



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Ingeniería

Licenciatura en Ingeniería Física

**Estudio de la estructura electrónica y vibracional en compuestos
semi-Heusler usando teoría del funcional de la densidad**

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

INGENIERO FÍSICO

Presenta:

Alberto García Martínez

Director:

Doctor José Alonso López Miranda

SINODALES

Dr. José Alonso López Miranda

Presidente

Firma

Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo

Secretario

Firma

Dr. Josué de Jesús Trejo Alonso

Vocal

Firma

Dr. Jesús Alberto López Domínguez

Suplente

Firma

Santiago de Querétaro, Qro.

Septiembre de 2024

La presente obra está bajo la licencia:
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>



CC BY-NC-ND 4.0 DEED

Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

Usted es libre de:

Compartir — copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato

La licenciante no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia

Bajo los siguientes términos:



Atribución — Usted debe dar [crédito de manera adecuada](#), brindar un enlace a la licencia, e [indicar si se han realizado cambios](#). Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciante.



NoComercial — Usted no puede hacer uso del material con [propósitos comerciales](#).



SinDerivadas — Si [remezcla, transforma o crea a partir](#) del material, no podrá distribuir el material modificado.

No hay restricciones adicionales — No puede aplicar términos legales ni [medidas tecnológicas](#) que restrinjan legalmente a otras a hacer cualquier uso permitido por la licencia.

Avisos:

No tiene que cumplir con la licencia para elementos del material en el dominio público o cuando su uso esté permitido por una [excepción o limitación](#) aplicable.

No se dan garantías. La licencia podría no darle todos los permisos que necesita para el uso que tenga previsto. Por ejemplo, otros derechos como [publicidad, privacidad, o derechos morales](#) pueden limitar la forma en que utilice el material.

Con todo mi amor y cariño

A mi querida abuelita

Sé que está orgullosa de lo que logré a pesar de no estar aquí para verlo,
sin su apoyo no estaría donde estoy hoy.

Índice

Índice de cuadros	IV
Índice de figuras	V
1. Introducción	1
2. Marco Teórico	3
2.1. Estructura Cristalina	3
2.1.1. Zona de Brillouin	3
2.1.2. Vibraciones de la red cristalina	6
2.1.3. Estructura de bandas	8
2.1.4. Teorema de Bloch	10
2.2. Teoría del Funcional de la Densidad	11
2.2.1. Funcionales y Pseudopotenciales de Aproximación tipo GGA	12
2.2.2. Acoplamiento Espín-Órbita	14
2.2.3. Inversión de Bandas	14
2.3. Compuestos Heusler	15
2.3.1. Compuestos semi-Heusler	15
2.4. Materiales Termoeléctricos	16
2.4.1. Efecto termoeléctrico	17
2.4.2. Figura de mérito	17
2.4.3. Ecuación de Transporte de Boltzmann	18
2.5. Antecedentes	19
2.5.1. LaPtBi	19
2.5.2. LuPtSb	21
2.5.3. ScAuPb	22
2.5.4. ScPtBi	23
3. Descripción del Problema, Justificación, Hipótesis y Objetivos	25
4. Metodología	28
4.1. Optimización Geométrica	28
4.2. Estructura Electrónica	29
4.3. Estructura Vibracional	29
4.4. Propiedades Termoeléctricas	29
5. Resultados y Discusión	30
5.1. Optimización Geométrica	30
5.2. Estructura Electrónica	30
5.2.1. Estructura de bandas	31
5.2.2. Densidad de estados	32
5.3. Estructura Vibracional	36
5.4. Propiedades Termoeléctricas	39

6. Conclusión	44
7. Bibliografía	46
Apéndices	53
A. Funciones de Bloch y potencial periódico	53
A.1. Funciones de Bloch	53
A.2. Modelo de Kronig-Penney	53
A.3. Ecuación de Onda del Electrón en un Potencial Periódico	55
B. Fundamentos de DFT	56
B.1. Aproximación de densidad local LDA	57

Índice de cuadros

1. Comparación del parámetro de red reportado en la literatura con el calculado en este trabajo. 30

Índice de figuras

1.	Estructura cristalina del diamante [1].	4
2.	Estructura cristalina del ZnS, donde los átomos de Zn son blancos y los de S son negros [2].	4
3.	Ejemplo de la zona de Brillouin para una red FCC [3].	5
4.	1ZB para una estructura FCC con sus puntos de alta simetría indicados [2].	6
5.	Gráfica del comportamiento de la frecuencia ω contra el vector de onda \mathbf{K} dentro de la 1ZB. ω_c denota el valor máximo de la frecuencia $\sqrt{4C/M}$ [1]. .	6
6.	Visualización del comportamiento de las ramas ópticas y acústicas de un cristal [4].	8
7.	Comparación de la energía contra el vector de onda para a) el modelo del electrón libre y b) el modelo cuasilibre [3].	10
8.	Representación en zona extendida y en zona reducida de la energía [5]. . . .	10
9.	Ejemplo de la estructura de un compuesto Heusler completo [6].	16
10.	Ejemplo de la estructura de un compuesto semi-Heusler. XYZ están representados por círculos vacíos, negros y grises respectivamente [7]. . . .	16
11.	Ejemplos de valores de figura de mérito. (a) muestra el caso para dos semi-Heusler [8] y (b) muestra un panorama general de los materiales termoelectricos a lo largo de los años recientes[9].	18
12.	Estructura Cristalina del compuesto LaPtBi. Los átomos de La son verdes, los de Pt son grises, y los de Bi son violeta.	20
13.	Estructura Cristalina del compuesto LuPtSb. Los átomos de Lu son color turquesa, los de Pt son grises, y los de Sb son color café	21
14.	Estructura Cristalina del compuesto ScAuPb. Los átomos de Sc son de color morado, los de Au son color dorado, y los de Pb son cafés	22
15.	Estructura Cristalina del compuesto ScPtBi. Los átomos de Sc son de color morado, los de Pt son de color gris, y los de Bi son violetas	23
16.	Estructura de bandas calculada para (a) LaPtBi, (b) LuPtSb, (c) ScAuPb y (d) ScPtBi respectivamente. Los puntos de color morado representan la posición de las bandas Γ_8	31
17.	(a) Densidad de estados total de LaPtBi, junto con la contribución de (b) La, (c) Pt y (d) Bi por orbital.	33
18.	(a) Densidad de estados total de LuPtSb, junto con la contribución de (b) Lu, (c) Pt y (d) Sb por orbital.	34
19.	(a) Densidad de estados total de ScAuPb, junto con la contribución de (b) Sc, (c) Au y (d) Pb por orbital.	35
20.	(a) Densidad de estados total de ScPtBi, junto con la contribución de (b) Sc, (c) Pt y (d) Bi por orbital.	36
21.	(a) Curva de dispersión de fonones con (b) densidad de estados de LaPtBi. .	37
22.	(a) Curva de dispersión de fonones con (b) densidad de estados de LuPtSb.	37
23.	(a) Curva de dispersión de fonones con (b) densidad de estados de ScAuPb.	38
24.	(a) Curva de dispersión de fonones con (b) densidad de estados de ScPtBi. .	39
25.	(a) Coeficiente de Seebeck S , (b) conductividad eléctrica σ/τ , (c) conductividad térmica electrónica κ_e/τ y (d) figura de mérito ZT calculadas para los 4 semi-Heusler de interés.	40

26.	Conductividad térmica de la red κ_l calculada para (a) LaPtBi, (b) LuPtSb, (c) ScAuPb y (d) ScPtBi.	42
27.	Comparación de (a) la figura de mérito ZT considerando solo κ_e y (b) ZT incluyendo la parte electrónica y de la red $\kappa_e + \kappa_l$	43
28.	Gráfica de la ecuación 39 para $P = 3\pi/2$, donde las zonas sombreadas son zonas prohibidas. Del otro lado vemos una gráfica de energía contra número de onda para el mismo valor de P , donde se puede ver el ancho de energía [3].	54

Resumen

En este trabajo se realizó un estudio de los compuestos semi-Heusler ternarios LaPtBi, LuPtSb, ScAuPb y ScPtBi para su aplicación como materiales termoeléctricos partiendo del análisis del comportamiento de su estructura vibracional y electrónica, al igual que se solucionó la ecuación de transporte de Boltzmann (ETB) obteniendo las propiedades termoeléctricas, llevando al cálculo de su figura de mérito ZT , donde entre más cercano sea a 1 su valor es mejor. Se eligieron estos cuatro compuestos gracias a que presentan elementos constitutivos de número atómico elevado, cuentan con anchos de bandas estrechos (de 0 a 1 eV) además de buena estabilidad estructural, características deseables en materiales termoeléctricos con aplicaciones a altas temperaturas. Los cálculos electrónicos y vibracionales se ejecutaron con el programa de software libre Quantum Espresso (QE) [10] el cual realiza cálculos basándose en la teoría del funcional de la densidad (DFT) usando potenciales de intercambio y correlación de tipo GGA-PBE y pseudopotenciales de tipo KJPAW que además son de tipo relativistas completos para incluir los efectos del acoplamiento espín-órbita en todas las operaciones. También se utilizó el software libre Phono3py para cálculos de fonones, implementando el método de desplazamiento finito y el código BoltzTrap para resolver la ETB dentro de QE y así obtener sus propiedades termoeléctricas.

Calculando las propiedades termoeléctricas S , σ/τ y κ_e/τ , la figura de mérito considerando solo la parte electrónica de la conductividad térmica obtuvo su valor máximo de 0.305 en 600 K para el material LuPtSb, mientras que incluyendo la parte electrónica y de la red en la conductividad térmica $\kappa = \kappa_e + \kappa_l$ el máximo fue de 0.190 a 800 K nuevamente para LuPtSb. A pesar de que estos compuestos semi-Heusler cuentan con varias características favorables como termoeléctricos, los valores obtenidos para ZT no son cercanos a 1. Esto nos lleva a decir que en su configuración sin modificaciones no son adecuados para su aplicación como materiales termoeléctricos.

Palabras clave: Semi-Heusler, DFT, Quantum Espresso, figura de mérito.

Abstract

In this work the half-Heusler compounds LaPtBi, LuPtSb, ScAuPb and ScPtBi were studied for their application as thermoelectric materials based on the analysis of the behavior of their vibrational and electronic structures, having solved the Boltzmann transport equation (BTE) to obtain their thermoelectric properties and calculating their figure of merit ZT , where the closer it is to 1, the better. These four compounds were chosen thanks to being composed of elements with high atomic numbers, they have narrow band gaps (from 0 to 1 eV) while also having a stable structure, characteristics that are desirable in thermoelectric materials with applications at high temperatures. The electronic and vibrational calculations were conducted with the free software Quantum Espresso (QE) [10] which uses Density Functional Theory (DFT) to do computations, implementing a GGA-PBE correlation and exchange potentials with KJPAW pseudopotentials that are also fully relativistic in order to include the spin-orbit coupling effect in all approximations. The free software Phono3py was also used for phonon calculations, in addition to the finite displacement method and the BoltzTrap code to solve the BTE inside of QE in order to acquire their thermoelectric properties.

Obtaining the thermoelectric properties S , σ/τ and κ_e/τ , the highest figure of merit, considering only the electronic part of the thermal conductivity of the materials, belongs to LuPtSb with a value of 0.305 at 600 K. With the inclusion of the electronic and the lattice part of the thermal conductivity $\kappa = \kappa_e + \kappa_l$ the maximum value was 0.190 at 800 K, once again for LuPtSb. Despite the fact that these half-Heusler compounds all have desirable characteristics for thermoelectric materials, their obtained values of ZT are not close to 1. This leads to the conclusion that in their non-modified state they are not suited for application as thermoelectric materials.

Keywords: Half-Heusler, DFT, Quantum Espresso, figure of merit.

Agradecimientos

Para la realización de este trabajo se contó con el apoyo de **Luis A. Aguilar, Alejandro de León, y Jair García** del **Laboratorio Nacional de Visualización Científica Avanzada**.

Agradecimientos

Al **Dr. José Alonso López Miranda**, quien durante sus clases me enseñó las posibilidades de lo que se podía hacer con la física computacional e hizo que se volviera la disciplina que más me gustó de la carrera, y quien durante el desarrollo de mi tesis siempre me brindó su apoyo y conocimiento.

A mis **profesores, compañeros y amigos de la Universidad Autónoma de Querétaro**, por acompañarme a lo largo de estos años y que atesoraré todos los recuerdos que hicimos juntos.

A mis maestros **Roberto Rosano Lara** y **Francisco Prieto Müller**, quienes me mostraron mi potencial y me motivaron a la búsqueda incesante del conocimiento.

A mi familia, pero en especial a mi papá **Hugo Alberto García de Ávila**, el pilar más importante en mi vida y que siempre me ha dado su amor y apoyo incondicional, además de incontables enseñanzas.

Por último, a mis amigos **Pedro Jesús Barrón Uribe**, **Juan Pablo Godínez Medina** y **Abdiel Figueroa Martínez**, quienes durante muchos años me han dado su amistad y siempre pude contar con ellos cuando los necesité.

1. Introducción

Desde su descubrimiento a principios del siglo pasado, los compuestos Heusler han sido estudiados de manera extensa por todas las propiedades estructurales, electrónicas, mecánicas, magnéticas, termodinámicas u ópticas que demuestran, las cuáles se pueden llegar a presentar de manera múltiple dando lugar a compuestos multifuncionales [11] como por ejemplo un compuesto semi conductor que presenta buenas propiedades ópticas [12], o pueden presentar cualidades adecuadas para su aplicación en la espintrónica junto con buenas características como termoeléctrico [13, 14]. Dentro de esta familia de compuestos se pueden considerar más de 1500 miembros divididos en diferentes clasificaciones como los Heusler completos, los semi-Heusler o los Heusler ternarios o cuaternarios, que han sido analizados para conocer a fondo sus propiedades y características. Estas propiedades se pueden obtener de manera experimental, llevando a cabo una síntesis del material a estudiar y realizando técnicas de caracterización que sean convenientes; o también con la ayuda de la simulación computacional, donde uno de los métodos más utilizados es la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) siendo FPLO [15], VASP [16], Wien2k [17] y Quantum Espresso [18] los códigos especializados más comunes con los que se hacen dichas simulaciones, habiendo opciones de programas libres o comerciales.

Los compuestos Heusler han sido estudiados para ser empleados en diferentes áreas como son la espintrónica, con los materiales cuaternarios $ZrTiRhGe$, $ZrTiRhSn$ y $ZrTiRhAl$ estudiados por Alqurashi et al. [13] y Rached [19] donde presentan comportamiento de semimetales ferromagnéticos; los semi-Heusler ternarios como el $NaCrAs$ estudiados por Rostami et al. [20] que cuenta con esta misma aplicación dentro de la espintrónica, o los compuestos Heusler Li_2CaC , Li_2SrC analizados por Mesbah et al. [21] que presentan propiedades aplicables en el área de la óptica; además de los estudios realizados por Krishnaveni [22] sobre los materiales Heusler completos Ru_2TiGe , Ru_2TiSn y Ru_2TiSi que presentan anchos de banda alrededor de 0.2 eV y conductividades térmicas de valores cercanos a 0.1 W/mK para su aplicación como termoeléctricos.

En particular, los compuestos semi-Heusler han sido estudiados para aplicaciones como termoeléctricos debido a que estos favorecen estructuras de átomos con número atómico alto con la común inclusión de elementos de los grupos 13 a 16, así como metales de transición de las filas 6 y 7. Estos materiales cuentan con anchos de bandas estrechos (menores a 1 eV), tienen una buena relación entre el costo de manufactura, abundancia de elementos constitutivos no tóxicos, presentan propiedades mecánicas favorables,

carecen de piezas móviles, cuentan con estabilidad y eficiencia térmica, así como la posibilidad de tener un buen funcionamiento en el régimen de temperatura hasta alrededor de los 1200 K [23, 24]. Los semi-Heusler $XNiSn$, $XCoSb$, $ZFeSb$ y $ZrCoBi$ donde $X = Ti, Zr, Hf$ y $Z = Nb, Ta$, que fueron analizados por Barczak et al. [25], Quinn and Bos [26], Rogl et al. [27] son los más utilizados. Los materiales que son analizados en este trabajo: $LaPtBi$, $LuPtSb$, $ScAuPb$ y $ScPtBi$; resultaron tener relevancia al contar con cualidades importantes como que tienen masas moleculares superiores a 400 uma, han mostrado anchos de banda menores a 1 eV, tienen alta estabilidad estructural, además que cuentan con cierta facilidad al momento de modificar su estructura cristalina y electrónica para adaptarse a la aplicación deseada [12]. Realizar un estudio integral de la estructura electrónica y vibracional de dichos compuestos resulta indispensable para conocer su potencial como materiales termoeléctricos, ya que dichas estructuras revelan factores determinantes para ésta aplicación que recientemente inició a cobrar interés general. De igual manera, el estudio de compuestos semi-Heusler que contienen tierras raras dentro de la rama de termoeléctricos no se ha estudiado a profundidad debido a su novedad [28], por lo que contar con un trabajo basado en diferentes enfoques de análisis resulta indispensable para esta nueva área de los termoeléctricos que pueda originar futuras investigaciones.

2. Marco Teórico

2.1. Estructura Cristalina

Muchas de las propiedades importantes de los sólidos, como las electrónicas o las térmicas, surgen de la interpretación cristalina dado un arreglo periódico de los átomos dentro de una red. Comprender las partes básicas que conforman la red cristalina, qué son y cómo se originan, es de vital importancia para poder derivar interpretaciones físicas relevantes a aplicaciones en el mundo real.

2.1.1. Zona de Brillouin

2.1.1.1 Celda primitiva

Dentro de la red cristalina que forma el cristal, se puede encontrar una unidad mínima, que con las transformaciones adecuadas de traslación, puede llenar el espacio sin superponerse ni deja espacios vacíos. Esta unidad es conocida como celda primitiva, la cual siempre contiene al menos un punto de la red ocupado por átomos de la base que forma al cristal y tiene volumen minimizado [3, 29].

2.1.1.2 Estructura Cristalina FCC

En las redes cristalinas tridimensionales que entran dentro del sistema cúbico, existen tres diferentes iteraciones de dicho sistema que cumplen las condiciones de que las medidas de los ejes de la celda primitiva a_1, a_2, a_3 son todos iguales, así como los tres ángulos entre ellos, α, β, γ , son igual a 90° [3]. Estas son la red cúbica simple (SC por sus siglas en inglés), la cúbica centrada en el cuerpo (BCC por sus siglas en inglés) y la cúbica centrada en las caras (FCC por sus siglas en inglés). La posición de un punto en la celda se especifica de acuerdo al sistema coordenado atómico x, y, z , donde cada coordenada se da en términos de las longitudes axiales a_1, a_2, a_3 en la dirección de cada eje coordenado, siendo el origen un vértice de la celda. Por ejemplo, el centro del cuerpo de una celda está en $(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2})$ siendo a el parámetro de red.

Un ejemplo que se ve en la naturaleza de una estructura del tipo FCC es el diamante. Su celda primitiva se compone de dos átomos idénticos en las coordenadas $(0,0,0)$ y $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ asociados a los puntos convencionales de una red FCC y cada átomo cuenta con 4 átomos vecinos y 12 vecinos subsecuentes. Viendo la Figura 1 se puede pensar que son dos redes FCC donde el vértice de origen de cada una tiene un desfase de un cuarto de la diagonal del cubo unidad con respecto a la otra [3].

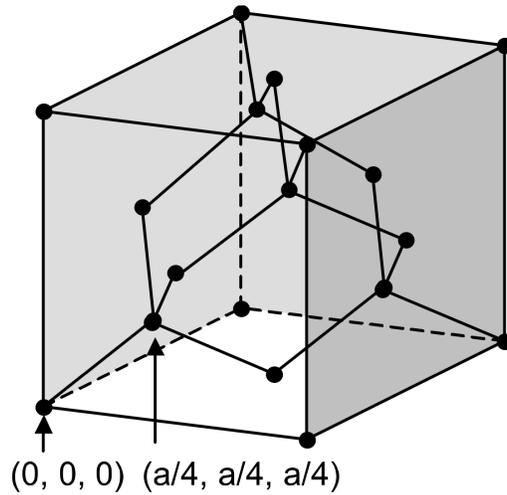


Figura 1: Estructura cristalina del diamante [1].

La estructura del sulfuro de zinc cúbico (ZnS) es idéntica a la del diamante, pero en una de las redes FCC se colocan los átomos de zinc y en la otra red FCC están los átomos de azufre. Esta red cuenta con una celda convencional que contiene 4 moléculas de ZnS. En la Figura 2 los átomos de Zn están en $(0,0,0)$, $(0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2})$, $(\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2})$, $(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0)$; mientras que los átomos de S se encuentran en $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$, $(\frac{a}{4}, \frac{3a}{4}, \frac{3a}{4})$, $(\frac{3a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{3a}{4})$, $(\frac{3a}{4}, \frac{3a}{4}, \frac{a}{4})$ [3].

