraste con la monocapa (2D) de tipo- p a 300 K , el coeficiente Seebeck fue de $196 \mu\text{VK}^{-1}$ y la conductividad eléctrica fue de $64923 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$. El factor de potencia resultante fue de $2,49 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2} \times 10^{-3}$ y la conductividad térmica electrónica fue de $0,279 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. La figura de mérito ZT alcanzó $0,26$ a una concentración de portadores de carga de $1,00 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, lo que representa una mejora significativa en la eficiencia termoeléctrica en comparación con la forma 3D. La razón de obtener mayor eficiencia en la monocapa de SnSe_2 radica en parte de lo mostrado en la teoría, especialmente en la Ecuación 65, en donde el coeficiente de Seebeck tiene dependencia en la masa efectiva y concentración de portadores de carga n , en este caso, como se observa en la Figura 32, al aumentar la concentración de portadores de carga, disminuye el coeficiente de Seebeck, comportamiento opuesto que presentan las Figuras 33 y 34, debido a que como vimos también en la Ecuación 68, la dependencia también ocurre con respecto a la masa efectiva y la concentración de portadores de carga, por lo que se van reduciendo al incrementar la concentración de portadores carga.

Figura 33

Conductividad eléctrica para SnSe₂ en su forma (a,b) Bulk y (c,d) monocapa a 300 y 900 K para portadores de carga de tipo-n y tipo-p

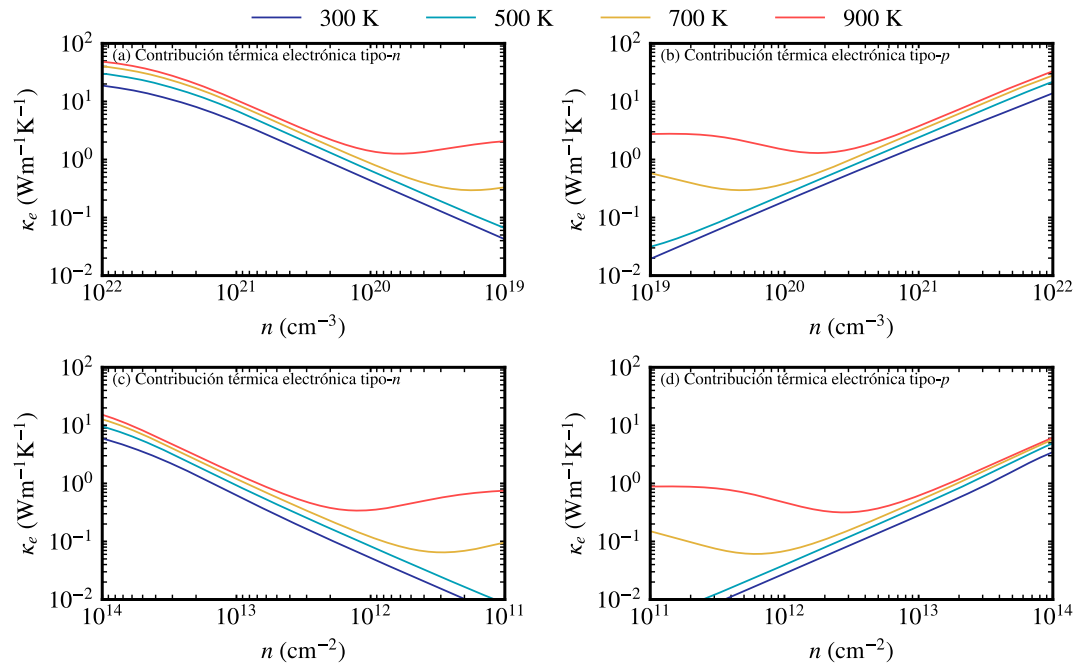


A 900 K, los portadores de carga de tipo-n del SnSe₂ en su forma Bulk (3D) presenta un coeficiente Seebeck fue de $237 \mu\text{VK}^{-1}$, un valor que refleja una mayor capacidad de generación de voltaje en comparación con la temperatura más baja. La conductividad eléctrica aumentó a $108534 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$. El factor de potencia fue de $6,10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2} \times 10^{-3}$, y la conductividad térmica electrónica aumentó significativamente a $1,838 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. La figura de mérito ZT fue de 1,02, indicando una mejora considerable en la eficiencia termoeléctrica a altas temperaturas a una concentración de portadores de carga de $1,63 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Mientras que para la monocapa (2D) de tipo-n a 900 K, el coeficiente Seebeck fue aún mayor, alcanzando $269 \mu\text{VK}^{-1}$. La conductividad eléctrica fue de $49856 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$. El factor de potencia resultante fue de 3,61

$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2} \times 10^{-3}$ y la conductividad térmica electrónica fue de $0,597 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. La figura de mérito ZT fue notablemente alta, alcanzando 1,98, lo que representa una eficiencia termoeléctrica excepcional a una concentración de portadores de $4,21 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

