

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ciencias y Humanidades



Análisis de la estructura de banda electrónica y su densidad de estados obtenidas de forma ab initio con Quantum ESPRESSO utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT) para estanoenos dopados con nuevos agentes dopantes

Trabajo de graduación presentado por Jarod Alejandro Salvatierra Weissenberg para optar al grado académico de Licenciado en Química

Guatemala,

2020



UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ciencias y Humanidades



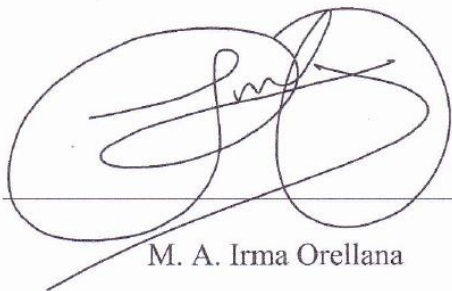
Análisis de la estructura de banda electrónica y su densidad de estados obtenidas de forma ab initio con Quantum ESPRESSO utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT) para estanoenos dopados con nuevos agentes dopantes

Trabajo de graduación presentado por Jarod Alejandro Salvatierra Weissenberg para optar al grado académico de Licenciado en Química

Guatemala,

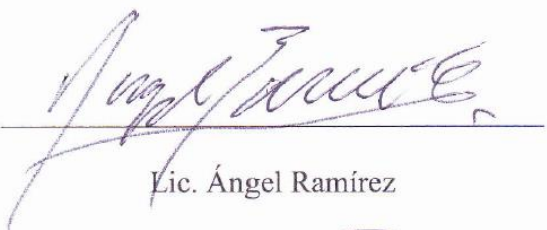
2020

Vo. Bo.

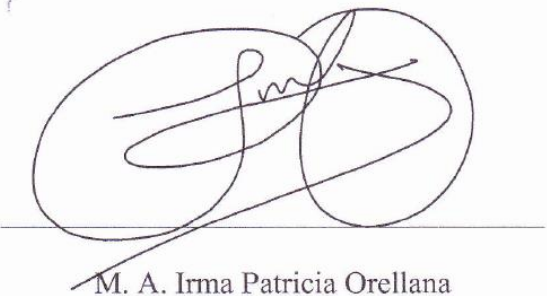


M. A. Irma Orellana

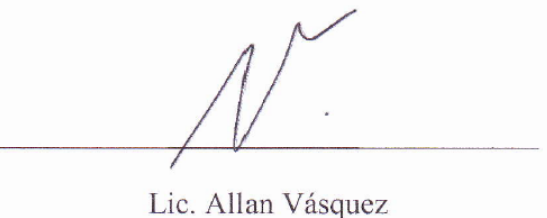
Tribunal Examinador



Lic. Ángel Ramírez



M. A. Irma Patricia Orellana



Lic. Allan Vásquez

Fecha de aprobación: Guatemala 07 de diciembre del 2020

# ÍNDICE

|  |     |
|--|-----|
| LISTADO DE CUADROS Y FIGURAS.....              | ii  |
| Listado de figuras .....                       | ii  |
| Listado de cuadros.....                        | iii |
| RESUMEN.....                                   | iv  |
| I. INTRODUCCIÓN .....                          | 1   |
| II. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA.....               | 3   |
| III. JUSTIFICACIÓN .....                       | 4   |
| IV. OBJETIVOS .....                            | 5   |
| V. MARCO CONTEXTUAL .....                      | 6   |
| VI. MARCO TEÓRICO.....                         | 8   |
| A. Superconductores .....                      | 8   |
| 1. Propiedades .....                           | 8   |
| 2. Compuestos superconductores .....           | 9   |
| 3. Teoría BCS.....                             | 10  |
| 4. Agentes dopantes .....                      | 11  |
| 5. Estaneno.....                               | 11  |
| B. Química computacional .....                 | 12  |
| 1. Métodos <i>ab initio</i> .....              | 12  |
| 2. Teoría del funcional de densidad .....      | 12  |
| 3. Aplicaciones de DFT .....                   | 14  |
| 4. Brillouin Zone.....                         | 14  |
| 5. Teoría de Bloch.....                        | 15  |
| C. Estructura de banda electrónica y DOS ..... | 15  |
| VII. MARCO METODOLÓGICO .....                  | 17  |
| .....  | 18  |
| VIII. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS.....          | 19  |
| IX. DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....              | 27  |
| X. CONCLUSIONES .....                          | 30  |
| XI. RECOMENDACIONES .....                      | 31  |
| XII. BIBLIOGRAFÍA .....                        | 32  |

## LISTADO DE CUADROS Y FIGURAS

### Listado de figuras

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1:</b> Comportamientos propuestos para la resistividad eléctrica de los metales a temperaturas bajas. ....   | 8  |
| <b>Figura 2:</b> Comportamiento de magnetización (M) de cada tipo de superconductor en función del campo magnético inducido (H).....   | 9  |
| <b>Figura 3:</b> Vista superior (a) y lateral (b) del estaneno dopado, donde las esferas amarillas son átomos de estaño y las rojas son átomos del agente dopante. ....  | 11 |
| <b>Figura 4:</b> Puntos de alta simetría para la primera zona de Brillouin correspondiente a una estructura cúbica simple. ....  | 14 |
| <b>Figura 5:</b> Representación gráfica de una celda de Winger-Seitz. ....   | 15 |
| <b>Figura 6:</b> Puntos de alta simetría para la primera zona de Brillouin correspondiente a una estructura cúbica centrada en la cara. ....   | 15 |
| <b>Figura 7:</b> a) estructura de banda electrónica y (b) densidad electrónica de estados del estaneno. ....   | 16 |
| <b>Figura 8:</b> Vista superior (A) y lateral (B) del estaneno dopado con calcio con los parámetros $a, d, aSn - Sn$ y $h$ representados gráficamente. La estructura de todos los estanenos dopados es similar, ya que los parámetros estructurales varían levemente. Nótese también que la celda unitaria de estos compuestos se encuentra enmarcada por las líneas azules claras. C) Imagen de la geometría de la celda unitaria de los estanenos dopados en la zona de Brillouin y el camino recorrido ( $\Gamma, M$ y $K$ ) para la integración y obtención de la EBS y su DOS ..... | 20 |
| <b>Figura 9:</b> Estructura de banda electrónica (naranja) determinada al recorrer los puntos de simetría descritos ( $\Gamma, M, K$ ) y densidad de estados total (celeste) para el estaneno tomando la energía Fermi como el nivel de referencia. ....   | 20 |
| <b>Figura 10:</b> Estructura de banda electrónica (naranja) determinada al recorrer los puntos de simetría descritos ( $\Gamma, M, K$ ) y densidad de estados total (celeste) para el estaneno dopado con calcio ( $CaSn6$ ) tomando la energía Fermi como el nivel de referencia. ....  | 21 |
| <b>Figura 11:</b> Estructura de banda electrónica (naranja) determinada al recorrer los puntos de simetría descritos ( $\Gamma, M, K$ ) y densidad de estados total (celeste) para el estaneno dopado con litio ( $LiSn6$ ) tomando la energía Fermi como el nivel de referencia. ....   | 21 |
| <b>Figura 12:</b> Estructura de banda electrónica (naranja) determinada al recorrer los puntos de simetría descritos ( $\Gamma, M, K$ ) y densidad de estados total (celeste) para el estaneno dopado con sodio ( $NaSn6$ ) tomando la energía Fermi como el nivel de referencia. ....   | 22 |
| <b>Figura 13:</b> Estructura de banda electrónica (naranja) determinada al recorrer los puntos de simetría descritos ( $\Gamma, M, K$ ) y densidad de estados total (celeste) para el estaneno dopado con potasio ( $KSn6$ ) tomando la energía Fermi como el nivel de referencia. ....  | 23 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 14:</b> Estructura de banda electrónica (naranja) determinada al recorrer los puntos de simetría descritos ( $\Gamma, M, K$ ) y densidad de estados total (celeste) para el estaneno dopado con berilio ( $BeSn_6$ ) tomando la energía Fermi como el nivel de referencia.....   | 23 |
| <b>Figura 15:</b> Estructura de banda electrónica (naranja) determinada al recorrer los puntos de simetría descritos ( $\Gamma, M, K$ ) y densidad de estados total (celeste) para el estaneno dopado con magnesio ( $MgSn_6$ ) tomando la energía Fermi como el nivel de referencia. .... | 24 |
| <b>Figura 16:</b> Estructura de banda electrónica (naranja) determinada al recorrer los puntos de simetría descritos ( $\Gamma, M, K$ ) y densidad de estados total (celeste) para el estaneno dopado con galio ( $GaSn_6$ ) tomando la energía Fermi como el nivel de referencia. ....    | 24 |
| <b>Figura 17:</b> Estructura de banda electrónica (naranja) determinada al recorrer los puntos de simetría descritos ( $\Gamma, M, K$ ) y densidad de estados total (celeste) para el estaneno dopado con arsénico ( $AsSn_6$ ) tomando la energía Fermi como el nivel de referencia.....  | 25 |
| <b>Figura 18:</b> Densidad de estados total (Cuadro No. 5) en función de la electronegatividad entre el estaño y el agente dopante utilizado. ....   | 26 |

## Listado de cuadros

|  |    |
|--|----|
| <b>Cuadro No. 1:</b> Listado de elementos y compuestos que han presentado superconductividad y temperatura crítica correspondiente.....  | 10 |
| <b>Cuadro No. 2:</b> Propuestas de estaneno dopado con nuevos agentes dopantes.....  | 17 |
| <b>Cuadro No. 3:</b> Parámetros estructurales de los compuestos utilizados como control, siendo $a$ la constante de celda, $d$ la altura del plano de estaneno, $a_{Sn-Sn}$ es la distancia promedio entre átomos de estaño y $h$ es la altura del agente dopante.....   | 19 |
| <b>Cuadro No. 4:</b> Parámetros estructurales de los estanenos dopados con nuevos agentes dopantes, siendo $a$ la constante de celda, $d$ la altura del plano de estaneno, $a_{Sn-Sn}$ es la distancia promedio entre átomos de estaño y $h$ es la altura del agente dopante.....  | 22 |
| <b>Cuadro No. 5:</b> Propiedades electrónicas de los compuestos estudiados extraídos de la estructura de banda electrónica y su densidad de estados, siendo el ancho de banda prohibida el rango de energía (eV) en los cuales la DOS es cero, la DOS en la energía Fermi la abundancia de estados con una energía de cero eV y la DOS total cercana a la energía Fermi la sumatoria de DOS con energía entre -0.2 y 0.2 eV..... | 25 |

## RESUMEN

Un material superconductor es aquel capaz de conducir electricidad sin resistencia bajo cierta temperatura y puede ser la solución para evitar la pérdida de energía eléctrica en forma de calor, llegando dichas pérdidas a alcanzar hasta un 5% de la energía total transportada. El estaneno pertenece a los novedosos materiales 2D y, a pesar de no presentar superconductividad por sí mismo, se ha demostrado que al dopar este compuesto con átomos de litio y calcio provoca que se pueda comportar como un superconductor a temperatura muy bajas (2K). A su vez, la química computacional nos permite realizar cálculos a nivel teórico y realizar predicciones sobre las propiedades de nuevos compuestos, por lo que se ha vuelto una herramienta preliminar para determinar si un compuesto presenta cierto comportamiento de interés sin la necesidad de sintetizarlo. La estructura de banda electrónica (EBS) y su densidad de estados (DOS) nos dan información sobre las propiedades electrónicas (como la conductividad) de los materiales, y pueden ser calculadas por medio del programa de química computacional Quantum ESPRESSO. En este trabajo se calculó y analizó la EBS y DOS del estaneno al ser dopado en una proporción 1:6 con átomos de Na, K, Ga, As, Be y Mg, y compararlo la misma información del estaneno sin dopar, utilizando también el estaneno dopado con calcio ( $CaSn_6$ ) y litio ( $LiSn_6$ ) como control. En base al análisis de la DOS de estos compuestos, el estaneno dopado con berilio ( $BeSn_6$ ) es el compuesto más prometedor para presentar superconductividad. Le siguen el  $GaSn_6$ ,  $MgSn_6$ ,  $KSn_6$  y  $NaSn_6$  en ese orden. El  $AsSn_6$  no demostró ser un candidato prometedor para presentar superconductividad. Se recomienda, de contar con los recursos computacionales, someter a estos compuestos a cálculos más robustos para elaborar más en el conocimiento de estos materiales novedosos, avanzando así en la búsqueda de un superconductor a temperatura ambiente.

## I. INTRODUCCIÓN

En la civilización moderna, el manejo y transporte de la electricidad es de fundamental importancia. El segundo mencionado se ve afectado por la pérdida de energía en forma de calor, lo cual se debe a la resistencia eléctrica de los materiales. Con el fin de reducir esa pérdida de energía se usan cables de alta tensión elaborados de cobre, el cual tiene una de las menores resistencias eléctricas:  $(1.71 * 10^{-8} \Omega * m)$  a 300K. Aun así, se pierde cerca de un 5% de toda la energía eléctrica solamente del transporte de la planta eléctrica al consumidor (U.S Energy Information Administration, 2019). Si consideramos que en el 2019 se consumieron aproximadamente 23,000 TWh (Enerdata, 2020), se perdieron cerca de 1,150 TWh por disipación de calor. Un superconductor que sea dúctil y tenga temperatura crítica cercana a la temperatura ambiente solucionaría este problema.

Heike Kamerlingh descubrió la superconductividad, un estado de los compuestos en el que no presentan resistencia eléctrica, en 1910 al trabajar con mercurio a temperaturas cercanas al 0 absoluto, y se percató que algunos compuestos son capaces de presentar este fenómeno, pero solamente bajo una temperatura crítica específica para cada material. Con el paso de los años más superconductores fueron descubiertos de forma empírica, ya que no fue hasta en 1957 que Bardeen, Cooper y Schrieffer (BCS) publicaron su teoría intentado explicar la superconductividad. Dicha teoría se basa en la formación de pares de Cooper, un par de electrones que se atraen entre sí, como consecuencia de los fonones (vibraciones) en los sólidos a temperaturas bajas. Esta teoría demostró explicar el mecanismo de acción de algunos superconductores, conocidos como los superconductores tipo BCS, mientras aún no se logra explicar el mecanismo de acción de todos (Subedi, 2017).

En 1968 McMillan propuso un modelo matemático para la determinación teórica de la superconductividad de un compuesto. Sin embargo, los resultados obtenidos eran significativos únicamente para un rango reducido de condiciones. Siete años después, Allen y Dynes profundizaron en el método y lo ajustaron para ceder resultados adecuados y poderlo aplicar a compuestos con un rango de propiedades más extenso. La ecuación de Allen-Dynes requiere la media logarítmica de la energía de fonones, la constante de emparejamiento electrón fonón y el parámetro de repulsión electrón-electrón (Umnamarino, 2013). Estas variables pueden ser obtenidas por medio de la función de Eliashberg (Shaidu & Akin-Ojo, 2016).

