



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

CÁLCULO DE PRIMEROS PRINCIPIOS DE LAS CONDUCTIVIDADES ELÉCTRICAS Y LAS PROPIEDADES
ÓPTICAS DE LOS CARBUROS METÁLICOS BIDIMENSIONALES SnC y NbC

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

NADXIELI DELGADO JIMÉNEZ

TUTOR PRINCIPAL

DR. LUIS FERNANDO MAGAÑA SOLÍS

INSTITUTO DE FÍSICA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DRA. MARGARITA RIVERA HERNÁNDEZ

INSTITUTO DE FÍSICA

DRA. RENELA MARÍA VALLADARES MC NELIS

FACULTAD DE CIENCIAS, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, SEPTIEMBRE, 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**CÁLCULO DE PRIMEROS PRINCIPIOS DE LAS
CONDUCTIVIDADES ELÉCTRICAS Y LAS
PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS CARBUROS
METÁLICOS BIDIMENSIONALES SnC y NbC**

Índice

1	INTRODUCCIÓN	3
2	Teoría de Thomas Fermi	5
3	Teoría de Funcionales de la Densidad	8
3.1	Aproximación de Densidad Local (LDA)	14
3.2	Aproximación de los Gradientes Generalizados (GGA)	14
3.3	Pseudopotenciales	16
4	Inclusión del acoplamiento Spín Órbita (SOC)	18
5	Estructura de bandas de energía	20
6	Función dieléctrica	22
7	Propiedades ópticas	23
7.1	Absorción y reflectividad	23
8	Conductividad eléctrica	24
9	Funciones de Wannier máximamente localizadas y Wannier90	25
10	Ecuación de transporte de Boltzmann	28
11	Resultados y discusión	30
12	Conclusiones	41
13	APÉNDICES Quantum Espresso	42
14	Artículo publicado	42

1 INTRODUCCIÓN

El objetivo de este trabajo es estudiar las propiedades ópticas y las conductividades eléctricas del carburo de niobio y el carburo de estaño. Ambos carburos forman parte de los considerados *MXenes*, estos materiales se componen de metales de transición y tienen una estructura planar o cuasiplanar, del grosor de una molécula pequeña o un átomo, lo que permite su potencial aplicación en la optoelectrónica por sus propiedades para almacenar carga.

Desde 2011 y a partir de las propiedades del grafeno, algunos otros materiales en dos dimensiones generaron interés por su potencial aplicación en la optoelectrónica ya que el grafeno, debido a su banda prohibida nula dificulta su aplicación en dispositivos optoelectrónicos. Adicionalmente, algunos carburos metálicos en combinación con materiales como titanio, han mostrado conductividades eléctricas muy elevadas.

A estos materiales se les conoce en inglés como *MXenes*. Suelen ser biocompatibles, así como tener facilidad para la funcionalización. Una de las principales aplicaciones para los *MXenes* son los sensores de contaminantes, especialmente para metales pesados en el agua.

La fórmula general de los *MXenes* es $M_{n+1}X_nT_x$ con $n=1,2,3$. M representa el metal de transición, X puede ser carbono o nitrógeno y finalmente T lo que representa es la terminación del grupo ya que no todos los casos son carburos, pueden ser grupos hidroxilos, cloro, flúor o algún grupo funcional. El primer carburo bidimensional estaba formado por titanio y su estructura es hexagonal, con la fórmula Ti_3C_2 .

A partir de esa síntesis comenzaron a estudiarse diversos *MXenes* bidimensionales por el interés en su gran área superficial así como las características antes mencionadas y sus aplicaciones en almacenamiento de energía, absorción, sensores, medio ambiente y catálisis.

Experimentalmente, los *MXenes* se sintetizan a partir de precursores de fase MAX, es decir, a partir de carburos y nitruros estratificados para después exfoliar las diferentes capas como se hace con el grafito.

Algunos de los materiales que estudiamos en esta tesis, son los siguientes.

Carburo de Estaño (SnC)

El estaño es un elemento de carácter semiconductor, en combinación con el carbono pueden formar una estructura hexagonal de comoportamiento semiconductor con un valor de gap teórico reportado entre 1.18 y 6.18 eV. La alta conductividad del carburo de estaño así como el de cualquier carburo o nitruro es debido a los electrones libres de los metales de transición.

La celda unitaria consta de dos átomos y se construye colocando un átomo de estaño y un átomo de carbono alternativamente en el mismo plano, tiene una longitud de enlace entre el Sn y el C de aproximadamente 2.051 Å.

En recientes investigaciones, se menciona la importancia del acoplamiento espín órbita ya que reduce el valor de la banda prohibida de 1.246 a 1.12 eV.

Carburo de Niobio (NbC): La monocapa de NbC no es completamente plana, a diferencia del carburo de estaño es una superficie ligeramente pandeada, la celda unitaria es tetragonal y consta de 2 átomos de carbono y dos átomos de niobio.

La resistividad eléctrica a granel para los microtubos es de 0.3 a 0.02 $\Omega\cdot\text{cm}$ con área de superficie específica de 2 a 18 $\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$, respectivamente, según la relación de niobilización. Sin embargo, para las nanopelículas de NbC, las conductividades eléctricas pueden ir del orden de $1 \times 10^6 \frac{\text{S}}{\text{m}}$ hasta valores de $2.2 \times 10^6 \frac{\text{S}}{\text{m}}$ dependiendo del nivel de pureza y con una temperatura de 22°C, por lo que además de tener altas temperaturas de fusión (aproximadamente 3610 °C), presenta altas conductividades eléctricas.

Experimentalmente se ha obtenido el carburo de niobio sin fluoruro como un carburo estable y biocompatible. [Indrajit Sharma, B. et al.]

2 Teoría de Thomas Fermi

La teoría de Thomas Fermi surge en 1927, después de establecida la ecuación de Schrödinger. Surge como una teoría para muchos cuerpos y es el antecedente a la teoría del funcional de la densidad. Thomas y Fermi describen la estructura electrónica de los átomos enfocándose en la densidad local de electrones, la densidad local se puede escribir como $\rho(r)$, para N electrones, de tal manera que

$$\int d^3r \rho(r) = N \quad (1)$$

De acuerdo a Thomas y Fermi, el estado base puede ser descrito por el funcional

$$E_{T-F}[\rho] = T_{T-F}[\rho] + E_D[\rho] + \int d^3r U(r)\rho(r) \quad (2)$$

En el que el primer sumando corresponde a la energía cinética de Thomas Fermi, es decir, la energía cinética para el gas ideal de Fermi. En este, se considera un pequeño volumen en el estado fundamental y con un volumen esférico, por medio del cual puede escribirse dicho volumen en términos de la densidad como

$$V_F = \frac{4}{3}\pi\rho_F^3(r) \quad (3)$$

Considerando este volumen en el espacio fase, se puede escribir el volumen del espacio fase como

$$\Delta V_{fase} = \frac{4}{3}\pi\rho_F^3(r)\Delta V \quad (4)$$

De manera que al distribuirse de manera uniforme los electrones en el espacio, el número de electrones que hay en el espacio fase se puede escribir como

$$\Delta N_{fase} = \frac{8\pi}{3\hbar^3}\rho_F^3(r)\Delta V \quad (5)$$

Para finalmente escribir la energía cinética de Thomas Fermi como

$$T_{T-F}[\rho] = \int d^3r \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho(r)^{\frac{5}{3}} \quad (6)$$

El segundo término corresponde a la energía de Hartree

$$E_D [\rho] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \rho(r) V(r - r') \rho(r') \quad (7)$$

$V(r-r')$ es el potencial de interacción electrón-electrón mientras que $U(r)$ es el potencial correspondiente a la interacción núcleo-electrón.

El potencial de Thomas Fermi puede ser minimizado si se normaliza la densidad $\rho(r)$ a N . De tal forma que se puede escribir al multiplicador de Lagrange para la normalización como se mencionó

$$\mu = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{2}{3}} + U(r) + U_{mf}(r) \quad (8)$$

En donde el término siguiente se refiere al potencial de campo central que actúa sobre los electrones.

$$U_{mf}(r) = \int d^3r' V(r - r') \rho(r') \quad (9)$$

De tal manera que se puede escribir la expresión para $\rho(r)$ como

$$\rho(r) = \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{3\pi^2 \hbar^3} \left(\mu - U(r) - \int d^3r' V(r - r') \rho(r') \right)^{\frac{3}{2}} \quad (10)$$

La última integral es una integral que se resuelve mediante métodos iterativos.

Ya que el funcional de Thomas Fermi no incluye la energía de intercambio y correlación entre los electrones debido al principio de exclusión de Pauli, una mejor aproximación se obtuvo cuando se asoció el resultado considerando resultados de Dirac y el modelo de Von Weizsäcker, así, esta nueva expresión para la energía en términos de la densidad queda como:

$$E_{TFDW} [\rho] = E_{T-F} [\rho] + E_x [\rho] + E_w [\rho] \quad (11)$$

En donde $E_{T-F} [\rho]$ es la energía del funcional de Thomas Fermi antes descrito, el segundo término corresponde a la corrección de Dirac, conocida como la energía de intercambio y correlación

$$E_{xc} [\rho] = - \int d^3r \frac{3}{4} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{4}{3}} \quad (12)$$

Y el último término corresponde a la corrección a la energía cinética que se hizo en 1953 por von Weizsäcker en el que se considera un parámetro λ_w .

$$E_w [\rho] = \int d^3r \lambda_w \frac{\hbar^2}{2m} \left(\nabla \sqrt{\rho(r)} \right)^2 \quad (13)$$

Esta teoría tuvo errores incluso en el cálculo de la densidad con lo que después, con la teoría del funcional de la densidad pudo corregirse [P. Giannozzi].

3 Teoría de Funcionales de la Densidad

La energía para un conjunto de átomos, puede ser obtenida mediante la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo mediante la aproximación de Born Oppenheimer, es decir, una aproximación que permite representar un sistema en el que se consideran electrones y núcleos, por lo que se tiene:

$$\hat{H} \psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = E \psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \quad (14)$$

El Hamiltoniano corresponde a la suma de la energía cinética, la interacción con el potencial externo (V_{ext}) y la interacción electrón-electrón (V_{ee}), es decir

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \hat{V}_{ext} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (15)$$

donde r_i y r_j son las coordenadas para el electrón i, j respectivamente.

Puede considerarse el potencial externo como

$$\hat{V}_{ext} = - \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}}{|r_i - R_{\alpha}|} \quad (16)$$

En donde r_i es nuevamente la coordenada para el electrón i , Z_{α} es la carga en el núcleo R_{α} . o explícitamente, en un grupo de N electrones bajo el campo de M núcleos

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (17)$$

La solución a la ecuación (4) está dada para un conjunto de funciones ψ tales que ψ es antisimétrica, es decir, su signo se intercambia en el caso en que las coordenadas se intercambien, el eigenvalor más bajo de la energía del estado base, así como la densidad de probabilidad de encontrar un electrón con algún conjunto de coordenadas $\{r_i\}$ es $|\psi_0|^2$.

El promedio de la energía total para un estado de una función ψ no es necesariamente un eigenvalor de la ecuación (1) pero sí es el valor esperado del hamiltoniano, es decir

$$E[\psi] = \int \psi^* H \psi dr = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (18)$$

$$E[\psi] \geq E_0$$

siempre que $\psi \neq \psi_0$.

Dado que la ecuación de Schrödinger no puede resolverse de forma analítica para sistemas con más de un electrón, es necesario emplear diversas aproximaciones. Existen diferentes métodos de

estructura electrónica que dependen del tipo de aproximaciones que se usen, pueden ser métodos ab initio o semiempíricos.

Hartree-Fock

El método de aproximación Hartree-Fock permite describir el movimiento de los electrones por una función de una sola partícula, es decir, por un orbital, entonces, ψ es considerada un producto antisimétrico de funciones φ_i , en donde el subíndice i depende de las coordenadas de cada electrón. Para cumplir con la condición de antisimetría, se construye el determinante de Slater:

$$|(\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3)\dots\psi_N(r_N))\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \dots & \varphi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \varphi_2(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (19)$$

Ya que las funciones de onda de los electrones son completamente antisimétricas, es decir, bajo el intercambio de coordenadas de dos partículas y espín, la función de onda cambia de signo, cuando se conserva el espín total, también pueden elegirse las eigenfunciones del hamiltoniano como las funciones propias del espín total.

Una consecuencia del determinante de Slater es que todos los electrones son indistinguibles pero cada electrón está asociado a cada orbital de espín, los orbitales de espín se construyen como el producto de un orbital espacial y una función de espín:

$$\varphi_1(x_i) = \psi_1(r_i)\alpha(s_i); \quad \varphi_2(x_i) = \psi_1(r_i)\beta(s_i); \quad \dots \quad (20)$$

Donde s_i es la coordenada de espín correspondiente a la partícula i –ésima y al vector $x_i(r_i, s_i)$, lo que indica que ambos electrones ocupan el mismo orbital espacial "i" pero uno tiene un espín α y el otro espín β .

La expresión para la energía de Hartree-Fock está dada por

$$E_{HF} = \int \varphi_i^*(r) \left(-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V_{ext} \right) \varphi_i(r) dr + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \iint \frac{\varphi_i^*(r_1)\varphi_i(r_1)\varphi_j^*(r_2)\varphi_j(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \iint \frac{\varphi_i^*(r_1)\varphi_j(r_1)\varphi_i^*(r_2)\varphi_j^*(r_2)}{|r_i - r_j|} dr_1 dr_2 \quad (21)$$

en donde el segundo término corresponde a la energía Coulombiana en términos de los orbitales y el tercer término corresponde a la energía de intercambio, los orbitales para el estado base se pueden determinar aplicando el teorema variacional, en la ecuación (8), se considera que los orbitales son ortonormales, de manera que las ecuaciones de Hartree Fock quedan

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \right] \varphi_i(r) + \int v_x(r, r') \varphi_i(r') dr' = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (22)$$

Donde v_x es el potencial de intercambio no local, es decir

$$v_x(r, r') \varphi_i(r') dr' = - \sum_j^N \int \frac{\varphi_j(r) \varphi_j^*(r')}{|r-r'|} \varphi_i(r') dr' \quad (23)$$

De esta forma, como se mencionó antes, las ecuaciones de Hartree-Fock permiten describir a los electrones bajo la influencia del potencial formado por el potencial Coulombiano y el potencial de intercambio no local.

Para obtener aproximaciones para la solución de ψ se usan métodos iterativos por medios computacionales. Sin embargo, el costo computacional es muy elevado por la cantidad de electrones en los sistemas ya que se requieren conjuntos bases muy grandes, por esta razón, existe una preferencia a emplear DFT (Teoría del funcional de la Densidad), con el objetivo de evitar la solución a la ecuación de Schrödinger 3N-dimensional, de manera alternativa, se puede encontrar la densidad de probabilidad (funciones que dependan explícitamente de 1,2,3,etc coordenadas de partículas); para dos partículas, la probabilidad de encontrar un electrón en r_1 o un electrón en r_2 , por lo que para encontrar dicha densidad, se considera una matriz de segundo orden llamada matriz de densidad que está definida como

$$P(r_1, r_2, r'_1, r'_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \psi^*(r'_1, r'_2, \dots, r'_N) \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_3 dr_4 \dots dr_N \quad (24)$$

En donde los elementos de la diagonal de dicha matriz de densidad es considerada la matriz de densidad de dos partículas (r_1 y r_2). Considérese ahora la matriz de densidad de primer orden, definida como

$$P'(r'_1; r_1) = \frac{2}{N-1} \int P(r'_1, r'_2; r_1, r_2) dr_2 \quad (25)$$

Definir las ecuaciones 11 y 12 es necesario para determinar la energía total en términos de la densidad de probabilidad ya que los elementos de la diagonal de la matriz de densidad de primer y segundo orden corresponden a dicha energía.

$$E = tr(\hat{H} \hat{P}_T) = \int \left[\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}}{|r_1 - R_{\alpha}|} \right) P'(r'_1, r_1) \right]_{r_1=r'_1} dr_1 + \int \frac{1}{|r_1 - r_2|} P(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \quad (26)$$

Sin embargo, en 1964 fue propuesta la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), por Walter Khon y Pierre Hohenberg, quienes en 1965 hicieron la segunda publicación sobre esta teoría con Lu J. Sham. DFT sustituye la necesidad de los elementos diagonales de la matriz de densidad por

emplear la densidad de carga en lugar de la función de onda. Los teoremas de Hohenberg y Khon son los siguientes:

1- “El estado base de la energía para la Ecuación de Shcrödinger en un sistema de muchos cuerpos es un único funcional de la densidad electrónica”, es decir, la densidad electrónica determina unívocamente el potencial externo, y por lo tanto la energía y todas las propiedades del sistema.