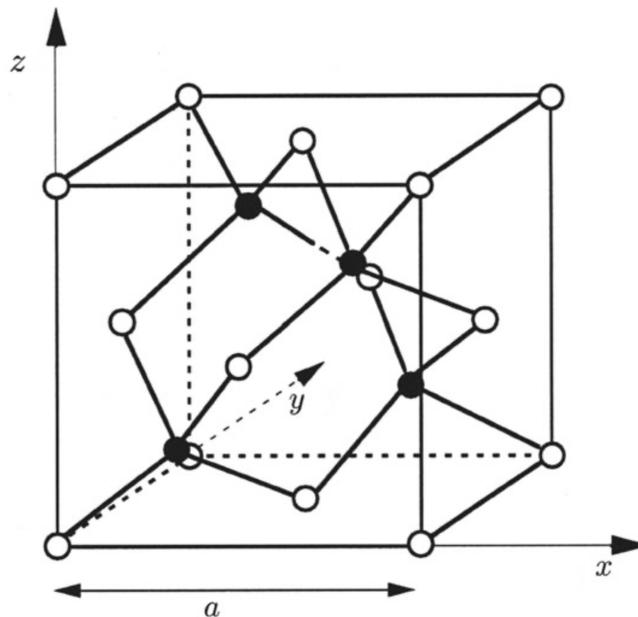


Figura 2: Estructura cristalina del ZnS, donde los átomos de Zn son blancos y los de S son negros [2].

2.1.1.3 Zona de Brillouin

Cuando se realiza un análisis de Fourier de la difracción de rayos X de un material se estudia la red cristalina en el espacio de Fourier, la cual se denomina red recíproca en dicho espacio. Cada estructura cristalina tiene tanto una red cristalina como una red recíproca asociada. Al llevar a cabo el experimento de difracción en realidad lo que se obtiene es una visualización de la red recíproca, en contraste con la obtención de una imagen donde sí se vería la red cristalina [3, 30]. Estudiando la red recíproca se considera que el material es un volumen en lugar de simplemente planos. Ya que la red recíproca es análoga a la red cristalina, entonces también debe existir un análogo a la celda primitiva, la cual se denomina la zona de Brillouin y cuenta con una geometría volumétrica en lugar de bidimensional como la celda primitiva [29].

Es importante mencionar que existen diferentes zonas de Brillouin dependiendo de si los planos que forman el volumen de la zona cortan la distancia a primeros vecinos, segundos vecinos, etc. En el caso de la Figura 3 se trata de la primera zona de Brillouin (1ZB) [3, 29].

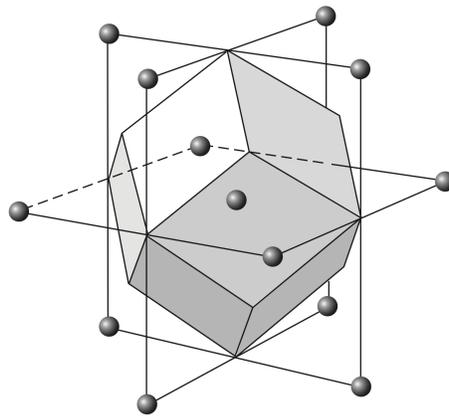


Figura 3: Ejemplo de la zona de Brillouin para una red FCC [3].

2.1.1.4 Puntos de Alta Simetría

Las zonas de Brillouin incluyen ciertos puntos de alta simetría que son de gran importancia cuando se está haciendo un análisis del comportamiento vibracional del material, ya que de acuerdo a la ruta a través de dichos puntos es que podemos observar cómo se da la dispersión de fonones. En la Figura 4 se puede ver un ejemplo de un punto de alta simetría, el punto Γ , el cual tiene coordenadas $(0,0,0)$ dentro de la 1ZB, lo cual nos diría que está justo en el centro de ésta [31].

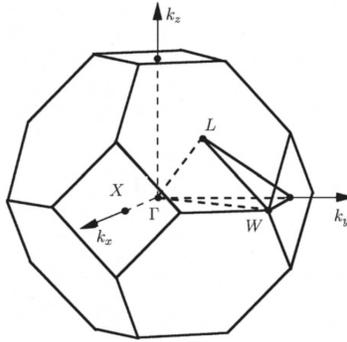


Figura 4: 1ZB para una estructura FCC con sus puntos de alta simetría indicados [2].

2.1.2. Vibraciones de la red cristalina

2.1.2.1 Ramas Acústicas

Aunque el modelo estático de los sólidos es competente para explicar ciertos comportamientos, es mejor considerar a la red cristalina como átomos acoplados elásticamente por resortes [3]. Si se estudia una partícula monoatómica, considerando que las oscilaciones atómicas son pequeñas con respecto al punto de equilibrio para tener una fuerza lineal y que la interacción es en una sola dirección y con primeros vecinos, se puede llegar a una relación de dispersión tal que:

$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin\left(\frac{1}{2}\mathbf{K}a\right) \right| \quad (1)$$

Donde C es la constante elástica, M la masa, a la distancia interplanar y \mathbf{K} el vector de onda. Si se mantiene \mathbf{K} dentro de la 1ZB entonces \mathbf{K} solo toma valores entre $\pm\pi/a$. En la Figura 5 se presenta una gráfica de ω contra \mathbf{K} para observar el comportamiento.

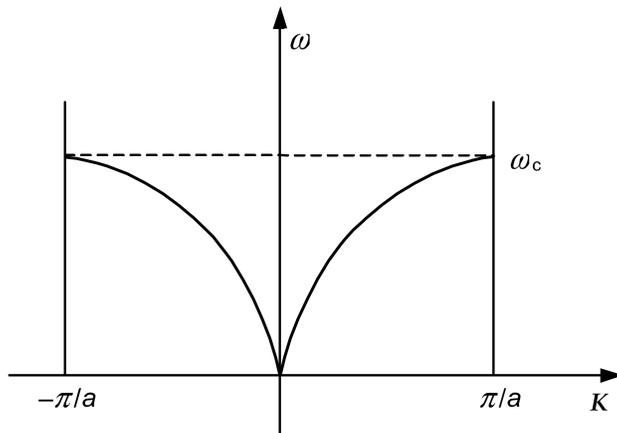


Figura 5: Gráfica del comportamiento de la frecuencia ω contra el vector de onda \mathbf{K} dentro de la 1ZB. ω_c denota el valor máximo de la frecuencia $\sqrt{4C/M}$ [1].

Cuando se calcula el cociente entre el desplazamiento de dos planos continuos, \mathbf{K} puede tomar los valores de $-\pi/a$ hasta π/a , lo cual es el límite de la 1ZB; el resto de los valores fuera de esta zona son simples reproducciones de lo que sucede en la primera zona. Es importante observar que la curva de dispersión presenta dos tipos de simetrías: hay simetría traslacional ya que se repite cada $2\pi/a$, y la reflexión, ya que se cumple que $\omega(\mathbf{K}) = \omega(-\mathbf{K})$. Todo esto lleva a la conclusión de que la onda viaja en dos sentidos [3, 32].

Con la relación de dispersión previamente calculada en la ecuación 1 se logra obtener la velocidad de grupo del paquete de ondas:

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{K}} = \frac{\omega_0 a}{2} \cos\left(\frac{\mathbf{K}a}{2}\right) \rightarrow \omega_0 \sqrt{\frac{4C}{M}} \quad (2)$$

La cual se vuelve 0 cuando \mathbf{K} se aproxima al borde de la 1ZB donde se tiene una onda estacionaria. Si se considera el límite de ondas largas, lo que significa que K tiende a 0, entonces la velocidad de grupo simplemente toma el valor de $\omega_0 a/2$ y se encuentra que la frecuencia f_0 está en el rango del infrarrojo (alrededor de 10^{12} Hz) y resulta que la velocidad de grupo y la velocidad del sonido coinciden. Debido a esto es que esta región en ω se conoce como la región audible ya que es proporcional a \mathbf{K} y las curvas de la gráfica en la Figura 5 se conocen como ramas acústicas [3, 32].

2.1.2.2 Ramas Ópticas

Para un modelo diatómico se observará un comportamiento similar pero ahora surgirán ramas adicionales a las acústicas y se denominan ramas ópticas. Al considerar que el átomo de la primer especie tiene masa m_1 , la segunda especie es de masa m_2 y que la interacción nuevamente es solo con primeros vecinos [3], se proponen soluciones de ondas viajeras nuevamente, con lo que llegamos a una relación de dispersión con dos soluciones [5, 32]:

$$\omega^2(\mathbf{K}) = \frac{C}{m_1 m_2} \left[(m_1 + m_2) \pm \sqrt{(m_1 + m_2)^2 - 4m_1 m_2 \sin^2\left(\frac{\mathbf{K}a}{2}\right)} \right] \quad (3)$$

Aquí se pueden resaltar dos regiones importantes. La primera es cuando $\mathbf{K} = 0$, donde las ramas acústicas tienden a cero, mientras que las ramas ópticas se mantienen presentes y surgen de vibraciones fuera de fase del cristal. Por otro lado, en las regiones cerca del límite de la 1ZB en las ramas acústicas solo los átomos más pesados vibran, mientras que en las ramas ópticas los átomos ligeros son los que se mueven. En la Figura 6 se ve de

manera gráfica los 2 casos descritos previamente [3, 32].

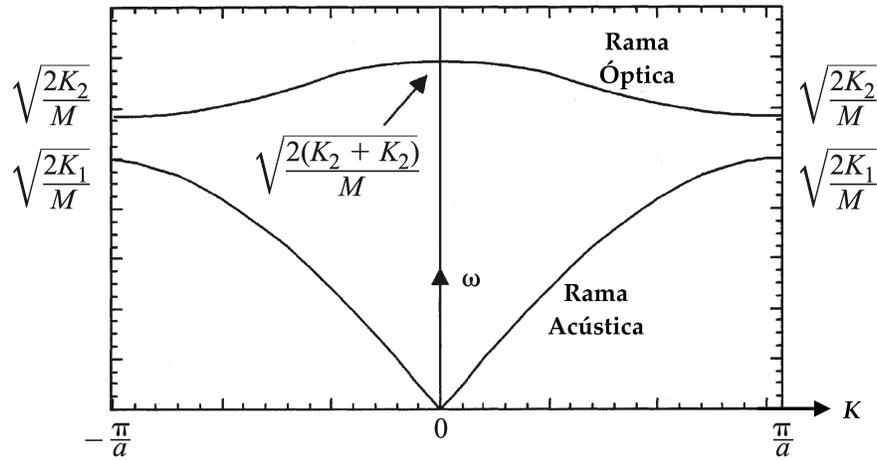


Figura 6: Visualización del comportamiento de las ramas ópticas y acústicas de un cristal [4].

Se denominan ramas ópticas ya que surgen de la interacción del cristal con radiación electromagnética, por lo que nos pueden dar información de sus propiedades ópticas [5]. Adicionalmente, si se tienen n átomos por celda primitiva del cristal, existirán 3 ramas acústicas: una que surge de la vibración longitudinal y dos de la vibración transversal; y $3(n-1)$ ramas ópticas: $(n-1)$ longitudinales y $2(n-1)$ transversales [3]. En el caso de los compuestos semi-Heusler estudiados, se espera la presencia de 3 ramas acústicas y 6 ramas ópticas.

Uno de los datos más importantes que se obtiene de la dispersión de fonones no solo es la forma en la que se propaga el sonido dentro del material gracias a las ramas acústicas, o cómo interactúa el material con la luz gracias a la información de las ramas ópticas, si no que la velocidad de grupo de la ecuación 2 de los fonones resulta ser un valor muy relevante en el fenómeno de transportar calor a lo largo del material, por lo que las propiedades térmicas dependen directamente de las curvas de dispersión de fonones obtenidas dentro de un análisis vibracional [13].

2.1.3. Estructura de bandas

Aunque el modelo del electrón libre cumple su propósito para describir ciertos comportamientos dentro de los metales que se puede escalar para el gas de Fermi, tiene la peculiaridad de que la estructura de bandas (EB) que genera es continua, lo cual no logra dar una explicación de la existencia de las distinciones entre los metales, semimetales, semiconductores y los aislantes manifestándose en la existencia de bandas de energía y la separación entre dichas bandas [3].

2.1.3.1 Modelo Cuasilibre

Para el estudio del modelo del electrón libre se consideraba que los iones positivos del átomo eran una carga de fondo o del núcleo, pero con el modelo cuasilibre estos iones positivos van a interactuar con los electrones siendo vistos como un potencial periódico, muy pequeño y de corto alcance; además los electrones que se consideran que interactúan son los de valencia y no los electrones internos [3].

En el caso del modelo del electrón libre se sabe que su función de onda tiene forma de ondas viajeras y sus energías son:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 \quad (4)$$

Para el caso del modelo cuasilibre se tiene que seguir cumpliendo la condición de Bragg para la difracción, que en el caso de una dimensión es igual a:

$$k = \pm \frac{1}{2}G = \pm \frac{n\pi}{a} \quad (5)$$

Donde G es un vector de la red recíproca y n es un entero [3, 32]. Las primeras reflexiones y el surgimiento de la primer banda prohibida ocurre cuando $n = 1$, siendo entonces la región de la 1ZB. A diferencia del modelo libre, en los puntos de la frontera de la 1ZB ya no se cuenta con ondas estacionarias sino ondas viajeras que van hacia la izquierda y ondas que van hacia la derecha. Se pueden armar soluciones estacionarias al agregar dos ondas viajeras, llegando a las siguientes expresiones:

$$\psi(+)= 2 \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) \quad \psi(-)= 2i \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \quad (6)$$

Ambas ondas acumulan electrones en regiones diferentes, con lo cual sus energías potenciales difieren por un valor E_g y se origina el ancho de banda prohibida que se observa en Figura 7 [3, 5].

Bloch logró encontrar que las soluciones a la ecuación de Schrödinger para el potencial periódico tienen la forma de una onda viajera modulada:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (7)$$

Donde $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ cumple la misma periodicidad de la red [3]. Aprovechando la periodicidad del potencial el cual se repite cada $2\pi/a$, entonces se pueden trasladar las gráficas de energía descritas en la segunda, tercera y demás zonas de Brillouin para que

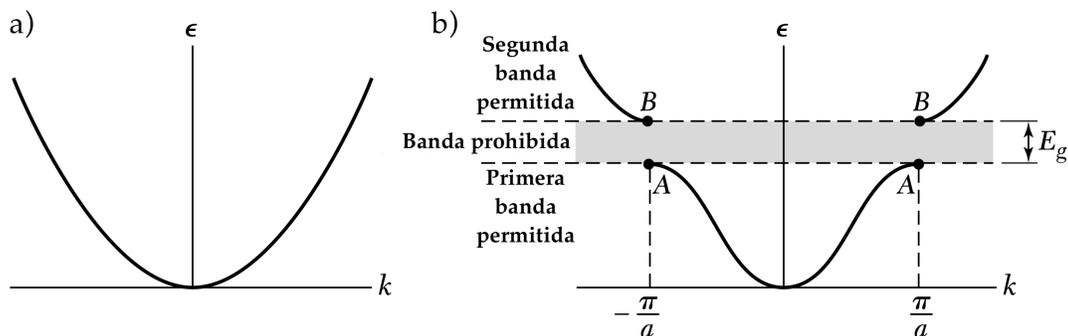


Figura 7: Comparación de la energía contra el vector de onda para a) el modelo del electrón libre y b) el modelo cuasilibre [3].

se encuentren solamente dentro del rango de la 1ZB, lo cual resulta bastante útil y se puede ver de manera más clara en la Figura 8 [5, 32].

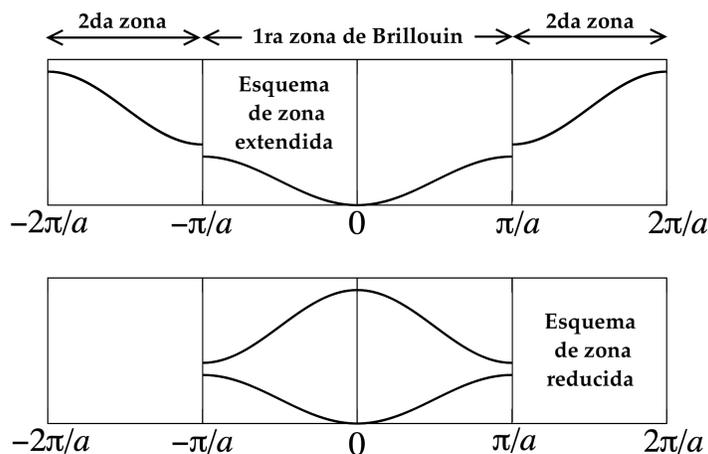


Figura 8: Representación en zona extendida y en zona reducida de la energía [5].

2.1.4. Teorema de Bloch

El teorema de Bloch surge al observar que las soluciones a la ecuación de Schrödinger para un potencial periódico tienen la forma de una onda viajera modulada [3]. La ecuación de onda entonces resulta tener la forma:

$$\psi_k(x) = \sum_G C(k - G)e^{i(k-G)x} \rightarrow \psi_k(x) = \left(\sum_G C(k - G)e^{-iGx} \right) e^{ikx} = u_k(x)e^{ikx} \quad (8)$$

Esto nos dice que la solución es una onda plana modulada por la función $u_k(x)$, la cual es invariante a traslaciones cristalinas $u_k(x) = u_k(x + T)$ [3].

El vector de onda \mathbf{k} con el que se etiqueta a las funciones de Bloch tiene algunas propiedades, pero la más importante resulta ser que bajo una traslación cristalina se tiene:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (9)$$

Se ve que la función de Bloch tiene un factor de fase.

Gracias a este teorema relacionado a la periodicidad podemos limitar los valores de \mathbf{k} a estar dentro de la 1ZB y el análisis del material completo puede ser confiable al estudiar los fenómenos relevantes dentro de esta única zona. Esto es un fenómeno que resulta relevante tanto para el análisis electrónico como para el vibracional, ya que al momento de realizar cálculos computacionales para obtener estas estructuras, reducir operaciones y por consiguiente tiempo es indispensable.

2.2. Teoría del Funcional de la Densidad

Si se quiere realizar un análisis computacional de un compuesto, rápidamente se presenta la situación donde hacer un modelo fiel en su totalidad a la realidad parece casi imposible al tener que considerar un Hamiltoniano de muy alta complejidad que incluya a todos los electrones y núcleos necesarios junto con sus interacciones, complejidad que se manifiesta desde el sencillo caso de un átomo con tan solo 2 electrones. Llegar a una solución en un tiempo razonable con ayuda de una computadora no es viable gracias a la inmensa cantidad de información que se tiene que obtener y calcular, por lo que se tiene que recurrir a simplificaciones que logren reducir la dificultad y cantidad de los cálculos, pero que al mismo tiempo garanticen que lo obtenido se aproxima al caso real del compuesto. La teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) surge de buscar una solución a dicho problema de átomos con muchos electrones donde se llegue a un resultado en un tiempo relativamente corto sin perder de vista que se vea reflejado el material en cuestión lo más cercano posible a la realidad.

Los cálculos realizados con DFT parten de lo que se conoce como las ecuaciones de Hartree-Fock:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_N(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_x^i \right) \phi_i(\mathbf{r}) = E_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (10)$$

Donde V_N es un potencial de interacción entre los núcleos estáticos y cada electrón, V_H el potencial de Hartree, y V_x^i un potencial de intercambio dependiente de la densidad de carga electrónica ρ_i que depende del orbital.

Los beneficios de contar con un sistema donde se usa la densidad electrónica es que se reduce un problema de $3N$ variables para la función de onda a solo 3 coordenadas. Aquí

es donde Hohenberg y Kohn propusieron dos ideas importantes para poder justificar que la energía del sistema podía depender de la densidad electrónica [33, 34]:

- La densidad electrónica del estado base determina de manera única el potencial, y por consiguiente todas las propiedades electrónicas del estado base.
- La energía de una distribución es un funcional de la densidad electrónica, la cual tiene un mínimo para la densidad electrónica del estado base:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_N(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc} \right) \phi_i(\mathbf{r}) = E_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (11)$$

Donde no solo considera un potencial de intercambio sino que incluye la correlación entre los electrones, dados estudios numéricos realizados en gases de electrones que resultaban en un potencial de la forma $V_{xc}[n(\mathbf{r})] = V_x[n(\mathbf{r})] + V_c[n(\mathbf{r})]$ siendo V_c una contribución a la energía fuera del límite de Hartree-Fock [35]. La forma de este potencial de intercambio y correlación no es conocida, por lo que se tienen diferentes métodos de aproximarlos [34].

Una vez que se tiene dicho potencial, el sistema de ecuaciones que surgen de la ecuación 11 que se conocen como ecuaciones de Kohn-Sham (K-S) se pueden resolver de manera auto consistente: se propone una carga aproximada para estimar el potencial V_{xc} que también se utiliza para determinar el potencial de Hartree V_H de la ecuación 51, ambos potenciales se sustituyen en la ecuación de K-S y la densidad electrónica de la ecuación 51, con lo cual se tiene una nueva propuesta para calcular el potencial V_{xc} junto con el potencial V_H para repetir el proceso hasta que los potenciales iniciales y finales sean tan cercanos como sea especificado para el problema en cuestión [35].

