



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Evolución de la dinámica de red de la solución sólida
(Nb/Mo)C

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA APLICADA

por

Virginia Aurora Gil Garrido

Asesorada por

Asesor

Dr. Omar de la Peña Seaman

Co-asesora

Dra. Martha Alicia Palomino Ovando

Puebla Pue. a
23 de mayo de 2024



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Evolución de la dinámica de red de la solución sólida
(Nb/Mo)C

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA APLICADA

por

Virginia Aurora Gil Garrido

Asesorada por

Asesor

Dr. Omar de la Peña Seaman

Co-asesora

Dra. Martha Alicia Palomino Ovando

Puebla Pue. a
23 de mayo de 2024

Título: Evolución de la dinámica de red de la solución sólida
(Nb/Mo)C

Estudiante: VIRGINIA AURORA GIL GARRIDO

COMITÉ

Dr. José Alejandro Hernández López
Presidente

Dr. Miller Toledo Solano
Secretario

Dra. Claudia Oliva Mendoza Barrera
Vocal

Dr. Omar de la Peña Seaman
Asesor

Dra. Martha Alicia Palomino Ovando
Co-asesora

Índice general

Introducción	XI
1. Revisión de las propiedades de NbC y de la solución sólida (Nb/Mo)C	1
1.1. Introducción	1
1.2. Propiedades estructurales	2
1.3. Propiedades electrónicas	6
1.4. Propiedades de dinámica de red	12
2. Teoría del funcional de densidad (DFT)	15
2.1. Introducción	15
2.2. La ecuación de Kohn-Sham	16
2.3. El método de pseudopotenciales y ondas planas	19
2.4. Teoría perturbativa del funcional de densidad (DFPT)	20
2.5. Aproximación del cristal virtual (VCA)	22
2.6. Detalles del cálculo numérico	22
3. Resultados: Propiedades estructurales, estructura electrónica y dinámica de red	23
3.1. Introducción	23
3.2. Propiedades estructurales	23
3.3. Evolución de la densidad de estados electrónicos, estructura de bandas, y superficie de Fermi	25
3.4. Dinámica de red: Densidad de estados y dispersión fonónica	31
Conclusiones	33

Índice de figuras

1.1. Estructura cristalina de NbC.	3
1.2. Variación de los módulos de compresibilidad calculadas con las constantes de red para TMC.	4
1.3. Zona de Brillouin para FCC.	7
1.4. Estructura de bandas electrónicas de NbC.	8
1.5. DOS y PDOS de NbC (B1)	9
1.6. DOS de $\text{Mo}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{C}$	10
1.7. Superficie de Fermi de NbC.	11
1.8. Dispersión fonónica del NbC (B1).	13
1.9. Dispersión fonónica de MoC (B1) pristino y con dopaje.	14
1.10. Superficie de Fermi del NbC	14
2.1. Esquema de la aproximación del cristal virtual para (Nb/Mo)C	22
3.1. Variación de la energía en función del volumen de NbC.	24
3.2. Variación del volumen (V) y módulo de compresibilidad (B_0) en función del contenido de Mo	24
3.3. Estructura de bandas y densidad de estados de NbC	25
3.4. PDOS de NbC	26
3.5. Estructura de bandas de (Nb/Mo)C	27
3.6. Superficies de Fermi de (Nb/Mo)C para diferentes concentraciones de Mo	28
3.7. DOS para las diferentes concentraciones de la solución (Nb/Mo)C	29
3.8. Evolución de la densidad de estados al nivel de Fermi ($N(E_f)$) y sus diferentes contribuciones atómicas, en función de la concentración de Mo.	30
3.9. Dispersión y densidad de estados fonónicos de NbC	31
3.10. Densidad de estados fonónicos para diferentes concentraciones de Mo en el sistema (Nb/Mo)C	32
3.11. Dispersión fonónica para diferentes concentraciones de Mo en el sistema (Nb/Mo)C.	33

Índice de tablas

1.1. Parámetros de red y módulos de compresibilidad de NbC, MoC y Mo _{0.75} Nb _{0.25} C, en la estructura B1.	5
1.2. ($N_l(E_F)$ y $N(E_F)$)	10
1.3. Comparación de las frecuencias fonónicas de NbC	13
3.1. Contribuciones por átomo a la densidad de estados al nivel de Fermi ($N(E_F)$) para diferentes concentraciones de Mo	30

Introducción

La búsqueda de materiales superconductores ha sido de gran interés desde su descubrimiento. El físico Heike Kamerlingh Onnes, utilizando el helio líquido para enfriar al mercurio, descubrió que la resistencia eléctrica del material caía de manera abrupta a cero por debajo de los 4.2 K, nombrando a este fenómeno "superconductividad". La superconductividad, es el flujo de corriente eléctrica sin resistencia, y se ha observado desde entonces en muchos materiales cuando se llega a una temperatura por debajo de cierta temperatura crítica T_c [1]. Los materiales en este estado no presentan resistencia eléctrica: son conductores perfectos, además de que expulsan el campo magnético, fenómeno conocido como efecto Meissner. Dichas propiedades tienen diversas utilidades, como por ejemplo, aplicaciones en los escáneres médicos de resonancia magnética, aceleradores de partículas, y recientemente se teoriza que se pueden recrear fermiones exóticos de Majarona, es decir partículas que coinciden con sus antipartículas [2, 3]. Entender a nivel fundamental los superconductores traerá grandes beneficios a la física y sus aplicaciones.