Debido a que la BCS, y todo lo que se deriva de ella, se basa en un nivel microscópico, se requieren de cálculos cuánticos para obtener de forma teórica la información necesaria para aplicar la ecuación de Allen-Dynes. Pero gracias al desarrollo de métodos aproximados de la ecuación de Schrödinger y al aumento de la capacidad de procesamiento de información de las computadoras estándar, han surgido programas gratuitos que facilitan este tipo de cálculos. El programa QUANTUM ESPRESSO contiene todos paquetes necesarios para el cálculo de la temperatura crítica *ab initio*, meramente teórico (Giannozzi, y otros, 2020).

El estaneno pertenece a la nueva gama de materiales 2D y debido a sus propiedades estos materiales tienen potenciales aplicaciones electrónicas, químicas, térmicas y mecánicas (Lu, Zhang, Zhang, & Wang, 2019). Existen diversos estudios que indican que el dopaje, presión (Shaidu & Akin-Ojo, 2016), o incluso la formación de una bicapa del estaneno (Liao, y otros, 2018) puede inducir superconductividad a este compuesto, ya que el estaneno de por sí solo no presenta este fenómeno. En esta investigación se buscó evaluar, de forma preliminar, la presencia de un estado superconductor en estanenos dopados con nuevos agentes dopantes.

Se hizo uso de una computadora de escritorio con un sistema operativo Ubuntu, a la cual se le instalaron los programas open-source: Quantum ESPRESSO y su paquete de análisis de electrones (PW), Open MPI y Avogadro2. Por medio de dicho equipo y programas se obtuvieron

las posiciones atómicas y dimensiones de celda unitaria, para luego resolver de forma iterativa la ecuación de Schrödinger para los electrones en el sistema, y posteriormente describir sus energías a lo largo de la celda, al igual que obtener su densidad de estados. Se realizaron los cálculos para el estaneno puro, estaneno dopado con calcio ( $CaSn_6$ ) y estaneno dopado con litio ( $LiSn_6$ ) como referencia para los análisis.

## II. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

En la actualidad, se pierde un 5% de toda la energía eléctrica solamente por el transporte de la planta eléctrica al consumidor (U.S Energy Information Administration, 2019). En el 2019 se consumieron aproximadamente 23,000 TWh (Enerdata, 2020), se perdieron cerca de 1,150 TWh por disipación de calor. La disipación del calor es una consecuencia de la resistencia eléctrica propia de cada material. Los superconductores son materiales capaces de transportar electricidad sin resistencia, pero actualmente pocos materiales son capaces de alcanzar un estado superconductor y ninguno de ellos a temperatura ambiente (Bascones, 2016). Es por ello que la búsqueda de un material con estas cualidades es uno de los más grandes retos de la ciencia de los materiales. Se ha descubierto que los materiales 2D, o de una sola capa, tienen potenciales aplicaciones como superconductores (Lu, Zhang, Zhang, & Wang, 2019). El estaneno es uno de estos materiales, que presenta la particular propiedad de contar con un ancho de banda prohibida ajustable. Ya se ha demostrado que al dopar el estaneno con calcio o litio en una proporción 1:6 se puede inducir superconductividad, con temperaturas máximas respectivas de 1.9K y 1.7K (Shaidu & Akin-Ojo, 2016). Este trabajo pretende encontrar nuevas alternativas de agentes dopantes para el estaneno y predecir si estos también poseen un estado superconductor por medio del análisis de la estructura de banda electrónica de estos nuevos compuestos, ya que esta se encuentra estrechamente relacionada con las propiedades conductoras del material.

### III. JUSTIFICACIÓN

La electricidad se ha vuelto uno de los recursos más importantes en la vida cotidiana del ser humano, por lo que es fundamental la obtención y manejo adecuado de la misma. Un factor que vuelve complejo el transporte de la electricidad es el efecto Joule: cuando una corriente eléctrica fluye a través de un conductor, los choques entre los electrones provocan que parte de la energía cinética de los electrones se transforme en calor; esto presenta una pérdida de energía. En 2018, Estados Unidos perdió cerca de un 5% de electricidad únicamente en el transporte de la electricidad de la planta al consumidor (U.S Energy Information Administration, 2019). Un superconductor a una temperatura cercana a la ambiental, que sea dúctil y con un proceso de producción económico podría revolucionar el manejo de electricidad. El reto es que este compuesto aún no se ha descubierto.

Los superconductores son un conjunto de materiales que son capaces de conducir electricidad sin pérdida alguna de energía. Este fenómeno se puede observar únicamente por debajo de una temperatura crítica, la cual es única para cada compuesto. Este tipo de compuestos ya se usan en la industria. Específicamente, son utilizados para crear campos magnéticos muy fuertes, como los que son utilizados en escáneres médicos, frenos y aceleradores magnéticos en los trenes bala, e incluso en reactores nucleares. El mecanismo propuesto para la superconductividad indica que el proceso es mediado por fonones (Ray, 2015).

A su vez, la química computacional es un área de estudio que ha crecido en las últimas décadas. Esto se debe principalmente al desarrollo de mejores procesadores. El poder de cómputo con el que se cuenta actualmente nos permite realizar una cantidad de operaciones que hace un par de décadas hubiera parecido inimaginables. Esa capacidad es aprovechada por los químicos para resolver problemas que requieren una cantidad de operaciones que les resultan imposibles de manejar. Esto permite calcular propiedades de compuestos partiendo de un enfoque completamente teórico. Una de las ramas más prometedoras es la teoría del funcional de densidad. Es un procedimiento variacional en el que la energía electrónica es minimizada con respecto a la densidad electrónica, siendo esto una alternativa a resolver la ecuación de Schrödinger (Ramachandran, Deepa, & Namboori, 2008).

Los avances tecnológicos presentan una alta demanda para el desarrollo de nuevos materiales. Esto ha llegado a tal nivel que el desarrollo y síntesis de estos nuevos materiales puede marcar el paso al que avanza la tecnología. Es fundamental para cualquier empresa u organización realizar un estudio preliminar de los compuestos y predecir mediante cálculos computacionales las propiedades de un posible nuevo material, ya que esto evita gastos innecesarios de recursos (U.S. Department of Energy, 2010). Existen programas open-source, como Quantum ESPRESSO, que incluyen paquetes que permiten obtener la estructura de banda electrónica y su correspondiente densidad de estados de los materiales (Poncé, Margine, Verdi, & Giustino, 2016).

La importancia de la estructura de banda electrónica y su correspondiente densidad de estados radica en que son estas las que determinan las propiedades electrónicas de los compuestos. En el caso de los semiconductores, como lo es el estano, existe una brecha energética entre los electrones de valencia y los electrones de conductancia, y es precisamente esa brecha la que determina la energía necesaria para que un electrón pueda acceder a la capa de conductancia y, como su nombre lo indica, conducir electricidad. El dopaje de los semiconductores afecta dicho diagrama, ya que introduce bandas entre esa brecha, reduciéndola y aumentando la densidad de estados en esas energías (los estados que pueden existir en dichas energías) (Callister, 1996). Es por ello que este tipo de análisis puede ser el primer criterio a tomar en cuenta antes de realizar cálculos de mayor requerimiento computacional y de la síntesis de estos materiales como tal.

## IV. OBJETIVOS

### A. General

Analizar la densidad de estados de la estructura de banda electrónica de estanenos dopados con nuevos agentes dopantes obtenidas de forma *ab initio* con Quantum ESPRESSO utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT) para la selección de posibles materiales superconductores.

### B. Específicos

- Obtener la densidad de estados a menos de 0.2eV de la energía Fermi del estaneno dopado con calcio ( $CaSn_6$ ), estaneno dopado con litio ( $LiSn_6$ ) y estaneno ( $Sn_6$ ) por medio de su estructura de banda electrónica con su densidad de estados calculados de forma *ab initio* con los paquetes incluidos en Quantum ESPRESSO para utilizarlos como referencia.
- Determinar de cuales estanenos dopados con nuevos agentes dopantes ( $XSn_6$ ) (ver Cuadro 2) presentan mayor potencial para tener un estado superconductor en función de su densidad de estados en las cercanías ( $\pm 0.2eV$ ) de la energía Fermi, por medio de su estructura de banda electrónica con su densidad de estados calculados de forma *ab initio* con los paquetes incluidos en Quantum ESPRESSO.

## V. MARCO CONTEXTUAL

La Universidad del Valle de Guatemala fue fundada en 1966 en la ciudad de Guatemala y ubicada en la zona 15 de dicha ciudad. Es una institución dedicada tanto a la educación superior, investigación científica y transferencia de ciencia y tecnología. Como consecuencia al énfasis que le da a la investigación, crea una demanda en el por el desarrollo continuo en las distintas ramas de la ciencia. Una de ellas es el estudio de los materiales. Según el plan estratégico 2016-2020, cuenta con la siguiente misión y visión:

Misión: “Desarrollar agentes de cambio que impacten a la sociedad, mediante experiencias educativas y de investigación centradas en las Ciencias y Tecnologías.”

Visión: “Entregar a Guatemala y el mundo personas ingeniosas y comprometidas.”

Pretende ofrecer experiencias educativas innovadoras y flexibles, brindando así un servicio de docencia, investigación y extensión de excelencia que permitan ampliar la cobertura e impacto en la sociedad guatemalteca y el mundo, siempre enmarcado en los valores que la definen: ética, excelencia, responsabilidad, respeto, pensamiento crítico, compromiso, innovación y emprendimiento.

El mapa estratégico UVG 2020 cuenta con la experiencia, tecnología, crecimiento y ampliación de cobertura y vinculación y comunicación como los pilares y busca seguirlos:

- Brindando educación de excelencia, un efectivo servicio al cliente.
- Asegurando el éxito y bienestar a lo largo de la vida del estudiante.
- Transformando la experiencia interactiva del estudiante con servicios académicos.
- Desarrollando experiencias de enseñanza y aprendizaje con tecnología actualizada.
- Conservando y aumentando el liderazgo en ciencia y tecnología.
- Ampliando la oferta académica de acuerdo con las necesidades presentes y futuras.
- Facilitando el acceso a educación de calidad.
- Ampliando el alcance de la investigación, extensión y servicios.
- Impulsando la participación en redes que potencien sus competencias y crecimiento
- Potenciando la incidencia de la participación de la comunidad UVG en espacios clave para el desarrollo nacional
- Impulsando el éxito profesional de los egresados.

En el mismo plan se plantean tres ejes transversales: Sostenibilidad y Desarrollo, Infraestructura y Talento. Las iniciativas estratégicas consisten, respectivamente en:

- Diversificar fuentes de ingresos con donantes y clientes y aplicar un modelo de autosostenibilidad de los campus
- Modernizar el equipo y laboratorios, optimizar y automatizar los procesos administrativos-operativos y la construcción de CIT en el campus central
- Aplicación del programa de bienestar y satisfacción de colaboradores, un programa de formación, carrera y sucesión de talento y llevar a cabo la propuesta de valor y atracción de talentos.

La Universidad está constituida por el Colegio Universitario, la Facultad de Ingeniería, la Facultad de Ciencias y Humanidades, la Facultad de Ciencias Sociales, la Facultad de Educación y el Instituto de Investigaciones. La Facultad de Ciencias y Humanidades se encuentra dividida en

departamentos que ofrecen las siguientes licenciaturas: Administración de Turismo Sostenible, Biología, Bioquímica y Microbiología, Biotecnología Molecular, Comunicación y Letras, Física, Matemática Aplicada, Nutrición y Química Farmacéutica.

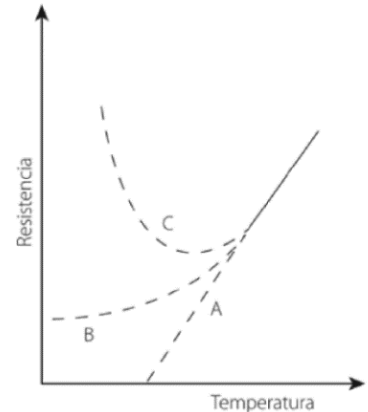
En el año 2020 Guatemala, al igual que todo el mundo, vio sus labores afectadas por la pandemia provocada por el COVID-19. Esto llevó al cierre de las instalaciones para la mayor parte del personal y a todos los estudiantes, por las normas establecidas por el Gobierno. Esto provocó que se optara por una modalidad virtual para la implementación de los cursos. Como consecuencia de lo mismo, el Departamento de Química optó por la realización de trabajos de graduación orientados a la química computacional, en contraste con los enfoques prácticos de años anteriores. Esta opción no solamente es la que mejor se adecúa a la situación, sino que también se enfoca en una rama que presenta oportunidades de crecimiento en la Universidad del Valle de Guatemala.

## VI. MARCO TEÓRICO

### A. Superconductores

Desde 1845 inició la competencia para el desarrollo de técnicas de licuefacción de gases, entre ellos el helio, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. No fue sino hasta 1908 que Heike Kamerlingh pudo obtener helio líquido, cuya temperatura de ebullición es de 4.22K, siendo esta la temperatura más baja alcanzada en esa época. Esto fue un logro tecnológico muy notable y el laboratorio de la Universidad de Leyden en Holanda, donde se desarrolló el método, mantuvo el monopolio de esta innovación durante años. Con el helio líquido, Kamerlingh disponía de un baño térmico que le permitía alcanzar temperaturas de 4.22K, y decidió estudiar el comportamiento de la resistividad eléctrica de los metales a bajas temperaturas (Magaña, 2013).

En ese momento se desconocía el comportamiento de la resistencia eléctrica con respecto a la temperatura. Existían 3 propuestas, las cuales se presentan en la Figura No. 1. Ese fue el misterio que Heike Kamerlingh Omnes se dispuso a resolver. Debido a que el mercurio era el metal que se podía obtener en su forma más pura, decidió comenzar su estudio con este. En 1911, se percató que a una temperatura de 4.15K la resistencia presentaba un valor igual a  $0 \Omega$ , pero, este cambio se producía de forma repentina, y no de forma lineal como se esperaba. Rápidamente se percató de que había encontrado un nuevo estado del mercurio el cual continuó estudiando. En 1914 Omnes y su equipo habían descubierto la superconductividad y la habían determinado que este fenómeno se observaba únicamente debajo de cierta temperatura crítica, sin exceder una densidad de corriente crítica y al estar fuera de un campo magnético muy intenso (Magaña, 2013)



**Figura 1:** Comportamientos propuestos para la resistividad eléctrica de los metales a temperaturas bajas.  
(Magaña, 2013)

### 1. Propiedades

Si bien en 1914 los resultados indicaron que no existía resistencia, se ha utilizado un método con varios órdenes de magnitud más sensible para determinar si efectivamente la resistencia es nula, o solamente tenía un valor que no se podía cuantificar con el equipo de esa época. Este método consiste en aplicarle una corriente a un anillo superconductor y medir dicha corriente con el paso del tiempo. Si la resistencia eléctrica es efectivamente nula, dicha corriente tiene que permanecer constante. Por medio de ese método se ha determinado que el cambio de la resistencia eléctrica de un metal al entrar en el estado superconductor es de cerca de 14 órdenes de magnitud. Para poner esto en perspectiva, consideramos el cobre, uno de los mejores conductores a 300 K ( $1.71 * 10^{-8} \Omega * m$ ). Un metal en estado conductor tiene tan baja resistencia eléctrica comparada con el cobre, como lo es la resistencia del cobre a un compuesto aislante. En términos prácticos, se puede considerar la resistencia eléctrica de un superconductor como nula, por lo que no presenta pérdida de energía durante el proceso de conducción (Buckel & Kleiner, 2004).