2.2.1. Funcionales y Pseudopotenciales de Aproximación tipo GGA

Como solo se sabe de forma precisa la expresión del potencial V_{xc} del gas de electrones libre, se tiene que recurrir a aproximaciones para poder calcular las propiedades de los materiales usando DFT.

Aunque con la aplicación de aproximaciones de tipo LDA (ver apéndice B.1) se obtienen resultados adecuados para muchos sistemas, la creación de la aproximación del gradiente generalizado (GGA por sus siglas en inglés) no solo hizo que se utilizara la densidad electrónica sino también su gradiente con lo cual se corrigen deficiencias como la sobre estimación de las energías de cohesión [34]. La expresión general para la energía

usando métodos de GGA es:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int d^3r f[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] \quad (12)$$

Una de las formas que más se utiliza la GGA es con la implementación planteada por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) gracias a su aplicación en gran variedad de sistemas, además de que su obtención fue hecha de manera analítica y considerando aspectos físicos relevantes en el estudio de las propiedades, así como la consideración del espín de los electrones del sistema [36]. La expresión para la energía de intercambio y correlación de PBE es de la forma:

$$E_x[n_\uparrow, n_\downarrow] = \frac{1}{2}E_x[2n_\uparrow] + \frac{1}{2}E_x[2n_\downarrow]E_x[n] = \int d^3r e_x(n)F_x(s) \quad (13)$$

$$e_x(n) = \frac{-3k_F}{4\pi} \quad ; \quad k_F = (3\pi^2n)^{1/3} \quad (14)$$

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \kappa(1 + \mu s^2/\kappa) \quad ; \quad s = \frac{|\nabla n|}{2k_F n} \quad (15)$$

Donde $e_x(n)$ es la energía de intercambio del gas de electrones homogéneo, k_F es la longitud de onda local de Fermi, F_x es la función de corte dentro del espacio real, s es un gradiente de densidad adimensional y κ, μ toman los valores de 0.804 y 0.21951 respectivamente [36, 37].

La expresión para la energía de correlación resulta ser:

$$E_c[n] = \int d^3r n[e_c(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)] \quad (16)$$

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3} \quad ; \quad \zeta = \frac{n_\uparrow + n_\downarrow}{n} \quad ; \quad t = \frac{|\nabla n|}{2\phi k_s n} \quad (17)$$

$$k_s = \left(\frac{4k_F}{\pi}\right)^{1/2} \quad ; \quad \phi = \frac{1}{2}[(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}] \quad (18)$$

$$H = \gamma\phi^3 \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + a^2 t^4} \right) \right] \quad (19)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} [\exp(-e_c/\gamma\phi^3) - 1]^{-1} \quad (20)$$

Donde r_s es el radio local de Seitz, ζ es la polarización relativa del espín, t es otro gradiente de densidad adimensional, k_s es el número de onda de apantallamiento de Thomas-Fermi, ϕ es un factor de escala del espín, H es la contribución del gradiente, y β, γ toman valores de 0.066725 y 0.031091 respectivamente [36, 37].

2.2.2. Acoplamiento Espín-Órbita

Cuando se está resolviendo el problema de átomos con muchos electrones, otro de los efectos que surgen es el acoplamiento espín-órbita (SOC por sus siglas en inglés), que se da cuando el espín del electrón se acopla con el momento angular del orbital producto de la interacción del momento magnético intrínseco del electrón con el campo magnético del núcleo del átomo al orbitarlo. En cálculos donde se resuelven las ecuaciones de K-S en su forma relativista, los efectos del SOC son incluidos para obtener una solución [38]. Adicionalmente, si se utilizan pseudopotenciales adecuados, los efectos del SOC pueden ser incluidos en la solución de ecuaciones de K-S no relativistas para que se reproduzcan las soluciones a ecuaciones de Dirac relativistas [38].

Para átomos de número atómico Z bajo este acoplamiento se puede aproximar con el valor de $L \cdot S$ que es el producto del momento angular del orbital con su espín y se conoce como el acoplamiento de Russell-Saunders, donde la interacción electrón-electrón es mucho mayor a la contribución del SOC [39].

Cuando tenemos átomos más pesados, el término atribuido al SOC ahora es dominante en su contribución dentro del Hamiltoniano ya que es proporcional a Z^4 comparado con la interacción electrón-electrón que es proporcionalmente lineal a Z . Cuando se da este caso entonces se usa el acoplamiento jj en lugar del acoplamiento de Russell-Saunders [40].

Uno de los efectos del SOC que es más evidente dentro de la física de materiales es el surgimiento de la estructura fina en los niveles energéticos del átomo, debido a la interacción del espín con el campo eléctrico del núcleo [39, 41]. Además, dado que el SOC puede coexistir con efectos de magnetismo, los metales de transición han tenido atención para el desarrollo dentro del área de materiales en su aplicación en la espintrónica [42]. Por otro lado, sistemas basados en el SOC han sido estudiados por mostrar fenómenos como el efecto Hall de espín, el surgimiento de aislantes topológicos, fermiones de Weyl y de Majorana, entre otros [41].

2.2.3. Inversión de Bandas

Un fenómeno común que experimentan los materiales al empezar a hacer consideraciones relativistas en su modelaje es el surgimiento de la inversión de bandas.

En la EB de un material se suele presentar la situación donde las bandas originadas por orbitales tipo p , que se denotan como Γ_8 y Γ_7 , se encuentren por debajo del nivel de Fermi por lo que se consideraría estar dentro de las bandas de valencia. Del mismo modo

las bandas generadas por orbitales tipo s que se denominan Γ_6 se encuentran en la región de conducción [43]. Al introducir correcciones y consideraciones relativistas ocurre que la posición de estas bandas se invierten, es decir que las bandas Γ_8 caracterizadas por su cuádruple degeneración ahora están por encima del nivel de Fermi, mientras que las doble degeneradas bandas Γ_7 y Γ_6 ahora están por debajo del nivel de Fermi [43]. Como se mencionó en la sección anterior, la inclusión del SOC hace que surjan aislantes topológicos y es que estos tienen como característica importante la presencia de dicha inversión de bandas.

2.3. Compuestos Heusler

Los compuestos Heusler fueron descubiertos a principios del siglo pasado en 1903 por Fritz Heusler cuando observó que el material Cu_2MnAl mostraba un comportamiento magnético aunque ninguno de los elementos constitutivos del material es magnético de forma independiente [11]. Estos compuestos han sido estudiados extensivamente por las propiedades estructurales, electrónicas, mecánicas, magnéticas, termodinámicas y ópticas con las que cuentan, las cuáles se pueden llegar a presentar de manera múltiple dando lugar a compuestos multifuncionales, aspecto relevante para la tecnología moderna. Algunos de estos compuestos no existen en la naturaleza en las configuraciones deseadas para su aplicación en diversas áreas, por lo que su análisis parte de la simulación computacional y en varios casos se trata mediante DFT [11, 15, 17, 18, 44–46].

Los compuestos Heusler son materiales de la forma X_2YZ donde X, Y pertenecen a metales de transición y Z proviene del bloque p. Estos presentan propiedades de un semiconductor al contar con 18 o 24 electrones de valencia, dando a lugar a un ancho de banda energética de 0 a 4 eV [11, 47].

Su estructura es similar a dos subredes FCC que cuentan con un desfase de $\frac{1}{2}$ sobre la diagonal del cuerpo y entra dentro de la clasificación $L2_1$, el grupo $F\bar{4}3m$ o del tipo Cu_2MnAl , donde el elemento del grupo p es el componente presente en la subred del eje z , en la Figura 9 vemos un ejemplo de dicha estructura con el material Fe_2MnSn [6, 48].

2.3.1. Compuestos semi-Heusler

Los compuestos semi-Heusler son una variación de los compuestos Heusler, usualmente llamados Heusler completos, donde ahora su forma es XYZ usando el mismo tipo de elementos, pero además en lugar de ser de la clasificación $L2_1$ ahora cambian a ser $C1_b$. Presentan propiedades de un semiconductor al contar con 18 o 24 electrones de valencia dando lugar a anchos de banda de 0 a 4 eV [19, 47, 49].

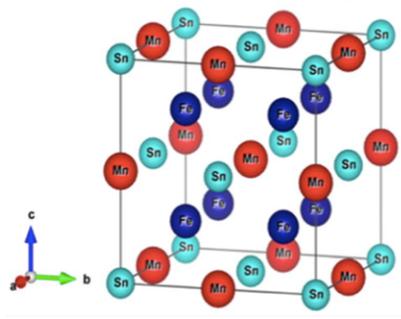


Figura 9: Ejemplo de la estructura de un compuesto Heusler completo [6].

En cuanto a su estructura se pueden entender como 3 redes FCC entrelazadas; adicionalmente se puede ver como una mezcla de un ión del material X con una red tipo zinc de YZ dando lugar a un grupo espacial $F43m$, en la Figura 10 vemos un ejemplo de esta estructura [7, 48, 50, 51].

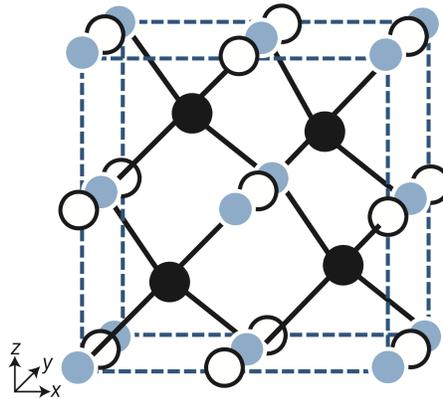


Figura 10: Ejemplo de la estructura de un compuesto semi-Heusler. XYZ están representados por círculos vacíos, negros y grises respectivamente [7].

Como se mencionó previamente, una aplicación relevante en la actualidad de los compuestos Heusler, tanto de los completos como los semi-Heusler, es en el área de los termoeléctricos, gracias a sus diversas propiedades que se prestan a un buen desempeño en esta área [12]. Debido a esto, es relevante entender el funcionamiento de dichos materiales y cómo es que se estudian, discusión que se realiza en la siguiente sección.

2.4. Materiales Termoeléctricos

Los materiales termoeléctricos cobran importancia en el área energética debido a que pueden convertir el calor en electricidad de forma directa, además de que cuentan con características relevantes al contexto actual: son amigables con el ambiente, no tienen partes en movimiento, pueden tener dimensiones muy pequeñas además de ser ligeros,

no emiten ruido ni emiten gases de efecto invernadero y tienen una vida útil larga. Uno de los factores decisivos al momento de contar con un material apto para su aplicación en los termoeléctricos es tener una conductividad térmica total baja y una movilidad de portadores de carga alta, por lo que realizar un estudio de la dispersión de fonones da información sobre la conductividad térmica, mientras que analizar la EB explica la parte de los portadores de carga. De las maneras que se tienen para favorecer dichas propiedades están las técnicas de dopaje ya sea en tipos n o en tipos p , así como la nanoingeniería para reducir el tamaño de grano del material [24–26, 52].

2.4.1. Efecto termoeléctrico

Los materiales termoeléctricos en general funcionan basados en el efecto Seebeck, el efecto Peltier y el efecto Thomson. El efecto Seebeck se da cuando existe un gradiente de temperatura en la unión de dos metales lo cual origina una fuerza electromotriz, efecto que es la base del funcionamiento de los termopares. El efecto Peltier es lo contrario al Seebeck ya que se da cuando se hace pasar una corriente eléctrica por la unión de dos metales, creando una diferencia de temperatura gracias a la energía transportada por los electrones. El efecto Thomson se da cuando un gradiente de temperatura y una corriente eléctrica coexisten en un material dado, no necesariamente en la unión de dos materiales, dando lugar a un efecto de enfriamiento y calentamiento [23, 53].

2.4.2. Figura de mérito

La figura de mérito ZT es una cantidad adimensional que indica la eficiencia de un material termoeléctrico, cantidad que entre más grande sea, mejor será el rendimiento en su conversión de calor en electricidad. Este parámetro se define como:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (21)$$

Donde S es el coeficiente de Seebeck, σ es la conductividad eléctrica, κ es la conductividad térmica total que incluye la contribución de la red κ_l y la electrónica κ_e , y T es la temperatura absoluta. Han surgido varios métodos para buscar mejorar este valor como convergencia de bandas, confinamiento cuántico o con nanoingeniería, así como la simulación computacional apoyada en DFT para aplicar cargas al material [8, 23, 52–54].

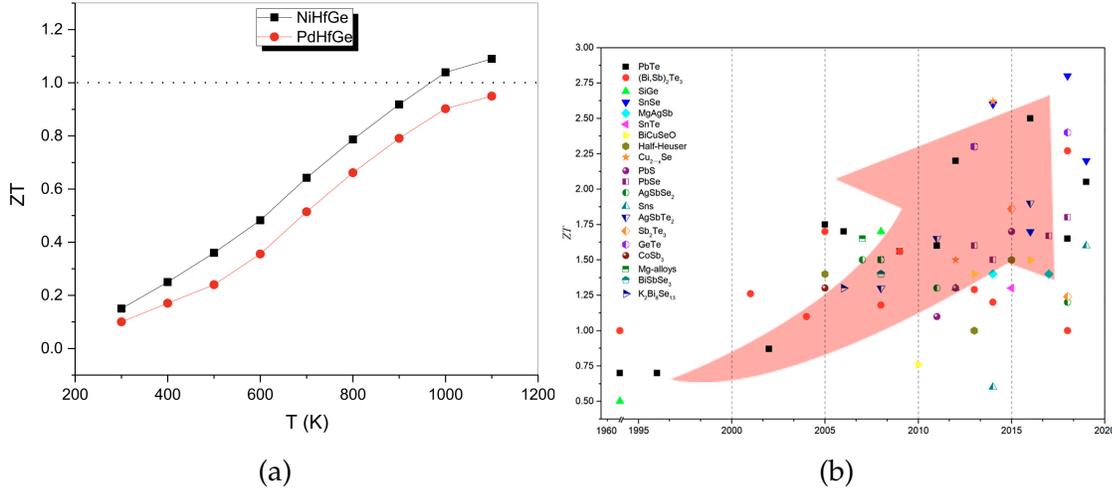


Figura 11: Ejemplos de valores de figura de mérito. (a) muestra el caso para dos semi-Heusler [8] y (b) muestra un panorama general de los materiales termoeléctricos a lo largo de los años recientes[9].

2.4.3. Ecuación de Transporte de Boltzmann

Para llegar a la ecuación de transporte de Boltzmann (ETB) se trabaja en el espacio fase, donde se consideran las 6 dimensiones espaciales \mathbf{r} y de velocidad \mathbf{v} . Si se considera una dependencia temporal de la función de distribución clásica $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ para que ahora sea $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ y se aplica un ligero cambio temporal dt , el teorema de Liouville nos dice que si se sigue un elemento volumétrico a través de una línea de flujo se conserva la distribución [3]:

$$f(\mathbf{r} + d\mathbf{r}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}, t + dt) = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \quad (22)$$

Esto se cumple cuando no hay colisiones, de haberlas, entonces se tiene:

$$f(\mathbf{r} + d\mathbf{r}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}, t + dt) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = dt \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{col}} \quad (23)$$

Esta expresión se puede modificar a:

$$dt \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right) + d\mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + d\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f = dt \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{col}} \quad (24)$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{a} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{col}} \quad (25)$$

Donde $\nabla_{\mathbf{r}}$ es el gradiente de la posición y $\nabla_{\mathbf{v}}$ es el gradiente con respecto a la velocidad. Esta se conoce como la ecuación de Boltzmann [3].

Una forma alternativa de esta ecuación es cuando se introduce un tiempo de relajación

de las partículas para sustituir el término de las colisiones, de tal manera que la ETB se define de esta manera:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{a} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f = \frac{f - f_0}{\tau_c} \quad (26)$$

Donde f_0 es la función de distribución en equilibrio.

Una de las cantidades de interés para la ecuación de transporte es la del flujo de electrones dentro del sólido. Existen dos ecuaciones acopladas para la densidad de corriente eléctrica y de calor que surgen de la interacción de un campo eléctrico \mathbf{E} y un gradiente de temperatura ∇T [55, 56]:

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} - \sigma S \nabla_{\mathbf{r}} T \quad (27)$$

$$\mathbf{J}_{\mathbf{Q}} = T \sigma S \mathbf{E} - \kappa_0 \nabla_{\mathbf{r}} T \quad (28)$$

$$(29)$$

De donde tomando el caso cuando $\mathbf{J} = 0$ y $\nabla T = 0$, las ecuaciones previas pueden ser ordenadas para obtener una expresión para los coeficientes de transporte relevantes en un estudio termoeléctrico:

$$\sigma = e^2 \int \Xi(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (30)$$

$$S = \frac{ek_{\text{B}}}{\sigma} \int \Xi(\varepsilon) \frac{\varepsilon - \mu}{k_{\text{B}}T} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (31)$$

$$\kappa_0 = k_{\text{B}}^2 T \int \Xi(\varepsilon) \left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_{\text{B}}T} \right)^2 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (32)$$

$$\kappa_e = \kappa_0 - T \sigma S^2 \quad (33)$$

$$\Xi(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \tau_{\mathbf{k}} \quad (34)$$

Donde e es la carga del electrón, f_0 es la función de distribución de Fermi-Dirac en equilibrio, ε es la eigenenergía, k_{B} la constante de Boltzmann, μ el potencial químico, $\Xi(\varepsilon)$ la función de distribución de transporte, y $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}, \tau_{\mathbf{k}}$ la velocidad de grupo y tiempo de relajación del vector de onda \mathbf{k} [57–59]

2.5. Antecedentes

2.5.1. LaPtBi

El material LaPtBi cuenta con una estructura cristalina FCC dentro del grupo $F\bar{4}3m$ y se puede visualizar como 3 subredes FCC entrelazadas [57, 60].

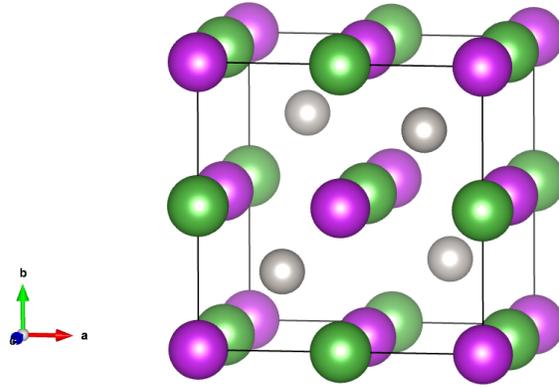


Figura 12: Estructura Cristalina del compuesto LaPtBi. Los átomos de La son verdes, los de Pt son grises, y los de Bi son violeta.

Donde en la Figura 12 los átomos de La ocupan la posición $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, los átomos de Pt están posicionados en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, y los átomos de Bi se encuentran en $(0, 0, 0)$ [57, 60]. Tiene un parámetro de red de 6.82 \AA y un volumen de celda convencional de 317.21 \AA^3 [60].

Apoyado en las constantes elásticas del material y usando el criterio de Born-Huang se sabe que cuenta con estabilidad mecánica, al mismo tiempo de ser dúctil y duro, así como que cuenta con estabilidad dinámica [60].

Cuenta con un valor negativo de la relación $E_{\Gamma_6} - E_{\Gamma_8}$ entre -0.65 y -0.86 resultado de una inversión de bandas, además de tener un ancho de banda prohibida cero, por lo cual considera un aislante semimetálico [61] volviéndose un aislante topológico cuando se le aplica un esfuerzo uniaxial de estiramiento [14, 62].

LaPtBi ha sido estudiado como material termoeléctrico; presenta un valor máximo del coeficiente de Seebeck de $185 \mu\text{V/K}$ y una figura de mérito ZT de 0.52 a temperatura ambiente de acuerdo con Ding et al. [14]. Su resistencia eléctrica R aumenta conforme disminuye la temperatura, lo cual es esperado de un semimetal tomando valores desde $16 \text{ m}\Omega$ hasta $25 \text{ m}\Omega$ yendo de temperatura ambiente a 0.9 K , punto donde el material se empieza a comportar como un superconductor al contar con una resistencia de 0 [63]. La resistividad eléctrica σ se comporta igual que R yendo de $1.2 \text{ m}\Omega\text{cm}$ a temperatura ambiente, a $2 \text{ m}\Omega\text{cm}$ en 0 K ; también cuenta con un coeficiente de Hall positivo en todo este rango dando a entender que los agujeros son los principales acarreadores de carga conforme lo encontrado por Jung et al. [64].

2.5.2. LuPtSb

Este compuesto tiene una estructura cristalina FCC dentro del grupo espacial $F\bar{4}3m$ que se entiende como 3 redes FCC intercaladas [65]. En la Figura 13 los átomos de Lu ocupan la posición $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, los átomos de Pt están en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, y los átomos de Sb se localizan en $(0, 0, 0)$.

Tiene un parámetro de red de 6.46 \AA y un volumen de 269.59 \AA^3 [61, 65] y a través de un estudio de la dispersión de fonones se sabe que tiene estabilidad dinámica, aún cuando el material se somete a presión [59].

