

## ÍNDICE

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

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

CONCLUSIONES.....	81
REFERENCIAS .....	83
ANEXOS .....	88

## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

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

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

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

## ÍNDICE DE TABLAS

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