El segundo teorema permite definir una propiedad importante del funcional

2- La densidad electrónica que minimiza la energía del funcional es la verdadera densidad electrónica correspondiente a la solución completa de la ecuación de Schrödinger, (es decir, el funcional de la densidad $E_0[\rho]$ toma un valor mínimo E_0 para $\rho = \rho_0$).

Si se conoce la forma verdadera del funcional, entonces puede variarse la densidad electrónica hasta que se minimice la energía del funcional, lo que permite encontrar la densidad electrónica correcta, este principio, llamado “Principio variacional” usa formas aproximadas del funcional. Para escribir el funcional del teorema de Hohenberg-Khon en términos de las funciones de onda de un sólo electrón, se define la densidad electrónica como $\rho(r)$.

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext} + V_{ee}[\rho] \quad (27)$$

Como

$$V_{ext}[\rho] = \int \hat{V}_{ext} \rho(r) dr \quad (28)$$

Por lo que

$$E_0 = E_V[\rho_0] = \int \rho_0(r) V(r) dr + \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (29)$$

En donde $T[\rho]$ es la energía cinética de los electrones y $V_{ee}[\rho]$ es el potencial Coulombiano, sin embargo, los funcionales de la energía cinética y la interacción electrón-electrón no son conocidos, por lo que Khon y Sham propusieron una aproximación para dichos funcionales introduciendo un sistema de N electrones no interactuantes para describirlos por medio del determinante de una sola función de N orbitales, esto permite conocer adecuadamente la energía cinética y la densidad electrónica, es importante enfatizar la palabra “adecuada” pues esta no es la verdadera energía cinética, como ya se mencionó, es la energía cinética de un sistema de electrones que no interactúan pero que reproducen la verdadera densidad del estado fundamental a partir de los orbitales y es esto lo que indica que puede ser construída la densidad electrónica a partir de una función de onda antisimétrica y por lo tanto, es válida.

La energía cinética es entonces

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (30)$$

Los electrones en el sistema no interactuante experimentan un potencial externo $V_s(r_i)$, donde $V_s(r_i)$ es tal que hace también que la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental del sistema de referencia $\rho_s(r)$ sea igual a la densidad electrónica del estado fundamental exacto $\rho_0(r)$ del sistema de interés.

En la ecuación (17) se considera

$$\rho(r) = \sum_i^N |\varphi_i|^2 \quad (31)$$

En la interacción electrón-electrón, se considera el potencial Coulombiano o energía de Hartree, que puede escribirse como sigue

$$V_H = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (32)$$

De manera que puede reescribirse la ecuación (14) como

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (33)$$

El último término corresponde al funcional de la energía de intercambio-correlación, que se define por medio de sus contribuciones, es decir, es una corrección que surge por usar una energía cinética de un sistema no interactuante, es decir:

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - V_H[\rho]) \quad (34)$$

Como puede verse en la ecuación anterior, la energía cinética de correlación es la diferencia entre el valor medio de la energía cinética del sistema real y el de referencia, la energía de correlación coulombiana está asociada a que los movimientos de los electrones están correlacionados entre sí instantáneamente. La energía de intercambio, está relacionada con los requerimientos de antisimetría para fermiones y es una corrección de auto interacción para corregir el término coulombiano en el que los electrones se describen como densidades continuas de carga negativa, con lo cual interactúan con ellos mismos.

Así, los orbitales que minimizan la energía deben cumplir con las siguientes ecuaciones:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dr' + v_{xc}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (35)$$

En donde

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (36)$$

Las ecuaciones (22) y (23) son conocidas como el conjunto de ecuaciones no lineal de Kohn-Sham. Computacionalmente, resolver las ecuaciones de Kohn-Sham varía como N^3 pues es necesario mantener la ortogonalidad de los N orbitales. Es posible usar orbitales locales, lo que permite emplear un tiempo de cómputo que varíe como N^2 . Dependiendo del interés en la energía (si es superficial o no), pueden emplearse aproximaciones para la Energía de intercambio-Correlación (E_{XC}), y para los cálculos comprendidos durante éste trabajo, se emplea la aproximación GGA.

3.1 Aproximación de Densidad Local (LDA)

La primera aproximación para el funcional de intercambio y correlación, $E_{XC}[\rho(r)]$, fue formulada en los trabajos iniciales de la DFT, en dicha aproximación se asume que la distribución espacial de la densidad de carga electrónica del sólido varía suavemente, de tal forma que se puede considerar localmente, como la de un gas homogéneo de electrones; por esto, se conoce como Aproximación de Densidad Local (Local Density Approximation (LDA)), y cuya expresión para el funcional de intercambio y correlación es:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int dr \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (37)$$

En donde $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ es la energía de intercambio y correlación por electrón de un gas homogéneo de electrones de densidad uniforme $\rho(r)$. El esquema LDA utilizado comúnmente contiene la expresión exacta para la energía de intercambio del gas de electrones deducida por Dirac, mientras que para la energía de correlación se utiliza la parametrización de Perdew y Zunger para el gas homogéneo. A pesar de ser una buena aproximación, considerando las grandes fluctuaciones locales de la densidad electrónica que existen en los sistemas moleculares y fases condensadas, en algunos cálculos, los resultados concuerdan con los experimentos. Se ha encontrado que predice constantes de red que concuerdan con los experimentos para algunos metales, mientras que subvalúa el valor experimental en semiconductores y aislantes. Para estos materiales, subvalúa la brecha de energía prohibida (GAP) y sobrevalúa la energía de cohesión, respecto a los valores experimentales.

3.2 Aproximación de los Gradientes Generalizados (GGA)

Como se mencionó anteriormente, esta aproximación busca mejorar las inhomogeneidades de la densidad que LDA, de manera particular no considera. La aproximación GGA introduce una aproximación que consiste en expandir la energía de intercambio y correlación en términos de la densidad y sus gradientes. Esta aproximación es oportuna en sistemas de muchos cuerpos.

Se expresa la energía de intercambio-correlación como:

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] dr + \int F_{XC}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr \quad (38)$$

En donde la función F_{XC} es tal que satisface condiciones para el agujero de intercambio-correlación, por ejemplo, la regla de suma, los decaimientos de largo alcance, etc; condiciones que varían respecto al sistema en particular y que hacen la diferencia entre los funcionales.

Los cálculos *ab initio* se basan solamente en los principios de la mecánica cuántica para resolver la ecuación de Schrödinger electrónica. Esto no significa que estos cálculos sean exactos puesto que se tiene que recurrir a diversas aproximaciones matemáticas para hacer el problema resoluble. Los distintos métodos *ab initio* vienen caracterizados por la manera en que se enfocan estas aproximaciones.

La introducción de los efectos de gradiente conduce a una mejora en las geometrías calculadas, las frecuencias y las densidades de carga, en comparación con la aproximación LDA. No obstante, el principal argumento a favor del esquema GGA es la mejora en las energías de enlace calculadas para varios sólidos y moléculas. Algunos de los funcionales $F_{XC}(\rho(r), \nabla\rho(r))$ de mayor recurrencia son los propuestos por Perdew y Wang (PW86), Becke y Perdew (BP), Lee-Yang-Parr (LYP), Perdew y Wang (PW91) y Perdew- Burke- Ernzerhof (PBE) [Blinder, S.M].

Diversos trabajos coinciden en que la aproximación de gradiente generalizado (GGA) predice de buena manera los parámetros estructurales con los obtenidos experimentalmente. Sin embargo, esta aproximación usualmente subvalúa la brecha de energía prohibida en semiconductores [Kieron Burke, John P Perdew].

En esta aproximación se asegura la condición de normalización por medio del funcional

Aunque en los últimos años ha sido muy favorecida la aproximación B3LYP, las limitaciones que tiene para los sistemas aquí estudiados son importantes y se describen a continuación. Aunque el funcional híbrido B3LYP tiene pocos errores sistemáticos y es muy preciso en moléculas orgánicas tiene errores con diferencias muy grandes para longitudes de enlace y energías para los compuestos de metales de transición. Además su precisión disminuye para moléculas más grandes [Henderson, T.M.].

Para los sistemas periódicos, el funcional B3LYP no alcanza el límite de gas de electrones homogéneo exacto, así como tampoco la construcción semiempírica lo cual representa una limitación para el funcional. Se ha encontrado que las constantes teóricas de la red quedan sobrestimadas con las experimentales en aproximadamente un 1% y, por lo tanto, se comportan de manera similar al funcional de correlación de intercambio corregido por gradiente de PBE.

Las energías de atomización B3LYP para sólidos están muy acentuadas, representan errores muy grandes comparado con las de los funcionales híbridos no empíricos de Hartree-Fock como PBE. Nuevamente, este error tan grande está asociado a la limitación y lo poco cercana que es para sistemas similares a los electrones libres, metales y semiconductores [Andrea dal Corso, Alfredo Pasquarello].

3.3 Pseudopotenciales

Podemos dividir en dos grupos a los electrones de un átomo o ión: electrones de valencia y electrones que están fuertemente unidos en capas internas. Estos últimos no tienen un papel determinante en la unión química de los átomos, forman un núcleo aproximadamente inerte. Las propiedades que hacen posible las uniones se deben a los electrones de valencia, de modo que en algunos casos los efectos de los electrones internos pueden ser ignorados. Así, un pseudopotencial es una aproximación del potencial sentido por los electrones de valencia.

Los pseudopotenciales fueron introducidos para explicar porqué el potencial efectivo sentido por un electrón itinerante en el material es débil comparado con el potencial coulombiano de los núcleos de iones. Aunque emplear una base de ondas planas es muy útil, se presentan algunos problemas cuando se quiere representar las funciones de onda de los electrones en la región interna de los átomos, ya que se necesitaría un número muy grande de ondas planas para representar adecuadamente las rápidas oscilaciones que presentan las funciones de onda en esa región. Para solucionar este inconveniente, se acude a la aproximación con pseudopotenciales.

Esta aproximación está basada en que los electrones internos prácticamente no se afectan ante la presencia de átomos cercanos debido a que están fuertemente ligados a los núcleos atómicos, mientras que los electrones de valencia son los contribuyentes principales a los enlaces químicos de los materiales.

Así, los electrones internos se pueden tratar en una aproximación en la que se consideran esencialmente fijos respecto al núcleo, formando un sólo cuerpo con este último. Esta es la esencia de la aproximación del pseudopotencial: reemplazar el fuerte potencial iónico, por un pseudopotencial más suave. Las funciones de onda de los electrones se reemplazan por un conjunto de funciones de onda que varían suavemente o sobre las que actúa el pseudopotencial, de modo que reproduzcan los niveles de energía obtenidos con la función de onda que incluye explícitamente todos los electrones.

El interés principal es el cambio total en la energía de un electrón moviéndose al núcleo de iones. Los electrones acelerados se mueven hacia la carga positiva del núcleo de iones. La ganancia en la energía cinética cancela la disminución en la energía potencial y la energía total permanece constante a lo largo del proceso. Si se transforma el incremento de energía en un potencial efectivo repulsivo se observa que el potencial efectivo cancela el potencial electrostático real. En vista de la mecánica cuántica, la cancelación del potencial efectivo repulsivo y el potencial atractivo real no resulta una imagen completa, y el residual, el potencial débil es llamado "Pseudopotencial".

Es conveniente representar mediante una función suave y sin nodos a los pseudopotenciales, ya que facilita la resolución del problema electrónico por métodos numéricos estándar. Este tratamiento, en el que sólo se consideran explícitamente los electrones de valencia, y los internos se incorporan al núcleo para dar un pseudo-ión, es importante en el tiempo de los cálculos, ya que permite disminuir el número de las funciones de base necesarias en la serie de Fourier para la expansión de los estados electrónicos, manteniendo toda la física importante en el comportamiento del material que se estudie. Los pseudopotenciales se construyen con el requerimiento de que la carga de la

pseudo-función de onda integrada hasta cierto radio (radio de corte del pseudopotencial) sea igual a la carga integrada para la función de onda asociada al potencial con todos los electrones, es decir, en estos pseudopotenciales destaca la siguiente característica: La pseudofunción de onda y la función de onda de valencia (verdadera) son idénticas en la región fuera del radio de corte. Dentro del radio de corte, la pseudofunción de onda difiere de la función de onda verdadera, pero se impone la condición que sus normas sean iguales. Esta clase de pseudo-potenciales reciben el nombre de “Pseudopotenciales de norma conservada” [W. A. Al-Said].

Los pseudopotenciales que conservan la norma fueron desarrollados principalmente por Hamann y colaboradores y posteriormente refinados por el grupo de Bachelet, quienes tabularon pseudopotenciales exactos para los elementos de la tabla periódica. Con esta condición se determinan cambios en la densidad electrónica de valencia cerca del núcleo, lo que requiere un gran número de ondas planas necesario para expandir la solución, concluyendo en un alto costo en los cálculos.

En la década de 1990, David Vanderbilt desarrolló un esquema alternativo en el que relaja la condición de conservación de la norma del pseudo-potencial, permitiendo así, el uso de funciones más suaves que requieren una energía de corte menor para la base de ondas planas. En estos pseudopotenciales se elimina la condición de conservar la norma, y consecuentemente, las pseudofunciones de onda no estarían normalizadas y no se tendría una densidad electrónica completa. Por tal razón, se deben incluir operadores de aumento de carga para contrarrestar tal efecto en las funciones de valencia. A pesar de tener una descripción menos completa respecto a los pseudopotenciales que conservan la norma, el hecho de reducir el número de funciones base entre un 60% y un 80% compensa el esfuerzo computacional extra que requiere incluir operadores de aumento de carga. A este esquema se le conoce como “pseudopotenciales ultrasuaves”.

En este trabajo se utilizaron los pseudopotenciales de conservación de norma y pseudopotenciales completamente relativistas, estos últimos con el objetivo de hacer los cálculos considerando el acoplamiento espín órbita.

Se debe considerar el acoplamiento espín-órbita para átomos con un valor de $z > 40$ como lo son Sn y Nb. Los números cuánticos L y S se combinan para formar el momento angular total, es decir, el momento angular total corresponde a $J = L + S, \dots, |L - S|$ [K. Stokbro].