Figura 34

Contribución térmica electrónica para SnSe₂ en su forma (a,b) Bulk y (c,d) monocapa a 300 y 900 K para portadores tipo-n y tipo-p



Consecuentemente, para los portadores de carga de tipo-p se tiene que el SnSe₂ en su forma Bulk (3D) a 900 K el coeficiente Seebeck es de $276 \mu\text{VK}^{-1}$ y la conductividad eléctrica obtenida fue de $161842 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$. El factor de potencia resultante fue de $12,33 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2} \times 10^{-3}$ y la conductividad térmica electrónica fue de $2,439 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. La figura de mérito ZT fue de 1,83, lo que indica una alta eficiencia termoeléctrica a una concentración de portadores de carga de $6,20 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Para la

monocapa de SnSe₂ de tipo-*p* a 900 K, el coeficiente Seebeck fue de 280 μVK^{-1} y la conductividad eléctrica fue de 59315 $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$. El factor de potencia resultante fue de $4,65 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2} \times 10^{-3}$ y la conductividad térmica electrónica fue de $0,623 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. La figura de mérito ZT fue la más alta registrada, alcanzando un valor de 2,51, con una concentración de portadores de carga de $1,02 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Lo que se recalca a comparación de la temperatura ambiente es el coeficiente de Seebeck, el cual exhibe el efecto bipolar que provoca que inicialmente se tenga relativamente bajo coeficiente de Seebeck a bajos niveles de concentración de portadores de carga bajos pero que mientras avanza la concentración de portadores de carga se incrementa, llega a tener un pico máximo para proceder con su comportamiento habitual de presentar bajo coeficiente de Seebeck al incrementar la concentración de portadores de carga.

Figura 35

Factor de potencia para SnSe_2 en su forma (a,b) Bulk y (c,d) monocapa a 300 y 900 K para portadores tipo-n y tipo-p

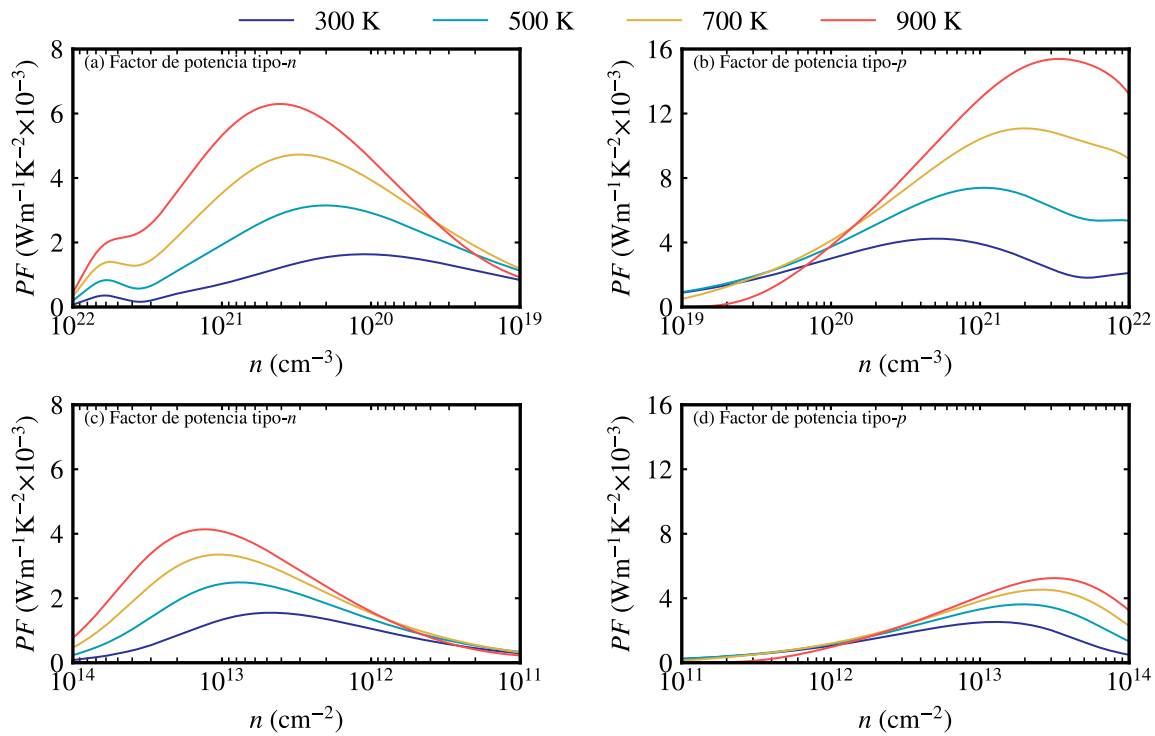


Figura 36

Figura de mérito ZT para SnSe_2 en su forma (a,b) Bulk y (c,d) monocapa a 300 y 900 K para portadores tipo- n y tipo- p .