Si se le aplica un campo magnético a un conductor ideal, se da origen a corrientes permanentes por inducción, lo cual provoca que dicho conductor “repulse” el campo magnético. Consideremos el caso de un superconductor: si se le aplica un campo magnético pequeño, se ha observado que el campo magnético es expulsado del interior de la muestra (excepto en una capa muy delgada de la superficie). Eso da origen a un estado perfectamente diamagnético. Una

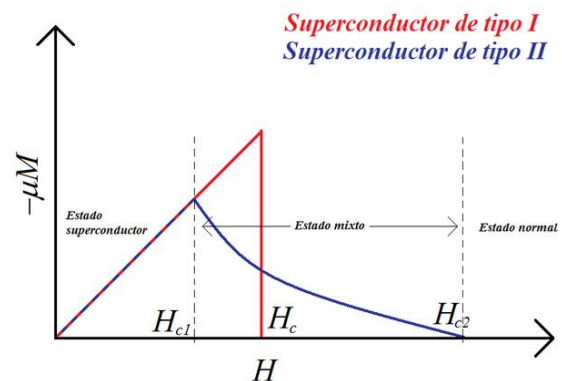
consecuencia de este estado es que los imanes levitan sobre los metales en el estado superconductor, esto es conocido como el efecto Meissner, ya que dicho estado de diamagnetismo fue descubierto por Walter Meissner y Robert Oschenfeld en 1933 (Buckel & Kleiner, 2004).

La aplicación más común que viene a la mente para los superconductores es el transporte de electricidad sin pérdida de energía. Los cables de alta tensión son utilizados porque al transportar la electricidad con tan alto voltaje, la pérdida por disipación de calor es menor. No existe esta necesidad al usar superconductor y se puede aprovechar la energía perdida en disipación de calor. Dicha energía desperdiciada puede llegar a ser un 5% de la electricidad consumida (U.S Energy Information Administration, 2019). La limitante actual para esto es el desarrollo de un compuesto con temperatura crítica cercana a los 300 K (University of Bristol, 2020). Adicionalmente, son utilizados para crear campos magnéticos muy fuertes, como los que son utilizados en escáneres médicos, frenos y aceleradores magnéticos en los trenes bala (Ray, 2015), colisionadores de partículas y, más recientemente, se han creado microchips con switches electrónicos con superconductores, los cuales ha demostrado funcionar 500 veces más rápido que los procesadores estándares (University of Bristol, 2020).

## 2. Compuestos superconductores

Si bien Kamerlingh determinó que el mercurio y plomo podían presentar superconductividad, no se conocía el mecanismo de acción, por lo que el descubrimiento de este tipo de metales ocurrió de forma empírica. Con el tiempo se descubrieron más superconductores convencionales. Luego de un estancamiento en la investigación de estos materiales, en 1987 se descubrió una familia de materiales cerámicos con temperaturas críticas de cerca de 90°K. Eran óxidos de cobre con una estructura en forma de perovskita. A estos compuestos se les comenzó a conocer como superconductores de alta temperatura. El descubrimiento de esto estimuló la investigación en esta área, que había decaído por el estancamiento que lo había precedido (Bascones, 2016). Ver Cuadro No. 1 para más información sobre compuestos superconductores y sus temperaturas críticas.

Los superconductores pueden considerarse de tipo I y de tipo II, los cuales dependen de cómo se comporta la intensidad del campo dentro del metal (B) con respecto al campo magnético externo (H) estando ya por debajo de la temperatura crítica. En los superconductores de tipo I, B permanece igual a 0 hasta que se alcanza el campo magnético crítico ( $H_c$ ), a partir del cual se pierde el estado superconductor de forma abrupta. Al mantenerse B igual a 0, la magnitud de la magnetización es igual al campo inducido (ver Figura No.2). Si analizamos un metal con superconductividad tipo II, debemos considerar que tienen 2 campos magnéticos críticos, uno inferior ( $H_{c1}$ ) y otro superior ( $H_{c2}$ ). Siempre y cuando nos encontremos por debajo de  $H_{c1}$ , B continuará siendo igual a cero. Sin embargo, al superar este límite, B comienza a crecer. Esto continúa hasta  $H_{c2}$ , punto en el cual se pierde el estado superconductor. Ver el comportamiento de la magnetización se mantiene entre H y 0, debido al aumento de B (ver Figura No. 2) (Annett, 2004).



**Figura 2:** Comportamiento de magnetización (M) de cada tipo de superconductor en función del campo magnético inducido (H).

(Annett, 2004)

**Cuadro No. 1:** Listado de elementos y compuestos que han presentado superconductividad y temperatura crítica correspondiente.

| Superconductor           | Temperatura crítica (K) | Tipo de superconductor | Superconductor                        | Temperatura crítica (K) | Tipo de superconductor |
|--------------------------|-------------------------|------------------------|---------------------------------------|-------------------------|------------------------|
| <i>Al</i> <sup>*1</sup>  | 1.20                    | I                      | <i>NbTi</i> <sup>*1</sup>             | 10                      | II                     |
| <i>αHg</i> <sup>*1</sup> | 4.15                    | I                      | <i>TiFe</i> <sup>*1</sup>             | 0.71                    | II                     |
| <i>βHg</i> <sup>*1</sup> | 3.95                    | I                      | <i>ZrTc<sub>6</sub></i> <sup>*1</sup> | 9.7                     | II                     |
| <i>Cd</i> <sup>*1</sup>  | 0.52                    | I                      | <i>V<sub>3</sub>Si</i> <sup>*1</sup>  | 17.1                    | II                     |
| <i>Pb</i> <sup>*1</sup>  | 7.19                    | I                      | <i>Nb<sub>3</sub>Al</i> <sup>*1</sup> | 17.5                    | II                     |
| <i>Nb</i> <sup>*1</sup>  | 9.26                    | II                     | <i>NbB</i> <sup>*1</sup>              | 8.25                    | II                     |
| <i>Os</i> <sup>*1</sup>  | 0.65                    | I                      | <i>ThIr<sub>2</sub></i>               | 6.5                     | II                     |
| <i>Ru</i> <sup>*1</sup>  | 0.49                    | I                      | <i>C<sub>3</sub>K</i> <sup>*2</sup>   | 3.0                     | II                     |
| <i>Ta</i> <sup>*1</sup>  | 4.48                    | I                      | <i>C<sub>6</sub>K</i> <sup>*2</sup>   | 1.5                     | II                     |
| <i>Zn</i> <sup>*1</sup>  | 0.855                   | I                      | <i>C<sub>2</sub>Na</i> <sup>*2</sup>  | 5.0                     | II                     |
| <i>Tc</i> <sup>*1</sup>  | 8.22-9.3                | II                     | <i>C<sub>2</sub>Li</i> <sup>*2</sup>  | 1.9                     | II                     |
| <i>Zr</i> <sup>*1</sup>  | 0.55                    | I                      | <i>MgB<sub>2</sub></i> <sup>*3</sup>  | 39.0                    | II                     |
| <i>Sn</i> <sup>*1</sup>  | 3.72                    | I                      | <i>TiN</i> <sup>*4</sup>              | 5.6                     | I                      |
| <i>Ti</i> <sup>*1</sup>  | 0.39                    | I                      | <i>ZrN</i> <sup>*5</sup>              | 10                      | II                     |
| <i>V</i> <sup>*1</sup>   | 5.03                    | II                     | <i>C<sub>6</sub>K</i> <sup>*2</sup>   | 1.5                     | II                     |

\*1: (Mathias, Geballe, & Compton, 1963), \*2: (Belash, Zharikov, & Palnichenko, 1989), \*3: (Nagamatsu, Nakagawa, Muranaka, Zenitani, & Akimitsu, 2001), \*4:(Pierson, 2013). \*5: (Lengauer, 1990)

Nota: Todas estas sustancias presentan superconductividad mediada por fonones: se pueden explicar por medio de la teoría BCS.

### 3. Teoría BCS

Así se le conoce a la teoría desarrollada por John Bardeen, Leon Cooper y John Schrieffer con el propósito de explicar el fenómeno de la superconductividad. Esta teoría cuenta con un enfoque microscópico, a diferencia de la teoría Ginzburg-Landau que surgió años después y cuenta con un enfoque macroscópico. A pesar de ser una teoría aceptada, no todos los superconductores pueden ser descritos por medio de dicha teoría (University of Bristol, 2020).

#### a. Parejas de Cooper

La teoría parte por el descubrimiento realizado por Cooper en 1956: los pares de Cooper, los cuales consisten en una pareja de electrones “enlazados”. Si bien los electrones suelen comportarse como partículas libres, al estar rodeado de cationes, aumenta la densidad de carga positiva alrededor de sí mismo. Esta distorsión es conocida el efecto fonón, y atrae a electrones adyacentes. Por lo tanto, la formación de las parejas de electrones se lleva a cabo por la interacción electrón-fonón. El efecto de esto es que tanto la teoría BCS y Ginzburg-Landau, consideran que las partículas tienen el doble de carga y masa que los electrones (University of Bristol, 2020).

Es necesario aclarar que a pesar de que 2 electrones se encuentren emparejados, todavía se pueden encontrar a varios cientos de nanómetros de distancia. Esto se debe a que, a pesar de existir la atracción provocada por la interacción electrón-fonón, la repulsión electrón-electrón no desaparece, aunque sí es menor que la primera mencionada. Recordemos también que los electrones

son fermiones: cuentan con spin de  $\pm \frac{1}{2}$ . Por ende, un par de Cooper es un bosón, ya que puede contar con un spin de 0 o 1. También consideremos que la energía de ese enlace es muy pequeña, razón por la que solo existe a temperaturas muy bajas. Esto presenta una limitante, y es por ello que la teoría BCS describe el mecanismo de superconductividad a temperaturas críticas menores a 40K. A una temperatura mayor, no se forman los pares de Cooper. (Subedi, 2017).

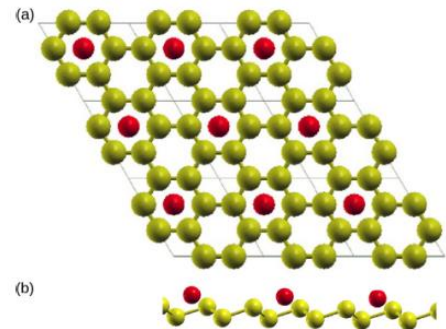
El motivo por el cual un par de electrones enlazado es un mejor conductor que un electrón libre se debe a la vibración de la red de átomos en la que se encuentra. Específicamente, sufre menos resistencia al moverse a través de dicha red. Una forma de verlo es que, si la trayectoria de un electrón es afectada por un catión, la interacción con el otro electrón ayuda a que el cambio en dirección no sea drástico, y viceversa. Por lo tanto, son relativamente inmunes a dichos efectos de vibración (University of Bristol, 2020).

#### 4. Agentes dopantes

El dopaje de materiales es una técnica en la que se le agregan impurezas a un material originalmente puro. Esto provoca la existencia de acarreadores de carga, los cuales corresponden a un exceso o deficiencia de electrones, dando origen a materiales tipo N o P, respectivamente. Esta técnica se aplica a compuestos semiconductores, generalmente basados en elementos del grupo IV. Es por ello que se suelen utilizar elementos del grupo III para formar materiales tipo P y elementos del grupo V para los materiales tipo N (Kumar y Jain, 2008). Mientras una mayor diferencia entre la cantidad de electrones de valencia entre el material original y el agente dopante aumenta la cantidad de acarreadores de carga, también aumenta la electronegatividad del enlace, provocando que éste sea más iónico y dificultando la existencia de electrones libres (Callister, 1996).

#### 5. Estaneno

El estaneno es un material que fue planteado como teórico y recientemente (2015) fue sintetizado. Pertenece a una gama de materiales de 2D, caracterizados por formar un plano y tener únicamente 1 átomo de grosor. Estos compuestos son sintetizados sobre algún sustrato, generalmente telururo de bismuto ( $Bi_2Te_3$ ), debido a que este le brinda al material la orientación adecuada para su formación. En este grupo también se encuentra el grafeno, siliceno, fosforeno, etc. Debido a sus propiedades, estos materiales tienen potenciales aplicaciones electrónicas, químicas, térmicas y mecánicas (Lu, Zhang, Zhang, & Wang, 2019). En la Figura 8 se puede observar la vista superior y lateral de una capa de estaneno dopado en una proporción 1:6 (Shaidu & Akin-Ojo, 2016).



**Figura 3:** Vista superior (a) y lateral (b) del estaneno dopado, donde las esferas amarillas son átomos de estaño y las rojas son átomos del agente dopante.

(Shaidou y Akin-Ojo, 2015)

Estudios teóricos indican que el estaneno es un semiconductor con una banda prohibida de 0.1 eV. Este ancho de banda prohibida puede ser modificada por medio de la funcionalización, lo que permite el uso del estaneno como un semiconductor en equipos electrónicos de bajo consumo. Se ha demostrado que es posible inducir la superconductividad en el estaneno al doparlo con calcio ( $CaSn_6$ ) y litio ( $LiSn_6$ ), los cuales presentaron temperaturas críticas máximas de 1.9K y 1.7K, respectivamente y se hace énfasis en el análisis de estaneno dopado con distintos elementos (Shaidu & Akin-Ojo, 2016). Existe un amplio estudio en la modificación de este compuesto con el propósito de inducirle superconductividad. Además del dopaje como modificación al estaneno, se ha

reportado que la formación de bicapa de estano provoca un aumento en la temperatura de transición a un estado superconductor (Liao, y otros, 2018).

## B. Química computacional

La química computacional es una rama de la química en la se aprovecha la capacidad de procesamiento de información que proveen las computadoras para la obtención de información de compuestos químicos a partir de las bases teóricas. No fue sino hasta 1998, que Walter Kohn y John Pople ganaron el premio Nobel de Química por su trabajo en la teoría funcional de densidad (ver más adelante) y métodos computacionales en el área de química cuántica, que se consideró por primera vez una rama independiente. Esta rama facilita el desarrollo de nuevos productos, procedimientos más eficientes, caracterización y predicción de propiedades de nuevos compuestos al igual que el estudio de las propiedades fundamentales de la materia (American Chemical Society, 2020).