4 Inclusión del acoplamiento Spín Órbita (SOC)

El efecto del acoplamiento espín órbita surge cuando el electrón interactúa con el campo magnético generado por el protón. Desde el marco de referencia del electrón, el protón se encuentra orbitando a su alrededor con una velocidad $-v$, en donde el signo indica que se mueve en dirección opuesta al movimiento del electrón. De esta forma, el campo magnético percibido por el electrón es

$$B = -\frac{1}{c}v \times E \quad (39)$$

O bien, en términos del momento $B = -\frac{1}{c}E \times p$ y considerando que debido a la fuerza de Coulomb, el campo puede escribirse como $E = \frac{er}{r^3}$, entonces puede escribirse para potenciales centrales de la forma $V(r) = -e\phi(r)$ un campo eléctrico de la siguiente forma

$$E(r) = -\nabla\phi(r) = \frac{1}{e}\nabla V(r) = \frac{1}{e}r \frac{dV}{dr} \quad (40)$$

que a su vez puede escribirse si se descompone la segunda fracción como

$$B = \frac{1}{e\mu c} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{r} \times \vec{p} \quad (41)$$

Pero recordemos que $\vec{r} \times \vec{p} = L$, entonces

$$B = \frac{1}{e\mu c} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} L \quad (42)$$

Así, el espín interactúa con este campo magnético por medio de su momento dipolar magnético que tiene la expresión $\mu_s = -\frac{e}{\mu c}S$

El hamiltoniano que considera el acoplamiento espín órbita es entonces

$$\hat{H}_{S-O} = -\hat{\mu}_s \cdot \hat{B} = \frac{e}{\mu c} \hat{S} \cdot \hat{B} = \frac{1}{\mu^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \hat{S} \cdot \hat{L} \quad (43)$$

Sin embargo, como es usual, este hamiltoniano está en relación a un sistema de referencia inercial, es decir, en el que el electrón se encuentra en movimiento, al reducir la expresión mediante el sistema del centro de masa que es el núcleo, de tal manera que la energía de la interacción es la mitad de la expresión anterior, es decir:

$$\hat{H}_{S-O} = -\frac{1}{2\mu^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \hat{S} \cdot \hat{L} \quad (44)$$

Con el método de perturbaciones se obtiene el hamiltoniano correspondiente a los efectos del acoplamiento, de tal manera que

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \hat{H}_{s-o} \quad (45)$$

Los estados propios para los cuales se representará el hamiltoniano son $\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z$. En términos de estos estados propios, las funciones de espín-angulares $\mathcal{Y}_l^{l\pm\frac{1}{2},m}(\theta, \varphi)$ y la función de onda quedará expresada como

$$\psi_{n,l,j=l\pm\frac{1}{2},m} = R_{nl} \mathcal{Y}_l^{l\pm\frac{1}{2},m} = R_{nl}(r) \left[\sqrt{\frac{l \mp m + \frac{1}{2}}{2l+1}} Y_l^{m+\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) |-\rangle + \sqrt{\frac{l \pm m + \frac{1}{2}}{2l+1}} Y_l^{m-\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) |+\rangle \right] \quad (46)$$

Considerando esta expresión anterior y evaluando en los valores espeados para

$$\hat{S} \cdot \hat{L} = \frac{(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)}{2} \quad (47)$$

Obteniendo así

$$\langle n l j m | \hat{S} \cdot \hat{L} | n l j m \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \quad (48)$$

Obteniendo que los valores propios para dicho hamiltoniano son

$$E_{nlj} = E_n^{(0)} + \langle n l j m | \hat{H}_{S-O} | n l j m \rangle = -\frac{e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2} + \frac{e^2 \hbar^2}{4\mu^2 c^2} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \langle n l | \frac{1}{r^3} | n l \rangle. \quad (49)$$

Y el último término de la expresión anterior da como resultado

$$\langle n l | \frac{1}{r^3} | n l \rangle = \frac{2}{n^3 l(l+1)(2l+1) a_0^3} \quad (50)$$

Considerando que $E_n^{(0)} = \frac{-\alpha^2 \mu c^2}{2n^2}$, en donde $\alpha = \frac{e}{\hbar c}$

La energía con el acoplamiento espín órbita queda como

$$E_{s-o}^{(1)} = -\frac{E_n^{(0)} \alpha^2}{n} \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l+1)(2l+1)} = \frac{\alpha^4 \mu c^2}{2n^3} \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l+1)(2l+1)}. \quad (51)$$

5 Estructura de bandas de energía

Para explicar la estructura de bandas partiremos del teorema de Bloch y el modelo del electrón libre. Aunque el modelo del electrón libre es una excelente aproximación para predecir propiedades de los metales, no es suficiente para diferenciar entre los semiconductores y aislantes. Para esto, es esencial considerar un potencial periódico que pueda representar las condiciones periódicas de un cristal y que a su vez, generan estados cuánticos que se expresan mediante números de onda asociados a las longitudes de onda de los orbitales.

Las energías de dichos estados asociados a los números de onda se pueden calcular y graficar, a esto se le conoce como la banda orbital. Retomando la explicación sobre la condición periódica en los cristales, dicha condición puede ser descrita mediante el teorema de Bloch, el cual dice que en un sistema periódico, cada función de onda puede ser descrita como un producto de funciones, una periódica y una ondulatoria, es decir, si se supone una cadena de N átomos separados mediante un espaciamiento (parámetro de red “ a ”) y a cada uno le corresponde un orbital s .

Dadas las condiciones periódicas, el último átomo de dicha cadena puede interactuar con el primer átomo de cualquier cadena adyacente, es decir, podemos escribir a la función de onda como sigue

$$\psi(r) = \psi(r + Na) \quad (52)$$

Y a su vez, puede escribirse cada función de onda como

$$\psi_i(r) = u_i e^{i \cdot kr} \quad (53)$$

En donde u_i corresponde a la parte periódica mencionada antes para satisfacer la periodicidad del cristal, es decir, cumple que $u_i(r) = u_i(r + a)$, donde a el parámetro de red.

Considerando esto, puede escribirse la ecuación de onda para un cristal periódico cuyo eigenvalor para la energía de la ecuación de Schrödinger puede expresarse de la siguiente forma

$$\psi E(r + a) = e^{i \cdot ka} \psi E(r) \quad (54)$$

Con $k = \frac{2\pi n}{\lambda}$, el número de onda. El número de onda depende de la energía del electrón y la relación entre ellos es conocida como “relación de dispersión”. Es por medio de esta relación que se pueden conocer las propiedades electrónicas de un cristal, así como la masa efectiva de los portadores de carga o incluso la densidad de estados.

Esta relación de dispersión puede escribirse como

$$\cos(ia) = \frac{\cos(Qa + \delta)}{|t|} \quad (55)$$

En donde Q y t se definen a partir de las siguientes expresiones

$$E = \frac{\hbar^2 Q^2}{2m} \quad (56)$$

$$t = e^{i\delta} \quad (57)$$

t es considerado el coeficiente de transmisión para un electrón libre, lo que indica que el potencial se repite en cada punto de la red.

Como se mencionó anteriormente, la energía está relacionada con el valor de k . Los puntos k están confinados a la primera zona de Brillouin. Al conjunto de bandas de energía que se obtienen al resolver la ecuación de Schrödinger se les conoce como estructura de bandas. Mediante las bandas de energía se pueden conocer las propiedades ópticas y de conducción eléctrica y térmica de un material [J.C. Boettger].

6 Función dieléctrica

La densidad de corriente eléctrica es una cantidad vectorial que puede suponerse como un flujo de corrientes eléctricas cuyas líneas pueden ser representadas por un campo de velocidades, de manera que a dicho campo vectorial $\vec{J}(\vec{r}, t)$ tiene un módulo que representa la cantidad de carga que atraviesa una superficie perpendicular a la línea de corriente.

Cuando un campo eléctrico externo se aplica, se establece la densidad de corriente que se define matemáticamente como

$$J_c = \sigma_c \bar{E} \quad (58)$$

En donde \bar{E} representa al campo eléctrico y σ_c es la conductividad estática. Una densidad de corriente de desplazamientos se puede definir como

$$J_D = -\frac{\partial \bar{D}}{\partial t} \quad (59)$$

en donde D se conoce como campo de desplazamiento eléctrico y está relacionado con el campo eléctrico mediante la expresión

$$\bar{D} = \varepsilon \bar{E} \quad (60)$$

siendo ε la permitividad eléctrica del medio, es decir, la constante dieléctrica, la cual depende del campo eléctrico mediante la expresión [Solymar, L.].

7 Propiedades ópticas

Un gran interés en la aplicación en la fotónica o en la optoelectrónica de los materiales hace necesario el entendimiento del comportamiento de los electrones en un material determinado y bajo condiciones específicas. En este trabajo, se estudian las propiedades ópticas de dos carburos con potenciales aplicaciones.

El estudio de las propiedades ópticas puede llevarse acabo experimentalmente por métodos de espectroscopía, sin embargo, para la obtención por medio de cálculos de primeros principios existen diferentes tipos de cálculos dependiendo de las características del material para poder obtener el índice de refracción y el coeficiente de absorción de la luz en diferentes rangos de energía.

Ya que describimos el comportamiento del campo electromagnético mediante las ecuaciones de Maxwell en términos de la densidad de carga, la dependencia de la densidad de carga del campo eléctrico macroscópico permite la caracterización de cada material. La densidad de carga puede expresarse mediante el vector de momento dipolar por unidad de volumen

$$\rho = -\text{div } P \quad (61)$$

en donde

$$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0(\chi + 1)E \quad (62)$$

Con ε_0 la constante de permitividad en el vacío y χ el tensor de susceptibilidad dieléctrica.

Una aproximación lineal para el vector de polarización puede escribirse como la siguiente ecuación

$$P_i(r, t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t dt' \int dr' \chi_{i,j}(r - r', t - t') E_j(r', t') \quad (63)$$

La función dieléctrica describe la relación lineal entre D y el campo eléctrico E.

7.1 Absorción y reflectividad

Los cálculos empleados para Quantum Espresso se nombran mediante el archivo epsilon.x en los que a partir de la separación de la parte real e imaginaria, se pueden conocer la reflectividad ε_2 y la absorción ε_1 respectivamente.

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum \int \langle i | M | j \rangle^2 f_i (1 - f_i) \delta(E_f - E_i - \omega) d^3 k \quad (64)$$

Con M la matriz de dipolo, k es el vector de onda, E_i y f_i son la energía del electrón y la función de distribución de Fermi del i -ésimo estado

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \left\{ \int \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega} d\omega' \right\} \quad (65)$$

8 Conductividad eléctrica

Se define la corriente eléctrica es la cantidad de carga por unidad de tiempo $I = \frac{dQ}{dt}$ y la densidad de corriente eléctrica como la corriente por unidad de área de sección transversal, es decir $j = \frac{I}{A}$. La carga eléctrica siente los efectos de una fuerza eléctrica por lo que el campo eléctrico correspondiente a esa fuerza eléctrica puede de forma proporcional a la densidad de corriente y la expresión es $j = \kappa E$ [Hantanasirisakul, K. and Gogotsi, Y.].

La densidad de corriente y la conductividad κ son directamente proporcionales, es decir, a mayor densidad de corriente, mayor conductividad habrá. Al valor inverso de la conductividad se le conoce como resistividad y se expresa con la letra $\rho = \frac{1}{\kappa}$ y es un valor que puede variar con la temperatura.

La resistividad en los metales generalmente aumenta si aumenta la temperatura y la resistividad de los semiconductores tiende a disminuir a medida que aumenta la temperatura. La resistividad no es solo función de la temperatura, por la forma en la que se define, la resistividad de un material también puede depender del campo magnético aplicado [Pizzi, G. et al. ,Solymar].

9 Funciones de Wannier máximamente localizadas y Wannier90

Ya que el estado de menor energía de un sistema periódico se describe en términos de las funciones de Bloch, en 1937 Gregory Wannier propuso una manera alternativa en término de los orbitales localizados. Las funciones de Wannier han tomado importancia en los últimos años por la relación con los cálculos de primeros principios y la teoría de la fase de Berry.

Las funciones de Wannier se obtienen a partir de los estados de Bloch, esto se logra mediante transformaciones en un espacio continuo de matrices unitarias. Las transformaciones se realizan iterativamente a partir de las funciones de Bloch extendidas a un único conjunto de funciones de Wannier máximamente localizadas. Se llaman funciones máximamente localizadas porque existe un algoritmo de localización.

Wannier 90 es un programa de código abierto que permite generar Funciones de Wannier Máximamente localizadas y emplear estas funciones para el cálculo de propiedades electrónicas de los materiales. Wannier90 permite incluir cálculos de Quantum Espresso. Wannier90 permite el cálculo explícito de la conductividad eléctrica utilizando funciones de Wannier, por lo que en este trabajo se vinculan dichos resultados con los obtenidos en QE.

Para el cálculo de propiedades de transporte electrónico usando Wannier90, se parte del conjunto base de funciones de Wannier Máximamente Localizadas, dichas funciones pueden obtenerse a través de distintos códigos, en este caso Quantum Espresso, Wannier genera dichas funciones a partir de los estados de Bloch y muchos otros parámetros obtenidos de los archivos de salida de QE.

Para la obtención de la conductividad eléctrica, se resuelven las ecuaciones semiclásicas de transporte de Boltzmann para el sistema infinito homogéneo utilizando un tiempo de relajación constante y utilizando las bandas de energía que se obtienen mediante la interpolación de Wannier. Las ecuaciones que se resuelven mediante el código son las ecuaciones de transporte para la densidad de corriente J , es decir:

$$J = \sigma(E - S\nabla T) \quad (66)$$

$$J_Q = T\sigma SE - K\nabla T \quad (67)$$

En donde σ es la conductividad eléctrica, S es el coeficiente de Seebeck y K es una matriz cuadrada de grado 2 que reduce los escalares para medios isotrópicos.

Ya que lo que se necesita es resolver las ecuaciones semiclásicas para transporte de Boltzmann, se define el tiempo de vida media para un electrón en una banda, de manera que si se considera

la siguiente expresión para los tensores de transporte, que además está en función del potencial químico y la temperatura (en este caso se considera la temperatura a 300 K), se tiene que dichos tensores se calculan de la siguiente forma

$$[\sigma]_{ij}(\mu, T) = e^2 \int \left(\frac{\partial f(E, \mu, T)}{\partial E} \right) \sum_{ij} (E) dE \quad (68)$$

$$[\sigma S]_{ij}(\mu, T) = \frac{e}{T} \int \left(-\frac{\partial f(E, \mu, T)}{\partial E} \right) (E - \mu) \sum_{ij} (E) dE \quad (69)$$

$$[K]_{ij}(\mu, T) = \frac{1}{T} \int \left(-\frac{\partial f(E, \mu, T)}{\partial E} \right) (E - \mu)^2 \sum_{ij} (E) dE \quad (70)$$

En las expresiones anteriores, i, j representan índices cartesianos dentro de los tensores, la segunda ecuación es el producto de dos tensores σ y S y $\frac{\partial f}{\partial E}$ es la derivada de la función de distribución de Fermi-Dirac respecto a la energía. Adicionalmente, se definen cantidades de transporte en términos de la función de distribución $\sum_{ij} (E)$.

En donde

$$\sum_{ij} (E) = \frac{1}{V} \sum_{n,k} v_i(n, k) v_j(n, k) \tau_{nk} \delta(E - E_{n,k}) \quad (71)$$

Donde la suma se realiza sobre las n bandas en toda la zona de Brillouin, $E_{n,k}$ es la energía por banda n . v_i es la i -ésima componente de la velocidad de la banda en (n, k) que puede obtenerse mediante la siguiente expresión

$$v_i(n, k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_{n,k}}{\partial k_i} \quad (72)$$

Donde k indica los puntos k en la zona de Brillouin en el espacio recíproco.

De tal forma que la conductividad eléctrica se obtiene como una función que depende de la temperatura asignada.

Las funciones de Wannier Máximamente localizadas dentro de Wannier90 se obtienen a partir de las funciones de Bloch. De las N bandas que puedan obtenerse de algún material semiconductor, por ejemplo, se asignan N funciones de Wannier en cada celda unitaria con una transformación que está dada por la siguiente ecuación

$$|R_n\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{zB} dk \sum_{m=1}^N e^{-i \cdot kR} U_{mn}(k) |\psi_{n,k}\rangle \quad (73)$$

En donde $U_{mn}(k)$ es una matriz unitaria que minimiza la localización del funcional Ω

$$\Omega = \sum_{n=1}^N (\langle 0n|r^2|0n\rangle - \langle 0n|r|0n\rangle^2) \quad (74)$$

El proceso una vez encontradas las funciones de Wannier es iterativo para el Hamiltoniano proyectado sobre el subespacio de las funciones de Wannier, este puede escribirse como sigue

$$H_{mn}^W(k) = \langle u_n^w(k) | \hat{H}(k) | u_m^w(k) \rangle \quad (75)$$

En donde $\hat{H}(k) = e^{-ik \cdot r} \hat{H} e^{ik \cdot r}$ y el Hamiltoniano \hat{H} cumple las condiciones de los primeros principios, es decir, es una matriz diagonal. Al reemplazar $|u_m^w\rangle$ se puede obtener el Hamiltoniano en términos de las funciones de Wannier

$$H_{nm}^w(k) = \sum_R e^{ik \cdot R} \langle n0 | \hat{H} | mR \rangle \quad (76)$$

Es importante notar que aunque se escriba el Hamiltoniano así, las funciones de Wannier no son estados propios de la energía, es decir, H^W no es diagonal, pero puede transformarse en una matriz que sí lo es H^H

$$H^H = U^\tau(k) H^w(k) U(k) \quad (77)$$

En donde ese nuevo Hamiltoniano está relacionado a las funciones

$$|u_n^H(k)\rangle = \sum_m^n |u_m^w(k)\rangle U_{mn}(k) \quad (78)$$

De esta manera, los valores propios de ambos Hamiltonianos coinciden y corresponden a la completa representación de los estados de Bloch pero utilizando las funciones Maximamente localizadas de Wannier [David S. Sholl, Solymar, L., et al.].