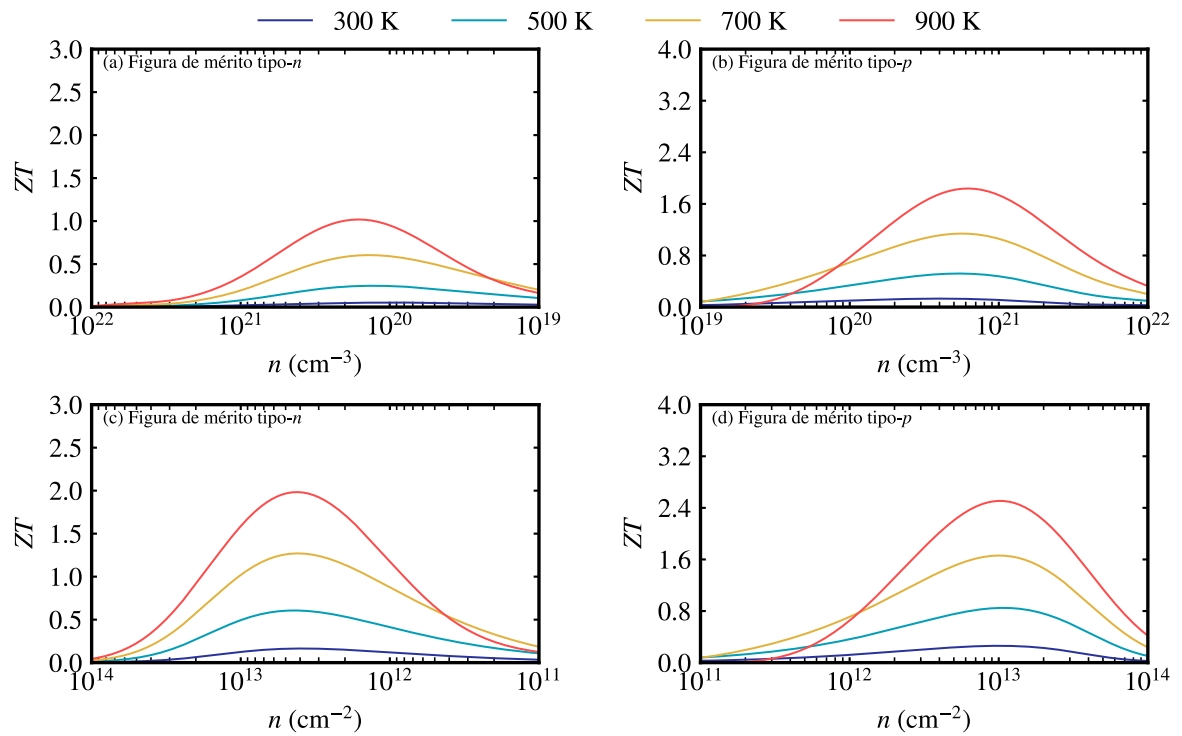


Tabla 5

La figura de mérito adimensional óptima calculada (ZT) y el correspondiente coeficiente Seebeck $|S|$ (μVK^{-1}), conductividad eléctrica σ ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$), factor de potencia PF ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2} \times 10^{-3}$), conductividad térmica electrónica κ_e ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), y concentración de portadores n (cm^{-3} para Bulk y cm^{-2} para monocapa) de tipo- n y tipo- p para SnSe_2 en su forma Bulk (3D) y monocapa (2D) a 300 y 900 K

T	Tipo	Forma	$ S $	σ	PF	κ_e	ZT	n
300	tipo- n	3D	153	69626	1,63	0,385	0,05	$9,55 \times 10^{19}$
		2D	184	45286	1,53	0,219	0,16	$3,93 \times 10^{12}$
	tipo- p	3D	177	144640	4,53	0,722	0,14	$3,94 \times 10^{20}$
		2D	196	64923	2,49	0,279	0,26	$1,00 \times 10^{13}$
900	tipo- n	3D	237	108534	6,10	1,838	1,02	$1,63 \times 10^{20}$
		2D	269	49856	3,61	0,597	1,98	$4,21 \times 10^{12}$
	tipo- p	3D	276	161842	12,33	2,439	1,83	$6,20 \times 10^{20}$
		2D	280	59315	4,65	0,623	2,51	$1,02 \times 10^{13}$

Conclusiones

Se logró determinar las propiedades estructurales, electrónicas y termoeléctricas del SnSe₂ en su forma bulk y monocapa mediante el uso de la teoría del funcional de la densidad (DFT) y la teoría de transporte de Boltzmann, siendo los resultados muy cercanos a los experimentales y teóricos disponibles.