### 1. Métodos *ab initio*

Se le conoce como un método *ab initio* a aquel que parte de principios de la química cuántica y hace uso únicamente de las constantes físicas. La ecuación de Schrödinger se puede resolver analíticamente para un compuesto con solo 1 electrón, y la dificultad de resolverla aumenta exponencialmente al incrementar el tamaño del sistema. Aprovechando la capacidad de procesamiento de computadoras actuales, es posible obtener soluciones muy cercanas a las reales para sistemas de múltiples electrones, permitiendo modelar cada vez sistemas más grandes y complejos. Han surgido aplicaciones para este tipo de métodos prácticamente en todas las ramas de la química, en biología y en ciencia de los materiales (Friesner, 2004).

Se han desarrollado distintas aproximaciones para la resolución de la ecuación de Schrödinger, las cuales han dado origen a diferentes métodos computacionales. Algunos de esos métodos son: Hartree-Fock (HF), Hartree-Fock restringido (RHF), Hartree-Fock no restringido (UHF), teoría de perturbación de Møller–Plesset (MP), “coupled cluster” (CC) y teoría del funcional de densidad (DFT). Para estos métodos se utilizan distintos conjuntos de bases, las cuales contienen las funciones bases a ser optimizadas. Estos conjuntos de bases tienen un efecto directo sobre la cantidad de cómputo y los resultados, por lo que tanto la selección de estas y el método deben ser considerados (Neugebauer & Häfelinger, 2002).

### 2. Teoría del funcional de densidad

Thomas y Fermi plantearon las bases para esta teoría, la cual fue desarrollada por Hohenberg-Kohn y, posteriormente, por Kohn Sham. Esta técnica ha sido desarrollada en el formalismo, los principios básicos y en aplicaciones desde su desarrollo. Ha crecido su uso para la predicción de propiedades gracias al desarrollo de nuevos y más confiables funcionales. Su exactitud es comparable con aquella de métodos químicos cuánticos modernos (Nagy, 1998).

#### a. Modelo Thomas-Fermi

Si bien es posible obtener información sobre un electrón por medio de la aplicación de operadores a la ecuación de Schrödinger, esta contiene tres variables, lo que se traduce a un sistema de  $3N$  variables para un sistema de  $N$  electrones (Serway, Moses, & Moyer, 2005). Llewellyn Thomas y Enrico Fermi trabajaron de forma independiente en 1927 en el intento de resolver un problema multi-electrónico. Trabajaron alrededor de una sola variable: la densidad electrónica  $n(r)$ . Dicha densidad consta siempre de tres variables, a diferencia del sistema de  $3N$  mencionado anteriormente. El modelo que ellos proponen para la energía total de un sistema es:

$$E_{TF} = A_k \int n(r)^{\frac{5}{3}} dr + \int n(r)v_{ext}(r)dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' \quad \text{Ecuación 1}$$

En dicha ecuación, el primer término corresponde a la energía cinética del sistema, el segundo hace referencia a la interacción entre los electrones y el núcleo  $v_{ext}(r)$  (equivale al potencial estático de Coulomb para el núcleo) y el tercer término es igual a la interacción electrón-electrón. Debido a que el modelo representa la energía, esta puede ser minimizada para obtener el estado basal del sistema. Nótese que este modelo solamente puede ser aplicado a átomos, ya que no incluye un término referente a enlaces. A su vez, uno de sus principales defectos se debe al cálculo de la energía cinética, lo cual conlleva un gran error (Lundqvist & March, 1992).

### **b. Teoremas Hohenberg-Kohn**

El primer teorema Hohenberg-Kohn nos dice que el potencial externo ( $v$ ) es provocado por la misma densidad de electrones. Esto fue demostrado por reducción a lo absurdo: se supone que existe un potencial distinto que da origen a la misma densidad electrónica. Al aplicarle el operador hamiltoniano (nos indica la energía de todo el sistema), se llega a una contradicción. Esto nos indica que existe una relación uno a uno entre el potencial y la densidad. A su vez, indicaron que la energía total del sistema está dada por la Ecuación 2, en la que el funcional  $F_{HK}[n]$  corresponde a la suma de la energía potencial y la repulsión electrón-electrón (Nagy, 1998).

$$E_v[n] = \int n(r)v(r)dr + F_{HK}[n] \quad \text{Ecuación 2}$$

El segundo de estos teoremas nos dice que para cualquier densidad ( $\tilde{n}$ ), la energía del sistema tiene que ser igual o mayor a la energía del estado fundamental. Nótese que la igualdad solamente se puede cumplir cuando  $\tilde{n}$  es realmente la densidad del estado fundamental. La variación de la energía total del sistema, sin que exista cambio en la cantidad de electrones, no brinda la ecuación de Euler (Ecuación 3), en la que  $\mu$  es el potencial químico (Nagy, 1998).

$$\mu = \frac{\delta E_v[n]}{\delta n} = v(r) + \frac{\delta F_{HK}[n]}{\delta n} \quad \text{Ecuación 3}$$

### **c. Modelo Kohn-Sham**

Kohn y Sham buscaron la forma de obtener una aproximación para el funcional  $F(n)$ . Comenzaron planteando un sistema en el cual los electrones no interactúan entre sí. A partir de ese modelo fueron agregando términos al potencial, específicamente, la interacción electrón-electrón de Coulomb y el funcional de intercambio y correlación de electrones (Nagy, 1998).

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(r) \right] u_i = \varepsilon_i u_i \quad \text{Ecuación 4}$$

En la Ecuación 4  $v_{KS}(r)$  es el potencial de Kohn-Sham, el cual incluye el potencial externo, el potencial de Coulomb (interacción electrón-electrón) y el potencial de intercambio y correlación y  $u_i$  son los orbitales electrónicos. Esto nos indica que el movimiento de todos los electrones puede ser considerado independiente, siempre y cuando la interacción electrón-electrón y el factor de intercambio y correlación se vea incluida en el potencial. Es decir, esto permite obtener el potencial generado por todos los electrones menos el  $n$ , sumar ese potencial a  $v(r)$  y usar este nuevo potencial modificado para el análisis del electrón  $n$ . La Ecuación 4 es considerada la más importante de la teoría funcional de densidad. Es importante mencionar que aún no se conoce la forma exacta del funcional universal ( $F[n]$ ) debido a que, en esta nueva forma, no se conoce con exactitud el potencial de intercambio y correlación (Nagy, 1998).

#### d. Potenciales de densidad electrónica

Existe dificultad en determinar la forma exacta del potencial de intercambio y correlación electrónico. Dicha dificultad radica en que este representa la interacción cuántica entre los electrones, en la que también se encuentra involucrado el spin. A pesar de ello, por medio de métodos iterativos, es posible encontrar aproximaciones que nos permiten predecir propiedades con alta precisión (Nagy, 1998).

El método más simple de determinar el potencial mencionado es utilizando expresiones locales. Las aproximaciones de la densidad local (LDA) son aquellas en las que únicamente importa la densidad electrónica en cada punto. Dicho potencial se puede escribir como la suma del potencial de intercambio y potencial de correlación. Debido a que el primero mencionado cuenta con una solución analítica al usar el modelo de gas de electrones homogéneo, se hace uso de este. Por lo tanto, es el potencial de correlación el que solamente puede ser aproximado (Chong, 1997).

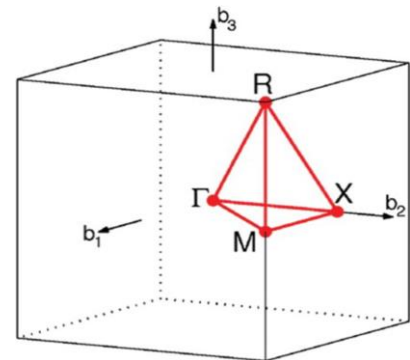
El otro método es similar, pero también toma en consideración el gradiente de densidad alrededor de cada punto: aproximaciones de gradiente generalizado (GGA). Este método es una mejor alternativa que un método intermedio conocido como densidad de spin local (LSD). Cabe resaltar el trabajo de Perdew, Burke y Ernzerhof, quienes partieron del modelo general de GGA y lo modificaron de tal forma que todos parámetros (a parte de los de LSD) sean constantes fundamentales. Dicha corrección de funcional es conocida como PBE, en honor sus desarrolladores y ha demostrado mejorar la precisión de los cálculos DFT (Perdew, Burke, & Ernzerhof, 1996)

### 3. Aplicaciones de DFT

La gran gama de aplicaciones con las que cuenta DFT son el fruto del desarrollo cada vez más exacto de los potenciales mencionados en la sección anterior. Todo esto ha permitido utilizar la teoría DFT en estudios que abarcan desde la optimización de la estructura, mediante la determinación de los parámetros geométricos de las moléculas, interacciones entre moléculas de gases y nanopartículas, por mencionar algunas. A su vez, también nos permite el cálculo *ab initio* de propiedades termoeléctricas. Entre las más importantes encontramos la estructura de banda electrónica, la estructura de banda de fonones (ambas con su respectiva densidad de estados) y las interacciones electrón-fonón (Morin & Pelletier, 2013). Esta última aplicación se menciona por aparte ya que las propiedades descritas son calculadas en este estudio.

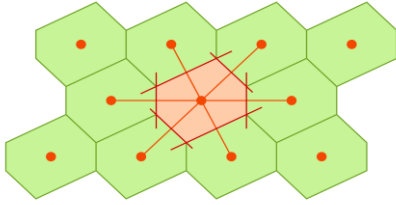
### 4. Brillouin Zone

Recordemos que la transformada de Fourier nos da una función periódica, por lo que nos facilita el estudio de fenómenos que se repiten después de cierto periodo (Zill & Wright, 2010). Es posible aplicarle la transformada de Fourier a la celosía (la estructura en sí) de una molécula y el resultado que se obtiene es la estructura de dicha molécula en un espacio recíproco. Esta nueva celosía recíproca se divide en zonas de Brillouin (Ibach, 1996). La utilidad de trabajar en el espacio recíproco se detalla en la siguiente sección.



**Figura 4:** Puntos de alta simetría para la primera zona de Brillouin correspondiente a una estructura cúbica simple.

(Ibach, 1996)



**Figura 5:** Representación gráfica de una celda de Winger-Seitz.

(Iadonisi, Cantele y Chiofalo, 2014)

banda electrónica suelen darse en función de esos puntos de simetría. Esto se debe a que, igual que en el espacio normal que trabajamos, en la zona de Brillouin existen puntos de simetría. En el caso de un cubo simple. Cuando analizamos una lámina de un solo elemento, obtenemos un cubo simple. En la zona de Brillouin esa estructura tiene puntos de simetría  $\Gamma$  (punto medio de un borde),  $X$  (centro de una cara) y  $R$  (el borde del cubo). En la Figura 3 observamos gráficamente estos puntos de simetría  $\Gamma$  a su vez, en la Figura 6 observamos la primera zona de Brillouin para una estructura cúbica centrada en la cara. En ella se observan los puntos de simetría  $K$ ,  $L$ ,  $U$ ,  $W$  y  $X$ .  $K$  corresponde al punto medio de un borde que une dos caras hexagonales,  $L$  es el centro de una cara hexagonal,  $U$  es el punto medio de un borde que une una cara hexagonal con una cuadrada,  $X$  es el centro de una cara cuadrada y  $W$  es una esquina. (Ibach, 1996).

## 5. Teoría de Bloch

Un factor para tomar en cuenta para el análisis de un material por métodos computacionales es la cantidad infinita de moléculas presentes en un bloque del material, ya que resulta imposible obtener resultados representativos si se analiza una molécula aislada, siempre y cuando analicemos sólidos. Ahí es donde entra el teorema de Bloch. Este nos indica que la función de onda de un electrón puede ser escrito como en la Ecuación 4, en la que  $k$  corresponde a un vector de onda confinado en la primera zona de Brillouin,  $G$  son los vectores de la celosía recíproca y la sumatoria nos indica la periodicidad del potencial (Ashcroft & Mermin, 1976).

$$\Psi_{j,k}(r) = \sum_G c_{j,k} + G e^{i(k+G) \cdot r} \quad \text{Ecuación 4}$$

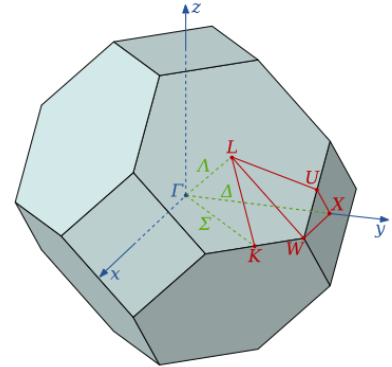
De esta forma, podemos analizar los electrones a partir de su punto- $k$ . Mientras en un sólido con infinitos electrones entremos infinitos puntos- $k$ , los valores de los puntos- $k$  serán parecidos para cada electrón en distinta celda unitaria. Por ejemplo, una red de átomos de aluminio, el valor del punto- $k$  del electrón con mayor energía será prácticamente el mismo para todos los átomos, de ahí viene dicha periodicidad. Es por ello por lo que se puede analizar un número finito de puntos- $k$  para obtener la densidad del estado fundamental del sólido. Esto permite el análisis únicamente de la celda unitaria (considerando el efecto que tienen las otras moléculas que las rodean) para analizar las propiedades electrónicas de los compuestos (Ashcroft & Mermin, 1976).

## C. Estructura de banda electrónica y DOS

El concepto de banda de energía electrónica (EBS) se aplica cuando los niveles de energía electrónicos estándar (de cada átomo por separado) sufren un desdoblamiento por la interacción de

Consideremos una celda de Winger-Seitz. Esta se define como el volumen que encierra todos los puntos en el espacio que se encuentran más cerca de un punto de celosía en particular que a cualquier otro (Ver Figura 5). La primera zona de Brillouin es una celda de Winger-Seitz de la red recíproca en el espacio de momentum (Iadonisi, Cantele, & Chiofalo, 2014)

En este espacio también se hace uso de la simetría de la molécula para facilitar los cálculos, y los cálculos de estructura de



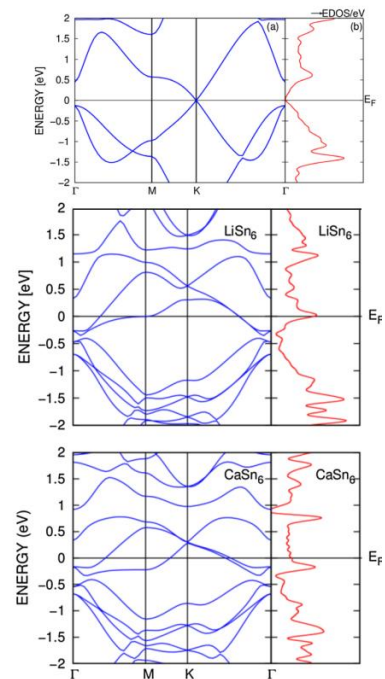
**Figura 6:** Puntos de alta simetría para la primera zona de Brillouin correspondiente a una estructura cúbica centrada en la cara.