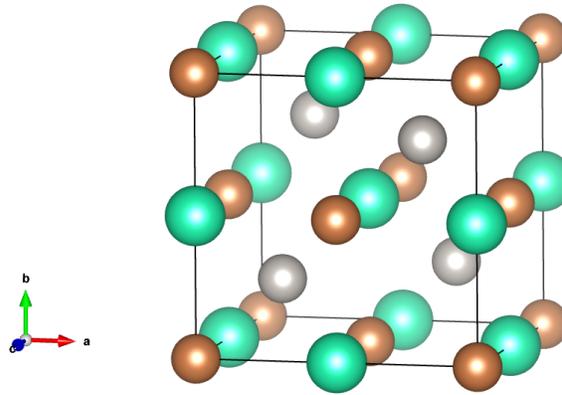


Figura 13: Estructura Cristalina del compuesto LuPtSb. Los átomos de Lu son color turquesa, los de Pt son grises, y los de Sb son color café

Cuenta con un valor cercano al cero de la cantidad $E_{\Gamma_6} - E_{\Gamma_8}$ pero con varios estudios realizados por Chadov et al. [66] y Lin et al. [7] se ha concluido que es un aislante semimetal con un ancho de banda de cero a menos que haya presencia de una presión sobre el material [59].

Dentro de sus propiedades magnéticas, cuenta con un cambio de fase de semiconductor a metal en su resistividad eléctrica ρ_{xx} en ausencia de campo externo, partiendo de un valor de $2.2 \mu\Omega m$ a temperatura ambiente, teniendo un máximo de $4.9 \mu\Omega m$ a 150 K , para después bajar a $3.9 \mu\Omega m$ acercándose a los 0 K . La resistividad de Hall ρ_{xy} se comporta de manera lineal con respecto a un campo magnético externo perpendicular de -5 T a 5 T dando a entender que los portadores de carga son los huecos [65]. Su magnetoresistencia en presencia de un campo de -8 T a 8 T aumenta conforme se reduce la temperatura llegando a un máximo en 150 K , donde vuelve a cambiar de comportamiento a temperaturas menores [65].

En análisis termoelectricos realizados por Huang et al. [59] donde se le aplicó una compresión al material, se observa que su desempeño mejora considerablemente. Con una presión del 6 % su coeficiente de Seebeck llega hasta los $350 \mu V/K$ estando a 900 K, así como una conductividad eléctrica μ de $5 \times 10^3 S/m$, llegando a un valor máximo de 1.5 en la figura de mérito ZT.

2.5.3. ScAuPb

Este material tiene una estructura cristalina FCC dentro del grupo $F\bar{4}3m$ y se puede entender cómo 3 subredes FCC entrelazadas [12, 67].

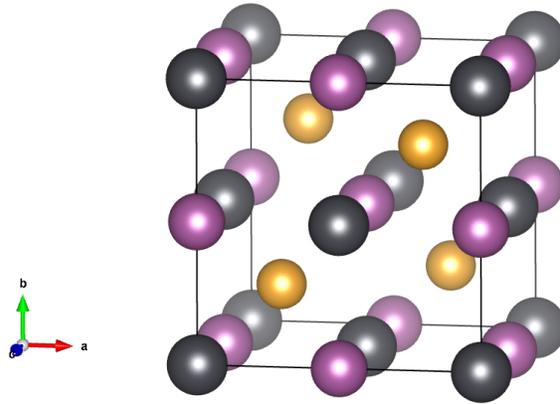


Figura 14: Estructura Cristalina del compuesto ScAuPb. Los átomos de Sc son de color morado, los de Au son color dorado, y los de Pb son café

En la Figura 14 los átomos de Sc ocupan la posición $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, los átomos de Au están en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, y los átomos de Pb se encuentran en $(0, 0, 0)$. Cuenta con un parámetro de red de 6.61 \AA [67] y un volumen de 491.92 \AA^3 [12].

De las constantes de elasticidad del material, se concluye con el criterio de Born-Huang que tiene estabilidad mecánica. Cuenta con un módulo de Young mayor al módulo volumétrico indicando una dureza del compuesto, además de que es dúctil y anisotrópico, así como que cuenta con estabilidad dinámica. Tiene una densidad aproximada de $10,300 \text{ kg/m}^3$ [12, 67].

Dispone de un gap indirecto por lo que se considera un semiconductor de ancho de banda estrecho con un valor entre 0.06 y 0.23 eV [67], además de contar con una energía de cohesión de 15.69 eV [12]. Cuenta con propiedades ópticas isotrópicas debido a su estructura cúbica; absorbe fotones por debajo de 1 eV y llega a su absorción máxima alrededor de los 8 eV en la región del UV.

A través de estudios termoeléctricos se observa un valor de coeficiente de Seebeck que aumenta con la temperatura dentro de un rango de 0 a 1200 K tomando valores desde $25 \mu V/K$ hasta $150 \mu V/K$, teniendo una conductividad eléctrica σ/τ que también aumenta con la temperatura siendo su valor inicial $2.25 \Omega/ms \times 10^{19}$ hasta $3.5 \Omega/ms \times 10^{19}$, llegando a tener una figura de mérito ZT de 0 a 8 dentro del mismo rango de temperatura [12].

Después de varios estudios computacionales, se ha encontrado que este compuesto se encuentra muy cerca de la frontera entre ser aislante trivial o topológico dependiendo de los potenciales de aproximación que se utilizan en la metodología de las simulaciones, intercambiando el valor de $E_{\Gamma_6} - E_{\Gamma_8}$ entre un valor positivo y negativo [62, 66, 68]. Se puede modificar el material cambiando su parámetro de red a través de presión para que se comporte como un aislante topológico o con ciertos métodos de crecimiento de películas delgadas [61, 66].

2.5.4. ScPtBi

Este compuesto tiene una estructura cristalina FCC dentro del grupo $F\bar{4}3m$ y se puede entender como 3 subredes FCC entrelazadas [62, 67].

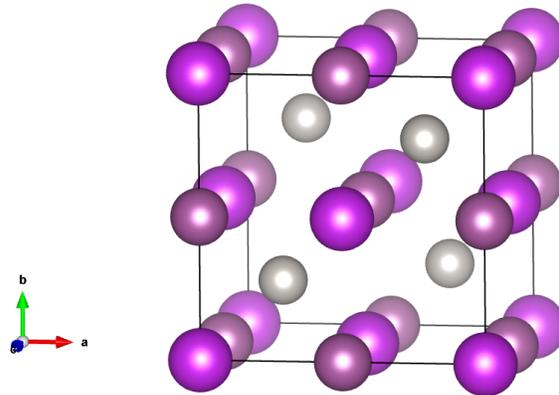


Figura 15: Estructura Cristalina del compuesto ScPtBi. Los átomos de Sc son de color morado, los de Pt son de color gris, y los de Bi son violetas

En la Figura 15 los átomos de Sc ocupan la posición $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, los átomos de Pt están en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, y los átomos de Bi se encuentran en $(0, 0, 0)$ [28, 69]. Este material tiene un parámetro de red de 5.56 \AA [61] y un volumen de celda de 282.30 \AA^3 [28].

De acuerdo a sus constantes elásticas y el criterio de Born-Huang se concluye que este material cuenta con estabilidad mecánica, además de tener una energía de formación

negativa resultando en una viabilidad de síntesis química; teniendo un módulo de Young mayor al módulo volumétrico indicando que es un compuesto duro, además de ser resistente a deformaciones plásticas [28], es dúctil y anisotrópico; y por último cuenta con una buena estabilidad mecánica [70]. Se considera un aislante topológico gracias a que tiene un valor negativo en la relación $E_{\Gamma_6} - E_{\Gamma_8}$ entre -0.7 y -0.9, generando una inversión de bandas [66], además de que se clasifica como un semiconductor de ancho de banda cero al analizar su EB [61, 71].

Este material presenta propiedades atractivas dentro del área de la magnetoresistencia con síntesis de cristales individuales consiguiendo un parámetro de red un poco diferente al teórico (6.50 Å), donde tiene una magnetoresistencia y resistividad ρ_{xx} dependiente de la temperatura al estar dentro de un campo magnético transversal a la corriente de 1 a 10 T, aumentando conforme la temperatura disminuye y el campo crece de acuerdo con ser un material con ancho de banda cero llevando a su posible aplicación como sensor magnético, además de presentar alta movilidad electrónica aún a temperatura ambiente [69]. Dentro de un campo magnético paralelo a la corriente que se aplica al material, se observa un fenómeno característico de un semimetal topológico llamado anomalía quiral magnética, lo cual podría ser relevante para su aplicación dentro del campo del supercómputo [71].

En estudios termoeléctricos se observa un coeficiente de Seebeck que incrementa conforme la temperatura llegando a un valor máximo de 163.81 $\mu V/K$; tiene una conductividad eléctrica que disminuye lentamente mientras se eleva la temperatura llegando a un valor de 3.4 Ω/m a 1200 K; en contraste, la conductividad térmica electrónica incrementa considerablemente conforme la temperatura aumenta y la conductividad térmica de la red se comporta de manera similar a la eléctrica. Estas características llevan a que se tenga una figura de mérito que va de 0 a 0.41 dentro del rango de 0 a 1200 K de acuerdo con los estudios realizados por Goyal and Sinha [70] y Kaur et al. [72].

3. Descripción del Problema, Justificación, Hipótesis y Objetivos

Descripción del Problema

Gracias a que los compuestos semi-Heusler tienen anchos de banda estrechos (menores a 1 eV) y están formados por elementos pesados como del grupo 13 al 16 que cuentan con una gran cantidad de electrones de valencia, al igual que los materiales termoeléctricos más comunes, es que han sido estudiados para su aplicación en esta área. Esto se ha llevado a cabo ya sea a través de la síntesis del material y logrando una caracterización con técnicas experimentales, o con ayuda de métodos computacionales apoyados en simulación con DFT [24, 52, 53].

En particular, los materiales ScAuPb, ScPtBi, LaPtBi, LuPtSb han sido estudiados principalmente con simulación computacional a través de DFT y solucionando la ETB en programas como VASP [57, 58, 67], Wien2K [12, 14, 73, 74] o Quantum Espresso [59, 70, 75], pero existen trabajos que se han realizado tanto computacional como experimentalmente con la síntesis de películas delgadas del material para obtener sus propiedades electrónicas, vibracionales y termoeléctricas [76]. En su estudio computacional han sido trabajados tanto con pseudopotenciales del tipo LDA así como con GGA, a veces realizando cálculos con ambos potenciales para comparar su efectividad de aproximación como fue el caso en el trabajo de Narimani and Nourbakhsh [74] con LuPtSb.

Justificación

Una característica importante que tienen los compuestos semi-Heusler es que pueden presentar diversas propiedades al mismo tiempo, como podría ser un aislante topológico con superconductividad, con propiedades magnéticas o como un material termoeléctrico debido a presentar una figura de mérito cercana a 1; con esto es evidente pensar que se pueden derivar materiales con múltiples funcionalidades que pueden ser aplicados de manera inmediata en áreas relacionadas a la energía o dentro de tecnologías de frontera como la espintrónica, lo cual nos lleva a querer realizar una caracterización completa de los materiales que se estudien para conocer si un compuesto semi-Heusler es aplicable dentro de varias de estas áreas al mismo tiempo [11, 18, 47, 52, 65].

Para entender estas propiedades se debe hacer un estudio de su estructura electrónica para encontrar variables como el parámetro de red o gap de energía, así como del comportamiento de las vibraciones de la red para conocer la densidad de fonones, información relevante dentro de cualquier análisis en el área de materiales. Estudiar su estructura electrónica brinda información sobre la concentración electrónica en la banda de valencia (BV) y de conducción (BC) para así conocer el valor del ancho de banda prohibida (comúnmente conocido como gap), así como la densidad de estados electrónicos donde se puede ver la distribución electrónica por orbital de cada uno de los elementos constituyentes del material. La parte vibracional proporciona información de la conducción térmica de la red a través de los modos normales de oscilación colectivo llamados fonones, conductividad que es una variable involucrada en el cálculo de la figura de mérito del material [57]. Por otro lado, se puede dar solución a la ETB para conseguir propiedades termoeléctricas como la conductividad térmica electrónica que lleva a conocer todas las variables involucradas en la figura de mérito [57]. Calculando estas propiedades puede llevar a la creación de dispositivos multifuncionales que sean sustitutos a tecnologías actuales llegando a presentar mayor eficiencia con costos reducidos [53]. Además, el poder realizar este tipo de análisis a través de la simulación computacional con la aplicación de DFT usando aproximaciones con LDA, GGA o demás pseudopotenciales de aproximación como solución numérica a un modelo físico complejo como el del sólido cristalino es de gran ayuda al evitar gastos en la síntesis de los compuestos, así como se reducen los tiempos de pruebas al conocer previo a una síntesis lo que se espera del compuesto, con lo que se puede buscar realizar estudios comprendiendo una cantidad mayor de compuestos.

Hipótesis

Se estudian las propiedades electrónicas, vibracionales y termoeléctricas de los compuestos semi-Heusler ScAuPb, ScPtBi, LuPtSb, LaPtBi a través de DFT con pseudopotenciales de aproximación de tipo GGA-PBE obteniendo anchos de banda prohibida, densidad de estados, dispersión de fonones y figuras de mérito acordes a materiales aptos para su aplicación en el área termoeléctrica.

Objetivos

Objetivo General:

Realizar una caracterización de las propiedades electrónicas, vibracionales y termoeléctricas de los compuestos semi-Heusler ScAuPb, ScPtBi, LuPtSb, LaPtBi a través de la simulación computacional apoyada en DFT usando pseudopotenciales de aproximación GGA-PBE para obtener su figura de mérito y analizar si son candidatos

para ser materiales termoeléctricos eficientes.

Objetivos Específicos:

1. Optimizar los puntos k de la zona de Brillouin, energía de corte y parámetro de red de los compuestos a través de métodos de convergencia para poder usar sus valores en los cálculos de caracterización.
2. Calcular las propiedades electrónicas a través del estudio de la estructura de bandas y la densidad de estados total y por orbitales de los compuestos con ayuda de cálculos de DFT.
3. Calcular las propiedades vibracionales de los compuestos a través de la densidad de fonones (ramas ópticas y acústicas) obtenida con ayuda de cálculos de DFT.
4. Calcular las propiedades termoeléctricas y así obtener la figura de mérito de los materiales para determinar su eficiencia en su aplicación como termoeléctricos apoyado en cálculos de DFT, adquirir soluciones de la ETB y con la obtención de estructuras vibracionales con fonones.

4. Metodología

Para realizar los cálculos de las propiedades electrónicas, vibracionales y termoeléctricas de los compuestos a estudiar se usó el programa de software libre Quantum Espresso (QE) trabajando con cálculos de DFT usando potenciales de intercambio y correlación de tipo GGA-PBE y pseudopotenciales de tipo proyector de onda aumentada propuestos por Kresse and Joubert [77] (KJPAW por sus siglas en inglés) que además son relativistas completos para incluir los efectos del SOC en todos los cálculos [15, 18, 44].

4.1. Optimización Geométrica

Para calcular el parámetro de red de cada material primero se tiene que hacer una optimización geométrica para obtener una energía de corte de las ondas planas empleadas en la ecuación de Bloch (ver ecuación 8) que se usa para solucionar las ecuaciones de K-S. Se necesita una energía de corte ya que en el teorema de Bloch existe una sumatoria de términos infinitos para los vectores de la red recíproca G pero esto no es viable dentro de una simulación, por lo que se elige un límite para esta sumatoria de la forma E_{cut} para que la expresión tome la forma:

$$\psi_k(x) = \sum_{G \leq G_{cut}} C(k - G)e^{i(k-G)x} \quad E_{cut} = \frac{1}{2}|G_{cut}|^2 \quad (35)$$

Este límite es posible gracias a que los coeficientes $C(k - G)$ decaen rápidamente cuando G aumenta [3, 78].

De manera similar se calcula el número de puntos k que nos dan el tamaño del mallado de la 1ZB donde se van a simular los materiales. Este mallado debe cumplir con las siguientes condiciones:

$$\mathbf{k} = \mathbf{b}_1 \frac{n_1}{N_1} + \mathbf{b}_2 \frac{n_2}{N_2} + \mathbf{b}_3 \frac{n_3}{N_3} \quad n_i = 0, \dots, N_i - 1 \quad (36)$$

Donde \mathbf{b}_i son vectores de la red recíproca y N_i son el número de veces que se repite la celda unidad en la dirección de cada uno de los vectores primitivos de la red a_i [78, 79]. Dentro de QE se utiliza comúnmente un muestreo llamado Monkhorst-Pack para la definición del mallado de los puntos k [80].

Adicionalmente, para obtener el valor del parámetro de red de equilibrio de los materiales se emplea la ecuación de estado de Birch-Murnaghan para minimizar la

energía del estado base de acuerdo a diferentes valores del parámetro de red [17, 44, 81].

4.2. Estructura Electrónica

Para obtener las propiedades electrónicas de los compuestos se utilizó el ambiente de QE para obtener una solución a las ecuaciones de K-S a través del proceso auto consistente que fue discutido en la sección 2.2, donde se elige un criterio de convergencia que se plantea de acuerdo a lo que se busca obtener con múltiples iteraciones [44, 49].

4.3. Estructura Vibracional

Las propiedades vibracionales relacionadas a los fonones se calculan utilizando dos métodos: el método de desplazamiento finito y la teoría de perturbación del funcional de la densidad (DFPT por sus siglas en inglés).

En el método de desplazamiento finito se utilizan de base los cálculos de primeros principios realizados con DFT para obtener las fuerzas interatómicas dentro de una celda $2 \times 2 \times 2$ de la estructura cristalina. El cálculo de fonones se realiza después de haber ejecutado un cierto número de superceldas, las cuales cuentan con diferentes grados de desplazamiento de los átomos para la obtención de sus fuerzas interatómicas. Este método es con el cual los códigos de phonopy y phono3py funcionan [82].

Para DFPT las fuerzas interatómicas son calculadas en el espacio recíproco resolviendo las ecuaciones de K-S con ligeras variaciones donde se realiza una transformación de Fourier al estudiar matrices dinámicas donde el material reacciona a un potencial externo. Este método es el que utiliza QE para hacer cálculos sobre fonones [81–83].

La implementación de DFPT en QE es la indicada para la obtención de la curva de dispersión con su respectiva densidad de estados de fonones [44, 59, 70].

4.4. Propiedades Termoeléctricas

La obtención de las propiedades termoeléctricas de los materiales utiliza parámetros calculados previamente con DFT, con lo que se puede resolver el modelo semiclásico de la ETB apoyados del código BoltzTrap implementado dentro de QE [8, 54, 84] el cual se basa en expansiones de Fourier de los niveles energéticos de las bandas en el espacio real usando funciones estrella [85], además de usar el método de desplazamiento finito previamente discutido para cálculos relacionados con fonones dentro de phonopy y phono3py [57, 67, 84].

5. Resultados y Discusión

5.1. Optimización Geométrica

La optimización geométrica se llevó a cabo dentro de QE donde primero se optimizaron los puntos k para el tamaño del mallado, posteriormente se obtuvo la energía de corte de las ondas planas implementadas en la ecuación de Bloch, para por último optimizar el parámetro de red de los 4 materiales de interés. Usando a LaPtBi como base al ser el material más pesado, se obtuvo de la optimización un mallado de $10 \times 10 \times 10$ y una energía de corte de 400 eV, valores que fueron usados en los cálculos posteriores para obtener el parámetro de red optimizado. Los potenciales que fueron utilizados fueron del tipo GGA-PBE junto con pseudopotenciales KJPAW de tipo relativistas completos.

Se obtuvieron los siguientes valores para los 4 materiales:

	LaPtBi	LuPtSb	ScAuPb	ScPtBi
Referencia (Å)	6.85 [60]	6.47 [65]	6.61 [67]	6.57 [28]
Calculado (Å)	6.97	6.54	6.63	6.53
Error (%)	1.75	1.08	0.30	0.61

Cuadro 1: Comparación del parámetro de red reportado en la literatura con el calculado en este trabajo.

Del Cuadro 1 podemos ver que el error en los parámetros de red aquí calculados en comparación a lo obtenido dentro de otros trabajos están por debajo del 2% lo cual es deseable. En particular con LaPtBi, donde el error es el mayor, se puede deber a que cuenta con los elementos constituyentes más pesados por lo que una aproximación GGA-PBE empieza a perder algo de fidelidad gracias a la gran cantidad de electrones que debe simular. Por otro lado, el bajo error en los demás materiales se puede deber a que los trabajos citados son simulaciones donde el parámetro de red del material se calcula con DFT debido a que de otra forma no se obtiene la estructura cristalina deseada como con ScAuPb que no cuenta con trabajos previos de su síntesis; además se han creado películas delgadas de ScPtBi pero han resultado en un policristal [86], o se consiguieron solamente cristales individuales [69] y no el grueso del material como se desea.

5.2. Estructura Electrónica

La estructura electrónica fue calculada usando los parámetros calculados previamente en la optimización geométrica, además de incluir el SOC. A continuación se presentan las

bandas de energía de los materiales, así como la densidad de estados electrónicos de cada elemento constitutivo de éstos. Se utilizaron los mismos potenciales y pseudopotenciales previamente mencionados.