Bajo cálculos teóricos utilizando DFT obtuvimos las propiedades estructurales del SnSe₂ en su forma Bulk y monocapa, demostrando estabilidad dinámica corroborando la inexistencia de frecuencias imaginarias. Los parámetros de la red obtenidos fueron de 3,85 Å para SnSe₂ en su forma Bulk y 3,84 Å para la monocapa de SnSe₂, con un porcentaje de error menor a 3,5 % respecto a resultados experimentales, corroborando que la teoría funcional de la densidad es capaz de predecir certeramente las propiedades estructurales de este estudio.

Las propiedades electrónicas del SnSe₂ en su forma Bulk y monocapa, indican que la banda prohibida obtenida fue de 1,07 (1,78) eV para SnSe₂ en su forma Bulk (monocapa), con un error menor a 3 %, corroborando la eficacia de la teoría funcional de la densidad para simular las propiedades electrónicas de este estudio. Recalcando también que la contribución de la banda de valencia está dominada por el orbital *p* del Selenio y la banda de conducción está dominada principalmente por los orbitales *p* del Selenio junto con los orbitales *s* del estaño.

Utilizando DFT y la teoría de transporte de Boltzmann se desarrollaron las propiedades termoeléctricas del SnSe₂ en su forma Bulk y monocapa, obteniendo una baja conductividad de la red para SnSe₂ en su forma de monocapa de 2,59 Wm⁻¹K⁻¹, mientras que para su forma Bulk, se obtuvo una conductividad de la red de 8,85 Wm⁻¹K⁻¹,

lo cual evidencia que la reducción de las dimensiones afecta a las propiedades de fonones, en este caso, la conductividad de la red, lo cual da como resultado a una figura de mérito ZT máxima de 1,83 para SnSe_2 en su forma Bulk, mientras que para su forma de monocapa se alcanzó un máximo valor de 2,56, dejando en evidencia que la monocapa de SnSe_2 puede ser un material prometedor para aplicaciones termoeléctricas.

Recomendaciones

- Emplear funcionales de correlación intercambio acorde a la investigación a realizarse, siendo los funcionales híbridos pieza clave en el aspecto de las propiedades electrónicas, esto debido a la subestimación de los funcionales PBE al tratar correctamente densidad de electrones.
- Una correcta prueba de convergencia debe realizarse siempre para empezar a realizar cálculos teóricos, ya que de otro modo, se tiende a perder precisión cuando no hay una correcta convergencia en la energía total del sistema.
- Tomar en cuenta que no deben existir frecuencias imaginarias en la gráfica de dispersión de fonones al momento de calcular la conductividad térmica de la red, ya que afectan los resultados, mientras que para sistemas 2D, verificar que sea estrictamente cuadrático el modo fuera del plano ZA.
- Para resultados precisos de las propiedades termoeléctricas mediante BoltzTraP2, es recomendable usar más del triple de puntos- \mathbf{k} de lo común, esto debido a que BoltzTraP2, obtiene las propiedades de transporte electrónico tomando en cuenta los autovalores de energía en el espacio recíproco (más puntos \mathbf{k} es equivalente a detallar más precisamente la zona de Brillouin).

Referencias

- Addou, O., Touia, A., y Benyahia, K. (2023). Calculation of structural, electronic, optical, and thermoelectric properties of XPdBi (X= La, Sc, Y): Materials for optoelectronic devices. *Acta Physica Polonica A ISSN 1898-794X*, 143(3). doi: 10.12693/APhysPolA.143.252
- Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24), 17953. doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953
- Born, M., y Huang, K. (1996). *Dynamical theory of crystal lattices*. Oxford university press.
- Born, M., y Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20), 457-484. doi: 10.1002/andp.19273892002
- Brown, T. L. (2009). *Chemistry: the central science*. Pearson Education.
- Carrete, J., Li, W., Lindsay, L., Broido, D. A., Gallego, L. J., y Mingo, N. (2016). Physically founded phonon dispersions of few-layer materials and the case of borophene. *Materials Research Letters*, 4(4), 204–211. doi: 10.1080/21663831.2016.1174163
- Chaput, L. (2013). Direct solution to the linearized phonon boltzmann equation. *Physical review letters*, 110(26), 265506. doi: 10.1103/PhysRevLett.110.265506
- Chaput, L., Togo, A., Tanaka, I., y Hug, G. (2011). Phonon-phonon interactions in transition metals. *Physical Review B*, 84(9), 094302. doi: 10.1103/PhysRevB.84.094302
- Chermette, H. (1998). Density functional theory: a powerful tool for theoretical studies in coordination chemistry. *Coordination chemistry reviews*, 178, 699–721. doi:

10.1016/S0010-8545(98)00179-9

- Csonka, G. I., Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Philipsen, P. H., Lebègue, S., Paier, J., ... Ángyán, J. G. (2009). Assessing the performance of recent density functionals for bulk solids. *Physical Review B*, 79(15), 155107. doi: 10.1103/PhysRevB.79.155107
- Evans, B., y Hazelwood, R. (1969). Optical and electrical properties of SnS₂. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2(11), 1507. doi: 10.1016/0025-5408(96)00125-0
- Fan, Q., Zhang, W., Qing, H., y Yang, J. (2022). Exceptional thermoelectric properties of bilayer gese: first principles calculation. *Materials*, 15(3), 971. doi: 10.3390/ma15030971
- Flores, E. M., Moreira, M. L., y Piotrowski, M. J. (2020). Structural and electronic properties of bulk ZnX (X= O, S, Se, Te), ZnF₂, and ZnO/ZnF₂: A DFT investigation within PBE, PBE+ U, and hybrid HSE functionals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 124(19), 3778–3785. doi: 10.1021/acs.jpca.9b11415
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., ... Dabo, I. (2009a). Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39), 395502.
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., ... Wentzovitch, R. M. (2009b, 9). Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21, 395502. doi: 10.1088/0953-8984/21/39/395502
- Gomes, J., Fajín, J. L., Teixeira, C., Gomes, P., S. Pillai, R., Novell-Leruth, G., ... Jorge, M. (2013, 03). Density functional treatment of interactions and chemical

reactions at surfaces. En (p. Density functional treatment of interactions and chemical reactions at surfaces).

Gonzalez, J. M., y Oleynik, I. I. (2016). Layer-dependent properties of SnS₂ and SnSe₂ two-dimensional materials. *Physical Review B*, 94(12), 125443. doi: 10.1103/PhysRevB.94.125443

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: 10.1063/1.3382344

Hafner, J. (2008). Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. *Journal of computational chemistry*, 29, 2044-2078. doi: 10.1002/jcc.21057

Hashir, P., Pradyumnan, P., Wani, A. F., y Kaur, K. (2022). Experimental and first-principles thermoelectric studies of bulk ZnO. En *Iop conference series: Materials science and engineering* (Vol. 1263, p. 012025). doi: 10.1088/1757-899X/1263/1/012025

Heyd, J., Peralta, J. E., Scuseria, G. E., y Martin, R. L. (2005). Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional. *The Journal of chemical physics*, 123(17), 174101. doi: 10.1063/1.2085170

Himmetoglu, B., Floris, A., de Gironcoli, S., y Cococcioni, M. (2014, 1). Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+U description of correlated systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, 114, 14-49. doi: 10.1002/qua.24521

- Hohenberg, P., y Kohn, W. (1964, 11). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, *136*, B864-B871. doi: 10.1103/PhysRev.136.B864
- 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: 10.1063/1.4812323
- Koch, W., y Holthausen, M. C. (2015). *A chemist's guide to density functional theory*. John Wiley & Sons.
- Kohn, W., y Sham, L. J. (1965, 11). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, *140*, A1133-A1138. doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133
- Konstantinou, G., Kyratsi, T., y Louca, L. S. (2022, 6). Design of a thermoelectric device for power generation through waste heat recovery from marine internal combustion engines. *Energies*, *15*, 4075. doi: 10.3390/en15114075
- Kresse, G., y Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical review b*, *59*(3), 1758. doi: 10.1103/PhysRevB.59.1758
- Kumar, D. K., Popuri, S. R., Swami, S. K., Onuoha, O. R., Bos, J.-W. G., Chen, B., ... Upadhyaya, H. (2019). Screen printed tin selenide films used as the counter electrodes in dye sensitized solar cells. *Solar Energy*, *190*, 28–33. doi: 10.1016/j.solener.2019.07.066
- 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: 10.1039/C8CP04337J

- Liu, S., Wang, J., Shao, J., Ouyang, D., Zhang, W., Liu, S., ... Zhai, T. (2022). Nanopatterning technologies of 2D materials for integrated electronic and optoelectronic devices. *Advanced Materials*, 34(52), 2200734. doi: 10.1002/adma.202200734
- Lu, A., Zhu, H., Xiao, J., Chuu, C., Han, Y., Chiu, M., ... Li, L. (2017). Janus monolayers of transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*, 12(8), 744–749. doi: 10.1038/nnano.2017.100
- Madsen, G. K., Carrete, J., y Verstraete, M. J. (2018). BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients. *Computer Physics Communications*, 231, 140–145. doi: 10.1016/j.cpc.2018.05.010
- Maleki, A., Ghomi, M., Nikfarjam, N., Akbari, M., Sharifi, E., Shahbazi, M.-A., ... Mehdi (2022). Biomedical applications of MXene-integrated composites: regenerative medicine, infection therapy, cancer treatment, and biosensing. *Advanced Functional Materials*, 32(34), 2203430. doi: 10.1002/adfm.202203430
- Meng, F., Chen, L., Feng, Y., y Xiong, B. (2017, 9). Thermoelectric generator for industrial gas phase waste heat recovery. *Energy*, 135, 83-90. doi: 10.1016/j.energy.2017.06.086
- Minnich, A., Dresselhaus, M. S., Ren, Z., y Chen, G. (2009). Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects. *Energy & Environmental Science*, 2(5), 466–479. doi: 10.1039/B822664B
- Momma, K., y Izumi, F. (2008). VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Journal of Applied crystallography*, 41(3), 653–658. doi: 10.1107/S0021889808012016