(Ibach, 1996)

los electrones y núcleos de otros átomos adyacentes al momento de formar una molécula, por lo que es la distancia entre los átomos la que determina la EBS. Como resultado de esta división de niveles, los nuevos estados formados tienen energías muy cercanas entre sí. Los electrones que más sufren este efecto son los externos, ya que son los primeros en ser perturbados por la presencia de otros átomos. Los valores de energía de cada nivel son discretos, pero al ocurrir este fenómeno se puede formar una brecha, un intervalo de energía en el que ningún electrón puede existir. Las propiedades eléctricas de los materiales son una consecuencia de la estructura de banda electrónica. (Callister, 1996).

En el caso de los semiconductores y aislantes, existe una banda prohibida que da origen a dos bandas: la banda de electrones de valencia (debajo de la energía prohibida) y la banda de electrones de conducción. El rango de esta brecha determina qué tan buen conductor (estrecha) o aislante (ancha) es un material. Los electrones deben superar la brecha de energía para alcanzar la banda de conducción. En el caso de algunos metales, esa separación no existe, ya que los electrones de valencia y de conductancia se solapan. En muchas ocasiones la banda de conducción se encuentra vacía, por lo que no hay electrones capaces de conducir electricidad (Buckel & Kleiner, 2004). Los acarreadores de carga provocados al dopar los materiales semiconductores se ubican en una energía perteneciente a la banda prohibida, reduciendo así dicha banda prohibida y facilitando la conducción en estos compuestos. La EBS se reporta con respecto a la energía Fermi, la cual corresponde al estado de más alta energía a 0K (Callister, 1996).

Otro término que debemos manejar es la densidad de estados (DOS). La DOS de un sistema describe el número de estados en cada nivel de energía que pueden ser ocupados por electrones. Un valor alto de DOS en cierto intervalo de energías nos indica que existen muchos estados que pueden ser ocupados. En contraste, un valor de cero para DOS nos indica que ningún electrón puede tener una energía con ese valor, ya que no existen estados disponibles (Warszawski, 2008). La DOS en una banda prohibida es igual a cero, ya que ningún estado puede existir en dichas energías. Por ende, al dopar un semiconductor y crear acarreadores de cargas, la DOS en las energías que originalmente estaban vacías, aumenta. Es común reportar la EBS con su respectiva densidad electrónica de estados (EDOS). En la Figura 4 se observa la EBS con su respectiva DOS para el estaneno, el estaneno dopado con calcio ( $CaSn_6$ ), y el estaneno dopado con litio ( $LiSn_6$ ) (Shaidu & Akin-Ojo, 2016).



**Figura 7:** a) estructura de banda electrónica y (b) densidad electrónica de estados del estaneno.

(Shaidu y Akin-Ojo, 2016)

## VII. MARCO METODOLÓGICO

### A. INVESTIGACIÓN

La presente investigación se lleva a cabo bajo un enfoque cuantitativo, donde se busca determinar si el estaneno dopado con los nuevos agentes propuestos presenta potenciales propiedades superconductoras. Esto se hará por medio del análisis de la estructura de banda electrónica y su correspondiente densidad de estados, las cuales serán obtenidas de forma *ab initio* por medio de Quantum ESPRESSO. La respuesta a contestar es:

“¿Cómo cambia la densidad de estados en la energía Fermi del estaneno al utilizar doparlo con nuevos agentes dopantes (X) en una proporción 1:6 ( $XSn_6$ )?”

Se plantea la siguiente hipótesis:

“El uso de nuevos agentes dopantes (X) en una proporción 1:6 ( $XSn_6$ ) aumenta la densidad de estados en la energía Fermi del estaneno”

Donde los nuevos agentes dopantes a utilizar son los siguiente:

**Cuadro 2:** Propuestas de estaneno dopado con nuevos agentes dopantes.

| Propuesta | Agente dopante | Grupo          | Estaneno dopado |
|-----------|----------------|----------------|-----------------|
| 1         | K              | Alcalino       | $KSn_6$         |
| 2         | Na             | Alcalino       | $NaSn_6$        |
| 3         | Mg             | Alcalinotérreo | $MgSn_6$        |
| 4         | Be             | Alcalinotérreo | $BeSn_6$        |
| 5         | As             | Nitrogenoide   | $AsSn_6$        |
| 6         | Ga             | Térreo         | $GaSn_6$        |

Las variables a trabajar son las siguientes:

- Independiente: Agente dopante, variable categórica.
- Dependiente: Densidad de estados total en la energía Fermi y sus cercanías [adimensional]

La estructura de banda electrónica nos indica los niveles de energía de los electrones de un sistema, y la densidad de estados, su abundancia relativa.

Se hizo uso de una computadora con sistema operativo Ubuntu, en la cual se instaló Avogadro2, el paquete PW de Quantum ESPRESSO y el programa Open MPI, el cual permitió dedicar más de 1 procesador a cada cálculo, aumentando la velocidad de estos. Por medio de Avogadro2 se obtuvo una optimización inicial de la estructura de cada material, con la cual se extrajeron las dimensiones de la celda unitaria y las posiciones atómicas. Estos valores se obtuvieron con más exactitud al realizar un cálculo de relajación, para luego obtener las soluciones de la ecuación de Schrödinger para cada electrón de valencia del sistema, mediante un cálculo SCF. Se realizó un cálculo NSCF para asegurar la exactitud del valor de la energía Fermi. Finalmente, se

realizaron cálculos de bandas y “DOS” para obtener las gráficas descritas en la sección de resultados. Todo esto se realizó con el paquete PW de Quantum ESPRESSO.

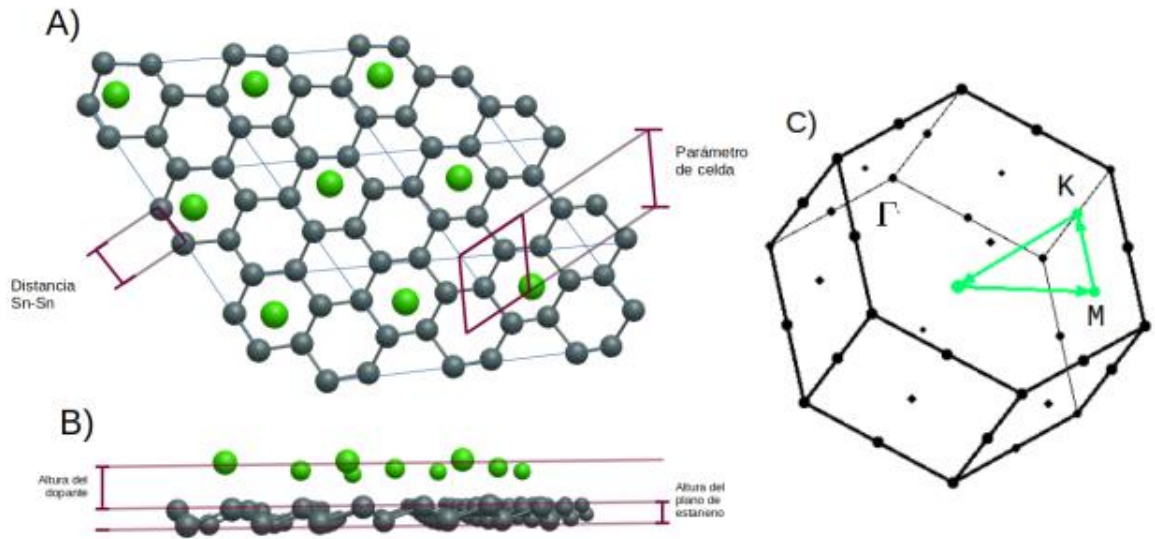
Fue una investigación exploratoria, ya que aún no existe información sobre los resultados obtenidos. A su vez, los cálculos utilizados para la obtención de la estructura de banda electrónica y su densidad de estados se basan en la DFT, por lo que todo fue realizado a nivel teórico. Cabe mencionar también que este es un estudio preliminar para la predicción de superconductividad, y son necesarios cálculos con mayores requisitos computacionales a los disponibles para afirmar de forma robusta que un material presenta, a un nivel teórico, superconductividad.

Las estructuras de los estaneos dopados fueron optimizados con el programa Avogadro2, con el cual se determinaron las dimensiones de la celda unitaria y las posiciones atómicas dentro de las mismas (Hanwell *et al.*, 2012). Se instaló el paquete PWscf de Quantum ESPRESSO, al igual que el programa Open MPI, el cual permitió realizar los cálculos con múltiples procesadores simultáneamente. Se realizó un cálculo de relajación utilizando Quantum ESPRESSO, el cual permite obtener valores más exactos de los parámetros de celda y las posiciones atómicas. A continuación, se corrió un cálculo SCF para determinar la solución de la ecuación de Schrödinger para cada electrón en la capa exterior de los átomos incluidos en la celda unitaria, guardando las funciones de onda obtenidas. Luego se realizó un cálculo NSCF, el cual obtiene los eigenvalores de las funciones de onda obtenidas y mejora la resolución de resultados para los niveles de energía. Se procedió a correr un cálculo de Bandas, para obtener las bandas de energía para todos los electrones dentro de la celda unitaria. Análogo a esto, se llevó a cabo un cálculo de densidad de estados para obtener la abundancia de los niveles de energía ocupados por los electrones (Giannozzi *et al.*, 2020).

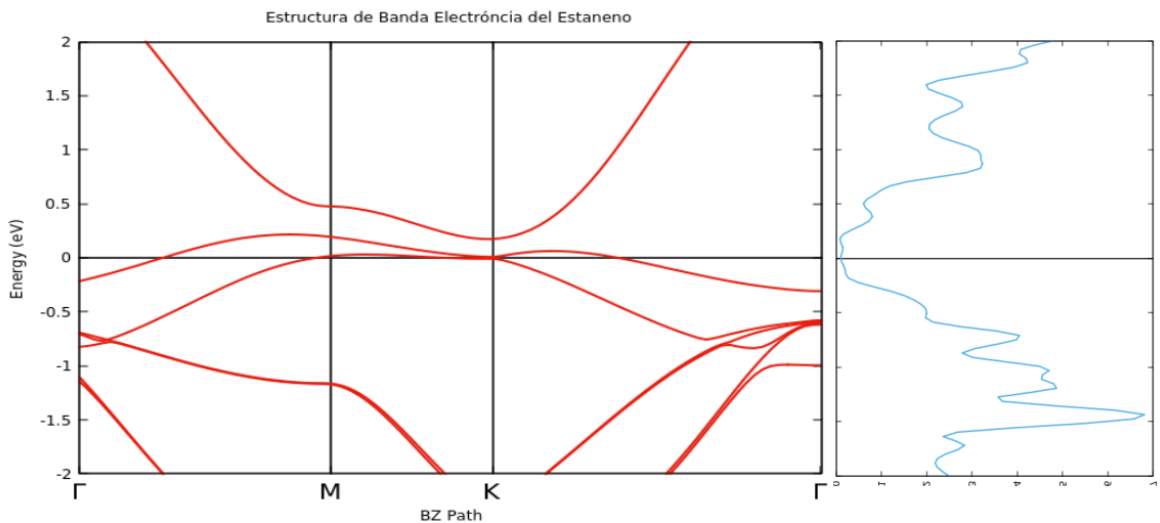
## VIII. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

**Cuadro No. 3:** Parámetros estructurales de los compuestos control, siendo  $a$  la constante de celda,  $d$  la altura del plano de estaneno,  $a_{Sn-Sn}$  es la distancia promedio entre átomos de estaño y  $h$  es la altura del agente dopante.

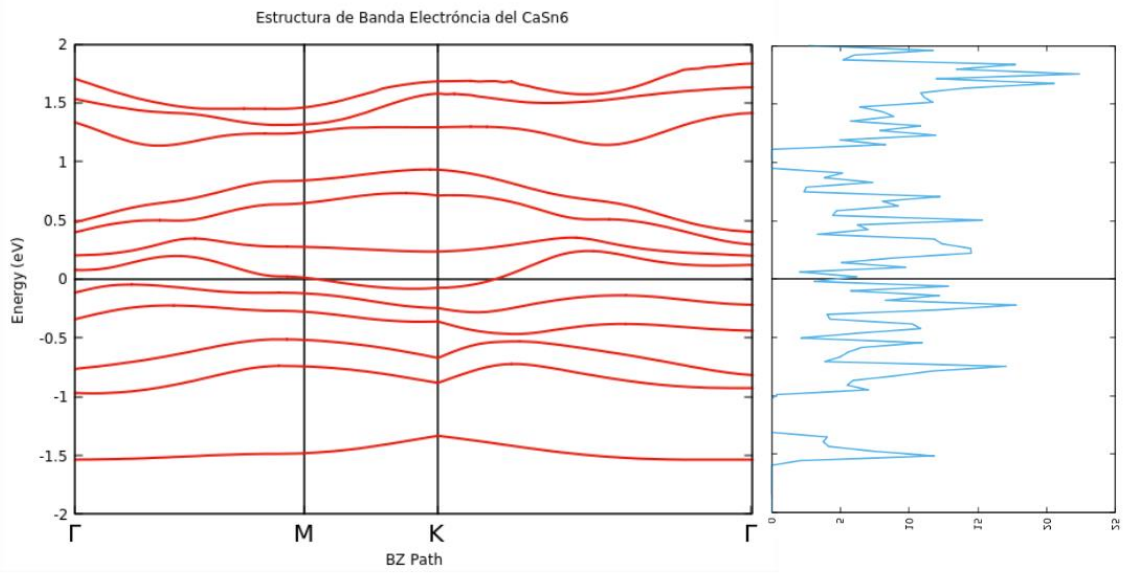
|                         |                 | Dato teórico<br>(Shaidu & Akin-<br>Ojo, 2016) | Experimental | Porcentaje de<br>error |
|-------------------------|-----------------|---|--------------|------------------------|
| <i>Estaneno</i>         | $a$ (Å)         | 4.64  | 4.60         | 0.86%                  |
|                         | $d$ (Å)         | 0.92  | 0.99         | 7.61%                  |
|                         | $a_{Sn-Sn}$ (Å) | 2.84  | 2.80         | 1.41%                  |
| <i>LiSn<sub>6</sub></i> | $a$ (Å)         | 4.54  | 4.56         | 0.38%                  |
|                         | $d$ (Å)         | 1.05  | 1.13         | 7.93%                  |
|                         | $a_{Sn-Sn}$ (Å) | 2.88  | 2.79         | 3.07%                  |
|                         | $h$ (Å)         | 1.79  | 1.52         | 14.98%                 |
| <i>CaSn<sub>6</sub></i> | $a$ (Å)         | 4.44  | 4.51         | 1.50%                  |
|                         | $d$ (Å)         | 1.13  | 1.33         | 18.00%                 |
|                         | $a_{Sn-Sn}$ (Å) | 2.84  | 2.79         | 1.68%                  |
|                         | $h$ (Å)         | 2.30  | 2.34         | 1.93%                  |