5.2.1. Estructura de bandas

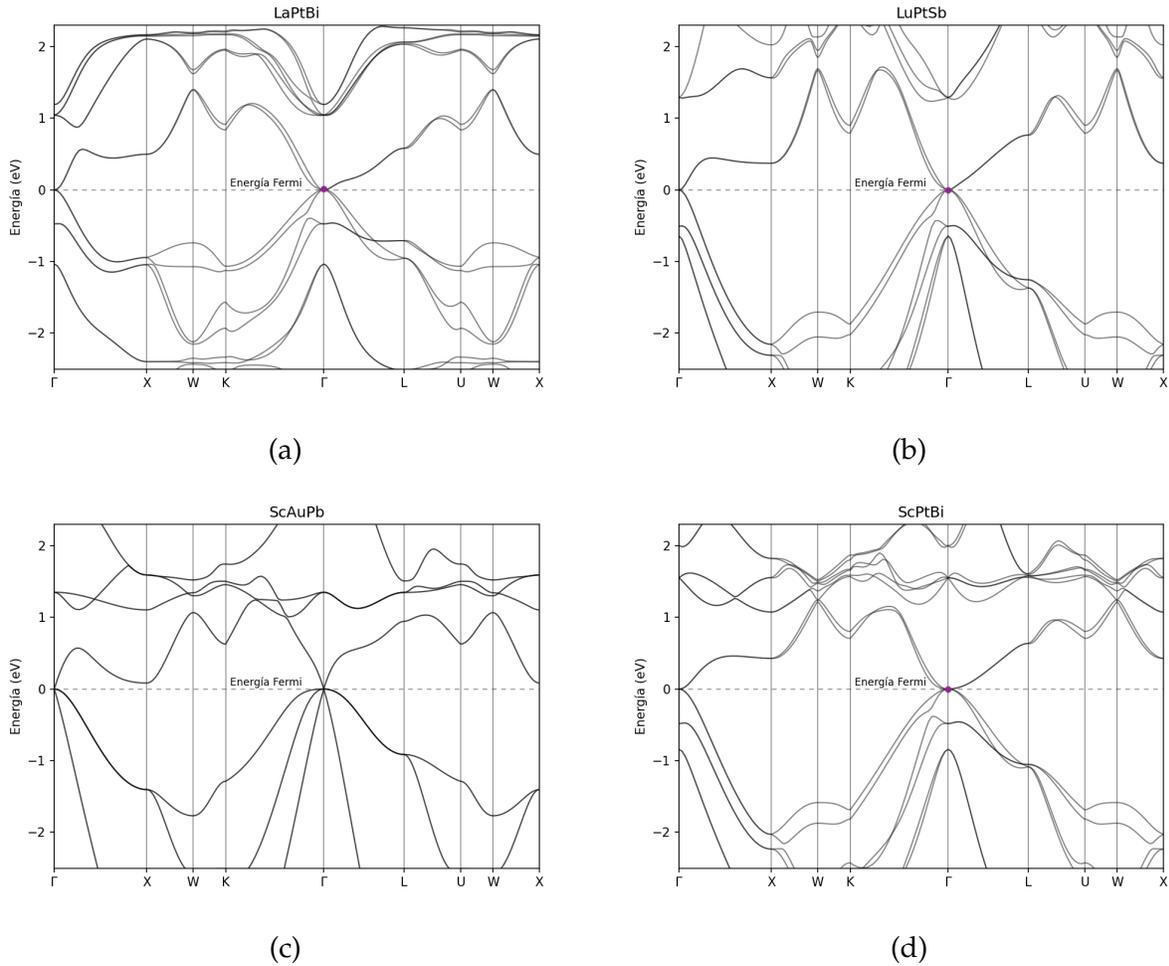


Figura 16: Estructura de bandas calculada para (a) LaPtBi, (b) LuPtSb, (c) ScAuPb y (d) ScPtBi respectivamente. Los puntos de color morado representan la posición de las bandas Γ_8 .

En la Figura 16 se muestra la EB calculada para los cuatro semi-Heusler de interés, donde el nivel de Fermi se colocó en 0 eV. Se elige este camino de alta simetría, en especial el enfoque sobre el punto Γ , ya que la dinámica electrónica suele mostrar su comportamiento con bandas energéticas cerca de dicho punto [62].

La Figura 16a correspondiente a LaPtBi cuenta con una estructura característica de un semi-metal sin gap de energía confirmando lo calculado en trabajos anteriores [57, 60], además vemos que las bandas cerca del nivel de Fermi alrededor del punto Γ

muestran degeneración cuádruple correspondiente a Γ_8 , siendo estos los orbitales de tipo p; mientras que por debajo del nivel de Fermi están las bandas Γ_6 , Γ_7 con su doble degeneración. La simetría cúbica de este compuesto tiene influencia en que las bandas se comporten de esta manera [74].

En la Figura 16b correspondiente a LuPtSb, se sigue la misma línea con características de un semi-metal con un gap de energía 0 y una degeneración cuádruple (Γ_8) en el nivel Fermi y doble degeneración por debajo (Γ_6 y Γ_7) lo cual concuerda con estudios previos [59]. En el punto X vemos que existe un pequeño valle con una energía más cercana a la de Fermi en comparación al material previamente descrito, tema que puede ser analizado con más detalle con el desglose de la densidad de estados que es discutido más adelante.

Con el material ScAuPb de la Figura 16c se encuentra un caso interesante ya que es difícil de apreciar pero existe un diminuto gap directo en el orden de 0.01 eV en el punto Γ , de la misma forma que encontraron Al-Sawai et al. [61], Sharma et al. [67] y Abraham et al. [12] usando potenciales MBJLDA; GGA-PBE y GGA-PBE + TB-MBJ; y GGA-PBE y HSE06 respectivamente, siendo el calculado por Sharma el más cercano al encontrado en este análisis. Feng et al. [62] y Chadov et al. [66] mencionan que ScAuPb es un material muy sensible a cambios en sus propiedades, por lo que es importante ser puntual en el potencial que se usa para caracterizarlo en base a lo que se quiere conocer. En particular para el gap, aunque estos varios potenciales de aproximación llegan a la misma conclusión de la existencia de éste, su valor varía entre ellos y por consiguiente demás propiedades de ScAuPb cambian por su dependencia del gap. Por último, la existencia de otro valle cercano al nivel de Fermi sobre el punto X contribuye a que ScAuPb pueda tener mejor movilidad electrónica.

ScPtBi en la Figura 16d vuelve al comportamiento usual donde es un semi-metal con gap de energía 0, una degeneración cuádruple correspondiente a Γ_8 en el nivel de Fermi y una degeneración doble por debajo que corresponde a Γ_6 y a Γ_7 , lo cual concuerda con la literatura [28]. Es importante destacar que la EB de la zona de valencia y la zona de conducción por debajo de 1 eV tiene un comportamiento idéntico al LuPtSb a pesar de solo compartir al platino como elemento constitutivo.

Como observación final basándose solamente en la EB, no se puede concluir el ordenamiento de Γ_6 y Γ_7 por lo que es necesario recurrir a la densidad de estados.

5.2.2. Densidad de estados

La densidad de estados electrónicos nos ayuda a tener una idea más clara sobre la aportación de cada elemento constitutivo en la EB.

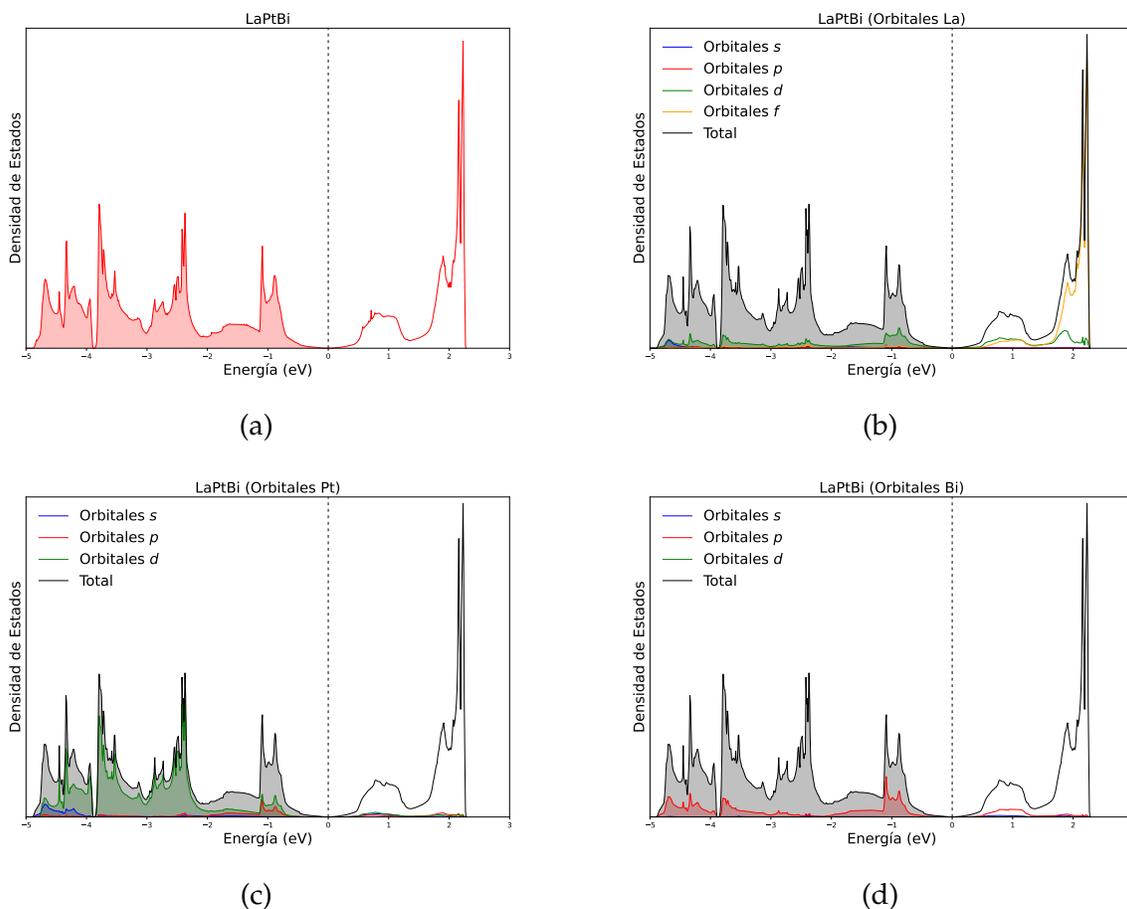


Figura 17: (a) Densidad de estados total de LaPtBi, junto con la contribución de (b) La, (c) Pt y (d) Bi por orbital.

De la Figura 17 se puede apreciar que la BV cerca del nivel de Fermi para LaPtBi se compone principalmente por estados p del Bi y los d del Pt donde muestran hibridación, además de contar con otras contribuciones por parte de los estados p de Pt y d de La. En la BC se puede apreciar que los estados d y f del La, así como los p del Bi son quienes aportan más al comportamiento de las bandas, siendo Pt en realidad un contribuyente importante en las energías por debajo de la de Fermi con sus estados d pero en la BC es poco significativo.

En la estructura obtenida para LuPtSb representada en la Figura 18 nos muestra que muy por debajo del nivel de Fermi, alrededor de los -5.3 eV hay un pico perteneciente a los estados f del Lu, mientras que cerca de Fermi vemos que son sus estados d lo más presentes. Los estados p del Sb y los d del Pt muestran un cierto nivel de hibridación adicionadas con estados p del Pt. Del lado de la BC vemos como los estados d del Lu son los principales contribuyentes donde también participan los estados p del Sb con un poco de presencia de los orbitales pertenecientes a Pt. A diferencia de los otros compuestos

los estados f del Lu no se ven dentro del rango usual de análisis en comparación con los estados f del La, esto se puede deber a la diferencia de masas atómicas entre estos dos elementos lo cual causa que las bandas de LuPtSb más energéticas presentes en la Figura 16 tampoco logren verse y al mismo tiempo se refleje en el valle en el punto X que previamente se observó.

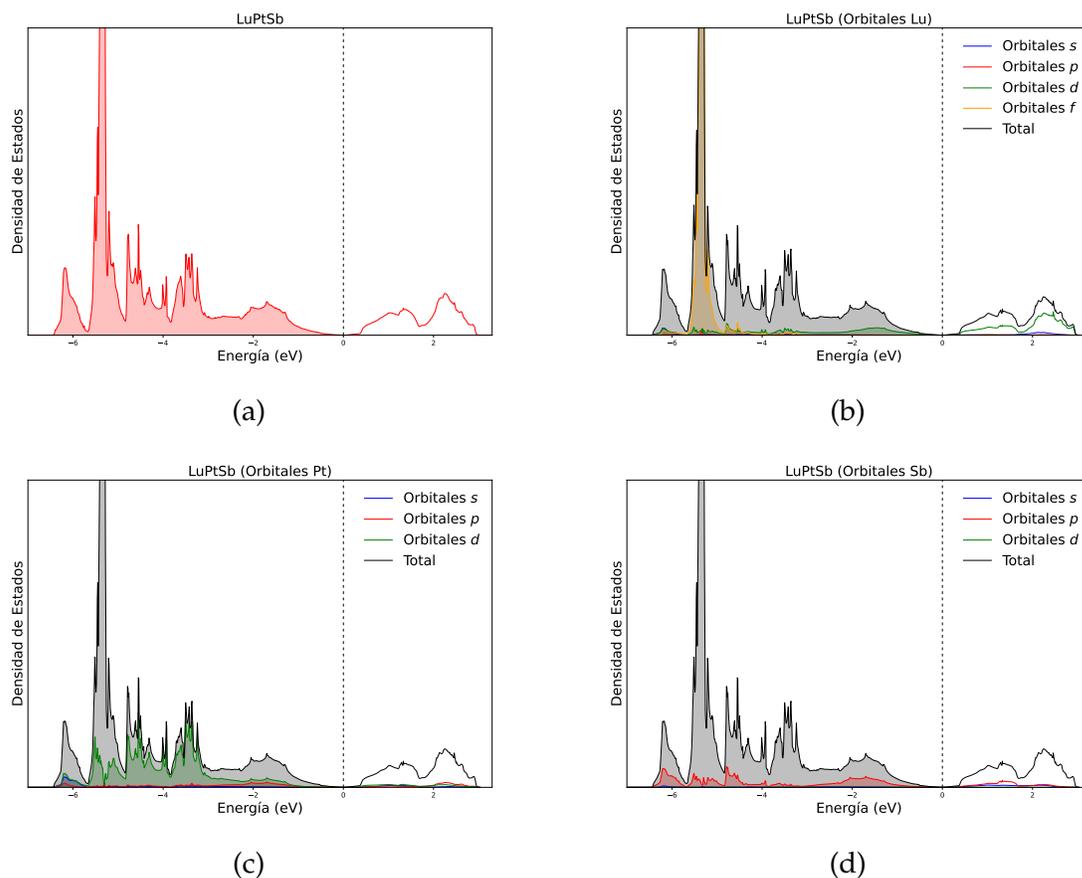


Figura 18: (a) Densidad de estados total de LuPtSb, junto con la contribución de (b) Lu, (c) Pt y (d) Sb por orbital.

La densidad de estados de ScAuPb ilustrada en la Figura 19 señala que los estados d del Au dominan las bandas por debajo de -4 eV junto con algunos estados s en el mismo rango. A partir de los -2.6 eV la contribución mayoritaria es por parte de los orbitales p del Pb, y más cerca del nivel de Fermi empiezan a verse más los estados d del Sc. Arriba de la energía de Fermi el Au y Pb no participan de manera significativa, mientras que los orbitales d del Sc forman casi por completo los estados de la BC en el rango de 0 a 2.5 eV. Puede que ésta casi ausencia del oro por encima de los -2.6 eV sea un factor importante en cuanto a la inexistencia de la inversión de bandas presente en los otros tres materiales, ya que en los demás compuestos son visibles estados de los 3 elementos a lo largo del todo el espectro energético relevante.

Por último en la Figura 20 se observa que los estados d del Pt tienen presencia a lo largo de toda la BV, en especial en la zona por debajo de los -3 eV donde se presenta un cierto nivel de hibridación junto con los estados p del Bi y con los d del Sc. De los -3 eV hasta el nivel de Fermi existe una hibridación en los estados p del Bi y los p y d del Pt, mientras que similar a ScAuPb los orbitales d del Sc son quienes ocupan en su mayoría la zona más cercana al nivel de Fermi. En la BC los estados d del Sc participan mayoritariamente mientras que existen pequeños picos provenientes de d del Pt y p del Bi. Como se mencionó en la sección anterior, las estructuras de las Figuras 16c y 16d son muy similares en la región de valencia y un poco por arriba de E_F , lo cual se ve reflejado en que los estados d del Lu y del Sc tienen presencias idénticas por encima de los -2 eV, así como con los estados p y d del platino de ambos, y por último los estados p del Bi y Sb se obtuvieron con valores similares. La diferencia más marcada aquí es que hay mayor densidad de estados para ScPtBi que para LuPtSb, lo cual se refleja en concavidades más abiertas en las intersecciones con el punto Γ .

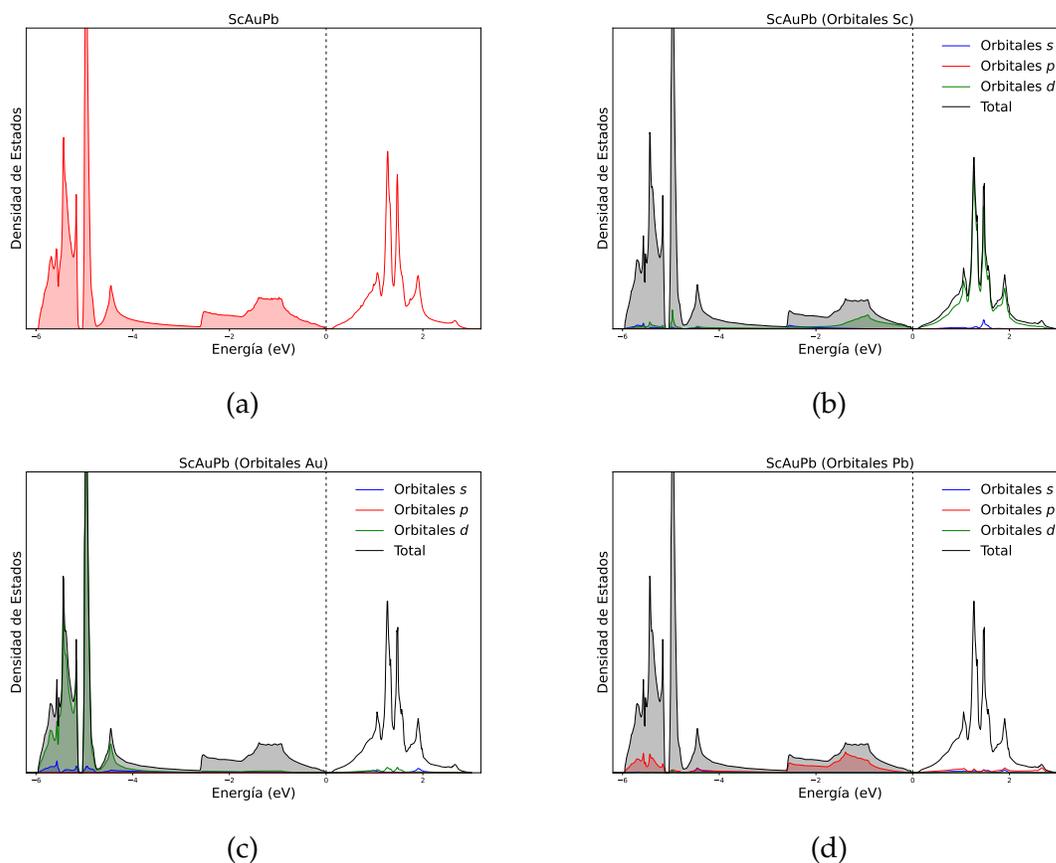


Figura 19: (a) Densidad de estados total de ScAuPb, junto con la contribución de (b) Sc, (c) Au y (d) Pb por orbital.

Como última observación general, con las densidades de estados descritas previamente para LaPtBi, LuPtSb y ScPtBi podemos decir que el orden de la inversión de

bandas mencionada en la EB anterior es que las bandas Γ_7 son las que se encuentran más cerca de la energía de Fermi, esto debido a que los estados p son los que originan dichas bandas y lo observado fue que estos estados dominan la región próxima a E_F en la región de conducción.