10 Ecuación de transporte de Boltzmann

La ecuación de transporte de Boltzmann se utiliza para estudiar el comportamiento estadístico de un sistema termodinámico fuera del equilibrio, en este trabajo se emplea para estudiar la conductividad eléctrica, a partir de la aproximación de un gas de electrones. Se puede definir una función para estudiar dicha evolución del sistema que dependa de la posición, la velocidad y el tiempo de la siguiente forma

$$\frac{Df(r, v, t)}{Dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial r} \frac{dr}{dt} + \frac{\partial f}{\partial v} \frac{dv}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + v \cdot \nabla_r f + a \cdot \nabla_v f \quad (79)$$

La expresión anterior es conocida como el término de arrastre de Boltzmann.

Si lo que se desea es observar la evolución de dicha función, la evolución espacial y temporal puede obtenerse en un volumen determinado del espacio fase que contiene N_Ω partículas.

$$N_\Omega = \int \int_\Omega f dr dv \quad (80)$$

Sin embargo, puede considerarse una densidad homogénea en un espacio llamado espacio μ . Considerando que si se elige un diferencial de volumen contendrá una cantidad de partículas promedio, el cambio temporal de la función f antes definida se puede escribir como

$$\frac{\partial f(r, v)}{\partial t} = -v_r \frac{\partial f(r, v)}{\partial r} \quad (81)$$

El flujo de partículas considerando la cantidad de partículas de entrada y las de salida en un tiempo dt se escribe como

$$\frac{\partial f(r, v_r)}{\partial t} = \frac{n_{in} - n_{out}}{\partial t dr dv} = \frac{f(r - vdt, v) - f(r, v)}{dt} \quad (82)$$

$$= \frac{f(r, v) - (vdt) \left(\frac{\partial f}{\partial r} \right) - f(r, v)}{dt} = -v \frac{\partial f(r, v)}{\partial r} \quad (83)$$

Sin pérdida de generalidad puede escribirse la expresión anterior como

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla_r + \frac{k}{m} \nabla_v \right) f(\vec{r}, \vec{v}, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} \quad (84)$$

En donde el último término en la expresión se atribuye a las las colisiones entre partículas. Se escribe $\sigma(\Omega)$ para describir la densidad de probabilidad y por lo tanto la expresión de la ecuación de Boltzmann se escribe como una ecuación integrodiferencial expresada como

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}_1 \cdot \nabla_{\vec{r}} + \frac{k}{m} \cdot \nabla_{\vec{v}_1} \right) f_1 = \int d\Omega \int d\vec{v}_2 \sigma(\Omega) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| (f_1' f_2' - f_1 f_2) \quad (85)$$

Ω representa la orientación relativa de los vectores $(\vec{v}'_2 - \vec{v}'_1)$ y $(\vec{v}_2 - \vec{v}_1)$ en donde $(\vec{v}_2 - \vec{v}_1) \rightarrow (\vec{v}'_2 - \vec{v}'_1)$ es el cambio de velocidades.

La solución a la ecuación de Boltzmann que es estacionaria es la distribución de equilibrio, en donde la derivada temporal de la función $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ es igual a cero.

La distribución de equilibrio está dada por

$$f_0(\vec{r}, \vec{v}) = \rho(\vec{r}) \left[\frac{m}{2\pi kT(\vec{r})} \right]^{\frac{3}{2}} e^{\left\{ \frac{-m[\vec{v} - \vec{v}_0(\vec{r})]^2}{2kT(\vec{r})} \right\}} \quad (86)$$

en términos de $\rho(\vec{r})$ la densidad local y $T(\vec{r})$ la temperatura.

Si no existen fuerzas externas que afecten el sistema y si la temperatura no depende de la posición, entonces ocurre que $\rho(\vec{r}) = \rho_0 = \frac{N}{V}$, la velocidad inicial es cero ($\vec{v}_0 = 0$) y $f(\vec{r}, \vec{v}) = \rho_0 f_0(\vec{v})$

$$f_0(\vec{v}) = \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{\frac{3}{2}} e^{\frac{-mv^2}{2kT}} \quad (87)$$

Esta última ecuación es la distribución de Boltzmann.

11 Resultados y discusión

Para todos los sistemas presentados a continuación se emplearon métodos computacionales basados en la Teoría del Funcional de la Densidad y la teoría de pseudopotenciales, empleando una solución basada en métodos iterativos de cálculos numéricos de primeros principios. Los cálculos se realizaron utilizando el paquete de códigos Quantum-ESPRESSO, se consideró una base de ondas planas de 120 Ry que corresponde aproximadamente a 1632.7 eV y un umbral de convergencia para la energía de 0.1 meV.

Para la energía de intercambio y correlación se empleó la aproximación GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), utilizando un pseudopotencial de conservación de norma tipo Martins-Troullier, se tomaron también 40 puntos K dentro del esquema de Monkhorst-Pack. Como la superficie estudiada está formada por átomos de carbono, los estados electrónicos de valencia considerados para el Carbono son $2s^2 2p^2$.

Adicionalmente, se consideraron pseudopotenciales completamente relativistas para establecer la comparación con la estructura de bandas y la conductividad eléctrica considerando los efectos del acoplamiento espín-órbita. Para el estudio de propiedades ópticas, se elaboró un archivo “jdos” que nos permite conocer la constante dieléctrica, es importante tener hechos los cálculos de optimización por relajación, SCF y NSCF.

La energía SCF proporciona una energía puntual estacionaria del sistema mientras que el cálculo “relax” proporciona energía en un estado optimizado (o relajado) de la red del sistema. Si se mantienen los átomos fijos en sus posiciones iniciales hablamos de una solución SCF y la energía total SCF correspondiente para esa disposición en particular. Si en cambio, se permite que los átomos se relajen hasta que se satisfagan ciertos criterios de optimización, entonces se trata de un cálculo de relajación u optimización de energía.

Para la evaluación de la función dieléctrica compleja se utiliza la aproximación de partículas independientes considerando las contribuciones entre bandas e intrabandas para metales.

Finalmente, para el cálculo de la conductividad eléctrica, dentro de la plataforma de Wannier90 es necesario tener los pre-ejecutables obtenidos mediante wannier90.x, después se ejecutan los post-procesos mediante postw90.x en donde se puede elegir que se realicen los cálculos mencionados anteriormente para el transporte electrónico, esto se encuentra dentro del módulo de BOLTZWANN.

BOLTZWANN calcula primero la Función de distribución de transporte que se evalúan en un valor de energía determinado y comienza el proceso iterativo en la estructura de banda. Ya que se obtiene la función de distribución de transporte, usando las ecuaciones para $[\sigma]$, $[\sigma S]$ y $[K]$ expuestas anteriormente, se puede encontrar la conductividad eléctrica.

La figura a continuación muestra la celda relajada, es decir, como antes se mencionó, en una celda hexagonal se colocan los átomos que conforman la celda unitaria y se realiza el cálculo “relax” en Quantum Espresso. Se puede observar que la estructura obtenida es similar a la estructura del

grafeno, la configuración final del carburo de estaño en una red hexagonal que consta de dos átomos, uno de estaño y otro de carbono, separados entre ellos a 2.051 Å, en una celda de dimensiones $a=b=3.551$ Å, $c=16$ Å. El tamaño de la celda se obtiene directamente de la configuración del carburo aunque teóricamente coinciden las dimensiones reportadas.

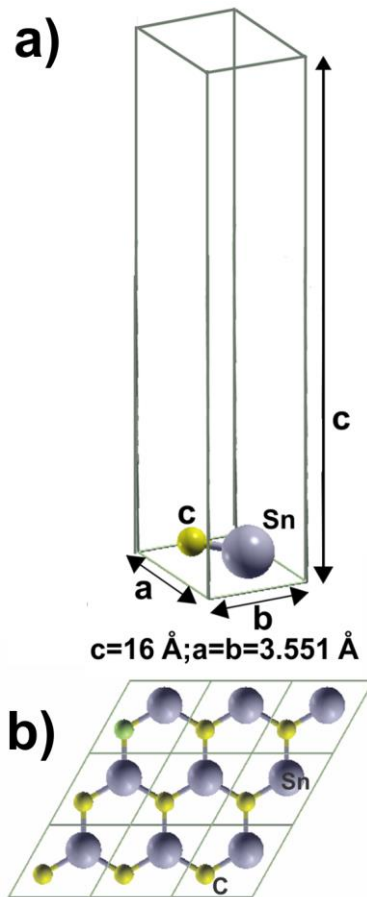


Imagen 1. a) Celda unitaria del carburo de estaño b) Celda unitaria reproducida para su visualización hexagonal

El carburo de estaño es un material que en 2 dimensiones resulta en una estructura estable, los artículos reportados sobre la estructura del carburo de estaño coinciden en los valores obtenidos para la celda unitaria y el parámetro de red.

A diferencia del carburo de estaño, el carburo de Niobio se construye considerando no dos sino cuatro átomos en la celda, con distancias de separación obtenidas después del cálculo de relajación de 2.164 Å para el enlace entre Nb-C y con una celda cuyas dimensiones son $a=b=4.101$ Å y $c=16$ Å. Como antes se mencionó, los carburos planares son muy interesantes por las similitudes con el grafeno, ya que geoméricamente permiten la interacción con diferentes tipos de moléculas, en particular con moléculas contaminantes con las que puede hacer un efecto escoba para funcionar como sensor.

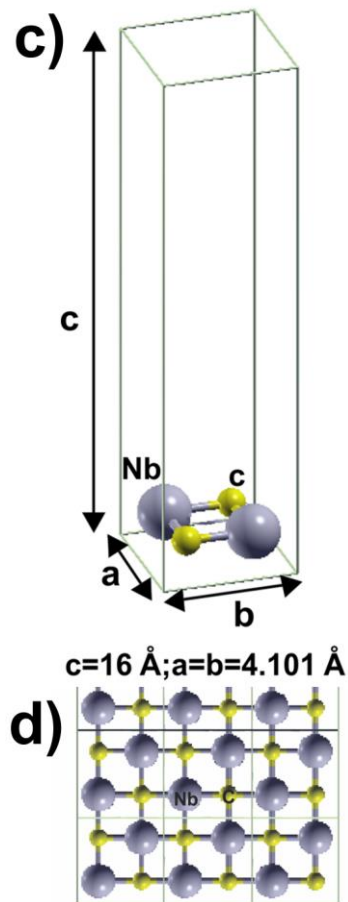


Imagen 2. c) Celda unitaria del carburo de niobio d) Celda unitaria reproducida para su visualización planar

Ya que el objetivo era no solo obtener las configuraciones geométricas sino las conductividades propiedades ópticas, se muestran también los resultados de la estructura de bandas se realizaron sobre los puntos de alta simetría para el SnC como:

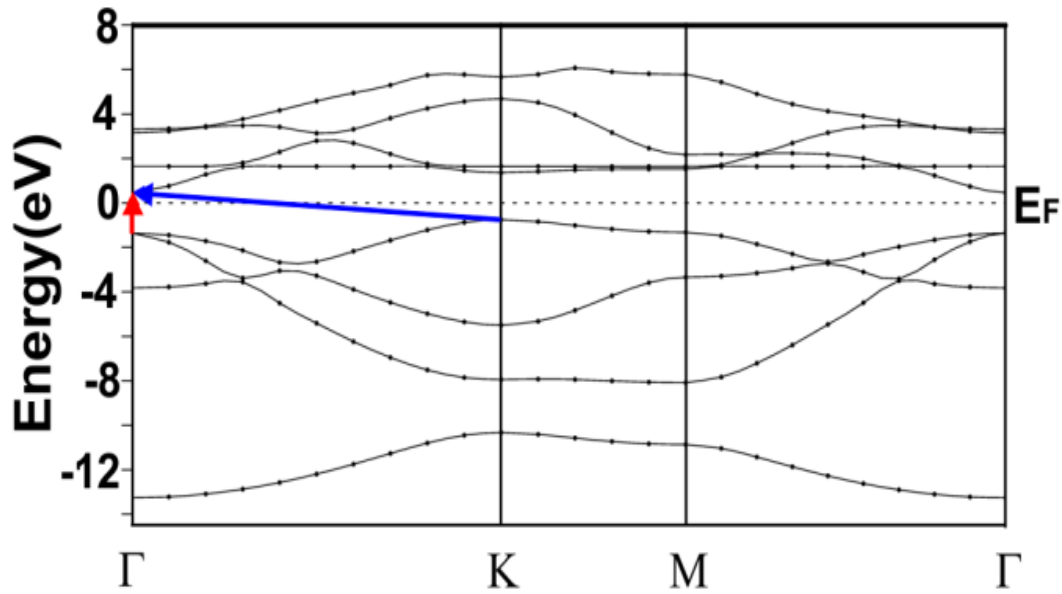


Imagen 3. Estructura de bandas del carburo de estaño

La línea azul indica el nivel de Fermi, esta primera imagen para la estructura de bandas no incluye el acoplamiento espín órbita y se realizó considerando un pseudopotencial de norma conservada. En dicho nivel se puede ver claramente la línea de separación con la que se observa que el SnC es un semiconductor.

Para el NbC considerando también pseudopotenciales de norma conservada se obtuvo la estructura de bandas, análogamente con el SnC, no incluye aún el acoplamiento espín órbita y puede verse en el nivel de Fermi el carácter semiconductor,

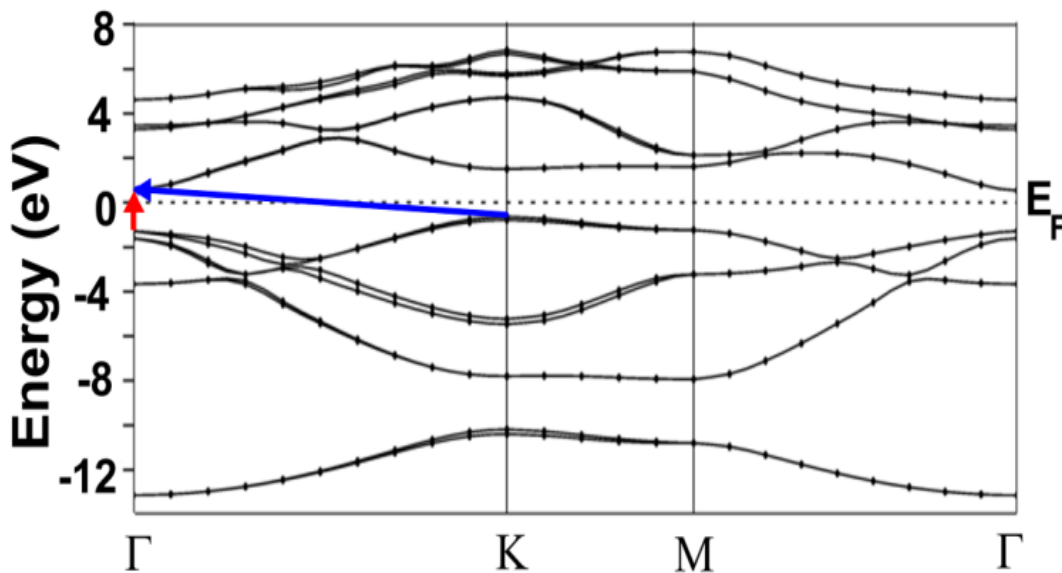


Imagen 4. Estructura de bandas del carburo de niobio

A continuación se muestra la estructura de bandas para el carburo de estaño en la que se incluye el acoplamiento espín órbita. Ya que se trata de un carburo de carácter metálico, es importante considerar dicho acoplamiento para observar la estabilidad del carburo, en particular, si bajo estas condiciones sigue siendo un material semiconductor.

Para calcularlo, debe considerarse desde el archivo inicial de relajación, autoconsistente y no auto-consistente (previos todos al cálculo de estructura de bandas) un pseudopotencial completamente relativista. Como se observa en la imagen mostrada, aunque la brecha es menor, sigue considerándose un material semiconductor.