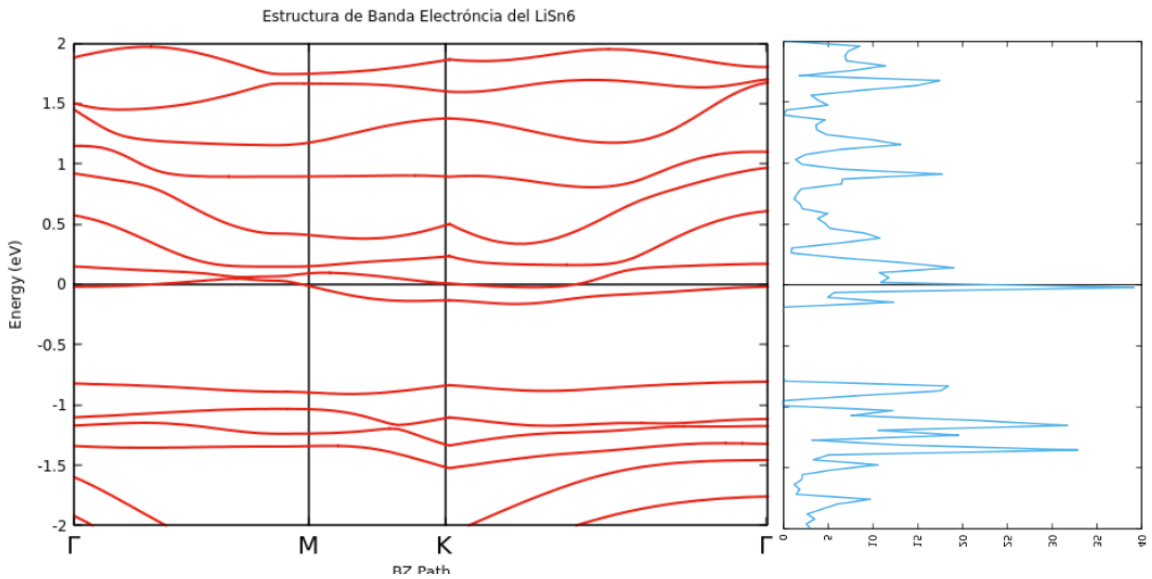
**Figura 8:** Vista superior (A) y lateral (B) del estaneno dopado con calcio con los parámetros  $a$ ,  $d$ ,  $a_{Sn-Sn}$  y  $h$  representados gráficamente. La estructura de todos los estanenos dopados es similar, ya que los parámetros estructurales varían levemente. Nótese también que la celda unitaria de estos compuestos se encuentra enmarcada por las líneas azules claras. C) Imagen de la geometría de la celda unitaria de los estanenos dopados en la zona de Brillouin y el camino recorrido ( $\Gamma$ ,  $M$  y  $K$ ) para la integración y obtención de la EBS y su DOS



**Figura 9:** Estructura de banda electrónica (naranja) determinada al recorrer los puntos de simetría descritos ( $\Gamma$ ,  $M$ ,  $K$ ) y densidad de estados total (celeste) para el estaneno tomando la energía Fermi como el nivel de referencia.



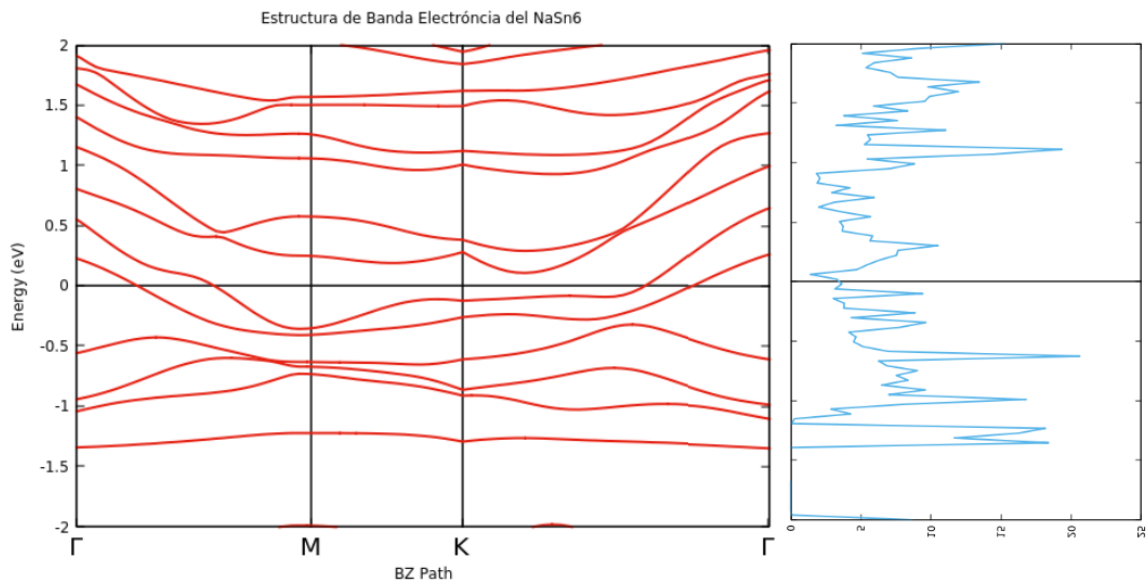
**Figura 10:** Estructura de banda electrónica (naranja) determinada al recorrer los puntos de simetría descritos ( $\Gamma, M, K$ ) y densidad de estados total (celeste) para el estaneno dopado con calcio ( $CaSn_6$ ) tomando la energía Fermi como el nivel de referencia.



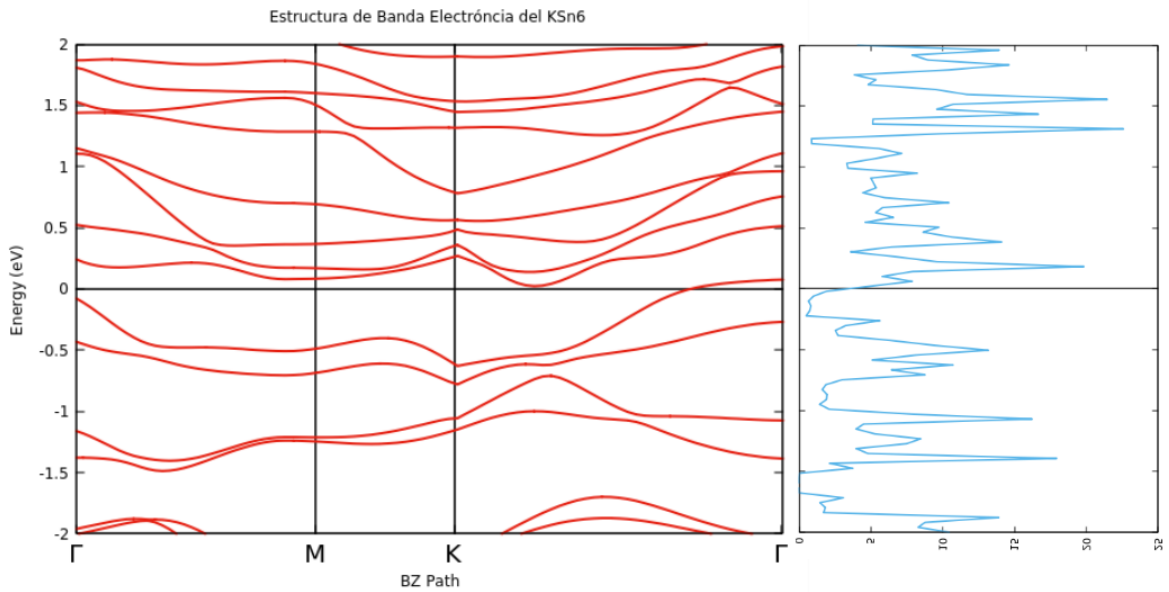
**Figura 11:** Estructura de banda electrónica (naranja) determinada al recorrer los puntos de simetría descritos ( $\Gamma, M, K$ ) y densidad de estados total (celeste) para el estaneno dopado con litio ( $LiSn_6$ ) tomando la energía Fermi como el nivel de referencia.

**Cuadro No. 4:** Parámetros estructurales de los estanenos dopados con nuevos agentes dopantes, siendo  $a$  la constante de celda,  $d$  la altura del plano de estaneo,  $a_{Sn-Sn}$  es la distancia promedio entre átomos de estaño y  $h$  es la altura del agente dopante.

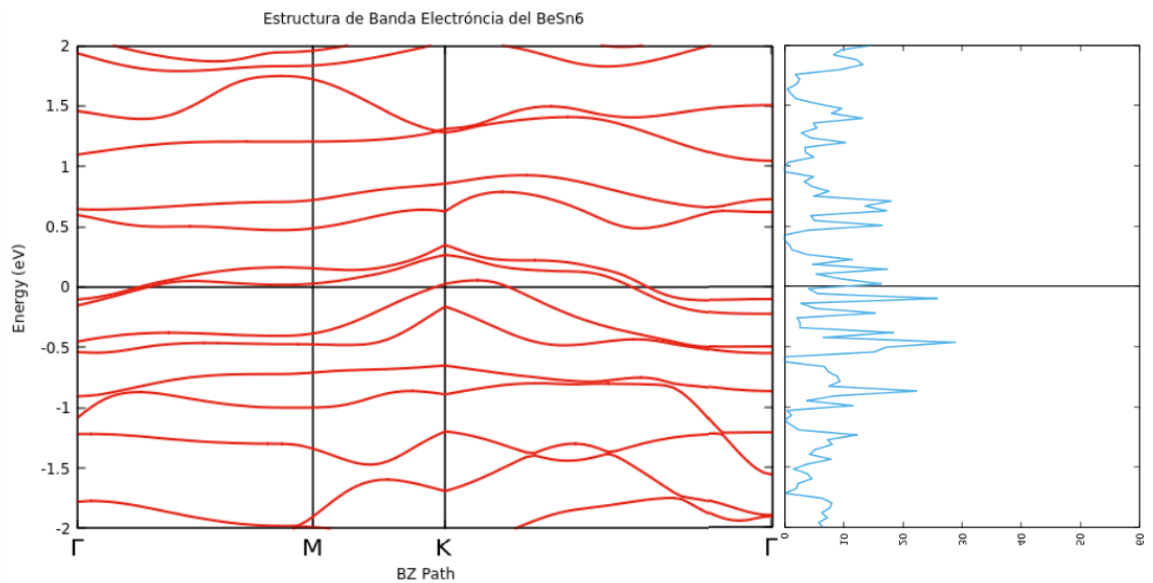
|          | $a$ (Å) | $d$ (Å) | $a_{Sn-Sn}$ (Å) | $h$ (Å) |
|----------|---------|---------|-----------------|---------|
| $NaSn_6$ | 4.56    | 1.05    | 2.79            | 2.79    |
| $KSn_6$  | 4.57    | 1.02    | 2.91            | 3.11    |
| $BeSn_6$ | 4.51    | 1.11    | 2.81            | 2.08    |
| $MgSn_6$ | 4.53    | 1.06    | 2.77            | 2.29    |
| $GaSn_6$ | 4.55    | 1.02    | 2.78            | 4.29    |
| $AsSn_6$ | 4.57    | 0.99    | 2.79            | 3.20    |



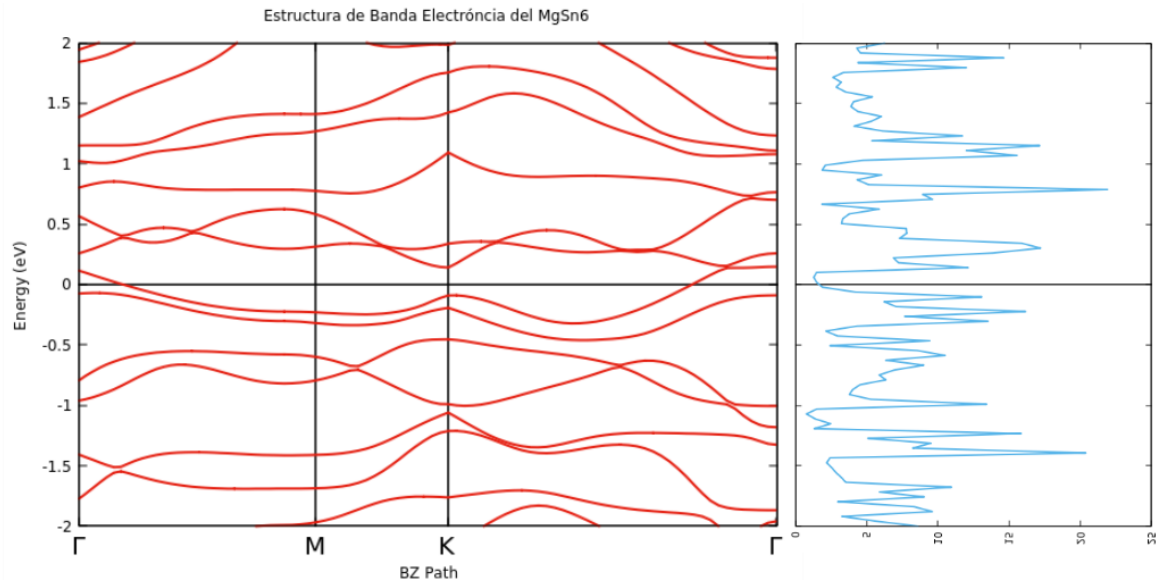
**Figura 12:** Estructura de banda electrónica (naranja) determinada al recorrer los puntos de simetría descritos ( $\Gamma$ ,  $M$ ,  $K$ ) y densidad de estados total (celeste) para el estaneo dopado con sodio ( $NaSn_6$ ) tomando la energía Fermi como el nivel de referencia.



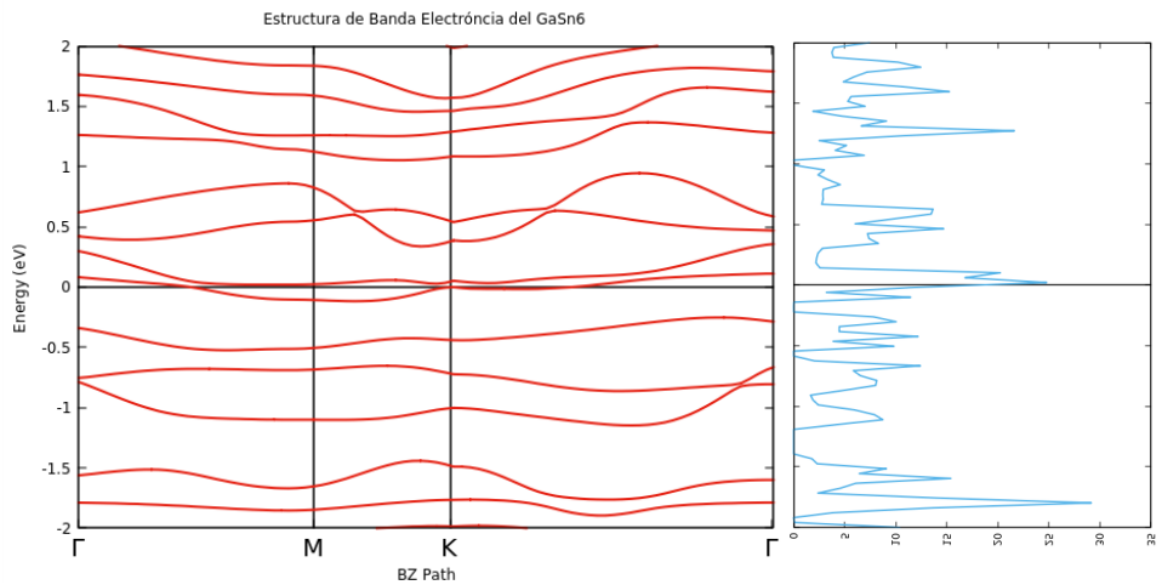
**Figura 13:** Estructura de banda electrónica (naranja) determinada al recorrer los puntos de simetría descritos ( $\Gamma, M, K$ ) y densidad de estados total (celeste) para el estano dopado con potasio ( $KSn_6$ ) tomando la energía Fermi como el nivel de referencia.