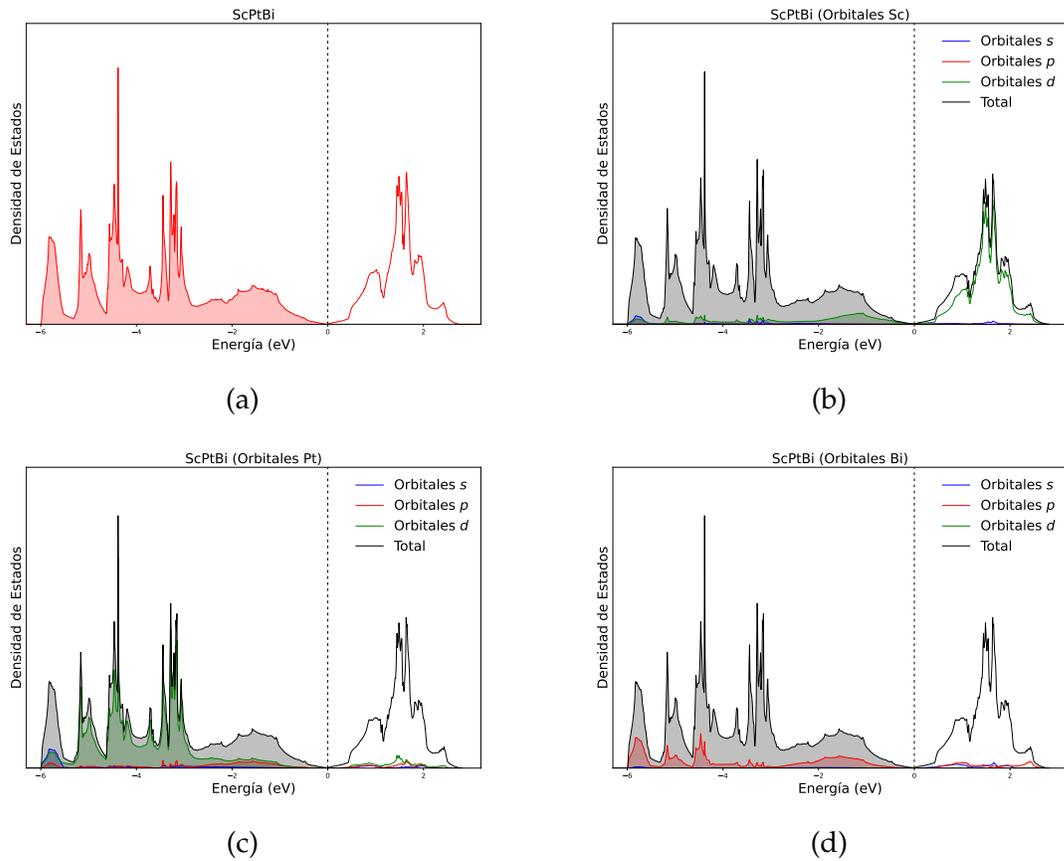


Figura 20: (a) Densidad de estados total de ScPtBi, junto con la contribución de (b) Sc, (c) Pt y (d) Bi por orbital.

5.3. Estructura Vibracional

La estructura vibracional de estos materiales comparte como característica que se encuentren 9 ramas, 3 ramas acústicas y 6 ramas ópticas, lo cual sucede ya que la celda primitiva de estos compuestos cuenta con 3 átomos diferentes [67, 87]. Además ninguno de ellos cuenta con frecuencias negativas por lo que en la fase FCC cuentan con estabilidad dinámica [57]. Por último, las 3 regiones de bandas muestran degeneración en el punto Γ denotando estados activos en Raman y en infrarrojo [70].

En la Figura 21 podemos ver que LaPtBi cuenta con dos regiones principales de fonones, una de baja frecuencia donde hay ramas ópticas y ramas acústicas, y una de alta frecuencia donde solo hay vibraciones ópticas. En las bajas frecuencias las ramas

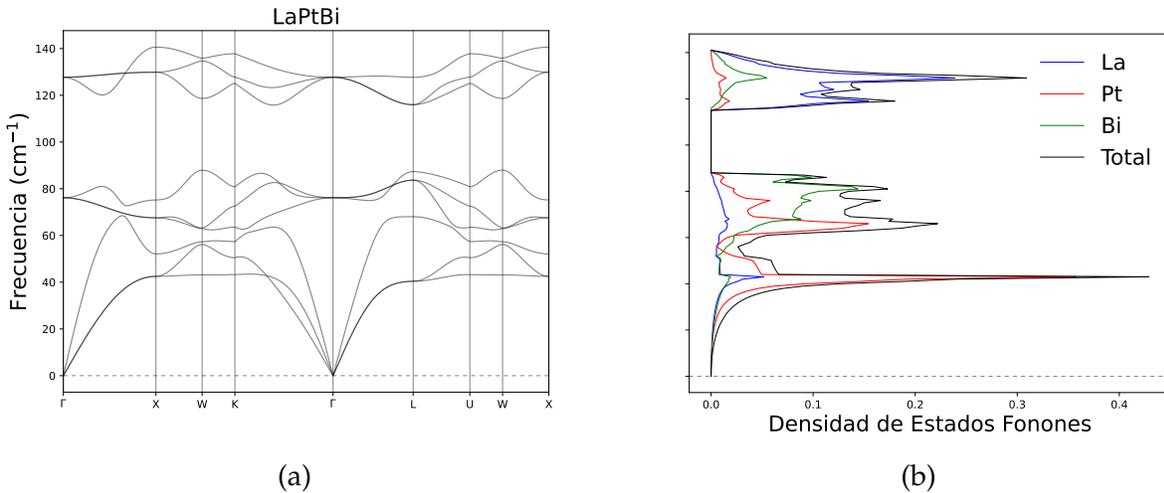


Figura 21: (a) Curva de dispersión de fonones con (b) densidad de estados de LaPtBi.

acústicas y las ópticas no entran en contacto pero sí comparten frecuencias similares por lo que solo se incluyen en un mismo rango de frecuencia. Las ramas acústicas están conformadas principalmente por vibraciones del Pt, mientras que las ópticas mezclan Pt y Bi, ambas contando con pequeñas vibraciones por parte del La. Para las frecuencias más altas se observa que las vibraciones del La dominan la región con algunas por parte del Bi y en una menor medida del Pt. El espacio entre una región de frecuencias y otra se debe a la diferencia de masas de los elementos que forman al compuesto [87].

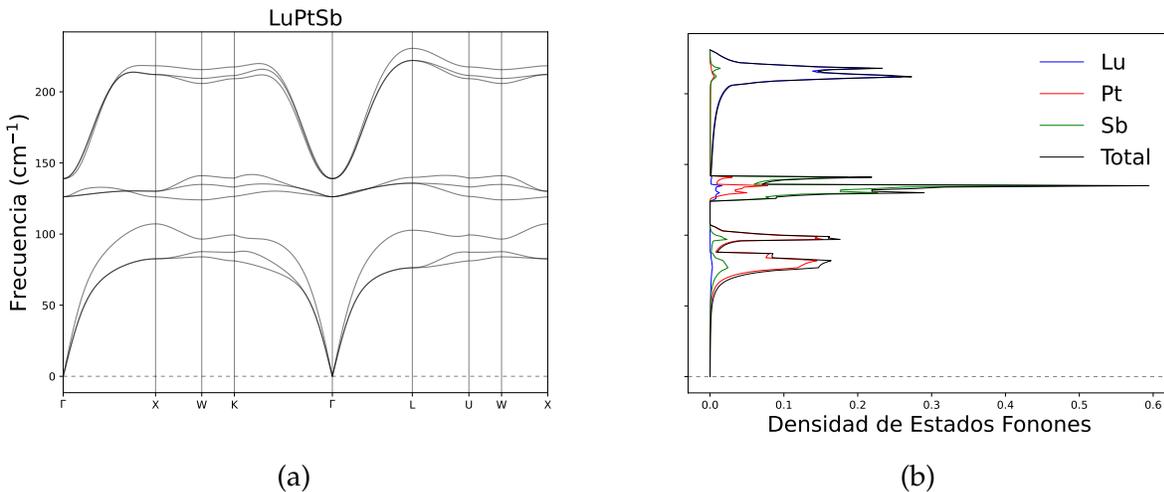


Figura 22: (a) Curva de dispersión de fonones con (b) densidad de estados de LuPtSb.

La curva de dispersión de LuPtSb de la Figura 22 cuenta con 3 regiones, la acústica, la óptica de baja frecuencia y la óptica de alta frecuencia, donde existen regiones de frecuencias sin estados vibracionales entre ellas. Las ramas acústicas vienen mayormente de vibracionales del Pt pero con algo de estados del Sb; las ópticas de baja frecuencia

proviene de los estados del Sb adicionados por algunos estados del Pt; mientras que las de alta frecuencia son esencialmente del Lu con un pequeño pico de estados del Sb. Este material cuenta aparentemente con un gap muy pequeño entre las dos regiones ópticas, pero observando la densidad de estados se ve que la rama óptica superior se concentra en frecuencias por arriba de los 200 cm^{-1} y solo cuenta con unos cuantos en la región intermedia con la óptica inferior.

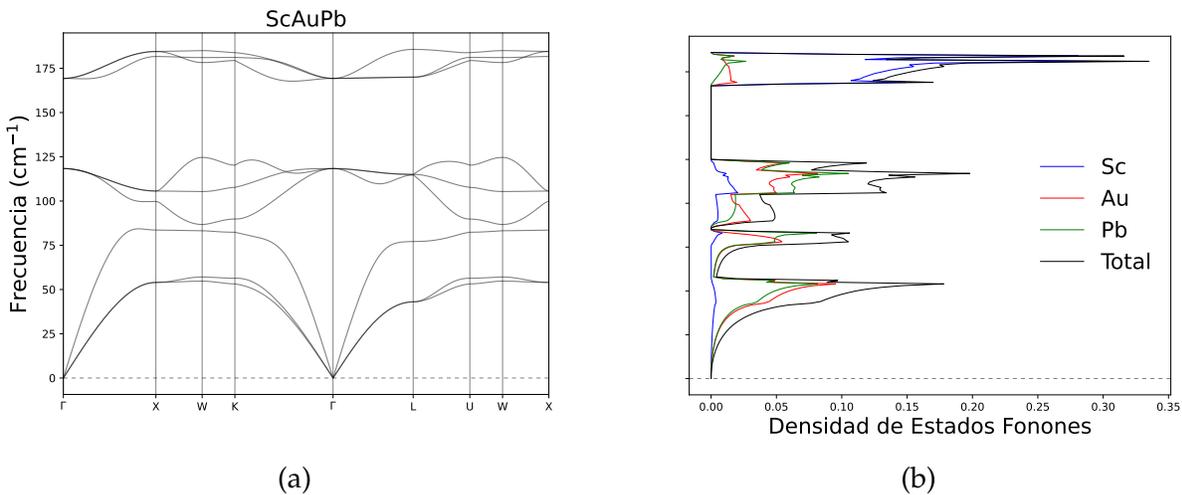


Figura 23: (a) Curva de dispersión de fonones con (b) densidad de estados de ScAuPb.

La estructura vibracional de ScAuPb de la Figura 23 nuevamente muestra 3 regiones distintas. La región acústica cuenta con contribuciones similares entre vibraciones del Au y del Pb, teniendo picos cerca de los 50 cm^{-1} y los 85 cm^{-1} . Después de un pequeño gap, en las ópticas de baja frecuencia Au y Pb exhiben densidades de estados similares pero ahora hay presencia de estados del Sc también. Gracias a la baja masa atómica del Sc hay un gran vacío de estados entre las dos regiones ópticas de cerca de 40 cm^{-1} , además de ser el mayor contribuyente en la región superior donde hay muy poca participación por parte del Au y del Pb.

ScPtBi tiene una estructura muy similar a ScAuPb como se observa en la Figura 24, donde existen 3 regiones de frecuencias distintas. En la región acústica en el pico alrededor de 65 cm^{-1} las vibraciones del Pt y Bi aportan de forma similar, mientras que en el pico en 90 cm^{-1} Bi es quien más presencia tiene, con Pt aportando en menor medida en esta zona. En la región óptica inferior sucede el caso opuesto, donde el primer pico de estados cerca de 106 cm^{-1} en su mayoría surge del Pt, pero en el siguiente incremento de estados tanto Pt como Bi presentan vibraciones en una magnitud parecida. El espacio entre zonas ópticas aumenta a más de 50 cm^{-1} donde ahora en la parte superior las vibraciones del Sc son las que más se ven, con pequeñas cantidades que surgen del Pt y Bi.

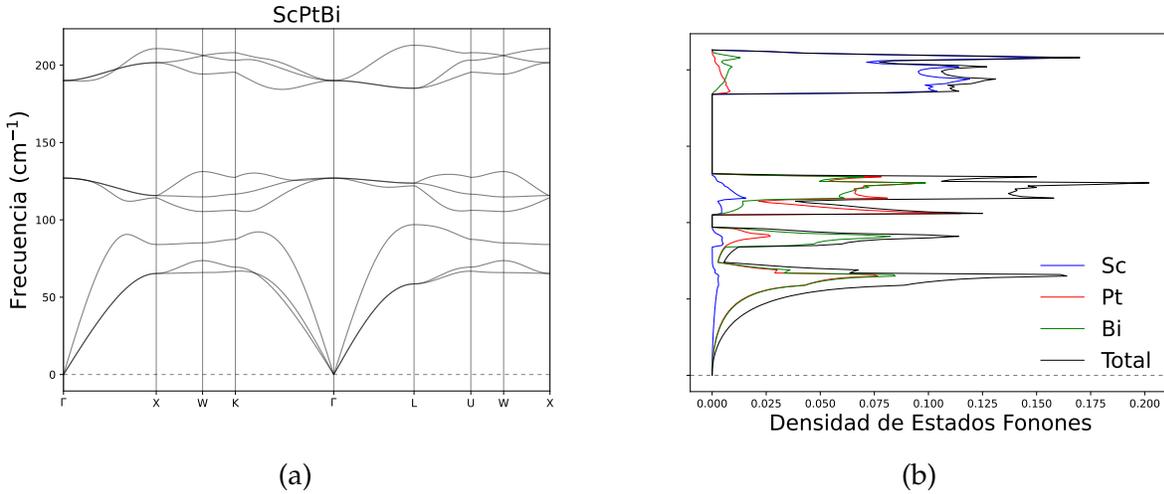


Figura 24: (a) Curva de dispersión de fonones con (b) densidad de estados de ScPtBi.

5.4. Propiedades Termoeléctricas

Las propiedades obtenidas relacionadas a la aplicación como materiales termoeléctricos fueron calculadas con un mallado de $20 \times 20 \times 20$ para obtener resultados adecuados en esta área. Primero se presenta lo obtenido al comparar los valores de interés contra T , además de que los cálculos se hicieron considerando un tiempo de relajación τ constante [12].

De estudios previos se conoce la influencia de que los materiales cuenten con un gap en cuanto a las propiedades termoeléctricas que llegan a mostrar [14]. Por ejemplo, que estos compuestos hayan mostrado un gap de 0 (o muy cercano a 0 como con ScAuPb) hace que el valor de σ aumente gracias a una mayor densidad de portadores de carga, pero al mismo tiempo esto genera una disminución en el valor de S ya que $S \propto n^{-2/3}$ donde n es la densidad de portadores [14, 57].

En la Figura 25a se encuentra el coeficiente de Seebeck S , donde para todos los materiales S aumenta conforme la temperatura aumenta hasta un máximo y empieza a disminuir levemente, quedando en valores por encima del mínimo obtenido a temperaturas por debajo de la ambiente, a excepción de LaPtBi que cuenta con un valor cercano. En general esto nos dice que S es un coeficiente termoeléctrico que es favorecido si los materiales son utilizados en ambientes de temperaturas altas siendo LaPtBi la excepción. Un factor que favorece a S fue la existencia de bandas degeneradas en la EB descrita en la sección 5.2.1 que puede atribuirse a la inclusión del SOC en las simulaciones [70].

La Figura 25b describe el comportamiento de la conductividad eléctrica σ/τ , nos

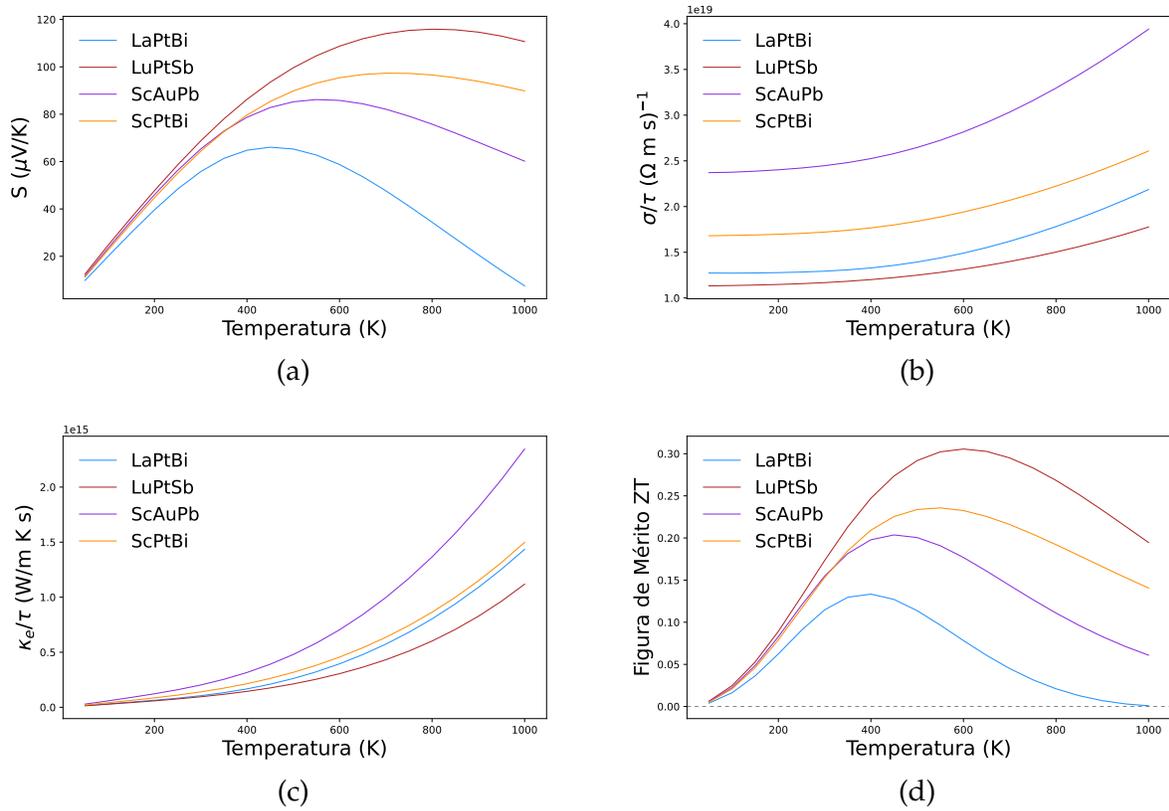


Figura 25: (a) Coeficiente de Seebeck S , (b) conductividad eléctrica σ/τ , (c) conductividad térmica electrónica κ_e/τ y (d) figura de mérito ZT calculadas para los 4 semi-Heusler de interés.

muestra que dicho valor tiende a mantenerse dentro del mismo orden de magnitud pero sí aumenta conforme sube T . Se sabe que conforme T aumenta, disminuye la movilidad de los portadores de carga [70], pero también es posible que existan portadores generados térmicamente que hacen que la conductividad aumente [12], efecto que parece ser dominante en estos 4 compuestos gracias a mostrar características de semi-metal.

Con la parte electrónica de la conductividad térmica κ_e/τ de la Figura 25c se observa que en general la transferencia de calor debido a electrones aumenta con la temperatura, siendo ScAuPb el único material que alcanza un valor arriba de $2 \times 10^{15} \text{ W/mKs}$ de entre los 4. Lo observado dentro de esta gráfica respalda la suposición previa de que existen muchos portadores de carga generados térmicamente que aumentan la conductividad eléctrica, y ahora se puede ver que en su mayoría se debe a electrones excitados por el aumento de la temperatura que compite favorablemente con la disminución en la movilidad de portadores.

Juntando los valores previamente calculados, se puede obtener un límite superior de

ZT al solo incluir la contribución electrónica de κ , lo cual se ve en la Figura 25d. Cerca de los 170 K en adelante y durante el resto del rango de T estudiado, LuPtSb es el material que cuenta con el mejor valor de ZT teniendo un máximo de 0.305 a 600 K. Una pieza de información valiosa que se logra obtener es que LaPtBi pierde casi por completo su rendimiento gracias a que su S correspondiente se aproxima a 0 conforme aumenta la temperatura, con lo cual se podría decir que no es un material adecuado para su aplicación como termoeléctrico en rangos muy altos de T .

Ahora, para tener una idea más clara sobre la aplicación real del material como termoeléctrico se debe considerar también la conductividad térmica proveniente de la red κ_l . A continuación se presentan los resultados obtenidos con ayuda de phono3py usando nuevamente un mallado de $20 \times 20 \times 20$.

Ciertos materiales semi-Heusler suelen tener valores elevados de κ_l entonces no parecían ser muy atractivos en su aplicación como termoeléctricos [14], pero de la Figura 26 vemos que este no es el caso para 2 de los materiales estudiados. A temperatura ambiente LaPtBi y ScAuPb cuentan con un valor de κ_l de 1.47 y 2.28 respectivamente, lo cual es bastante bajo en comparación a LuPtSb y ScPtBi que cuentan con valores de 7.36 y 9.78 que concuerda más con otros compuestos semi-Heusler.