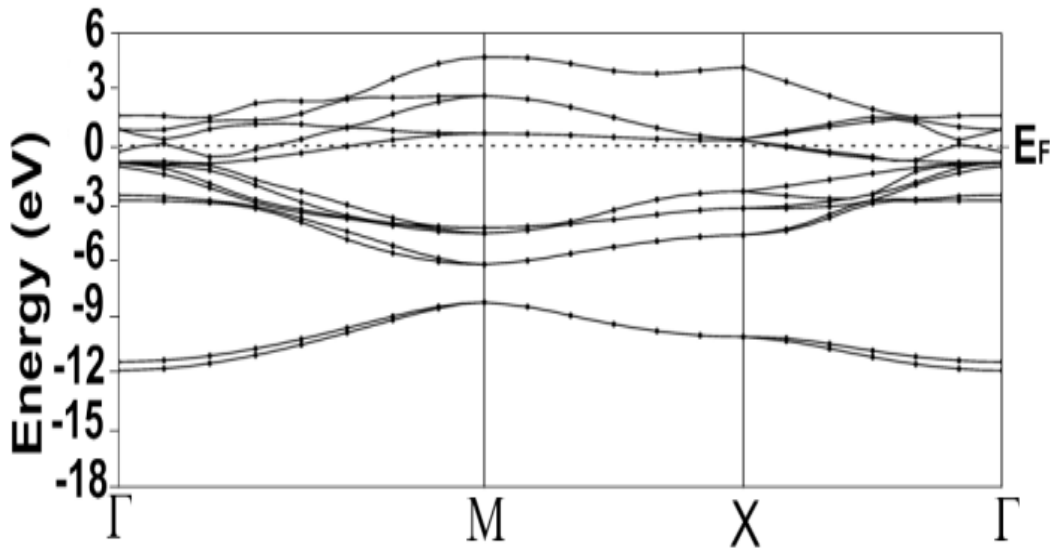


Imagen 5. Estructura de bandas del carburo de estaño con SOC

Lo mismo ocurre en el caso del carburo de niobio, considerando pseudopotenciales completamente relativistas, En los sitios indicados con las flechas, puede observarse la separación en el nivel de fermi, aunque es mucho menor que sin el acoplamiento espín órbita, se sigue considerando un material semiconductor, sin embargo, con mucha más tendencia a ser un conductor.

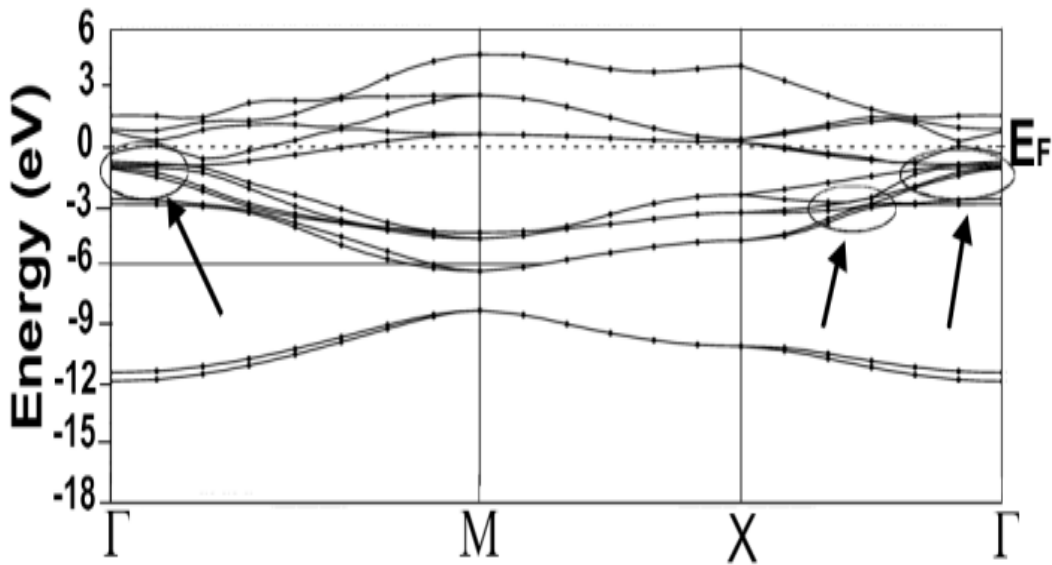


Imagen 6. Estructura de bandas del carburo de niobio con SOC

Para ambos carburos se obtuvo también la densidad de estados proyectados. La densidad de estados proyectados nos permite conocer la cantidad de estados ocupados por unidad de volumen como función de la energía, es decir, en un rango de energía determinado. Conociendo la densidad de estados proyectados (PDOS) se puede conocer cuáles son los orbitales que favorecen los enlaces. Para el SnC puede observarse como sigue

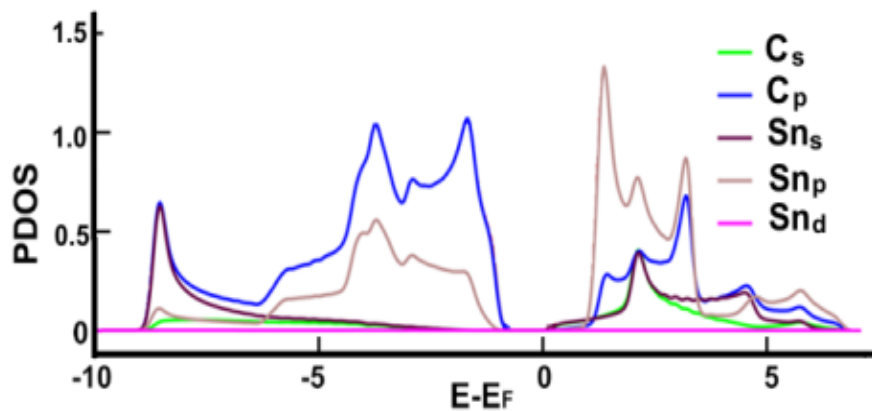


Imagen 7. Densidad de estados proyectados para carburo de estaño sin SOC

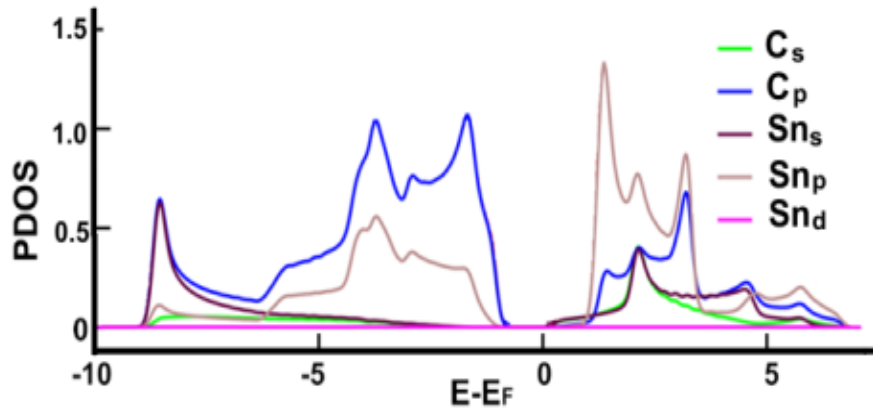


Imagen 8. Densidad de estados proyectados para el carburo de estaño con SOC

Y considerando el acoplamiento espín órbita

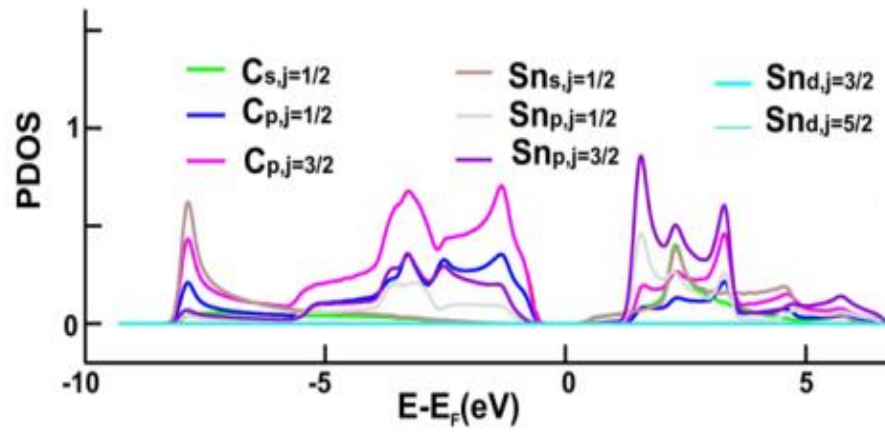


Imagen 9. Densidad de estados proyectados para el carburo de estaño con SOC

Y para el NbC

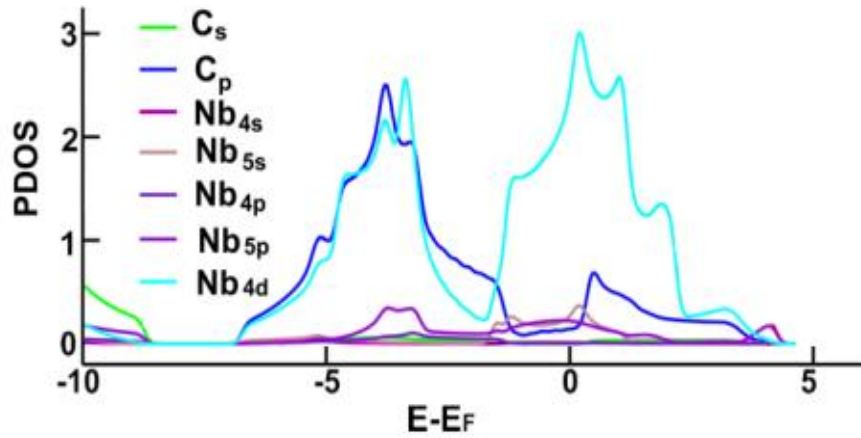


Imagen 10. Densidad de estados proyectados para el carburo de niobio sin SOC

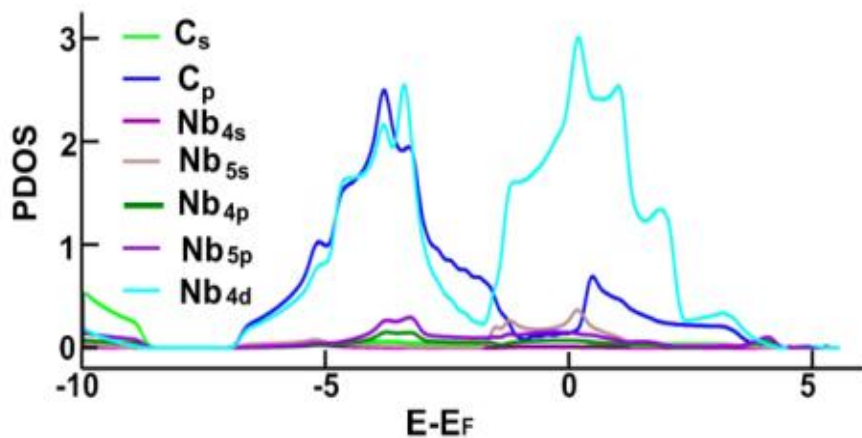


Imagen 11. Densidad de estados proyectados para el carburo de niobio con SOC

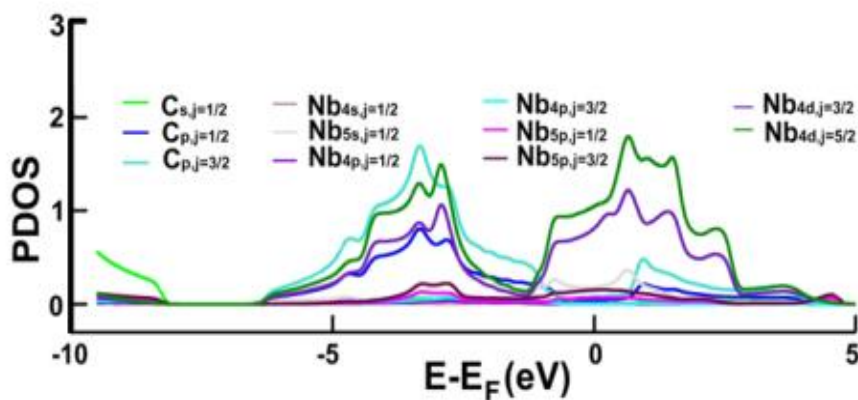


Imagen 12. Densidad de estados proyectados para el carburo de niobio con SOC

Puede observarse que aunque hay ligeras diferencias, los orbitales que intervienen en ambos carburos son los mismos.

Las gráficas a continuación muestran los resultados de la absorción y a partir de la cual pueden describirse algunas propiedades ópticas.

Se muestra la comparación de dos carburos con el grafeno en el rango del infrarrojo. El carburo de Niobio tiene mayor absorción en este rango de energía.

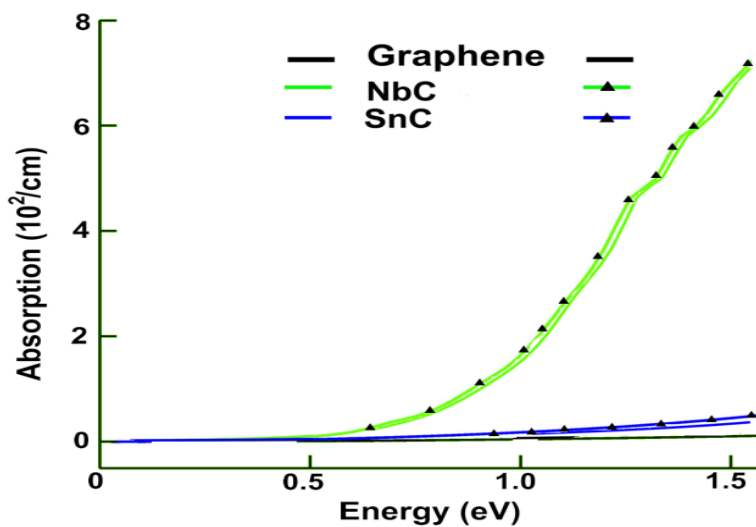


Imagen 13. Absorción de la luz en el rango infrarrojo

Al incluir el acoplamiento espín-órbita en el rango visible también puede compararse la absorción por unidad de volumen y puede observarse nuevamente una mayor absorción del carburo de niobio.

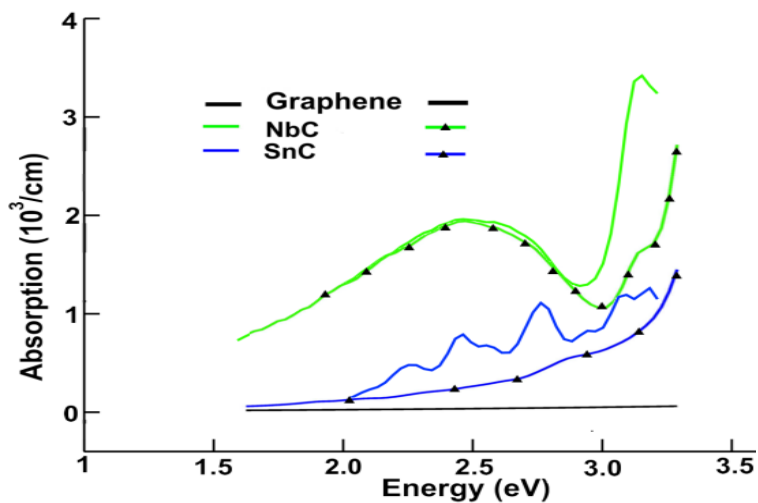


Imagen 14. Absorción de la luz en el rango visible

Y en el rango del UV

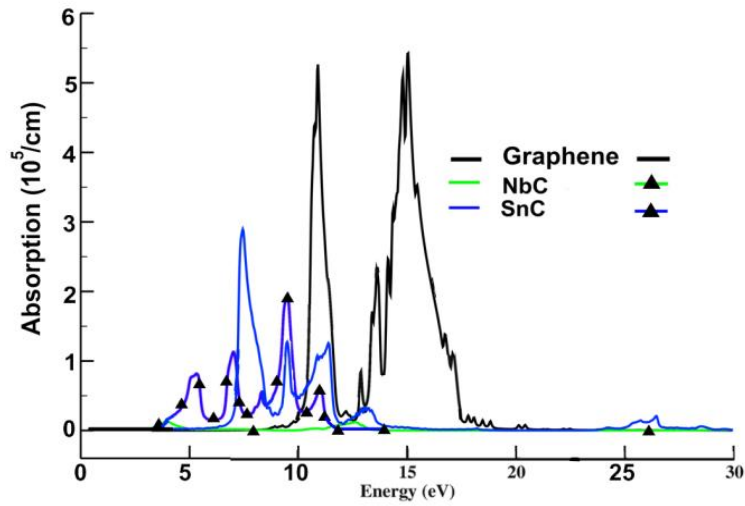


Imagen 15. Absorción de la luz en el rango UV

Finalmente, el porcentaje de reflectividad en función de la energía se muestra a continuación mostrando como referencia la línea superior del grafeno que es prácticamente un material transparente, podemos ver que la reflectividad del SnC es mayor que la del NbC

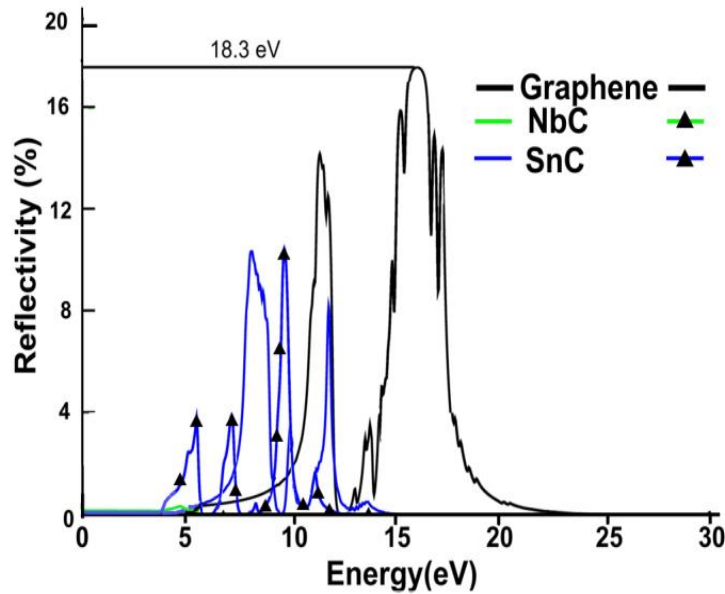


Imagen 16. Porcentaje de reflectividad

Las conductividades eléctricas también se calcularon en ambos casos incluyendo el acoplamiento espín-órbita, los valores obtenidos para ambas estructuras son:

NbC sin que se incluya el acoplamiento espín órbita $1.09530 \times 10^4 \frac{S}{m}$ y $1.2942 \times 10^4 \frac{S}{m}$ si se incluye el acoplamiento espín-órbita.