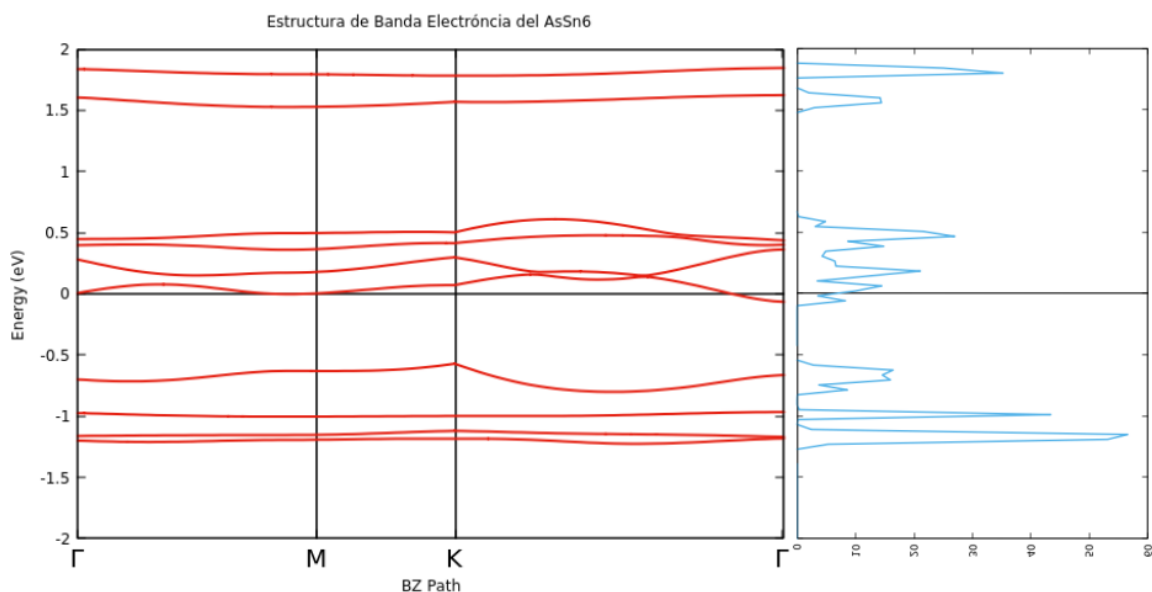
**Figura 14:** Estructura de banda electrónica (naranja) determinada al recorrer los puntos de simetría descritos ( $\Gamma, M, K$ ) y densidad de estados total (celeste) para el estano dopado con berilio ( $BeSn_6$ ) tomando la energía Fermi como el nivel de referencia.



**Figura 15:** Estructura de banda electrónica (naranja) determinada al recorrer los puntos de simetría descritos ( $\Gamma, M, K$ ) y densidad de estados total (celeste) para el estaneno dopado con magnesio ( $MgSn_6$ ) tomando la energía Fermi como el nivel de referencia.



**Figura 16:** Estructura de banda electrónica (naranja) determinada al recorrer los puntos de simetría descritos ( $\Gamma, M, K$ ) y densidad de estados total (celeste) para el estaneno dopado con galio ( $GaSn_6$ ) tomando la energía Fermi como el nivel de referencia.



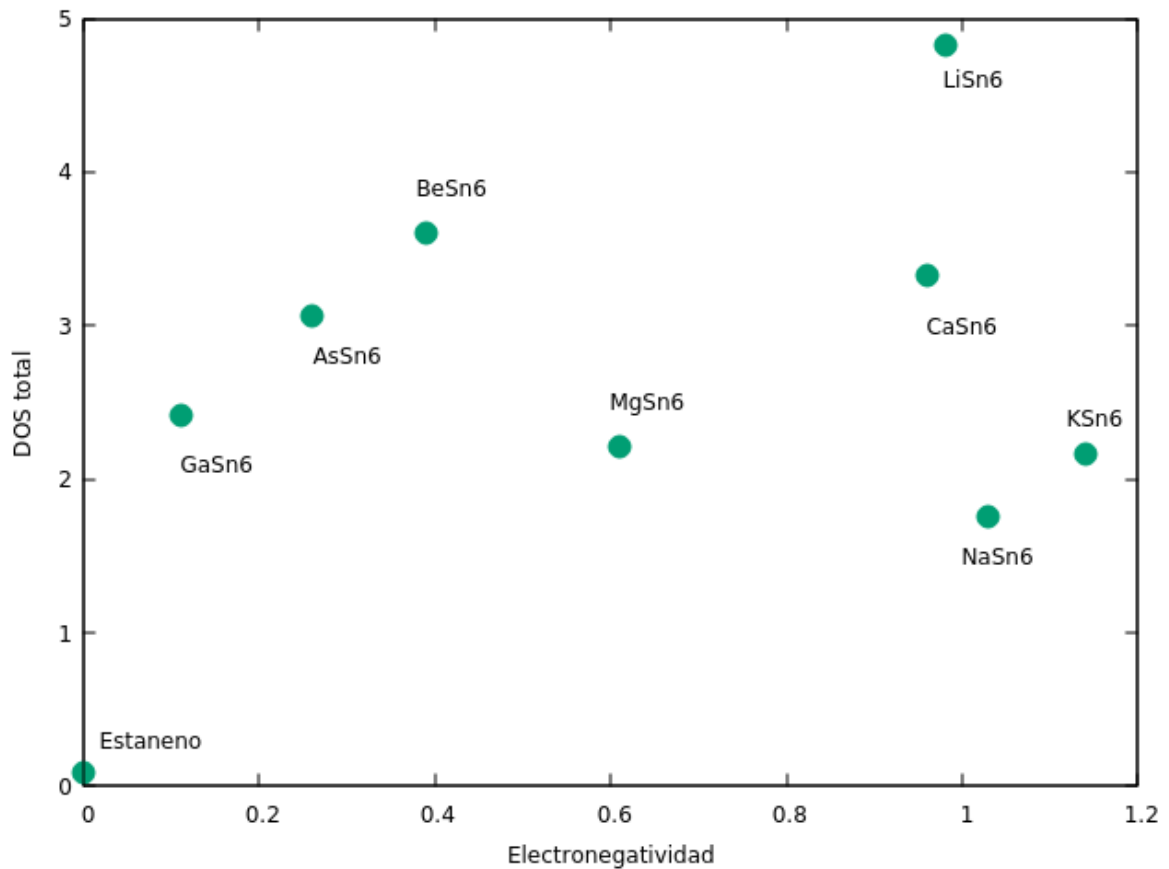
**Figura 17:** Estructura de banda electrónica (naranja) determinada al recorrer los puntos de simetría descritos ( $\Gamma$ ,  $M$ ,  $K$ ) y densidad de estados total (celeste) para el estaneno dopado con arsénico ( $AsSn_6$ ) tomando la energía Fermi como el nivel de referencia.

**Cuadro No. 5:** Propiedades electrónicas de los compuestos estudiados extraídos de la estructura de banda electrónica y su densidad de estados, siendo el ancho de banda prohibida el rango de energía (eV) en los cuales la DOS es cero, la DOS en la energía Fermi la abundancia de estados con una energía de cero eV y la DOS total cercana a la energía Fermi la sumatoria de DOS con energía entre -0.2 y 0.2 eV

|          | Ancho de banda prohibida (eV) | Densidad de estado en la energía Fermi | Densidad de estados total cercana a la energía Fermi |
|----------|-------------------------------|--|--|
| Estaneno | 0.03                          | 0.1037                                 | 0.093  |
| $CaSn_6$ | 0                             | 3.494                                  | 3.328  |
| $LiSn_6$ | 0.79                          | 14.09                                  | 4.829  |
| $NaSn_6$ | 0                             | 0.8984                                 | 1.762  |
| $KSn_6$  | 0                             | 2.310                                  | 2.170  |
| $BeSn_6$ | 0.07                          | 6.416                                  | 3.606  |

|          |      |       |       |
|----------|------|-------|-------|
| $MgSn_6$ | 0    | 1.644 | 2.210 |
| $GaSn_6$ | 0.06 | 10.18 | 2.412 |
| $AsSn_6$ | 0.45 | 13.35 | 3.058 |

Nótese que para el ancho de la banda prohibida se toman los niveles de energía con DOS inferior a 0.2 adyacente a la energía Fermi (siempre que no exceda una separación de 0.5 eV de esta), ya que la energía Fermi representa el límite de los electrones de valencia. La DOS total fue determinada al integrar el área bajo la curva entre -0.2 y 0.2 eV.



**Figura 18:** Densidad de estados total (Cuadro No. 5) en función de la electronegatividad entre el estaño y el agente dopante utilizado.

## IX. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este trabajo se buscó determinar si el dopar el estaneno con nuevos agentes dopantes (X) en una proporción 1:6 ( $XSn_6$ ). Mientras un análisis completo de la EBS y su DOS resulta ideal, en este estudio se prioriza el análisis de la DOS en las cercanías de la energía Fermi (-0.2 a 0.2 eV), ya que es en esos niveles de energía que se ubican los acarreadores de carga provenientes del proceso de dopaje. Adicionalmente, en la Figura 4 se observa que la mayor diferencia en estos diagramas entre el estaneno, que se comporta como semiconductor, y 2 estanenos dopados que son superconductores ( $LiSn_6$  y  $CaSn_6$ ) es precisamente la DOS cercana al nivel Fermi. Con el fin de tener una forma más sistematizada para analizar esta variable, se integra la DOS en el intervalo indicado, ya que esto da información representativa de la abundancia de electrones en dichas energías.

Los parámetros estructurales obtenidos tras el uso del programa Avogadro2 y el cálculo de relajación de Quantum ESPRESSO están en buen acuerdo con la información existente al respecto, como se observa en el Cuadro 3. El parámetro con la mayor discrepancia con la teoría es la altura del plano de estaneno (ver Figura No. 8), ya que presenta un error de 7.61% para el estaneno, 18.00% para el  $CaSn_6$  y 7.93% para el  $LiSn_6$ . A pesar de esto, no se descartan los resultados obtenidos a partir de estas estructuras, ya que la EBS depende de la distancia entre los átomos (Callister, 1996), y en ambos casos las distancias entre estaño-estaño presentan errores menores al 5%. Se debe notar también que los valores obtenidos de dichas distancias, a pesar de estar cercanos a los valores de referencia, son menores. Este fenómeno se observa en los 3 casos, por lo que es posible que las predicciones de esta variable para los estanenos dopados con nuevos agentes dopantes presenten una leve subestimación de los valores reales. Existe considerable diferencia (14.98%) entre el valor reportado y el obtenido de la altura del litio, y los efectos serán tratados al analizar su DOS. Las predicciones de las constantes de celda presentan, en todos los casos, porcentajes de error no mayores a 1.50%, por lo que esto no presenta error significativo. Cabe recalcar que los valores tomados como referencia.

Las Figuras 9, 10 y 11 corresponden a la EBS con su respectiva DOS para los compuestos cuya geometría se encuentra descrita en el Cuadro 3. A su vez, la Figura 4 representa la información de referencia, calculada con una mayor exactitud gracias al acceso a recursos computacionales de alta gama. A pesar de ello, los comportamientos de las energías de las bandas son los mismos: 2 bandas se acercan al nivel de casi tocarse en el punto K en el EBS del estaneno. A su vez, su DOS en el nivel Fermi es (Cuadro 5) 0.03 eV, y aumenta al alejarse de esa energía. El valor de referencia es cero, pero esta variación se atribuye a las pequeñas diferencias geométricas. En el caso de los estanenos dopados ( $CaSn_6$  y  $LiSn_6$ ), no se logra observar la unión de bandas en el punto K, pero sí se presentan picos en este punto. La DOS del  $CaSn_6$  presenta un vacío cerca de la energía de 1eV, y luego aumenta de tal forma que no es nula en la energía Fermi ni su vecindad. En el caso del  $LiSn_6$ , la DOS en el estado Fermi presenta un pico, para energías superiores oscila sin llegar a cero, y en las energías cercanas -0.5 eV disminuye, hasta llegar a cero permanecer así hasta llegar a -1 eV. Si bien esa disminución de la DOS en esos valores sí es de esperarse, no debería llegar a cero: no debe existir una banda prohibida en esas energías. Este error se le atribuye a la diferencia de la altura del átomo del litio, ya que al ser mayor la distancia entre este y el plano de estaneno, su efecto en el desdoblamiento de las bandas electrónicas es más débil. Nótese que las gráficas de referencia no indican la escala utilizada para la DOS, por lo que solamente se puede analizar el comportamiento.

A pesar de las diferencias anteriores, el comportamiento de la DOS en las vecindades de la energía Fermi (-0.2 a 0.2 eV) obtenidas es similar a las referencias: en el estaneno tiende a cero al acercarse a la energía Fermi y aumenta al alejarse, en el caso del  $LiSn_6$  se ve un pico muy marcado

justo en ese punto y el  $CaSn_6$  presenta un pico debajo de los 0 eV. Existe diferencia en la resolución, pero eso se atribuye a la diferencia de la exactitud computacional. Esta diferencia se observa también entre el DOS del estaneno: debido a que la celda unitaria de este solamente tiene 2 átomos, se utilizó una matriz de muestreo  $9 \times 9 \times 3$ , en comparación a una matriz de  $3 \times 3 \times 3$  utilizada con los estanenos dopados, con 11 átomos en la celda unitaria. El resultado de este aumento en los puntos de muestreo es una curva más suave (Figura 9) en contraste a una curva con más picos (Figuras 10 y 11).

El  $LiSn_6$ , el cual presenta una temperatura crítica de 1.9K tienen DOS total de 4.829, el  $CaSn_6$  una DOS total de 3.328 con temperatura crítica 1.7 K, mientras que el estaneno presenta una DOS total de únicamente 0.093 se comporta como un semiconductor. Como se mencionó con anterioridad, esto es lo que más cambia al comparar el estaneno y estanenos dopados y, al considerar que las propiedades electrónicas son un reflejo tanto de la EBS como DOS, el valor de esta DOS se puede utilizar un indicador para identificar posibles estanenos dopados superconductores.