Por otra parte, los metales de transición, los cuales se encuentran en la región central de la tabla periódica en el bloque d , poseen propiedades que incluyen dureza, resistencia y un fuerte enlace de tipo metálico entre los átomos que forman el cristal. Son buenos conductores del calor y electricidad, ya que tienen electrones libres disponibles para transportar energía térmica y eléctrica. Debido a las características metálicas de su enlace, los elementos de transición presentan un punto de fusión y ebullición elevados y una densidad alta. En particular, el carbón y el nitrógeno pueden formar compuestos con casi todos los metales de transición [4]. A dichos compuestos se les denomina carburos de metal de transición (TMC por sus siglas en inglés) y nitruros de metal de transición (TMN por sus siglas en inglés), los cuales tienen una combinación peculiar de propiedades físicas como los metales de transición puros (alto punto de fusión, alta dureza y altas conductividades térmicas y eléctricas). Son químicamente estables y tienen una gran resistencia a la corrosión, además de que pueden adoptar diferentes estructuras cristalinas [5].

Los compuestos de carbón y nitrógeno con metales de transición tienen estructuras que pueden describirse como arreglos de átomos metálicos con átomos no-metálicos más pequeños, colocados entre los átomos metálicos. Son conocidos como compuestos de tipo TMX, donde TM es el metal (Nb y Mo, por ejemplo) y X es el no-metal (como C o N). Los átomos metálicos de los carburos y nitruros suelen formar estructuras cristalinas relativamente simples como la cúbica centrada en las caras (fcc, por sus siglas en inglés), hexagonal compacta (hcp, por sus siglas en inglés) o hexagonales simples. Los átomos de C o N se ubican entre los átomos metálicos, de forma octaédrica en particular para la FCC, dando lugar a una estructura tipo B1, también conocida como cloruro de sodio (NaCl) [6]. La transferencia de carga en estos sistemas se produce desde el elemento metálico al no-metálico, coexistiendo enlaces covalentes e iónicos junto a los enlaces metálicos, dando como resultado materiales con alta resistencia al calor y alta dureza, así como también al fenómeno de superconductividad. De manera general, los nitruros de metales de transición (TMN) tiene valores de temperatura crítica superconductor más altos (entre 16.4 K y 17.4 K), que los carburos de metales de transición (TMC) (entre 9.3 y 11.6 K) en todos los compuestos que pueden cristalizar [6, 7].

La dinámica de red de los carburos de Mo y Nb en estructura cúbica presentan comportamientos muy interesantes, como es la presencia de anomalías fonónicas en el NbC [8] en direcciones específicas del espacio recíproco, así como inestabilidades dinámicas observadas en el MoC [9]. Lo anterior nos hace preguntarnos en qué punto intermedio, entre NbC y MoC se presenta la inestabilidad dinámica, y cuáles podrían ser las razones de que ocurra tal comportamiento, desde el punto de vista de sus propiedades intrínsecas. Las anomalías fonónicas tienen una estrecha relación con la posibilidad de presencia de superconductividad en un material, ya que se han observado en trabajos recientes de hidruros metálicos superconductores [10, 11] y anteriormente en diboruros [12, 13] la correlación entre la presencia de dichas anomalías y el incremento del acoplamiento electrón-fonón (mecanismo de interacción de los superconductores convencionales), lo cual podría inducir el estado superconductor.

En el presente trabajo de tesis se busca analizar el comportamiento de la dinámica de red del superconductor NbC cuando se sustituye parcialmente Nb por Mo en el cristal dando lugar a la solución sólida $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{C}$, en donde x es la concentración de Mo en el sistema. Esta solución también se puede denotar como (Nb/Mo)C. Se realizaron cálculos numéricos por medio de un método de primeros principios o cálculos *ab-initio*. Carecen de parámetros de ajuste, necesitando solamente información estructural (simetría cristalina) y de especie atómica (número atómico). Para el método de cálculo se utilizó el método de pseudopotenciales con expansión en ondas planas para las funciones de onda, implementado en el código computacional Quantum-Espresso [14], el cual se basa en la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) [15, 16]. Para la simulación de la solución sólida (Nb/Mo)C, que equivale a $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{C}$, se utilizó la aproximación del cristal virtual (VCA, por sus siglas en inglés) [17], y para el cálculo de las propiedades vibracionales se usó la teoría perturbativa del funcional de la densidad (DFPT) [18, 19] y la teoría de respuesta lineal (LRT) [20]. Los resultados obtenidos muestran que el sistema es inestable en la estructura B1 a partir de la concentración (Nb/Mo)C. Además, se observó la presencia de un fenómeno de anidamiento en la superficie de Fermi, junto con anomalías fonónicas en la dinámica de red, entre las cuales se identificó a la responsable de la inestabilidad del sistema. Se sugiere que esta anomalía fonónica puede estar relacionada con el fenómeno de anidamiento observado.