Para el SnC $1.00076 \times 10^3 \frac{S}{m}$ sin considerar el acoplamiento espín órbita y $1.01395 \times 10^3 \frac{S}{m}$ considerando el acoplamiento espín-órbita

En el caso del carburo de estaño, la diferencia es muy pequeña, de apenas el 1.32% aproximadamente, lo cual es consistente con los resultados evaluados en las gráficas.

En el caso del carburo de niobio, la diferencia es mayor al 10%, sin embargo, esta diferencia está dentro del orden de magnitud y corresponde a un carácter con mayor tendencia metálico.

12 Conclusiones

Por medio de los cálculos antes mencionados se determinó que el carburo de estaño 2D es un material semiconductor, en tanto el carburo de Niobio es un conductor.

Los valores obtenidos para la conductividad eléctrica son: $1.09530 \times 10^4 \frac{S}{m}$ para el NbC, $1.00076 \times 10^3 \frac{S}{m}$ para el SnC y considerando el acoplamiento espín órbita: $1.2942 \times 10^4 \frac{S}{m}$ para el NbC y $1.01395 \times 10^3 \frac{S}{m}$ para el SnC. Este incremento que corresponde al 13.8%. Los valores obtenidos son más pequeños en comparación con las estructuras 3 dimensionales reportados experimentalmente, que en el caso del carburo de estaño es de. Aunque se compara con las estructuras tres dimensionales, no hay actualmente una referencia a comparar para estructuras 2D para ninguno de los carburos.

En relación a la absorción mostrada de acuerdo a las gráficas, el carburo de estaño muestra una similitud con el grafeno en el infrarojo mientras el carburo de niobio es 10 veces más grande. En el visible, ambos carburos coinciden en orden de magnitud, aunque el carburo de niobio es aproximadamente 3 veces mayor que el carburo de estaño. En el rango ultravioleta, la absorción óptica para el carburo de niobio es casi cero y la del carburo de estaño es del mismo orden de magnitud del grafeno, como se puede apreciar en la gráfica. Al considerar el acoplamiento espín órbita, se observan mayores cambios en el visible que en el infrarojo. En la región ultravioleta pueden observarse cambios notables tras esta inclusión SOC.

Al incluir el acoplamiento espín órbita, la reflectividad se ve considerablemente afectada para el carburo de estaño, mientras que para el carburo de niobio este cambio puede considerarse poco significativo. Como se puede apreciar a partir de los resultados obtenidos, ambos carburos tienen potenciales aplicaciones en la optoelectrónica, en particular, como sensores.

13 APÉNDICES Quantum Espresso

Quantum Espresso es un conjunto integrado de aplicaciones para el cálculo de la estructura electrónica y modelización de materiales en la nanoescala, está basado en la teoría del funcional de la densidad, ondas planas y el uso de pseudopotenciales. Los códigos de estructura electrónica han sido desarrollados por algunos de los autores originales de los nuevos algoritmos de estructura electrónica y han sido aplicados en los últimos años por grupos líderes de modelado de materiales en todo el mundo.

La base de los códigos está escrita en Fortran-90, C y Fortran-77 con condiciones de frontera periódicas, lo que permite manejar sistemas cristalinos infinitos. Además, los sistemas finitos se pueden considerar usando superceldas. La innovación y la eficiencia siguen son el principal objetivo, con especial referencia a las arquitecturas masivas en paralelo.

Quantum Espresso consta de una distribución de códigos independientes y abiertos que permite realizar cálculos de estructura electrónica.

Entre los cálculos básicos y simulaciones que pueden realizarse son:

- Cálculos de los orbitales de Kohn-Sham y las energías para sistemas aislados o extendidos periódicamente, así como las energías correspondientes al estado base.
- Optimización estructural completa de los grados de libertad microscópicos (coordenadas atómicas) y macroscópicos (celda unitaria) usando fuerzas de Hellmann-Feynman y estrés.
- Estados base para sistemas magnéticos o espín-polarizados, incluyendo espín-órbita acoplados y magnetismo no-colinear.
- Dinámica molecular (MD) ab initio, usando el Lagrangiano Car-Parrinello o las fuerzas de Hellman-Feynman calculadas sobre la superficie de Born-Oppenheimer (BO) en una diversidad de ensembles termodinámicos.
- Teoría de la perturbación de la densidad del funcional (DFPT) para calcular segundas y terceras derivadas de la energía total en cualquier longitud de onda arbitraria.

14 Artículo publicado

DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst13040682>

Ab-Initio Calculation of the Electrical Conductivity, Optical Absorption, and Reflectivity of the 2D Materials SnC and NbC

Nadxieli Delgado ¹, Osiris Salas ², Erick Garcés ³ and Luis Fernando Magaña ^{1,*} 

¹ Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 20-364, Mexico City 01000, Mexico

² Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Avenida Instituto Politécnico Nacional, S/N, Mexico City 07340, Mexico

³ Tecnológico Nacional de México, Tecnológico de Estudios Superiores de Ixtapaluca, Km. 7 Carretera Ixtapaluca-Coatepec, San Juan Coatepec, Ixtapaluca 56580, Mexico

* Correspondence: fernando@fisica.unam.mx

Abstract: Using density functional theory (DFT), we performed first-principles calculations of the electrical conductivity, optical absorption, and reflectivity for the 2D carbides SnC and NbC. We calculated the electronic energy band structure of the materials. We performed the calculations without considering the spin-orbit coupling (SOC) term and including it. We determined that 2D SnC is a semiconductor material and 2D NbC is a conductor. We compared the optical absorption and reflectivity with those of graphene. We found that the 2D SnC and graphene optical absorptions in the infrared region are similar and small; the corresponding values for 2D NbC are approximately ten times larger. In the visible range, the absorption values for 2D SnC and 2D NbC are of the same magnitude and much more significant than graphene. We found that the 2D NbC optical absorption for the ultraviolet region was close to zero. Graphene and 2D SnC have similar maximum values for absorption but at different energies. We determined that graphene reflectivity is larger but similar to that of 2D NbC, and that the 2D SnC reflectivity is near zero. Finally, the 2D NbC electrical conductivity value was about ten times larger than the corresponding value for 2D SnC. As expected, when there was a change of dimensionality, the related 3D materials showed a vastly different value for the electrical conductivity. The 2D materials showed conductivities significantly smaller than those of 3D materials in both cases. The results we obtained for 2D SnC and 2D NbC when we included the SOC term showed that the electrical conductivity for 2D SnC increased by 13.18% and 2D NbC by 18.16%. The optical properties changed, particularly the location of the peaks in the optical absorption and reflectivity.

Keywords: 2D materials; 2D SnC; 2D NbC; optical properties; electrical conductivity



Citation: Delgado, N.; Salas, O.; Garcés, E.; Magaña, L.F. Ab-Initio Calculation of the Electrical Conductivity, Optical Absorption, and Reflectivity of the 2D Materials SnC and NbC. *Crystals* **2023**, *13*, 682. <https://doi.org/10.3390/cryst13040682>

Academic Editor: Andreas Thissen

Received: 7 March 2023

Revised: 10 April 2023

Accepted: 14 April 2023

Published: 16 April 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Transition metal carbides, such as NbC, are layered compounds and sources of 2D materials. These ceramic materials have high electrical and thermal conductivities, hardness, and melting points. Thus, they can be used for applications such as diffusion-resistant thin-film coatings of microcircuit devices, cutting and grinding tools, hard electrical contacts, and many more [1]. They exhibit a weak van der Waals bonding force between layers and a more substantial bonding force between atoms within a plane. We must mention that the 2D materials obtained from these compounds are not necessarily one-atom thick; many are three-atom thick materials. In the case of 2D NbC, we have a one-atom-thick material [2,3]. The powder form of 3D NbC is available on the market. Its crystal structure is cubic and isomorphic to the NaCl structure, with space group Fm3m; Number 225.

SnC is a compound formed by two group IV elements and there are practical difficulties in obtaining it. 3D SnC is also available on the market. Furthermore, its unusual properties are of particular research interest [4]. Theoretical investigations predict that

pristine 3D SnC is a semiconductor [5] and that 2D SnC is a stable, one-atom-thick material with a hexagonal structure belonging to the P6 m2–number 156 space group [6]. It is similar to boron nitride, graphene, and semiconductors [7]. Additionally, 2D SnC could be an anode material for lithium-ion or sodium-ion batteries [7,8]. Given that it is a 2D material, it easily supports strain, which is a convenient property to apply in spintronics and optoelectronics. Additionally, its enormous surface area is very appealing for applications as an anode.

The dimensionality may significantly influence the transport properties of materials. The number of degrees of freedom is significant for the particles' movement. Therefore, for the material's charge transport (electrical conductivity) and other properties, it is usual to observe a change in electrical conductivity when the dimensionality of a sample diminishes. An obvious example is the case of graphite and graphene. Exploring the properties of 2D materials is necessary to use them in practical applications. In this work, we investigated, from the first principles, the electrical conductivity, optical absorption, and reflectivity of SnC and NbC. We used density functional theory (DFT) within the generalized gradient approximation (GGA) with the Quantum ESPRESSO code [9]. We performed our ab-initio calculations in two ways: one without considering the spin–orbit coupling (SOC) term, and the other including it.

2. Materials and Methods

We performed first-principles calculations and obtained the electrical conductivity, the electronic energy band structure, and the optical absorption and reflectivity of the 2D materials SnC and NbC. We compared our results to each other and to graphene. We optimized the configuration of these materials using the Quantum ESPRESSO code [9] with density functional theory within the GGA approximation.

We used the Troullier–Martins pseudopotentials [10], which are norm-conserving, with the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) approximation [11] for the (GGA) approximation. We calculated the electronic energy band structures with and without SOC to compare the resulting conductivities and optical properties. Notice that including SOC implies a fully relativistic calculation. Furthermore, we took 50 k points within the Monkhorst–Pack k point scheme [12] and a cut-off energy of 1000 eV. We chose 1.0×10^{-6} eV for the threshold value for convergence. We considered periodic boundary conditions, and for SnC, an initial unit cell (see Figure 1a) with $\mathbf{a} = \mathbf{b} = 3.551 \text{ \AA}$ and $\mathbf{c} = 16 \text{ \AA}$. This value of \mathbf{c} is enough to avoid interactions between the surfaces of neighboring cells. Notice that we have two atoms in the unit cell (a carbon atom and a Sn atom). In the case of NbC, we took a unit cell with $\mathbf{a} = \mathbf{b} = 4.101 \text{ \AA}$ and $\mathbf{c} = 16 \text{ \AA}$ (see Figure 1b). In this case, we have four atoms in the unit cell, two Nb atoms, and two C atoms. Again, we took a significant value of \mathbf{c} to avoid spurious interactions. We obtained the corresponding bond lengths to validate our chosen pseudopotentials for C, Sn, and Nb. Thus, we found a C–C bond size of 1.419 Å for graphene and an experimental value of 1.421 Å [13], which agrees well with our result. In the case of Sn, the observed Sn–Sn bond length was 2.810 Å [13], in agreement with our calculation of 2.814 Å. In the case of Nb, the calculated bond length was 2.863 Å, which agrees with the experimental value of 2.858 Å [11]. From the random phase approximation [14], we obtained the dielectric tensor in the limit of the linear optics and the Kramers–Kronig relations [15]. Then, we obtained the absorption and reflectivity for each case, considering the electromagnetic wave with a propagation direction perpendicular to the surface. The reader may see the calculation procedure in [16].

We calculated the energy bands using the Wannier90 code [17] to obtain electrical conductivity. Afterward, to solve the semiclassical Boltzmann transport equations, we considered an infinite homogeneous system using a constant relaxation time [18].

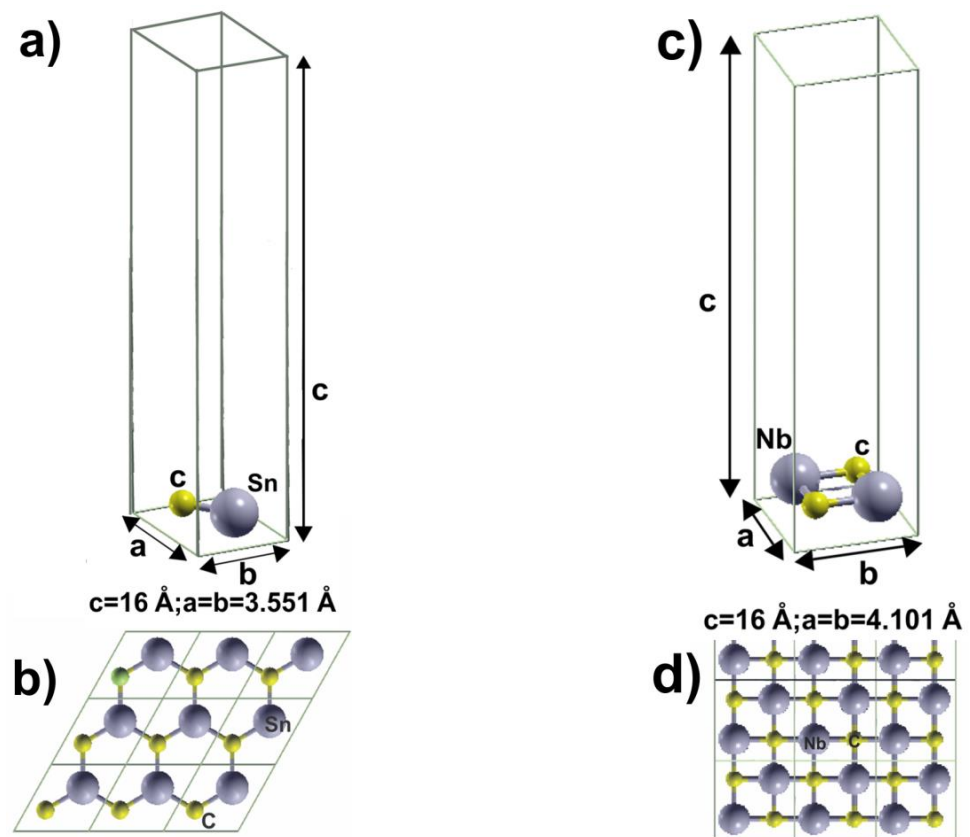


Figure 1. Result of our optimization for the 2D materials we considered. The unit cell for SnC (a); hexagonal symmetry of the surface for 2D SnC (b); the prediction for 2D SnC is a surface with a hexagonal lattice; the unit cell for monolayer 2D NbC (c); The optimization result for 2D NbC is a squared lattice (d).