- Ni, Z., Wang, H., Kasim, J., Fan, H., Yu, T., Wu, Y. H., ... Shen, Z. (2007). Graphene thickness determination using reflection and contrast spectroscopy. *Nano letters*, 7(9), 2758–2763. doi: 10.1021/nl071254m
- 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.110289
- Park, Y. W., Jerng, S.-K., Jeon, J. H., Roy, S. B., Akbar, K., Kim, J., ... others (2016). Molecular beam epitaxy of large-area SnSe₂ with monolayer thickness fluctuation. *2D Materials*, 4(1), 014006. doi: 10.1016/j.cpc.2018.05.010
- 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: 10.1021/acsami.0c13960
- Perdew, J. P., Burke, K., y Ernzerhof, M. (1996, 10). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77, 3865-3868. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
- Perdew, J. P., y Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10), 5048. doi: 10.1103/PhysRevB.23.5048
- Peter, Y., y Cardona, M. (2010). *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*. Springer Science & Business Media.
- Pham, A.-T., Vu, T. H., Cheng, C., Trinh, T. L., Lee, J.-E., Ryu, H., ... others (2020). High-quality SnS₂ single crystals: electronic and thermoelectric properties. *ACS Applied Energy Materials*, 3(11), 10787–10792. doi: 10.1021/acsaem.0c01846

- Pöhls, J.-H., Chanakian, S., Park, J., Ganose, A. M., Dunn, A., Friesen, N., ... Anubhav (2021). Experimental validation of high thermoelectric performance in RECuZnP₂ predicted by high-throughput dft calculations. *Materials Horizons*, 8(1), 209–215. doi: 10.1039/D0MH01112F
- Qu, X., Wang, W., Lv, S., y Jia, D. (2011). Thermoelectric properties and electronic structure of Al-doped ZnO. *Solid State Communications*, 151(4), 332–336. doi: 10.1016/j.ssc.2010.11.020
- Rappe, A. M., Rabe, K. M., Kaxiras, E., y Joannopoulos, J. (1990). Optimized pseudopotentials. *Physical Review B*, 41(2), 1227. doi: 10.1103/PhysRevB.41.1227
- Rosa, R. G. T. (2017). Hartree-fock method. *Instituto de Fisica de Sao Carlos, Universidade de Sao Paulo*. Descargado el 17 de julio de 2024, de <https://www.ifsc.usp.br/~strontium/Teaching/Material2014-1%20SFI5774%20Mecanicaquantica/Seminario%20-%20Ramon%20-%200%20metodo%20de%20Hartree-Fock.pdf>
- Schlüter, M., y Cohen, M. L. (1976). Valence-band density of states and chemical bonding for several non-transition-metal layer compounds: SnSe₂, PbI₂, BiI₃, and GaSe. *Physical Review B*, 14(2), 424. doi: 10.1103/PhysRevB.14.424
- Sikam, P., Moontragoon, P., Ikonik, Z., Kaewmaraya, T., y Thongbai, P. (2019). The study of structural, morphological and optical properties of (Al, Ga)-doped ZnO: DFT and experimental approaches. *Applied Surface Science*, 480, 621–635. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.02.255
- Singh, J. (2007). *Appendix B: Boltzmann Transport Theory*. Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P., y Sánchez-

- Portal, D. (2002, 3). The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *14*, 2745-2779. doi: 10.1088/0953-8984/14/11/302
- 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: 10.1016/j.physb.2017.05.054
- Taheri, A., Pisana, S., y Singh, C. V. (2021). Importance of quadratic dispersion in acoustic flexural phonons for thermal transport of two-dimensional materials. *Physical Review B*, *103*(23), 235426. doi: 10.1103/PhysRevB.103.235426
- Tang, K., Wang, Y., Gong, C., Yin, C., Zhang, M., Wang, X., y Xiong, J. (2022). Electronic and photoelectronic memristors based on 2D materials. *Advanced Electronic Materials*, *8*(4), 2101099. doi: 10.1002/aelm.202101099
- Tassara, E., Oliveri, C., Vezzulli, L., Cerrano, C., Xiao, L., Giovine, M., y Pozzolini, M. (2023). 2D Collagen Membranes from Marine Demosponge *Chondrosia reniformis* (Nardo, 1847) for Skin-Regenerative Medicine Applications: An In Vitro Evaluation. *Marine Drugs*, *21*(8), 428. doi: 10.3390/md21080428
- Thanthiriwatte, K. S., Hohenstein, E. G., Burns, L. A., y Sherrill, C. D. (2011). Assessment of the performance of DFT and DFT-D methods for describing distance dependence of hydrogen-bonded interactions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, *7*(1), 88–96. doi: 10.1021/ct100469b
- Togo, A., Chaput, L., Tadano, T., y Tanaka, I. (2023). Implementation strategies in Phonopy and Phono3py. *Journal of Physics: Condensed Matter*. doi: 10.1088/1361-648X/acd831
- Togo, A., y Tanaka, I. (2015). First principles phonon calculations in materials science.