El primer capítulo analiza las propiedades estructurales, electrónicas y la dinámica de red del compuesto NbC y MoC. El segundo capítulo proporciona un resumen detallado de la teoría del funcional de la densidad empleada en este estudio y describe los detalles del cálculo numérico. El tercer capítulo presenta los resultados obtenidos en las propiedades estructurales, electrónicas y la dinámica de red del compuesto (Nb/Mo)C. Finalmente, se muestran las conclusiones.

Objetivos

Objetivo General

Analizar el comportamiento de la dinámica de red del superconductor NbC cuando se sustituye parcialmente Nb por Mo en el cristal para determinar la concentración crítica a la cual el sistema deja de ser estable y su relación con la evolución de las propiedades electrónicas y estructurales en función de la concentración de Nb/Mo.

Objetivos Específicos

Para cada una de las concentraciones de Nb/Mo a estudiar en el sistema (Nb/Mo)C en la estructura B1:

1. Calcular la ecuación de estado y determinar las propiedades estructurales del estado base (volumen y módulo de compresibilidad).
2. Obtener las propiedades electrónicas (estructura de bandas, densidad de estados y superficies de Fermi).
3. Calcular la dinámica de red (dispersión fonónica y densidad de estados fonónicos).
4. En cada caso, analizar el comportamiento de las propiedades en función de la concentración de Nb/Mo y determinar la concentración crítica a la cual se presenta la inestabilidad dinámica.

Capítulo 1

Revisión de las propiedades de NbC y de la solución sólida (Nb/Mo)C

1.1. Introducción

Los átomos de todo elemento químico están compuestos de tres partes: los protones, los electrones y los neutrones. Los protones tienen carga positiva y los neutrones como su nombre lo indica son neutros, formando ambas partículas el núcleo atómico. El núcleo atómico es la parte más masiva del átomo, alrededor del cual se encuentran orbitando los electrones, concepto que no necesariamente se refiere a seguir una trayectoria circular definida. La mecánica cuántica trabaja con probabilidades, y este término se refiere a una área en el espacio donde es probable que se encuentre el electrón, dicha área se le denomina orbital atómico, que es una función de onda de un sólo electrón que satisface la ecuación de Schrödinger. El orbital queda definido por cuatro números cuánticos n, ℓ, m y s . El número cuántico principal es n , su valor siempre es un número entero y dicho valor indica la órbita (nivel energético) en el que se encuentra el electrón. Mientras mayor sea el valor de n , más alejado está el electrón del núcleo, y mayor será su energía. El número cuántico secundario es ℓ , su valor indica la subórbita (subnivel de energía) en el que se encuentra el electrón y describe la forma de la región en la que se encuentre el electrón. Por cada valor n, ℓ toma diferentes valores enteros que van desde cero hasta $n - 1$. A cada valor numérico que tenga ℓ se le asocia una letra que describirá la forma geométrica; $0 = s, 1 = p, 2 = d, 3 = f$, y así sucesivamente. El número cuántico magnético m indica la orientación de ℓ , va desde $-\ell$ a $+\ell$. Es decir, describe la orientación que tiene la región en el espacio en la que se encuentra el electrón. Finalmente, s es el número cuántico de espín, el cual puede tomar uno de dos valores posibles, $+1/2$ o $-1/2$.

La tabla periódica está dividida por periodos (representados por las filas) y por grupos (las columnas de la tabla). Los elementos de un mismo grupo tienen el mismo número de electrones en su última órbita y se denominan electrones de valencia. Los metales de transición (TM) se encuentran en la parte central de la tabla periódica. Están compuestos por los grupos III a XII, y se dividen a su vez en 4 filas: la primera, periodo 4 (Escandio al Zinc); la segunda, periodo 5 (Itrio a Cadmio); la tercera periodo 6 (Lutecio a Mercurio) y la cuarta, periodo 7 (Lawrencio a Copernicio). El término “transición” se debe a la supuesta posición transitoria entre los elementos metálicos de los grupos I y II y los elementos predominantemente no-metálicos de los grupos XIII a XVIII. Sin embargo, los elementos de transición también son, en la mayoría de los casos, metálicos. Debido a eso, los elementos de transición también se conocen indistintamente como metales de transición por sus propiedades metálicas típicas. Su principal característica es que sus electrones ocupan los orbitales d . Los TM de la primera fila coinciden con el llenado de los

orbitales $3d$, los de la segunda fila con el llenado de los orbitales $4d$, y los de la tercera fila con el llenado de los orbitales $5d$. Por lo tanto, se puede definir un metal de transición como aquel que posea orbitales d de valencia llenos o parcialmente llenos en uno o más de sus estados de oxidación [21].