3. Results

We optimized the configuration of these materials using the Quantum ESPRESSO code (Giannozzi et al., 2009) with density functional theory within the GGA approximation. The optimized lattice parameter we obtained for NbC (4.104 \AA) and the Nb-C bond distance (2.164 \AA) are in agreement with those reported in the literature (4.100 \AA , 2.15 \AA , respectively) [2]. Furthermore, in the case of SnC, we obtained, after optimization, 3.063 \AA for the lattice parameter and 2.062 \AA for the bond length of SnC, in agreement with the corresponding values reported in [19] (3.551 \AA and 2.051 \AA , respectively). We should mention that, given that there are experimental data for 2D NbC and that our results agree with those data, it is unnecessary to test the material's stability [3]. On the other hand, in the case of SnC, in Ref. [19], the authors predict and verify a 2D stable structure with lattice parameters that agree with our results. Thus, it is not necessary to test its stability. Subsequently, we calculated the electronic energy band structure, the electrical conductivity, and the optical absorption and reflectivity of the 2D materials SnC and NbC.

Figure 1a–d shows the optimized structures of the 2D materials SnC and NbC. Figure 2 presents the projected density of states (PDOS) for 2D SnC, which has a hexagonal symmetry. The results in Figure 2a do not include the SOC term. In Figure 2b,c, our calculations include SOC. Notice the gap around the Fermi energy in both cases; that implies this material is a semiconductor. In (b), we also show the total angular momentum $J = 2l - 1$ and $2l + 1$. We can notice the hybridization of orbitals s and p from carbon atoms with orbitals s and p from tin atoms below the Fermi energy. We have the same behavior above the Fermi energy. This hybridization is common in 2D materials such as, in this case, graphene and hBN.

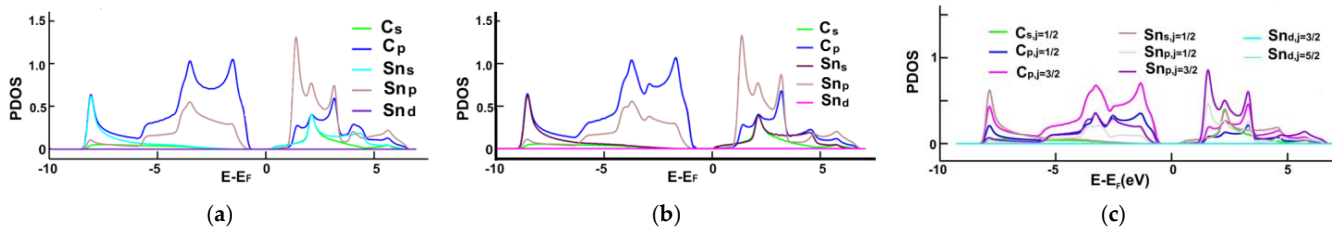


Figure 2. Projected density of states (PDOS) for 2D SnC. (a) The results without including the SOC term; (b,c) our results including SOC. Notice the gap around the Fermi energy in both cases. The material is a semiconductor. Furthermore, notice the hybridization of orbitals *s* and *p* from carbon atoms with orbitals *s* and *p* from tin atoms below and above the Fermi energy. This kind of hybridization is in graphene, and it is a typical feature of 2D materials with hexagonal symmetry, such as 2D SnC or 2d hBN. As we indicate in the energy band structure results, an indirect gap of 1.24 eV in (a) decreases to 1.07 eV in (b). In (b), we also show the total angular momentum $J = 2l - 1$ and $2l + 1$.

Figure 3 shows the PDOS for 2D NbC. In Figure 3a, we have a calculation without the SOC term. In Figure 3b,c, our results include the SOC. Notice that there is no gap around the Fermi energy in both cases. Thus, the material is a conductor. Notice the hybridization of orbitals *s* and *p* from carbon atoms with orbitals *s*, *p*, and *d* from niobium atoms below and above the Fermi energy. In Figure 3b, we also show the total angular momentum $J = 2l - 1$ and $2l + 1$. This hybridization differs from 2D SnC, where the *d* orbitals do not participate in the hybridization of the orbitals. The symmetry of 2D NbC is not hexagonal but cubic, and this symmetry originates different orbital hybridizations.

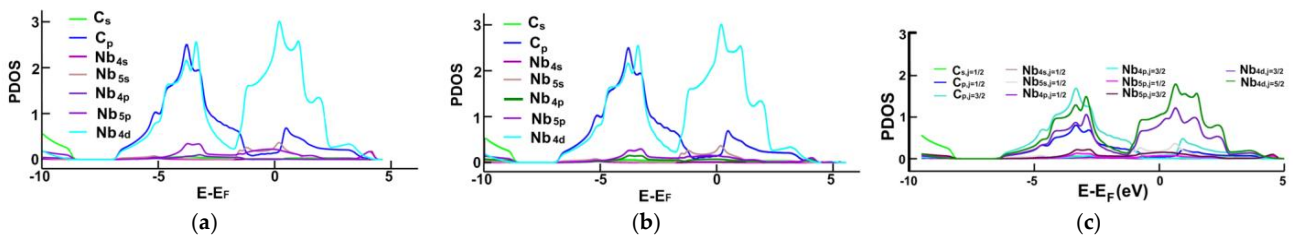


Figure 3. Projected density of states (PDOS) for 2D NbC. (a) A calculation without the SOC term. (b,c) Results include the SOC. In both cases, there is no gap around the Fermi energy. Thus, the material is a conductor. Notice the hybridization of orbitals *s* and *p* from carbon atoms with orbitals *s*, *p*, and *d* from niobium atoms below and above the Fermi energy. The symmetry of 2D NbC is not hexagonal, it is squared. In (b), we also show the total angular momentum $J = 2l - 1$ and $2l + 1$.

3.1. Energy Band Structures and Electrical Conductivities

Figures 4 and 5 show the energy band structures for SnC and NbC, respectively.

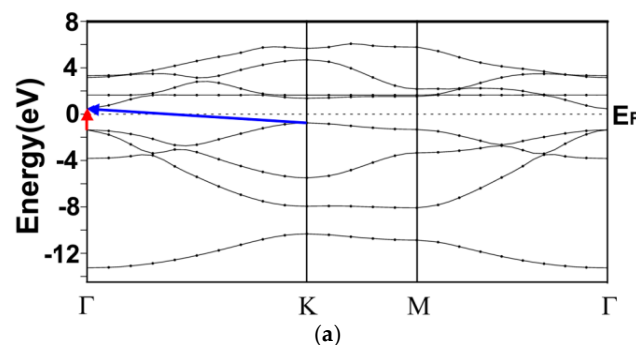


Figure 4. Cont.

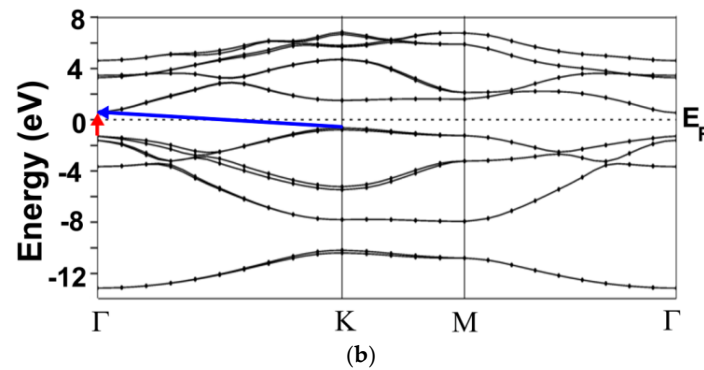


Figure 4. Electronic energy band structure for 2D SnC. (a) Result without SOC; (b) results with SOC. In both cases, there is a gap around the Fermi energy; thus, this material is a semiconductor. Notice the direct band gap at the Γ point (red arrow) of 1.77 eV in both cases and the smaller indirect gap (blue arrow) of 1.24 eV in (a) and 1.07 eV in (b).

Figure 4a shows the energy band structures for 2D SnC calculated without the SOC term. We can see a direct gap (red arrow) at the Γ point of 1.77 eV and an indirect gap of 1.24 eV, which we indicate with a blue arrow. Thus, this material is a semiconductor. Our results agree with those reported in [19].

Figure 4b shows the result we obtained for the energy band structure for 2D SnC considering the SOC term. There are some changes, in particular, above the Fermi energy. There were splittings in the energy levels, and the indirect band gap (blue arrow) decreased to 1.07 eV. The direct gap (red arrow) remained at 1.77 eV. Again, our results agree with those reported in [19].

The corresponding calculated electrical conductivity from the energy band structures was 1.00076×10^3 S/m without SOC and 1.01395×10^3 S/m with SOC. The difference in values for the conductivity implies an increase of 13.18%. We could not find an experimental or theoretical result for the conductivity in 2D SnC to compare with ours. Notice that the observed electrical conductivity value in 3D SnC was nearly ten times larger: 1.32×10^4 S/m. We expected the conductivity of 3D SnC to differ from 2D SnC due to the reduced degrees of freedom of the charge carriers in the material.

Figure 5a shows the electronic energy band structure for NbC without the SOC term, and Figure 5b includes it. Notice that the two cases have no band gap; this material is a conductor. There were few but essential changes in the band structure. In Figure 5b, we encircled the zone where the number of energy levels increased, and these levels cut and were very close to one that crossed the Fermi energy. This fact increases the value of electrical conductivity.

The calculated electrical conductivity for 2D NbC is 1.09530×10^4 S/m without SOC and 1.2942×10^4 with SOC; we obtained an increment of 18.16%. We could not find an experimental or theoretical value for 2D NbC to compare with our results; the corresponding observed value for 3D NbC is one hundred times larger: 1.35×10^6 S/m. Again, the conductivity of 3D NbC differs from 2D NbC, as expected.

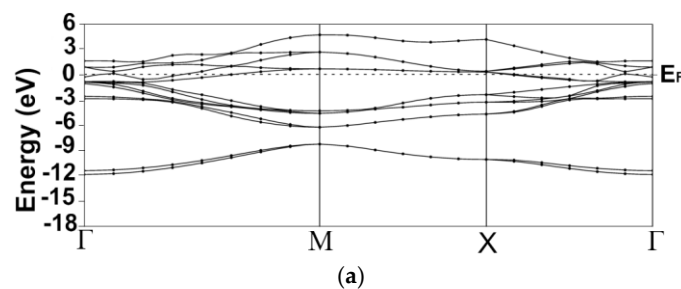


Figure 5. Cont.

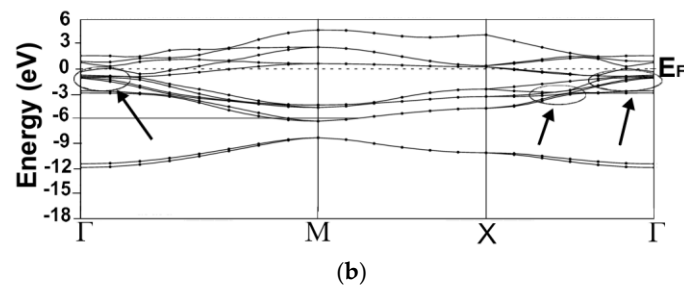


Figure 5. Electronic energy band structure for 2D NbC. (a) Result without SOC; (b) results with SOC. In both cases, there is no gap around the Fermi energy; thus, this material is a conductor. In (b), the encircled zone indicates where the number of energy levels increased, and these levels cut or were very close to one that crossed the Fermi energy. This fact increases the value of electrical conductivity.

3.2. Optical Properties

3.2.1. Absorption

Figures 6–8 compare the optical absorption of 2D SnC, 2D NbC, and graphene in the infrared, visible, and ultraviolet ranges.

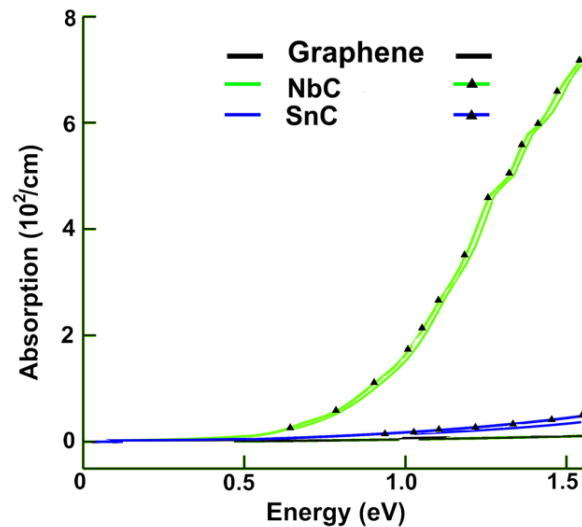


Figure 6. Comparison of the optical absorptions, in the infrared region, for the 2D materials SnC, NbC, and graphene. The solid triangles indicate our results obtained with the SOC term.

Figure 6 compares the optical absorptions for the 2D materials SnC, NbC, and graphene in the infrared region. We notice that the optical absorptions for 2D SnC and graphene were very similar. The absorption for 2D NbC was much larger. The solid triangles indicate our results obtained with the SOC term. In this region, the inclusion of SOC generated small changes.

Figure 7 compares the optical absorptions for the same 2D materials in the visible region. We notice that the optical absorptions for 2D SnC and 2D NbC were similar in this range, in contrast with the situation in the infrared region, due to their different energy band structures. The value for NbC was two or three times the value for SnC; however, the absorption for graphene was much smaller. The solid triangles indicate our results obtained with the SOC term. In this region, the inclusion of SOC generated more significant changes than in the infrared range.

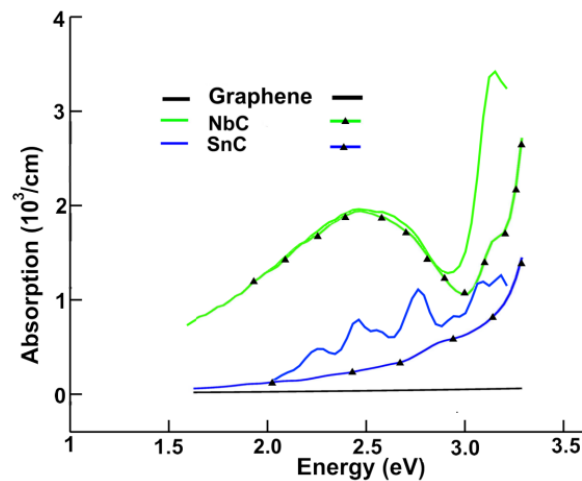


Figure 7. Comparison of the optical absorptions, in the visible range, for the 2D materials SnC, NbC, and graphene. The solid triangles indicate our results obtained with the SOC term.

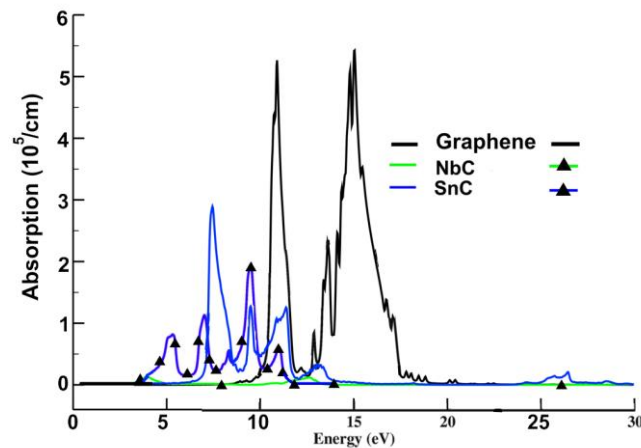


Figure 8. Comparison of the optical absorptions, in the ultraviolet range, for the 2D materials SnC, NbC, and graphene. The solid triangles indicate our results obtained with the SOC term.

The several peaks appearing for SnC came from the possible transitions from level-to-level present in the electronic energy band structure for SnC, which were smaller in number than those for NbC. Notice that the number of energy levels increased when we included SOC in the band structure calculation, and the curve smoothed.