En el Cuadro 4 se encuentran los resultados de la optimización estructural de los nuevos compuestos. Tanto el parámetro de celda, que nos indica las dimensiones de la celda unitaria, la distancia promedio de enlace estaño-estaño, y la altura del plano del estaneno varían poco entre todos los compuestos nuevos. Esto es de esperarse, ya que estos parámetros describen al plano del estaneno en sí, el cual, estructuralmente, no se va a ver afectado en sobremanera. Lo que es más, cambian siguiendo la misma tendencia comparado con el estaneno previo a ser dopado: la altura del plano del estaneno aumenta y el parámetro de celda disminuye. Resulta natural que, si una de esas variables aumenta, la otra disminuya, ya que el parámetro de celda (que describe las dimensiones x y y de la celda unitaria) disminuye, la altura del plano aumente para mantener la distancia entre los átomos de estaño constante. El parámetro que puede presentar algo de error es la altura del agente dopante, como lo demuestra el error que este presentó en el litio. Sin embargo, en 2016 Kadioglu et al., reportaron la estabilidad los parámetros estructurales para el estaneno dopado con Li, Na, K, Be, Mg y Ca en las proporciones 1:18 y 1:32. Se observa que, a medida que aumenta la cantidad de agentes dopante, la altura de este átomo con respecto al plano de estaneno también aumenta. Debido a que los compuestos estudiados en este trabajo presentan una mayor concentración de agentes dopantes (1:6) y las alturas obtenidas son mayores que las reportadas por Kadioglu et al., se toma como predicciones aceptables. Esto no aplica para el  $GaSn_6$ , ya que no se encontró información al respecto.

En las EBS de los nuevos compuestos propuestos muestra los picos característicos del estaneno en el punto K y presentan una mayor cantidad de bandas cercanas a la energía Fermi, como era de esperarse al ingresar acarreadores de cargas por medio del dopaje. Esto último se puede observar en la DOS, ya que ésta aumenta significativamente comparado con el estaneno basal. En el caso de los metales alcalinos,  $NaSn_6$  y  $KSn_6$ , la banda de energía prohibida desaparece en su totalidad, al igual que para el  $MgSn_6$ . En el  $BeSn_6$  y  $GaSn_6$  existen pequeñas bandas prohibidas: 0.07 y 0.06 eV, respectivamente, las cuales son de magnitud comparable al estaneno (Cuadro 5). Sin embargo, ninguno de ellos es precisamente en la energía Fermi. Si bien los cálculos realizados no son tan exactos como en otros trabajos, el haber realizado un cálculo NSCF nos garantiza la obtención correcta del valor de la energía Fermi, por lo que las bandas prohibidas sí pertenecen a la sección de los electrones de valencia (debajo de la energía Fermi) o de los electrones de conductancia (encima de la energía Fermi) y no de la separación entre estas 2.

El  $AsSn_6$  presenta una banda prohibida de 0.45 eV que, mientras se encuentra por debajo de la energía Fermi, tiene una magnitud muy alta comparada con el estaneno previo al dopaje, descartando el posterior análisis de la DOS total para este compuesto. Esta brecha no se puede atribuir a la altura del átomo de As (3.20 Å). Esto se debe a que en el  $GaSn_6$  el agente dopante tiene

una altura con respecto al plano de estaneno de 4.29 Å, y este no presenta una banda prohibida de esa magnitud. Cabe mencionar que el As fue el único agente dopante con una cantidad de electrones en su capa exterior mayor al estaño: el  $AsSn_6$  es el único semiconductor tipo n: el que provoca un exceso de electrones. Todos los otros compuestos analizados son semiconductores de tipo p y presentan un aumento significativo en la DOS total cercana a la energía Fermi, por lo que se consideran candidatas para un siguiente análisis: determinación de su temperatura crítica por medio de la teoría de Eliashberg y Quantum ESPRESSO como lo realizado por Shaidou et al. en 2016.

Los estanenos dopados con metales alcalinos (Na y K), presentan la menor DOS total (Cuadro 5). Si bien tienen solamente 1 electrón en la capa externa, provocando así que existan, teóricamente, 3 vacíos de electrones por átomo de agente dopante utilizado, el aumento en la DOS total no fue tanto como en comparación a los otros compuestos. No se descarta que estos agentes dopantes puedan inducir superconductividad al estaneno, ya que generan acarreadores de cargas, pero no tanto como los otros compuestos. Esto puede deberse a la alta diferencia entre la electronegatividad entre estos átomos y el estaño, ya que ambos presentan una diferencia de electronegatividad similar (Figura 18)

En el caso de los dopantes alcalinotérreos, el  $MgSn_6$  presenta un valor similar de DOS total (2.210) mientras que el  $BeSn_6$  presenta la mayor DOS total igual a 3.606. Esta diferencia se atribuye a la electronegatividad de estos átomos con respecto al estaño (Figura 18): el Mg y Sn tienen una mayor diferencia de electronegatividad, y es posible que a eso se deba la diferencia de DOS total entre el  $MgSn_6$  y  $BeSn_6$ , ya que los alcalinotérreos tienen 2 electrones en su capa externa, por lo que provocan 2 vacíos de electrones al dopar al estaneno. Nótese que el valor alto de DOS total del  $BeSn_6$ , que supera aquella del  $CaSn_6$  el cual sí ha demostrado ser superconductor, y su poca diferencia de electronegatividad con el Sn lo vuelven un material prometedor para presentar superconductividad.

Por último, el  $GaSn_6$  presenta una mayor DOS total (2.412) que los agentes alcalinos. Si bien el Ga solamente provoca 1 vacío de electrones, ya que contiene 3 electrones en su capa externa, la poca diferencia de electronegatividad con el estaño facilita la existencia de esos acarreadores de carga. Si bien no se encontró información para validar la altura del Ga sobre el plano de estaneno, tanto el EBS como la DOS se comportan de forma similar que los otros materiales, por lo que esto no indica que la altura obtenida es adecuada.

En base al análisis anterior, se propone al  $BeSn_6$  como el material más prometedor para demostrar superconductividad, tanto por su DOS total cercana a la energía Fermi y que demuestra una banda prohibida de apenas 0.07 eV, que no se encuentra en la energía Fermi. El  $GaSn_6$ ,  $MgSn_6$ ,  $KSn_6$  y  $NaSn_6$  en ese orden, también podrían presentar superconductividad, debido al aumento de la DOS total de estos materiales comparada con la del estaneno. El  $AsSn_6$ , por presentar una banda prohibida de 0.45 eV (15 veces mayor que la del estaneno) se descarta como posible superconductor. Sin embargo, debido a que el siguiente nivel de análisis de estos compuestos puede realizarse de forma computacional y esto implica costos casi nulos comparados con la síntesis como tal, se recomienda aplicarles esos cálculos a todos los compuestos aquí descritos. Ya que ese siguiente paso indica el valor teórico de la temperatura crítica, esa información será de utilidad para indicar si el análisis presentado es correcto y realmente puede ser utilizado como un primer indicador de la superconductividad en estos novedosos materiales.

## X. CONCLUSIONES

Los parámetros estructurales del estano, el  $\text{CaSn}_6$  y el  $\text{LiSn}_6$  obtenidos están en buen acuerdo con los valores reportados con trabajos previos. A su vez, los resultados de la EBS con su respectiva DOS para esos mismos compuestos presentan comportamiento similar cerca de la energía Fermi (-0.2 a 0.2 eV) con relación a la teoría. Las predicciones de los parámetros estructurales de los nuevos materiales propuestos presentan valores dentro de lo esperado, los cuales son respaldados por las consecuentes EBS y DOS obtenidas a partir de las mismas. Se reporta que el  $\text{BeSn}_6$  es el material analizado con más promesa para presentar superconductividad, ya que presenta más DOS total que el  $\text{CaSn}_6$ , el cual sí ha demostrado, teóricamente, presentar esta propiedad. Le siguen el  $\text{GaSn}_6$ ,  $\text{MgSn}_6$ ,  $\text{KSn}_6$  y  $\text{NaSn}_6$  en ese orden. El  $\text{AsSn}_6$  presentó una mayor banda prohibida 15 veces mayor a la del estano, por lo que se considera el material menos propenso a presentar superconductividad. Todos los materiales presentaron un aumento de DOS total cercana a la energía Fermi.

## XI. RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar un análisis aplicando la teoría de Eliashberg y el programa Quantum ESPRESSO para obtener, en caso de existir, la temperatura crítica de estos compuestos analizados, al igual que realizar estos cálculos con una mayor exactitud que la que este trabajo tenía al alcance. Para esos valores se recomienda incluir también la escala utilizada al graficar la DOS, para facilitar este tipo de análisis. Estos materiales son nuevos y falta mucho por conocer al respecto, así que se motiva a más estudios de este tipo y de mayor nivel para el estano dopado con nuevos agentes, en especial aquellos que den origen a semiconductores tipo p.

## XII. BIBLIOGRAFÍA

- American Chemical Society. (2020). *Computational Chemistry: Overview*. Obtenido de College to Career: <https://www.acs.org/content/acs/en/careers/college-to-career/chemistry-careers/computational-chemistry.html>
- Annett, J. F. (2004). *Superconductivity, Superfluids and Condensates*. Oxford: Oxford University Press.
- Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics*. Philadelphia: Saunders College.
- Bascones, L. (2016). *Superconductividad a temperaturas récord en hidruros metálicos*. Madrid: Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid.
- Belash, I. T., Zharikov, O. V., & Palnichenko, A. V. (1989). Superconductivity of GIC with Li, Na and K. *Synthetic Metals*, Vol 34 (1-3), p.455-460.
- Buckel, W., & Kleiner, R. (2004). *Superconductivity: Fundamentals and Applications*. Darmstadt, Alemania: Wiley-VCH.
- Callister, W. (1996). *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. II, Volumen 2*. Barcelona: Editorial Reverté.
- Chong, D. P. (1997). *Recent Advances In Density Functional Methods, Part II*. Singapore: World Scientific Publishing Co.
- Enerdata. (2020). *Anuario Estadístico Mundial de Energía*. Obtenido de Enerdata: <https://datos.enerdata.net/electricidad/datos-consumo-electricidad-hogar.html>
- Friesner, R. A. (2004). *Ab initio quantum chemistry: Methodology and Applications*. New York: Department of Chemistry, Columbia University.
- Giannozzi, P., O. Baseggio, P. Bonfà, D. Brunato, R. Car, I. Carnimeo, C. Cavazzoni, S. de Gironcoli, P. Delugas, F. Ferrari Ruffino, A. Ferretti, N. Marzari, I. Timrov, A. Urru y S. Baroni. (2020). Quantum ESPRESSO toward the exascale. *Journal of Chemical Physics*, Vol 152.
- Hanwell, M., Curtis, D., Lonie, D., Vandermeersch, T., Zubrel, E. y Hutchison, G. (2012). Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*, Vol. 4 (17).
- Kadioglu, Y., Ersan, F., Gokoglu, G., Akturk, O. y Aktur, E. (2016). *Adsorption of alkali and alkaline-earth metal atoms on stanene: A first-principles study*. *Materials Chemistry and Physics*: Vol 180, p. 326-331.
- Kumar, B. y Jain, S. (2008). *Electronic Devices and Circuits*. New Delhi: Prentice Hall of India.
- Iadonisi, G., Cantele, G., & Chiofalo, M. L. (2014). *Introduction to Solid State Physics and Crystalline Nanostructures*. Springer.
- Ibach, H. (1996). *Solid-State Physics, An Introduction to Principles of Materials Science. 4th Edition*. Springer-Verlag.

- Lengauer, W. (1990). Characterization of nitrogen distribution profiles in fcc transition metal nitrides by means of Tc measurements. *Surface and Interface Analysis*, Vol 15 (6), p.377-382.
- Liao, M., Zang, Y., Guan, Z., Li, H., Gong, Y., Zhu, K., . . . Xue, Q. (2018). Superconductivity in Few-Layer Stanene. *Nature Physics*, Vol 14, p 344-348.
- Lu, J., Zhang, S., Zhang, C., & Wang, P. (2019). Stanene: A Promising Material for New Electronic and Spintronic Applications. *Annalen der Physik*.
- Lundqvist, S., y March, N. H. (1992). *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*. Plenum Press.
- Magaña, L. F. (2013). *Los Superconductores: La Ciencia para Todos*. México: Fondo de Cultura Económica.
- Mathias, B. T., Geballe, T. H., & Compton, V. B. (1963). Superconductivity. *Reviws of Modern Physics*, Vol 35 (1), p. 1-22.
- Morin, J., & Pelletier, J. M. (2013). *Density Functional Theory: Principles, Applications and Analysis*. Nueva York: Nova Science Publishers.
- Nagamatsu, J., Nakagawa, N., Muranaka, T., Zenitani, Y., & Akimitsu, J. (2001). Superconductivity at 39K in magnesium diboride. *Natrue*, Vol 410 (6824), p. 63-4.
- Nagy, Á. (1998). Density Functional. Theory and Application to Atoms and Molecules. *Physics Reports*, Vol. 298, p. 1-79.
- Neugebauer, A., & HaÈefelinger, G. (2002). Reliability of ab initio HF, post HF and DFT) methods and basis set dependencies for accurate prediction of equilibrium re distancesof CO bond lengths. *Journal of Molecular Structure*, Vol 585, p. 35-47.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximations made Simple. *Physical Review Letters*, Vol 77 (18), p.3865-3868.
- Pierson, H. O. (2013). *Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Apps*. Elsevier Science.
- Poncé, S., Margine, E., Verdi, C., & Giustino, F. (2016). EPW: Electron–phonon coupling, transport and superconducting properties using maximally localized Wannier functions. *Computer Physics Communications*, Vol 209, p. 1-18.
- Ramachandran, K., Deepa, G., & Namboori, K. (2008). *Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Ray, P. J. (2015). *Structural investigation of La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4+y</sub> Following staging as a function of temperature*. Copenhagen: Neils Bohr Institute.
- Serway, R., Moses, C., & Moyer, C. (2005). *Modern Physics 3rd Edition*. USA: Thomson Learning Inc.
- Shaidu, Y., & Akin-Ojo, O. (2016). First Principles Prediction of Superconductivity in doped Stanene. *Computational Material Science*, 11-15.

- Subedi, M. (2017). Superconductivity and Cooper Pairs. *The Himalayan Physics*, Vol 6 y 7, p. 104-107.
- U.S Energy Information Administration. (2019). *How much electricity is lost in electricity transmission and distribution in the United States?* United States of America: Independent Statistics and Analysis.
- U.S. Department of Energy. (2010). *Computational Materials Science and Chemistry*. Office of Science.
- Ummarino, G. (2013). *Eliashberg Theory*. Turin: Department of Applied Science and Technology. University of Bristol. (4 de septiembre de 2020). *BCS Superconductivity Theory*. Obtenido de School of Chemistry: <http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2000/igrant/bcstheory.html>
- University of Bristol. (3 de septiembre de 2020). *Uses of Superconductor*. Obtenido de School of Chemistry: <http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2000/igrant/uses.html>
- Warszawski, E. (2008). *Density of States Calculations for Carbon Allotropes and Mixtures*. Israel: Israel Institute of Technology.
- Zill, D., & Wright, W. (2010). *Matemáticas Avanzadas para la Ingeniería. Segunda Edición*. McGraw-Hill.