- Scripta Materialia*, 108, 1–5. doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.07.021
- Togo, A., y Tanaka, I. (2018). Spglib: a software library for crystal symmetry search. *arXiv preprint arXiv:1808.01590*. doi: 10.48550/arXiv.1808.01590
- Troullier, N., y Martins, J. L. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical review B*, 43(3), 1993. doi: 10.1103/PhysRevB.43.1993
- Tsubota, T., Ohtaki, M., Eguchi, K., y Arai, H. (1997). Thermoelectric properties of Al-doped ZnO as a promising oxide material for high-temperature thermoelectric conversion. *Journal of Materials Chemistry*, 7(1), 85–90. doi: 10.1016/10.1039/A602506D
- Van Rossum, G., Drake, y L, F. (1995). *Python reference manual* (Vol. 111). Centrum voor Wiskunde en Informatica Amsterdam.
- Wang, V., Tang, G., Liu, Y.-C., Wang, R.-T., Mizuseki, H., Kawazoe, Y., ... Geng, W. T. (2022). High-throughput computational screening of two-dimensional semiconductors. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 13(50), 11581–11594. doi: 10.1021/acs.jpcclett.2c02972
- Williams, T., y Kelley, C. (2013, April). *gnuplot 4.6: an interactive plotting program*. <http://gnuplot.sourceforge.net/>.
- Xiao, P., Chavez-Angel, E., Chaitoglou, S., Sledzinska, M., Dimoulas, A., Sotomayor Torres, C. M., y El Sachat, A. (2021). Anisotropic thermal conductivity of crystalline layered SnS₂. *Nano letters*, 21(21), 9172–9179. doi: 10.1021/acs.nanolett.1c03018
- Zhang, J., Jia, S., Kholmanov, I., Dong, L., Er, D., Chen, W., ... Li (2017). Janus monolayer transition-metal dichalcogenides. *ACS nano*, 11(8), 8192–8198. doi: 10.1021/acsnano.7b03186

Zhou, X., Gan, L., Tian, W., Zhang, Q., Jin, S., Li, H., ... Zhai, T. (2015). Ultrathin SnSe₂ flakes grown by chemical vapor deposition for high-performance photodetectors. *Advanced Materials*, 27(48), 8035–8041. doi: 10.1016/0025-5408(96)00125-0

ANEXOS

Figura A1

Un estudio más profundo centrado en la monocapa SnSe₂ y otros compuestos, ha sido publicada en un artículo científico.



Biaxial strain effects on electronic, transport, and thermoelectric properties of SnX₂ (X = Se, Te) and Janus SnSeTe 1T-monolayers[☆]

Efracio Mamani Flores^{a,*}, Victor José Ramirez Rivera^{a,1}, Elisban Juani Sacari Sacari^a, Julio R. Sambrano^c, Mario Lucio Moreira^b, Maurício Jeomar Piotrowski^b

^a Department of Physics, Jorge Basadre Grohmann National University, Tacna, Peru

^b Department of Physics, Federal University of Pelotas, Pelotas, Rio Grande do Sul, Brazil

^c Modeling and Molecular Simulation Group, São Paulo State University, Bauru, São Paulo 17033-360, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

DFT
Biaxial strain
Carrier mobility
Power factor
Thermoelectric material
Janus monolayer