Figure 8 compares the optical absorption of the same three 2D materials in the ultraviolet range. Notice that the optical absorption of NbC was nearly zero, in high contrast with what happened in the infrared region, due again to their different energy band structures. The absorptions of SnC and graphene have similar magnitudes, but the peaks were at different energies. The solid triangles indicate our results obtained with the SOC term. In this region, the inclusion of SOC generated more significant changes than in the infrared and visible ranges.

3.2.2. Reflectivity

Finally, Figure 9 compares the reflectivities of the same three 2D materials. The reflectivity of NbC was nearly zero. The reflectivities of SnC and graphene had similar magnitudes, but the peaks were at different energies. Including SOC generated significant changes for SnC, and NbC did not change and remained very small.

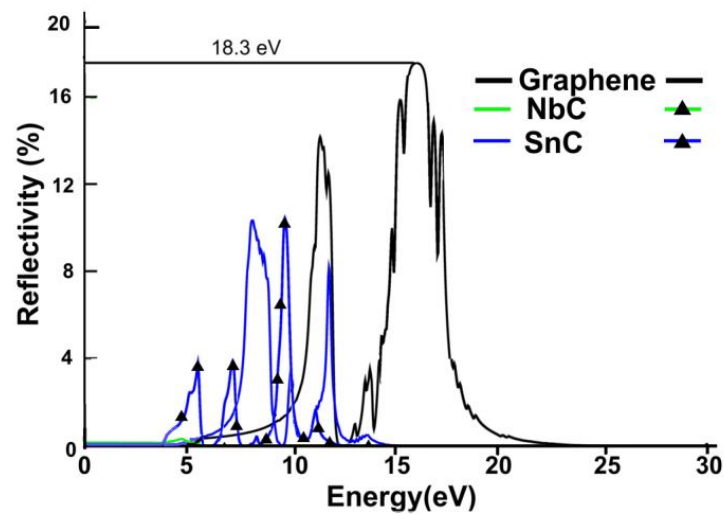


Figure 9. Comparison of the reflectivities for the 2D materials SnC, NbC, and graphene. The solid triangles indicate our results obtained with the SOC term.

4. Discussion

We used DFT to perform first-principles calculations of the electronic properties of the 2D carbides SnC and NbC. We obtained these materials' electronic energy band structure and found that 2D SnC is a semiconductor material, and 2D NbC is a conductor. We also found the electrical conductivity of the 2D SnC to be 1.00076×10^3 S/m without SOC and 1.01395×10^3 S/m with SOC. The difference in values for the conductivity implies an increase of 13.18%. These calculated values are smaller than the corresponding reported experimental values for the 3D SnC (1.32×10^4 S/m). For 2D NbC, the conductivity is 1.09530×10^4 S/m without SOC and 1.2942×10^4 with SOC; we obtained an increment of 18.16%. The corresponding observed value for 3D NbC is one hundred times larger: 1.35×10^6 S/m. We could not find experimental or theoretical values for 2D SnC or 2D NbC to compare with our results.

On the other hand, in the infrared region, the SnC and graphene optical absorptions are similar and small; the corresponding values for NbC are approximately ten times larger. However, in the visible range, the absorption values for SnC and NbC are of the same magnitude, with the values for NbC, being approximately two or three times larger than those for SnC and much more significant than graphene. In the ultraviolet range, the NbC optical absorption is near zero. Furthermore, SnC and graphene have similar maximum values for absorption but at different energies. Finally, the reflectivity for graphene is the largest but similar to NbC; in the case of SnC, it is near zero. In the infrared range, the inclusion of SOC generates small changes. The inclusion of SOC generates more significant changes in the visible spectrum than in the infrared region. However, for the ultraviolet region, including SOC causes more substantial changes than in the infrared and visible ranges.

Finally, including the SOC term in the reflectivity calculation generates significant changes for SnC, and NbC does not change and remains very small.

If we have doping in NbC or SnC, we expect that the electrical conductivity and the optical properties we have calculated will change; thus, we could use these materials as sensors, for example. Furthermore, we may tailor the band gap in these materials to tune the electrical conductivity, optical absorption, and reflectivity.

Author Contributions: Conceptualization, validation, formal analysis, N.D. and L.F.M.; resources, L.F.M.; data curation, investigation, methodology, E.G., O.S., N.D. and L.F.M.; writing—original draft preparation and writing—review and editing, N.D. and L.F.M.; project administration and funding acquisition, L.F.M. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la Universidad Nacional Autónoma de México by grant IN102323.

Data Availability Statement: Not available.

Acknowledgments: We thank Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la Universidad Nacional Autónoma de México for partial financial support by grant IN102323. We also appreciate UNAM-Miztli-Super-Computing Center's technical assistance with the project LANCAD-UNAM-DGTIC-030.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Williams, W.S. The thermal conductivity of metallic ceramics. *JOM* **1998**, *50*, 62–66. [[CrossRef](#)]
2. Zhang, B.; Huang, Y.; Bao, W.; Wang, B.; Meng, Q.; Fan, L.; Zhang, Q. Two-dimensional stable transition metal carbides (MnC and NbC) with prediction and novel functionalizations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 25437–25445. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Cuppari, M.G.D.V.; Santos, S.F. Physical Properties of the NbC Carbide. *Metals* **2016**, *6*, 250. [[CrossRef](#)]
4. Benzair, A.; Bouhaf, B.; Khelifa, B.; Mathieu, H.; Aourag, H. The ground state and the bonding properties of the hypothetical cubic zinc-blende-like GeC and SnC Compounds. *Phys. Lett. A* **2001**, *282*, 299–308. [[CrossRef](#)]
5. Khenata, R.; Baltache, H.; Sahnoun, M.; Driz, M.; Rérat, M.B.; Abbar, B. Full potential linearized augmented plane wave calculations of structural and electronic properties of GeC, SnC and GeSn. *Phys. B* **2003**, *336*, 321–328. [[CrossRef](#)]
6. Hoat, D.M.; Naseri, M.; Ponce-Pérez, R.; Hieu, N.N.; Rivas-Silva, J.F.; Vu, T.V.; Tong, H.D.; Cocolletzi, G.H. Structural and electronic properties of chemically functionalized SnC monolayer: A first principles study. *Mater. Res. Express* **2020**, *7*, 015013. [[CrossRef](#)]
7. Rehman, J.; Fan, X.; Zheng, W.T. 2D SnC sheet with a small strain is a promising Li host material for Li-ion batteries. *Mater. Today Commun.* **2021**, *26*, 101768. [[CrossRef](#)]
8. Butt, M.K.; Zeeshan, H.M.; Dinh, V.A.; Zhao, Y.; Wang, S.; Jin, K. Monolayer SnC as anode material for Na ion batteries. *Comput. Mater. Sci.* **2021**, *197*, 110617. [[CrossRef](#)]
9. Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G.L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; et al. QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*, 395502. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
10. Troullier, N.; Martins, J.L. Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 1993–2006. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
11. Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
12. Monkhorst, H.J.; Pack, J.D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192. [[CrossRef](#)]
13. Lide, D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*, 81st ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2000; pp. 2000–2001. ISBN 978-0-8493-0481-1.
14. Kumar, S.; Maurya, T.K.; Auluck, S. Electronic and optical properties of ordered BexZn 1-xSe alloys by the FPLAPW method. *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 075205. [[CrossRef](#)]
15. Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, 3rd ed.; John Wiley: New York, NY, USA, 1966; p. 648.
16. Salas, O.; Garcés, E.; Magana, L.F. The Interaction of the 2D MoP2 and NbP2 Surfaces with Carbon Dioxide and Carbon Monoxide and Changes in their Optical Properties. *Crystals* **2022**, *12*, 45. [[CrossRef](#)]
17. Mostofi, A.A.; Yates, J.R.; Pizzi, G.; Lee, Y.S.; Souza, I.; Vanderbilt, D.; Marzari, N. A tool for obtaining maximally-localized Wannier functions. *Comput. Phys. Commun.* **2014**, *185*, 2309. [[CrossRef](#)]
18. Pizzi, G.; Volja, D.; Kozinsky, B.; Fornari, M.; Marzari, N. Boltzmann: A code for the evaluation of thermoelectric and electronic transport properties with a maximally localized Wannier functions basis. *Comput. Phys. Commun.* **2014**, *185*, 422–429. [[CrossRef](#)]
19. Islam, M.R.; Wang, Z.; Qu, S.; Liu, K.; Wang, Z. The impact of spin-orbit coupling and the strain effect on monolayer tin carbide. *J. Comput. Electron.* **2021**, *20*, 151. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Referencias

- [1] David S. Sholl, Janice A. Steckel. Density Functional Theory (1st ed.). Hoboken, New Jersey: Jhon Wiley; 2009
- [2] A. Szabo and N.S. Ostlund Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory McMillan, New York; 1982
- [3] Ab initio and DFT investigations of intramolecular hydrogen bonding in 1,2-ethanediol, G. Csonka, N. Ahn, J. G. Ángyán and I. G. Csizmadia Chem. Phys. Lett. 245 129-135; 1995.
- [4] Andrea dal Corso, Alfredo Pasquarello, Alfonso Baldereschi. Generalized-gradient approximations to density-functional theory: A comparative study for atoms and solids. Physical Review . 1996;53 (0163-1829).
- [5] Kieron Burke, John P Perdew , Mathias Ernzerhof. Why the Generalized Gradient Approximation Works and How to Go Beyond It. 1997; 61(287-293).
- [6] M.S. Dresselhaus, G Dresselhaus, P. C. Eklund. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. (1st ed.). Estados Unidos de América; 1995.
- [7] Islam, M., Wang, Z., Qu, S., Liu, K., & Wang, Z. (2020). The impact of spin-orbit coupling and the strain effect on monolayer tin carbide. Journal Of Computational Electronics, 20(1), 151-160. <https://doi.org/10.1007/s10825-020-01621-3>
- [8] Sheng, K., Wang, Z., Yuan, H., & Chen, H. (2020). Two-dimensional hexagonal manganese carbide monolayer with intrinsic ferromagnetism and half-metallicity. New Journal Of Physics, 22(10), 103049. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/abbf6c>
- [9] E. Chigo Anota, H. Hernández Cocoltzi, A. Bautista Hernández, J. F. Sánchez Ramírez. The electronic properties of SiC graphene-like: doped and no-doped case.
- [10] Xin, Y., & Yu, Y. (2017). Possibility of bare and functionalized niobium carbide MXenes for electrode materials of supercapacitors and field emitters. Materials & Design, 130, 512-520. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.05.052>
- [11] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougoussis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri, Layla Martin-Samos, Nicola Marzari, Francesco Mauri, Riccardo Mazzarello, Stefano Paolini, Alfredo Pasquarello, Lorenzo Paulatto, Carlo Sbraccia, Sandro Scandolo, Gabriele Sclauszero, Ari P Seitsonen, Alexander Smogunov, Paolo Umari, and Renata M Wentzcovitch. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. Journal of Physics: Condensed Matter, 21(39): 395502, 2009.

- [12] Luiz C. A. Oliveira, José D. Fabris, V. Garg, Karim Sapag, Rachel M. Lago (2002), Activated Carbon oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water, *Carbon* 40: 2177-2183
- [13] W. A. Al-Said, E. J. Walter. Optimized norm-conserving Hartree-Fock pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*. 77: 075115. 2008
- [14] R Askeland Donald and P Phulé Pradeep, *Ciencia e ingeniería de los materiales*, Ed. Thomson Learning, Cuarta Edición, México DF, 2004.
- [15] Qin, B., Cai, Y., Wang, P., Zou, Y., Cao, J., & Qi, J. (2022). Crystalline molybdenum carbide–amorphous molybdenum oxide heterostructures: In situ surface reconfiguration and electronic states modulation for Li–S batteries. *Energy Storage Materials*, 47, 345-353. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.02.028>
- [16] D. B. Cook and R. Mc Weeny. Approximation Methods for all-electron calculations. The Formaldehyde Molecule. *Chemical Physics Letter*. 1:588-590. 1968
- [17] P. Giannozzi, O Andreassal, T Baumme et al. Exciting: a full-potential all-electron package implementing density-functional theory and many-body perturbation theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 26:1-25. 2014
- [18] J.C. Boettger. All electron full potential calculation of the electronic band structure, elastic constants, and equation of state for graphite. *Physical Review B*. 55:17:11203-11013. 1997
- [19] Gamity K. F., Benett J. W., Rabe K. M., Vanderbilt D. Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations. *Computational Materials Science*. 81:446-452. 2014
- [20] K. Stokbro. Mixed Ultrasoft/norm-conserved pseudopotential scheme. *Physical Review B*. Vol 53: 11: 6868-6872. 1996
- [21] Ravi Kumar, Y., Deshmukh, K., Kovářik, T., & Khadheer Pasha, S. (2022). A systematic review on 2D materials for volatile organic compound sensing. *Coordination Chemistry Reviews*, 461, 214502. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214502>
- [22] Pizzi, G. et al. (2014) “Boltzmann: A code for the evaluation of thermoelectric and electronic transport properties with a maximally-localized Wannier functions basis,” *Computer Physics Communications*, 185(1), pp. 422–429. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2013.09.015>.
- [23] An updated version of Wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions AA Mostofi, JR Yates, G Pizzi, YS Lee, I Souza, D Vanderbilt, N Marzari *Comput. Phys. Commun.* 185, 2309 (2014)
- [24] [1] Yate, L. et al. (2014) “Tailoring mechanical properties and electrical conductivity of flexible niobium carbide nanocomposite thin films,” *RSC Adv.*, 4(106), pp. 61355–61362. Available at: <https://doi.org/10.1039/c4ra11292j>.
- [25] [2] Hantanasirisakul, K. and Gogotsi, Y. (2018) “Electronic and optical properties of 2D transition metal carbides and nitrides (mxenes)” *Advanced Materials*, 30(52), p. 1804779. Available at: <https://doi.org/10.1002/adma.201804779>.

- [26] Hantanasirisakul, K. and Gogotsi, Y. (2018) “Electronic and optical properties of 2D transition metal carbides and nitrides (mxenes),” *Advanced Materials*, 30(52), p. 1804779. Available at: <https://doi.org/10.1002/adma.201804779>.
- [27] Indrajit Sharma, B. et al. (2010) “Studies on energy band structure of NBC and NBN using DFT,” *Indian Journal of Physics*, 84(6), pp. 671–674. Available at: <https://doi.org/10.1007/s12648-010-0069-0>.
- [28] Marzari, N. and Vanderbilt, D. (1997) “Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands,” *Physical Review B*, 56(20), pp. 12847–12865. Available at: <https://doi.org/10.1103/physrevb.56.12847>.
- [29] Islam, M.R. et al. (2020) “The impact of spin–orbit coupling and the strain effect on monolayer tin carbide,” *Journal of Computational Electronics*, 20(1), pp. 151–160. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10825-020-01621-3>.
- [30] Ihsanullah, I. (2020) ‘Mxenes (two-dimensional metal carbides) as emerging nanomaterials for water purification: Progress, challenges and prospects’, *Chemical Engineering Journal*, 388, p. 124340. doi:10.1016/j.cej.2020.124340.
- [31] Petzelt, J. and Rychetský, I. (2016c) ‘Dielectric function’, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering [Preprint]. doi:10.1016/b978-0-12-803581-8.01020-1.
- [32] Xia, F. et al. (2014) ‘Two-dimensional material nanophotonics’, *Nature Photonics*, 8(12), pp. 899907. doi:10.1038/nphoton.2014.271.
- [33] Liu, T. et al. (2020b) ‘Two-dimensional mxene incorporated graphene oxide composite membrane with enhanced water purification performance’, *Journal of Membrane Science*, 593, p. 117431. doi:10.1016/j.memsci.2019.117431.
- [34] Nair, R.R. et al. (2008) ‘Fine structure constant denes visual transparency of graphene’, *Science*, 320(5881), pp. 13081308. doi:10.1126/science.1156965.
- [35] Solymar, L., Walsh, D. and Syms, R.R. (2018) Electrical properties of materials [Preprint]. doi:10.1093/oso/9780198829942.001.0001.
- [36] Blinder, S.M. (2021) ‘Density functional theory’, *Introduction to Quantum Mechanics*, pp. 235–244. doi:10.1016/b978-0-12-822310-9.00022-7.
- [37] Henderson, T.M. (2020) ‘Analysis of generalized gradient approximation for exchange energy*’, *Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry, Two Volume Set*, pp. 330–347. doi:10.1201/b15083-22.