Ding et al. [14] especulan que un valor bajo de κ_l se puede deber a las altas masas atómicas de los elementos constitutivos del material, pero eso es contradecido por lo obtenido en este estudio. Una comparación directa entre ScAuPb y ScPtBi es suficiente para refutarlo ya que en ese caso ScPtBi debería tener un valor menor que ScAuPb, pero como vemos esto no fue lo calculado. Ning et al. [57] analizaron la relación entre la curva de dispersión de fonones y κ_l y encontraron que los estados que se encuentran en las ramas acústicas son los que contribuyen en su mayoría a dicha conductividad.

Analizando la densidad de estados de la curva de dispersión de fonones de la sección 5.3 esto hace más sentido ya que LaPtBi tiene el pico más alto de estados en la región de las ramas acústicas además de la mezcla con las ramas ópticas de baja frecuencia; y ScAuPb tiene una proximidad similar a LaPtBi entre las acústicas y ópticas de baja frecuencia, a pesar de que existen una mayoría de estados en las ópticas de baja frecuencia. Observando las Figuras 22 y 24 rápidamente vemos que LuPtSb tiene su pico de estados en la rama óptica de baja frecuencia y la región acústica en general se encuentra en frecuencias mayores en comparación a los otros 4 compuestos; mientras que ScPtBi de nuevo cuenta con su mayor pico en la óptica de baja frecuencia y la acústica tiene sus estados repartidos entre frecuencias bajas y el máximo de la región.

En la Figura 27 se ve la influencia de incluir κ_l . Como era de esperarse el rendimiento decae para todos los materiales, especialmente en T bajas ya que es donde κ_l es donde

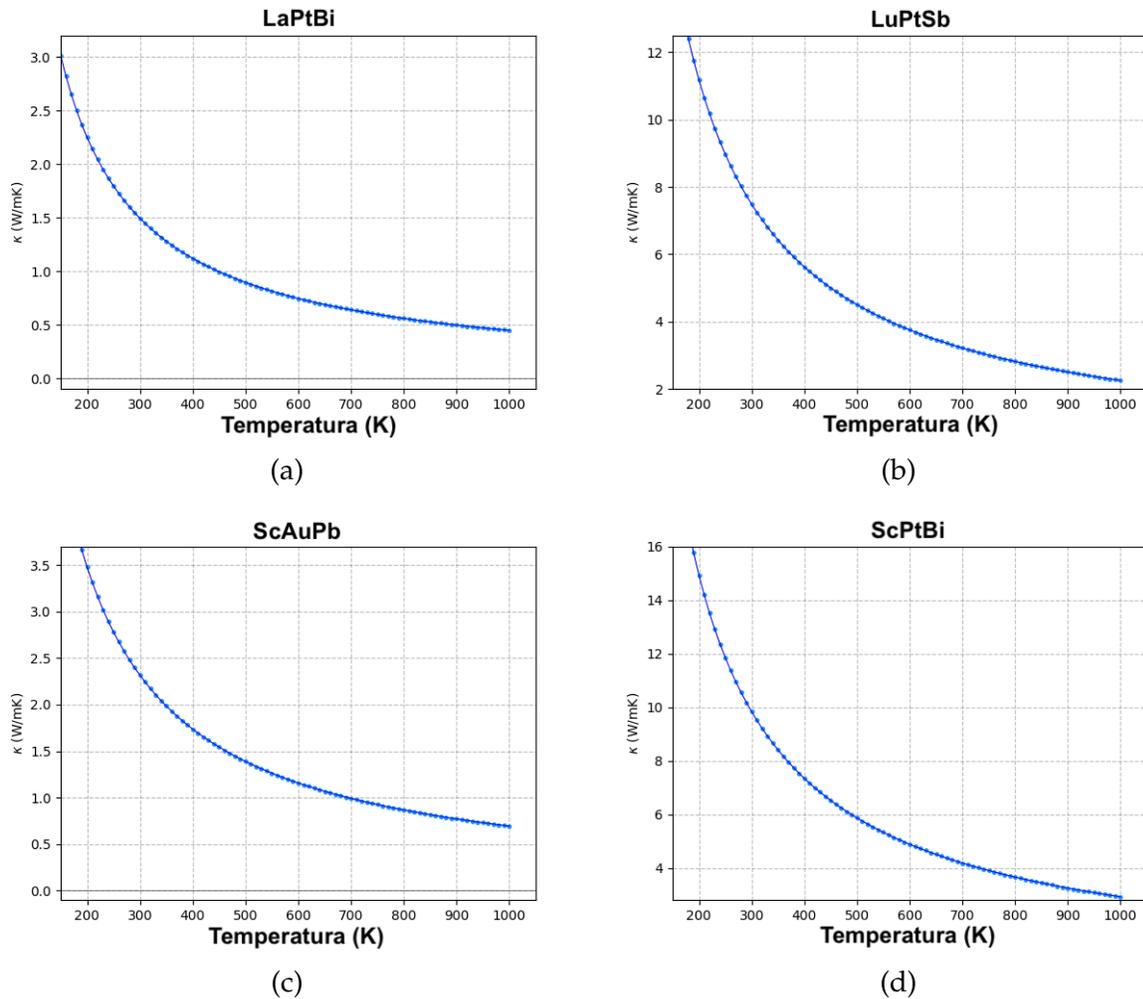


Figura 26: Conductividad térmica de la red κ_l calculada para (a) LaPtBi, (b) LuPtSb, (c) ScAuPb y (d) ScPtBi.

cuenta con sus valores máximos y mientras más nos acercamos a $T = 1000$ K el comportamiento de ZT es comparable a cuando solo se incluía κ_e . Ahora en T bajas el material que mejor desempeño tiene es ScAuPb debido a su valor tan pequeño de κ_l , mientras que poco después de los 600 K nuevamente es LuPtSb el material que mayor valor de ZT logra aún contando con el segundo valor más alto de κ_l . Esto nos da la impresión de que las vibraciones de la red dejan de tener aportaciones significativas entre más alta es T en cuanto a la conductividad térmica del compuesto a pesar de disminuir significativamente, gracias al efecto contrario del aumento de la conductividad generada por electrones excitados térmicamente a temperaturas más altas. Un factor que parece ser influyente de igual manera ahora que se tienen ambas mediciones de ZT es el parámetro de red, ya que si se observa el cuadro 1 y se analiza el valor obtenido para a , se puede ver que entre menor es el parámetro de red, se obtiene un mayor rendimiento para ZT , siendo LaPtBi el que cuenta con el parámetro de red más grande y al mismo

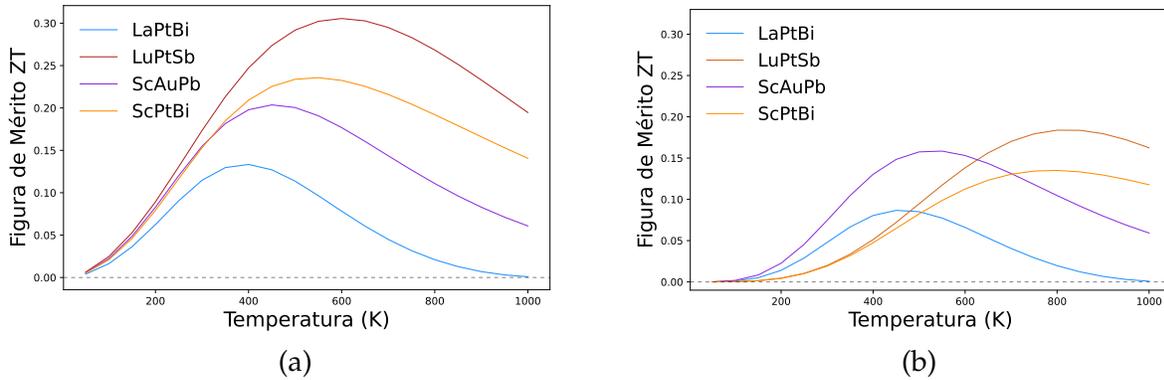


Figura 27: Comparación de (a) la figura de mérito ZT considerando solo κ_e y (b) ZT incluyendo la parte electrónica y de la red $\kappa_e + \kappa_l$.

tiempo el valor más pequeño de ZT , mientras que LuPtSb y ScPtBi teniendo valores cercanos son quienes mejor resultado presentaron para ZT .

En la Figura 11 se presentaron valores de dos semi-Heusler que han sido estudiados de igual manera para su aplicación dentro del área termoeléctrica y como se puede observar, sus valores de ZT tienden a 1 o hasta lo supera el NiHfGe, además de que no obtienen su máximo valor en un rango de temperatura menor a $T=1200$ K. También se presentaron datos de ZT para otros materiales y cómo sus figuras de mérito han tendido no solo a superar el valor de 1 pero incluso a obtener cifras superiores del 2.5, bajo las condiciones ideales del material a lo largo de los años, por lo que los valores aquí obtenidos no son adecuados.

6. Conclusión

En este trabajo se estudió la estructura electrónica, vibracional y las propiedades termoeléctricas de los compuestos semi-Heusler LaPtBi, LuPtSb, ScAuPb y ScPtBi usando potenciales tipo GGA-PBE y pseudopotenciales KJPAW completos relativistas para incluir SOC, todo utilizando DFT dentro de QE además del código BoltzTrap para las propiedades termoeléctricas.

De la estructura electrónica se encontró que LaPtBi, LuPtSb y ScPtBi muestran características de un semi metal sin gap contando con bandas de degeneración cuádruple por encima del nivel de Fermi y bandas doble degeneradas por debajo, correspondiendo a las bandas Γ_8 , Γ_7 y Γ_6 respectivamente lo cual corresponde con la literatura [28, 56, 57, 59] con respecto a la presencia de inversión de bandas, pero no en el orden adecuado que debería ser Γ_8 , Γ_6 y Γ_7 en el caso de su aplicación como aislante topológico, información que fue evidenciada en la densidad de estados electrónicos. Con ScAuPb los potenciales de tipo GGA-PBE parecen no ser los más adecuados para el cálculo electrónico y por consiguiente otras propiedades del material no son aproximadas de manera adecuada, por lo que en otros trabajos se recomendaría estudiar este material en particular con potenciales más especializados. Adicionalmente los GGA-PBE parecen carecer de efectividad en la predicción correcta de una inversión de bandas por lo que no se recomiendan dichos potenciales si se buscan analizar estos materiales para su aplicación en aislantes topológicos.

Con la estructura vibracional se confirmó la estabilidad dinámica de los cuatro compuestos gracias a la ausencia de frecuencias negativas, además de mostrar estados activos en Raman y en infrarrojo de igual manera. Además, se encontró una relación entre las regiones de frecuencia donde se encuentran las ramas acústicas y ópticas, así como la proximidad entre regiones, con la conductividad térmica de la red κ_l donde frecuencias menores se relacionan con valores menores de κ_l .

En cuanto a las propiedades termoeléctricas resulta poco favorable el gap 0 o casi 0 que se encontró para los compuestos ya que disminuye el valor de S a pesar de aumentar el valor de σ [14, 57]. El coeficiente de Seebeck S para todos los materiales aumenta con la temperatura llegando a un punto máximo y luego empieza a disminuir, aunque para LaPtBi regresa casi al valor inicial. Este valor se ve favorecido por la degeneración de bandas que surge por la inclusión del SOC por lo que para otros cálculos de dicho valor es importante hacer dicha consideración [70]. Tanto para σ/τ como para κ_e/τ se observó que tienden a aumentar conforme aumenta T , lo que se puede deber a portadores de carga generados térmicamente aumentando ambas conductividades debido a la

naturaleza de semi-metal de los compuestos. Considerando solo la parte electrónica de la conductividad térmica, el material LuPtSb presenta el mayor valor de ZT entre los cuatro semi-Heusler estudiados por arriba de los 170 K, teniendo un máximo de 0.305 a 600 K. Además, se encontró que el material LaPtBi no es un material adecuado para su aplicación en ambientes de temperaturas altas gracias a que su figura de mérito cae cercana a cero cuando T se aproxima a los 900 K en adelante. Incluyendo la conductividad térmica κ_l , el rendimiento a temperaturas bajas disminuye considerablemente gracias al comportamiento de κ_l , pero se obtuvieron valores de ZT comparables a los previamente obtenidos sin hacer dicha consideración en el rango de temperaturas cercanas a 1000 K. Ahora ScAuPb es el que muestra una mayor figura de mérito por debajo de los 600 K, donde a partir de esta temperatura LuPtSb recuperó la posición de mayor valor de ZT . Considerando esta información se concluyó que a altas temperaturas las vibraciones de la red dejan de aportar de manera significativa a la conductividad térmica y los portadores de carga térmicamente generados son los protagonistas en este comportamiento del material.

A pesar de que las características generales de los cuatro compuestos estudiados en este trabajo tienden a incrementar el valor de ZT , en especial entre la familia de los semi-Heusler, un material termoeléctrico suele contar con un buen valor de ZT cuando este es igual o mayor a 1 como se mencionó en la sección 2.4.2, lo cual bajo las consideraciones usadas en este proyecto no fue posible observar en los materiales analizados. Sin embargo, gracias a dichas propiedades atractivas éstos han sido modificados en otros trabajos para lograr obtener figuras de mérito mayores a 1 [14, 49, 57–59]. Se ha modificado la constante de red por medio de presión hidrostática para abrir un gap de energía, que a su vez el hecho de reducir la constante de red puede estar directamente relacionado a un mejor valor de ZT ; se han realizado dopajes para modificar la concentración de huecos o electrones favoreciendo el aumento de σ_T ; así como que se les han aplicado potenciales de aproximación más refinados para mejorar la simulación del material [20, 67]. Es importante notar que en algunos trabajos se ha dejado a un lado la parte de la red en la conductividad térmica por lo que es un valor que se tiene que ver como un límite superior para las figuras de mérito, pero de igual manera nos muestra que estos compuestos semi-Heusler pueden ser candidatos para su aplicación como materiales termoeléctricos de alto rendimiento dadas las modificaciones indicadas.

7. Bibliografía

- [1] J. Patterson, B. Bailey, *Solid-state physics: introduction to the theory*, Springer Science & Business Media, 2007.
- [2] G. Grosso, G. P. Parravicini, *Solid state physics*, Academic press, 2013.
- [3] C. Kittel, *Introduction to solid state physics Eighth edition*, John Wiley & Sons, 2021.
- [4] A. Bejan, A. D. Kraus, *Heat transfer handbook, volume 1*, John Wiley & Sons, 2003.
- [5] S. H. Simon, *The Oxford solid state basics*, OUP Oxford, 2013.
- [6] S. Idrissi, S. Ziti, H. Labrim, L. Bahmad, Half-metallicity and magnetism in the full heusler alloy Fe_2MnSn with I_{21} and X_A stability ordering phases, *Journal of Low Temperature Physics* 202 (2021) 343–359.
- [7] H. Lin, L. A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R. J. Cava, A. Bansil, M. Z. Hasan, Half-heusler ternary compounds as new multifunctional experimental platforms for topological quantum phenomena, *Nature materials* 9 (2010) 546–549.
- [8] F. Bendahma, M. Mana, S. Terkhi, S. Cherid, B. Bestani, S. Bentata, Investigation of high figure of merit in semiconductor $\text{X}_2\text{M}_2\text{Sb}$ ($X = \text{Ni}$ and Pd) half-heusler alloys: ab-initio study, *Computational Condensed Matter* 21 (2019) e00407.
- [9] Y. Sun, Y. Liu, R. Li, Y. Li, S. Bai, Strategies to improve the thermoelectric figure of merit in thermoelectric functional materials, *Frontiers in Chemistry* 10 (2022) 865281.
- [10] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, et al., Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *Journal of physics: Condensed matter* 21 (2009) 395502.
- [11] T. Graf, C. Felser, S. S. Parkin, Simple rules for the understanding of heusler compounds, *Progress in solid state chemistry* 39 (2011) 1–50.
- [12] J. A. Abraham, R. Sharma, S. Ahmad, A. Dey, Dft investigation on the electronic, optical and thermoelectric properties of novel half-heusler compounds Sb_2X_2 ($X = \text{Si}$, Ge , Sn , Pb) for energy harvesting technologies, *The European Physical Journal Plus* 136 (2021) 1091.
- [13] H. Alqurashi, R. Haleoot, B. Hamad, First-principles investigations of zr-based quaternary heusler alloys for spintronic and thermoelectric applications, *Computational Materials Science* 210 (2022) 111477.

- [14] G. Ding, G. Gao, L. Yu, Y. Ni, K. Yao, Thermoelectric properties of half-Heusler topological insulators $MPTb_i$ ($M = Sc, Y, La$) induced by strain, *Journal of Applied Physics* 119 (2016) 025105.
- [15] A. Jezierski, Electronic structure, magnetic, optical and thermodynamic properties of $Ni_2Mn_{1-x}Re_xSn$ and $NiMn_{1-x}Re_xSn$ Heusler alloys—ab-initio study, *Journal of Alloys and Compounds* 803 (2019) 153–164.
- [16] G. Uğur, A. Kushwaha, M. Güler, Z. Charifi, Ş. Uğur, E. Güler, H. Baaziz, Electronic structure, optical and vibrational properties of $Ti_2FeNiSb_2$ and Ti_2Ni_2InSb double half Heusler alloys, *Materials Science in Semiconductor Processing* 123 (2021) 105531.
- [17] E. G. Özdemir, Z. Merdan, Theoretical calculations on half-metallic results properties of $FeZr_x$ ($x = P, As, Sb$ and Bi) half-Heusler compounds: density functional theory, *Materials Research Express* 6 (2019) 086102.
- [18] M. Babalola, B. Iyozzor, A search for half metallicity in half Heusler alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 491 (2019) 165560.
- [19] H. Rached, Prediction of a new quaternary Heusler alloy within a good electrical response at high temperature for spintronics applications: DFT calculations, *International Journal of Quantum Chemistry* 121 (2021) e26647.
- [20] M. Rostami, M. Abedi, P. Amantorkaman, F. Kanjouri, DFT+U study of the bulk and (001), (110) and (111) surfaces of $NiCrAs$ half-Heusler alloy with hydrogen adsorption for spintronics applications, *Vacuum* 175 (2020) 109278.
- [21] S. Mesbah, M. Houari, F. Boufadi, B. Bouadjemi, T. Lantri, S. Bentata, M. Ameri, Full Heusler alloys, with high absorption coefficient, insight into the optical properties of Li_2CaC and Li_2SrC , *Solid State Communications* 328 (2021) 114238.
- [22] M. Krishnaveni, S & Sundareswari, Band gap engineering in ruthenium-based Heusler alloys for thermoelectric applications, *International Journal of Energy Research* 42 (2018) 764–775.
- [23] A. Shakouri, Recent developments in semiconductor thermoelectric physics and materials, *Annual review of materials research* 41 (2011) 399–431.
- [24] J. He, T. M. Tritt, Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward, *Science* 357 (2017) eaak9997.
- [25] S. Barczak, R. Quinn, J. Halpin, K. Domsud, R. Smith, A. Baker, E. Don, I. Forbes, K. Refson, D. MacLaren, et al., Suppression of thermal conductivity without

- impeding electron mobility in n-type xnisn half-heusler thermoelectrics, *Journal of Materials Chemistry A* 7 (2019) 27124–27134.
- [26] R. J. Quinn, J.-W. G. Bos, Advances in half-heusler alloys for thermoelectric power generation, *Materials Advances* 2 (2021) 6246–6266.
- [27] G. Rogl, K. Yubuta, V. Romaka, H. Michor, E. Schafler, A. Grytsiv, E. Bauer, P. Rogl, High-zt half-heusler thermoelectrics, $\text{ti}_0.5\text{zr}_0.5\text{nisn}$ and $\text{ti}_0.5\text{zr}_0.5\text{nisn}_0.98\text{sb}_0.02$: physical properties at low temperatures, *Acta Materialia* 166 (2019) 466–483.
- [28] R. Majumder, S. Mitro, Justification of crystal stability and origin of transport properties in ternary half-heusler sctptbi , *RSC advances* 10 (2020) 37482–37488.
- [29] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid state physics*, Cengage Learning, 2022.
- [30] B. Cullity, *Elements of x-ray diffraction* 2nd edition. Addison-Wesley Pub. Co., Inc., CA, USA 197 (1978) 356.
- [31] H. Ibach, H. Lüth, *Solid-state physics: an introduction to principles of materials science*, Springer Science & Business Media, 2009.
- [32] J. P. McKelvey, et al., *Solid state and semiconductor physics*, Harper & Row, 2018.
- [33] E. Gross, R. Dreizler, *Density functional theory* vol. 337, 2013.
- [34] M. Orto, D. A. Pantazis, F. Neese, *Density functional theory*, *Photosynthesis research* 102 (2009) 443–453.
- [35] J. R. Chelikowsky, *Introductory quantum mechanics with MATLAB: for atoms, molecules, clusters, and nanocrystals*, John Wiley & Sons, 2019.
- [36] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters* 77 (1996) 3865.
- [37] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system, *Physical review B* 54 (1996) 16533.
- [38] A. Dal Corso, A. M. Conte, Spin-orbit coupling with ultrasoft pseudopotentials: Application to Au and Pt, *Physical Review B* 71 (2005) 115106.
- [39] N. S. Hosmane, *Advanced inorganic chemistry*, 2017.
- [40] A. Kastberg, *Structure of Multielectron Atoms*, Springer, 2020.
- [41] V. Galitski, I. B. Spielman, Spin-orbit coupling in quantum gases, *Nature* 494 (2013) 49–54.