ABSTRACT

Biaxial strain in two-dimensional materials plays a crucial role in degenerating the valence and conduction bands, leading to energy dispersion in the band structure and causing changes in transport properties, such as carrier mobility, Seebeck coefficient, and electrical conductivity. Herein, we investigated the effects of biaxial strain on SnX₂ (X = Se, Te) and the Janus SnSeTe 1T-monolayer using density functional theory, deformation potential, and semiclassical Boltzmann transport theory. Our findings reveal that the studied 1T-monolayers exhibit high and directionally isotropic electron mobility. Biaxial tensile strain has the effect of increasing the bandgap, predominantly reducing the effective mass of electrons while increasing that of holes. This results in an enhanced electron mobility along with a simultaneous reduction or increase in the concentration of electron carriers or holes, respectively. Specifically, in the case of the Janus SnSeTe 1T-monolayer, we observed a remarkable 68% increase in electron mobility, reaching a value of 1588 cm²V⁻¹s⁻¹. This increase contributes to higher thermoelectric performance due to elevated electrical conductivity and a simultaneous rise in the Seebeck coefficient when subjected to biaxial strain. Our study underscores that strain engineering is an effective strategy for achieving improved thermoelectric properties, particularly exemplified by the SnSeTe 1T-monolayer, which achieved a maximum value of 2.25 for n-type due to the ultralow thermal conductivity of 0.359 Wm⁻¹K⁻¹ as result of strong phonon anharmonicity on acoustical and optical modes.

Tabla A1

Matriz de consistencia del proyecto de tesis: Estudio teórico de las propiedades estructurales, electrónicas y termoelectricas del SnSe₂ en su forma bulk y monocapa empleando DFT y teoría de transporte de Boltzmann.

Formulación del problema	Objetivos	Hipótesis	Variables	Metodología
<p>¿Cuáles son las propiedades estructurales, electrónicas y termoelectricas del SnSe₂ en su forma bulk y monocapa y cómo es que pueden ser estimadas a través de DFT y teoría de transporte de Boltzmann?</p>	<p>Objetivos generales:</p> <p>Determinar las propiedades estructurales, electrónicas y termoelectricas del SnSe₂ en su forma bulk y monocapa mediante el uso de la teoría del funcional de la densidad (DFT) y la teoría de transporte de Boltzmann</p>	<p>La teoría funcional de la densidad y la teoría de transporte de Boltzmann pueden ser utilizadas para predecir las propiedades estructurales, electrónicas y termoelectricas del SnSe₂ en su forma bulk y monocapa</p>	<p>Variable independiente:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Forma bulk o monocapa del SnSe₂. 	<p>Tipo de investigación</p> <p>- Diseño exploratorio no experimental</p> <p>Métodos</p> <p>-Teoría funcional de densidad (DFT) y teoría de transporte de Boltzmann (BTT).</p>
	<p>Objetivos específicos:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Realizar cálculos teóricos utilizando DFT para obtener las propiedades estructurales del SnSe₂ en su forma bulk y monocapa. • Realizar cálculos teóricos utilizando DFT para obtener las propiedades electrónicas del SnSe₂ en su forma bulk y monocapa. • Realizar cálculos teóricos utilizando DFT y teoría de transporte de Boltzmann para obtener las propiedades termoelectricas del SnSe₂ en su forma bulk y monocapa. • Comparar y analizar los resultados obtenidos para el SnSe₂ en su forma bulk y monocapa. 		<p>Variables dependientes:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Propiedades estructurales. • Propiedades electrónicas. • Propiedades termoelectricas. 	

Tabla A2

Tablas de operacionalización de las variables: Estudio teórico de las propiedades estructurales, electrónicas y termoeléctricas del SnSe₂ en su forma bulk y monocapa empleando DFT y teoría de transporte de Boltzmann.

Variable	Tipo de variable	Definición conceptual	Definición operacional	Dimensiones	Indicadores
Forma bulk o monocapa del SnSe ₂	Independiente	La configuración física en la que se encuentra el SnSe ₂ , ya sea en su forma bulk o como monocapa.	Medida de la estructura del material en términos de su volumen (bulk) o su espesor (monocapa).	3D para bulk y 2D para monocapa.	<ul style="list-style-type: none"> • Corroboración de existencia de vacío a lo largo del eje Z.
Propiedades estructurales	Dependiente	Características que describen la organización y disposición de los átomos en el material.	Medidas específicas que describen la disposición atómica, distancia interatómica, ángulos de enlace, simetría cristalina, etc.	Características atómicas y moleculares del material.	<ul style="list-style-type: none"> • Parámetro de la red. • Distancia interatómica. • Ángulo de enlace. • Simetría cristalina.
Propiedades electrónicas		Características relacionadas con la estructura de bandas, los niveles de energía, contribución de cada orbital atómico involucrado.	Medidas y cálculos que describen la estructura de bandas, densidad de estados y contribución de los orbitales atómicos.	Niveles de energía en los puntos de alta simetría.	<ul style="list-style-type: none"> • Band gap. • Densidad de estados. • Contribución de orbitales atómicos.
Propiedades termoeléctricas		Las características relacionadas con la generación y conversión de energía térmica en electricidad.	Medidas y cálculos que describen la capacidad del material para convertir diferencias de temperatura en energía eléctrica.	Capacidad del material para intercambiar energía térmica y eléctrica.	<ul style="list-style-type: none"> • Coeficiente Seebeck. • Conductividad eléctrica. • Conductividad térmica. • Factor de potencia. • Figura de mérito.