- [42] A. Manchon, A. Belabbes, Spin-orbitronics at transition metal interfaces, in: Solid State Physics, volume 68, Elsevier, 2017, pp. 1–89.
- [43] G. Dolcetto, M. Sasseti, T. L. Schmidt, Edge physics in two-dimensional topological insulators, *La Rivista del Nuovo Cimento* 39 (2016) 113–154.
- [44] S. E. Gulebaglan, E. K. Dogan, Investigation of structural, electronic, and dynamic properties of half-heusler alloys $\chi\text{Cu}_2\text{S}$ ($\chi = \text{Ti}, \text{Zr}$) by first principles calculations, *Crystal Research and Technology* 56 (2021) 2000116.
- [45] B. Nowak, D. Kaczorowski, Nonmetallic behaviour in half-heusler phases YPtSb , YPdSb and LuPtSb , *Intermetallics* 40 (2013) 28–35.
- [46] S. Singh, R. Kumar, Ab-initio calculations of elastic constants and thermodynamic properties of LuAuPtB and YAuPtB half-heusler compounds, *Journal of Alloys and Compounds* 722 (2017) 544–548.
- [47] B. Yan, S.-C. Zhang, Topological materials, *Reports on Progress in Physics* 75 (2012) 096501.
- [48] C. Felser, L. Wollmann, S. Chadov, G. H. Fecher, S. Parkin, Basics and perspectives of magnetic heusler compounds, *Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications* (2016) 37–48.
- [49] I. Muhammad, J.-M. Zhang, A. Ali, M. U. Rehman, S. Muhammad, Structural, mechanical, thermal, magnetic, and electronic properties of the RhMnSb half-heusler alloy under pressure, *Materials Chemistry and Physics* 251 (2020) 123110.
- [50] D. Xiao, Y. Yao, W. Feng, J. Wen, W. Zhu, X.-Q. Chen, G. M. Stocks, Z. Zhang, Half-heusler compounds as a new class of three-dimensional topological insulators, *Physical review letters* 105 (2010) 096404.
- [51] C. Li, Z. Wen, Electronic structure of topological insulators with $\text{MM}'\text{X}$ half-heusler compounds using density functional theory, *Thin solid films* 546 (2013) 436–438.
- [52] N. Xu, Y. Xu, J. Zhu, Topological insulators for thermoelectrics, *npj Quantum Materials* 2 (2017) 51.
- [53] X.-L. Shi, J. Zou, Z.-G. Chen, Advanced thermoelectric design: from materials and structures to devices, *Chemical Reviews* 120 (2020) 7399–7515.
- [54] M. H. Elahmar, H. Rached, D. Rached, The half metallic feature at high temperature of the novel half-heusler alloys and their [100] oriented layered superlattices: A dft investigations, *Materials Chemistry and Physics* 267 (2021) 124712.

- [55] T. Scheidemantel, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, J. Badding, J. O. Sofo, Transport coefficients from first-principles calculations, *Physical Review B* 68 (2003) 125210.
- [56] Ø. A. Grimenes, Screening of thermoelectric performance of half-Heusler materials and their alloys from first principles, Master's thesis, Norwegian University of Life Sciences, Ås, 2021.
- [57] S. Ning, S. Huang, Z. Zhang, R. Zhang, N. Qi, Z. Chen, High thermoelectric performance of topological half-Heusler compound LuPtBi achieved by hydrostatic pressure, *Physical Chemistry Chemical Physics* 22 (2020) 14621–14629.
- [58] Q. Xue, H. Liu, D. Fan, L. Cheng, B. Zhao, J. Shi, LuPtSb : a half-Heusler compound with high thermoelectric performance, *Physical Chemistry Chemical Physics* 18 (2016) 17912–17916.
- [59] S. Huang, X. Liu, W. Zheng, J. Guo, R. Xiong, Z. Wang, J. Shi, Dramatically improving thermoelectric performance of topological half-Heusler compound LuPtSb via hydrostatic pressure, *Journal of Materials Chemistry A* 6 (2018) 20069–20075.
- [60] M. S. Hossain, M. M. Hossain, Structural, mechanical, thermodynamic, electronic and optical characteristics of LuPtBi half-Heusler compound from first principles analyses, *Ferroelectrics* 585 (2021) 118–127.
- [61] W. Al-Sawai, H. Lin, R. Markiewicz, L. Wray, Y. Xia, S.-Y. Xu, M. Hasan, A. Bansil, Topological electronic structure in half-Heusler topological insulators, *Physical Review B* 82 (2010) 125208.
- [62] W. Feng, D. Xiao, Y. Zhang, Y. Yao, Half-Heusler topological insulators: A first-principles study with the Tran-Blaha modified Becke-Johnson density functional, *Physical Review B* 82 (2010) 235121.
- [63] G. Goll, M. Marz, A. Hamann, T. Tomanic, K. Grube, T. Yoshino, T. Takabatake, Thermodynamic and transport properties of the non-centrosymmetric superconductor LuPtBi , *Physica B: Condensed Matter* 403 (2008) 1065–1067.
- [64] M. Jung, T. Yoshino, S. Kawasaki, T. Pietrus, Y. Bando, T. Suemitsu, M. Sera, T. Takabatake, Thermoelectric and transport properties of CePtBi and LuPtBi , *Journal of Applied Physics* 89 (2001) 7631–7633.
- [65] Z. Hou, Y. Wang, G. Xu, X. Zhang, E. Liu, W. Wang, Z. Liu, X. Xi, W. Wang, G. Wu, Transition from semiconducting to metallic-like conducting and weak antilocalization effect in single crystals of LuPtSb , *Applied Physics Letters* 106 (2015) 102102.

- [66] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G. H. Fecher, C. Felser, S. C. Zhang, Tunable multifunctional topological insulators in ternary heusler compounds, *Nature materials* 9 (2010) 541–545.
- [67] S. K. Sharma, K. Ansari, et al., A computational study of phase stability, electronic structure, vibrational and semiconducting properties of scau-based half-heusler alloys, *Physica B: Condensed Matter* 588 (2020) 412172.
- [68] S.-Y. Lin, M. Chen, X.-B. Yang, Y.-J. Zhao, S.-C. Wu, C. Felser, B. Yan, Theoretical search for half-heusler topological insulators, *Physical Review B* 91 (2015) 094107.
- [69] Z. Hou, Y. Wang, E. Liu, H. Zhang, W. Wang, G. Wu, Large low-field positive magnetoresistance in nonmagnetic half-heusler sctptbi single crystal, *Applied Physics Letters* 107 (2015) 202103.
- [70] M. Goyal, M. Sinha, Effect of spin-orbital coupling on the electronic, mechanical, thermoelectric, and vibrational properties of xptbi ($x = sc$ and y): A first-principles study, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 153 (2021) 110024.
- [71] O. Pavlosiuk, A. Jezierski, D. Kaczorowski, P. Wiśniewski, Magnetotransport signatures of chiral magnetic anomaly in the half-heusler phase sctptbi, *Physical Review B* 103 (2021) 205127.
- [72] K. Kaur, S. Dhiman, R. Kumar, Emergence of thermoelectricity in half heusler topological semimetals with strain, *Physics Letters A* 381 (2017) 339–343.
- [73] F. Hosseinzadeh, A. Boochani, S. M. Elahi, Z. Ghorannevis, Vanadium effect on the electronic and thermoelectric properties of sctptbi compound, *International Nano Letters* 10 (2020) 225–234.
- [74] M. Narimani, Z. Nourbakhsh, Topological phase, structural, electronic, thermodynamic and optical properties of xptsb ($x = lu, sc$) compounds, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 102 (2017) 121–129.
- [75] M. Goyal, T. Kaur, M. M. Sinha, Lattice dynamic and thermoelectric properties of sctptbi in topological phase: A dft approach, *CAMNP 2019* (2022) 549.
- [76] D. Du, A. Lim, C. Zhang, P. J. Strohbeen, E. H. Shourov, F. Rodolakis, J. L. McChesney, P. Voyles, D. C. Fredrickson, J. K. Kawasaki, High electrical conductivity in the epitaxial polar metals laauge and laptsb, *APL Materials* 7 (2019) 121107.
- [77] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical review b* 59 (1999) 1758.

- [78] K. Choudhary, F. Tavazza, Convergence and machine learning predictions of monkhorst-pack k-points and plane-wave cut-off in high-throughput dft calculations, *Computational materials science* 161 (2019) 300–308.
- [79] E. Engel, *Density functional theory*, Springer, 2011.
- [80] H. S. Patel, V. A. Dabhi, A. M. Vora, Adverse effect of k-mesh shifting in several crystal systems: An analytical study, *Materials Today: Proceedings* 57 (2022) 275–278.
- [81] B. Y. Thakore, A. Vahora, S. Khambholja, A. Jani, Structural and vibrational properties of manganese sulfide, in: *Solid State Phenomena*, volume 209, Trans Tech Publ, 2014, pp. 186–189.
- [82] A. Togo, First-principles phonon calculations with phonopy and phono3py, *Journal of the Physical Society of Japan* 92 (2023) 012001.
- [83] Z. Xu, *Density functional perturbation theory and adaptively compressed polarizability operator*, Ph.D. thesis, UC Berkeley, 2019.
- [84] E. Haque, M. A. Hossain, Dft based study on structural stability and transport properties of sr3asn: A potential thermoelectric material, *Journal of Materials Research* 34 (2019) 2635–2642.
- [85] G. K. Madsen, D. J. Singh, Boltztrap. a code for calculating band-structure dependent quantities, *Computer Physics Communications* 175 (2006) 67–71.
- [86] O. Polat, M. Horák, J. A. Arregi, K. Bukvišová, J. Zlámal, T. Šikola, Synthesis and characterization of half-heusler sctptbi films via three-source magnetron co-sputtering on nb superconductor buffer layer, *Surfaces and Interfaces* 40 (2023) 103118.
- [87] D. Shrivastava, S. P. Sanyal, Electronic, phonon and superconducting properties of laptbi half-heusler compound, *Solid State Communications* 273 (2018) 1–4.

Apéndices

A. Funciones de Bloch y potencial periódico

A.1. Funciones de Bloch

Bloch logró probar que las soluciones a la ecuación de Schrödinger para un potencial periódico tienen la forma de una onda viajera modulada:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (37)$$

Donde $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ cumple la misma periodicidad de la red $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T})$. Una función de onda de la forma de la ecuación 37 puede ser expresada como la suma de varias ondas viajeras. Estas funciones también pueden ser unidas para representar electrones que se están propagando libremente en el potencial periódico [3].

A.2. Modelo de Kronig-Penney

Un potencial periódico que puede ser resuelto con funciones elementales es el del pozo cuadrado. Su ecuación de onda es:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + U(x)\psi = \epsilon\psi \quad (38)$$

Donde $U(x)$ es la energía potencial y ϵ es la eigenenergía. En la región donde el potencial es 0 ($0 < x < a$) la ecuación de onda tiene una solución de la forma:

$$\psi = Ae^{iKx} + Be^{-iKx}$$

Donde se tiene una combinación lineal de ondas planas viajando en ambas direcciones, con energía:

$$\epsilon = \hbar^2 K^2 / 2m$$

Ahora, en la región dentro del potencial ($-b < x < 0$) la solución es de la forma:

$$\psi = Ce^{Qx} + De^{-Qx}$$

Con energía:

$$U_0 - \epsilon = \hbar^2 Q^2 / 2m$$

Para tener la solución en la forma de Bloch se sabe que la solución en la región $a < x < a + b$ tiene que estar relacionada con la solución en $-b < x < 0$ por el teorema de Bloch [3]:

$$\psi(a < x < a + b) = \psi(-b < x < 0)e^{ik(a+b)}$$

Con lo que se define el vector de onda k como un índice para etiquetar la solución. Las constantes de las soluciones se escogen tal que la función como su derivada espacial sea continuas en $x = 0, a$. Al resolver el sistema de ecuaciones se llega a:

$$[(Q^2 - K^2)/2QK] \sinh Qb \sin Ka + \cosh Qb \cos Ka = \cos k(a + b)$$

Expresión que se puede simplificar si se considera el potencial como una delta de Dirac, lo cual significa que el potencial se hace muy delgado con el límite $b = 0$ y $U_0 = \infty$ para llegar a que $Q^2 ba/2 = P$, o sea una cantidad finita. En el límite cuando $Q \gg K$ y $Qb \ll 1$, entonces la expresión anterior se simplifica a:

$$(P/Ka) \sin Ka + \cos Ka = \cos ka \tag{39}$$

En la Figura 28 se ve un ejemplo de la solución de esta ecuación.

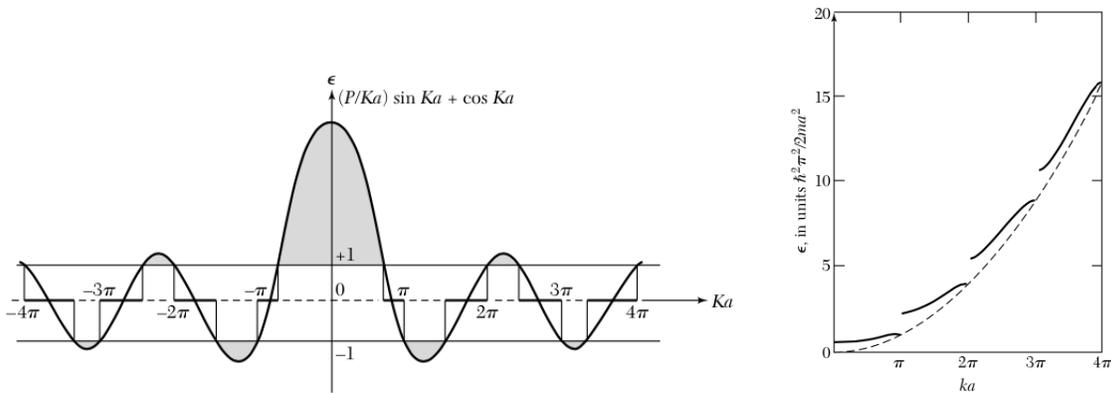


Figura 28: Gráfica de la ecuación 39 para $P = 3\pi/2$, donde las zonas sombreadas son zonas prohibidas. Del otro lado vemos una gráfica de energía contra número de onda para el mismo valor de P , donde se puede ver el ancho de energía [3].

A.3. Ecuación de Onda del Electrón en un Potencial Periódico

Ahora vamos a considerar la solución de la ecuación de onda para cuando estamos en otro punto que no sea la frontera de la 1ZB [3]. Seguimos teniendo un potencial periódico que es invariante ante traslaciones del cristal $U(x) = U(x + a)$, potencial que puede ser aproximado con la ayuda de una serie de Fourier en el espacio recíproco:

$$U(x) = \sum_G U_G e^{iGx} \quad (40)$$

Donde los coeficientes U_G representan la parte de corto alcance del potencial ya que estos decaen rápidamente cuando G aumenta en magnitud. Las soluciones de la ecuación de onda también se pueden aproximar con una serie de Fourier que suma todos los valores del vector de onda permitidos:

$$\psi = \sum_k C(k) e^{ikx} \quad (41)$$

Donde estas funciones también se llaman orbitales en ondas planas y k siendo un punto del espacio recíproco que cumple con la periodicidad de la red. Los valores de k tienen la forma $2\pi n/L$ donde n es un entero positivo o negativo. No todos los números de onda son compatibles con la serie de Fourier de ψ , pero sí se sabe que si se conoce un valor de k , los demás k tendrán la forma $k + G$ [3].

Al sustituir las aproximaciones con serie de Fourier del potencial y de la función de onda se llega a la siguiente ecuación de onda:

$$\sum_k \frac{\hbar^2}{2m} k^2 C(k) e^{ikx} + \sum_G \sum_k U_G C(k) e^{i(k+G)x} = \epsilon \sum_k C(k) e^{ikx} \quad (42)$$

Como ambos lados de la ecuación deben tener los mismos coeficientes, se llega a la siguiente ecuación central para resolver:

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \epsilon \right) C(k) + \sum_G U_G C(k - G) = 0 \quad (43)$$

Donde en la práctica es suficiente calcular de 2 a 4 coeficientes.

B. Fundamentos de DFT

Considerando el material real que cuenta con N núcleos con cargas Z_n y en posiciones \mathbf{R}_n con $n = 1, \dots, N$ y M electrones con posiciones \mathbf{r}_i con $i = 1, \dots, M$ el Hamiltoniano del sistema resulta ser [35]:

$$H = \sum_{n=1}^N \frac{-\hbar^2 \nabla_n^2}{2m_n} - \sum_{i=1}^M \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m}^N \frac{Z_n Z_m e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^M \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (44)$$

Donde el primer término es la energía cinética de los núcleos, seguido por la energía cinética de los electrones, continuando con 3 términos de los potenciales de interacción entre núcleos, entre electrones y entre núcleos y electrones respectivamente. De esta expresión podemos obtener la siguiente ecuación:

$$H(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_n; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_n; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = E \Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_n; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (45)$$

Como este problema se vuelve muy complicado de resolver cuando consideramos más de unas cuantas partículas, se tiene que simplificar haciendo ciertas consideraciones como la aproximación de Born-Oppenheimer o aproximación adiabática, y el método de Hartree[35].

La aproximación adiabática consiste en considerar que los núcleos del sistema y los electrones pueden ser analizados de forma separada con motivo de que los núcleos cuentan con mucha más masa en comparación de los electrones.

Para el método de Hartree empezamos considerando el caso donde los electrones no interactúan, resultando entonces el siguiente Hamiltoniano para un solo electrón:

$$H_i = -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V_N(\mathbf{r}_i) \quad V_N(\mathbf{r}_i) = -\sum_{n=1}^N \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{r}_i|} \quad (46)$$

Para este Hamiltoniano podemos escribir su función de onda tal que:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \phi_n(\mathbf{r}_n) \quad (47)$$

Donde esta expresión se conoce como la función de onda de Hartree. Con ella podemos llegar a la siguiente ecuación para los orbitales ϕ_i partiendo del Hamiltoniano

de un solo electrón:

$$H_i \phi_i(\mathbf{r}_i) = \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V_N(\mathbf{r}_i) \right) \phi_i(\mathbf{r}_i) = E_i \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (48)$$

Una vez que llegamos a esta expresión, es natural querer encontrar un Hamiltoniano más realista al incluir las interacciones electrónicas obteniendo la que se conoce como la ecuación de Hartree[35]:

$$H_i \phi_i(\mathbf{r}_i) = \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V_N(\mathbf{r}_i) + \sum_{j=1, j \neq i}^M \int \frac{e^2 |\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \right) \phi_i(\mathbf{r}_i) = E_i \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (49)$$

Dado que este resultado ignora la antisimetría de los estados electrónicos, la aproximación de Hartree-Fock incluye el espín s de los electrones llegando a las ecuaciones de Hartree-Fock para los orbitales:

$$\begin{aligned} H_i \phi_i(\mathbf{r}_i) &= \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V_N(\mathbf{r}_i) + \sum_{j=1}^M \int \frac{e^2 |\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \right) \phi_i(\mathbf{r}_i) \\ &\quad - \sum_{j=1}^M \int \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') d^3 r' \delta_{s_i, s_j} \phi_j(\mathbf{r}) = E_i \phi_i(\mathbf{r}_i) \end{aligned} \quad (50)$$

Para simplificar se define una densidad de carga electrónica y el potencial de Hartree [34, 35]:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^M |\phi_j(\mathbf{r})|^2 \quad V_H(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \quad (51)$$

Además de un potencial de intercambio junto con su densidad de carga de intercambio dependiente del orbital:

$$\begin{aligned} \rho_i^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \sum_{j=1}^M \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r})}{\phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r})} \delta_{s_i, s_j} \\ V_x^i(\mathbf{r}) &= - \int \rho_i^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \end{aligned} \quad (52)$$

B.1. Aproximación de densidad local LDA

La aproximación más sencilla del potencial V_{xc} para su aplicación en DFT es la que se conoce como la aproximación de densidad local (LDA por sus siglas en inglés) donde la densidad de energía de intercambio y correlación e_{xc} de un sistema inhomogéneo depende

simplemente de la densidad electrónica local $n(\mathbf{r})$, es decir, en el punto donde se está evaluando la energía[34, 35, 79]. Dicha densidad electrónica local se asume que es igual a la de un gas de electrones homogéneo con lo cual se llega a que la energía es igual a:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})e_{xc}[n(\mathbf{r})]d^3r \quad (53)$$

Para su aplicación dentro de DFT en las ecuaciones de K-S se hace la derivada funcional para obtener el potencial:

$$V_{xc}(n) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \quad (54)$$

De donde se conoce que para el caso del gas de electrones homogéneo su término de intercambio es[35, 79]:

$$V_x(n) = -\frac{e^2}{\pi}(3\pi^2n(\mathbf{r}))^{1/3} \quad (55)$$

Donde el término de correlación se obtiene del sistema del gas de electrones homogéneo en el límite de baja densidad, que tiene un decaimiento exponencial similar al término de intercambio $V_c \sim e^{-\alpha r/3}$ [79].