Los carburos son compuestos que se forman gracias a la alianza del carbono con cualquier otro elemento de la tabla periódica. Existe un gran interés en el estudio de carburos de metales de transición debido a sus propiedades y aplicaciones. Los más estudiados son los carburos del grupo IV al grupo VI, los cuales son conocidos como carburos refractarios debido a que la mayoría de estos compuestos tienen altos puntos de fusión. Además de ser materiales refractarios, son extremadamente duros, tienen excelente resistencia a altas temperaturas y a la corrosión, y pueden utilizarse como materiales estructurales para altas temperaturas [6]. Gracias a estas propiedades, forman una diversa clase de compuestos con muchas aplicaciones tecnológicas. Hay una relación cercana entre los carburos de metales de transición y los nitruros de metales de transición, debido a las similitudes que existen entre el átomo de carbono y de nitrógeno (estructura electrónica, tamaño y electronegatividad). Dado que la diferencia principal entre estos átomos es un electrón adicional, muchas de las propiedades de los carburos del grupo VI son similares a los nitruros del grupo V [6].

En esta investigación se profundiza el estudio del carburo de niobio (NbC), el cual es un carburo refractario con ocupación de los orbitales $4d$. Ha ido ganando relevancia dado que es un candidato potencial para futuros estudios de superconductividad topológica [22], al igual que su solución sólida con MoC. NbC es un compuesto con estructura B1(NaCl), y fue descubierto como el primer superconductor con una temperatura de transición (T_c) superior a 10 K, transitando a este estado a una $T_c = 11.5$ K [7]. Por otro lado, aunque el MoC no ha podido ser sintetizado en la estructura B1, existen reportes de que es dinámicamente estable en la estructura WC (hexagonal) [7]. Por tanto, es interesante analizar desde el punto de vista de estabilidad estructural en que punto, desde NbC hasta MoC de manera continua, el sistema deja de ser estable, a la vez de comprender tal inestabilidad en términos de sus propiedades electrónicas y su evolución en función de la concentración de Mo en el sistema.

1.2. Propiedades estructurales

Los carburos refractarios de los grupos IV y V han recibido mayor atención debido a la simplicidad de su estructura cristalina. Esto se puede ver empleando la regla de Hägg [4], que establece que la estructura formada depende de la relación de radios $R = R_X/R_M$, donde R_X y R_M son los radios de los átomos no-metálico y metálico, respectivamente. Cuando $R < 0.59$, los metales de transición forman las estructuras comunes: FCC, HCP o hexagonal simple. Cuando $R > 0.59$, la disposición metálica se distorsiona para dar cabida a los átomos no-metálicos más grandes y preservar las interacciones metal-metal. Aunque la regla de Hägg proporciona una explicación geométrica sencilla para la formación de las estructuras comunes, las estructuras cristalinas de los carburos están determinadas en última instancia por sus propiedades electrónicas y el enlace químico formado por sus componentes [4, 5].

Una característica interesante en los TMC es la importancia de los defectos en la estructura cristalina, ya que estos desperfectos provocan diversas posibilidades de orden cuando una fracción considerable de sitios intersticiales están vacíos [6]. Estos defectos son vistos como vacancias que aumentan la resistencia de la fase metálica normal y suprimen la T_c . Las vacancias pueden distorsionar la estructura cristalina y modificar el enlace químico en los primeros vecinos de estos defectos. Por lo tanto, mantener la estructura de subred FCC en los superconductores de tipo B1 es importante para obtener un compuesto con un valor T_c más elevado. Las vacancias en las propiedades de estos compuestos, desde la perspectiva de la física del estado sólido, se reconocen

como centros de dispersión de electrones y fonones [7, 23]. En la red FCC, la geometría de los espacios intersticiales suele ser octaédrica. El átomo de carbono, al ser más pequeño que el átomo del metal de transición, ocupa tales espacios en la red cristalina del metal de transición, dando como resultado una estructura cristalina tipo B1. En la Fig. 1.1, se muestra el arreglo geométrico que toma el carburo de niobio en esta estructura cristalina. En general, los carburos presentan estructuras del tipo B1 o hexagonal, NbC es uno de ellos.

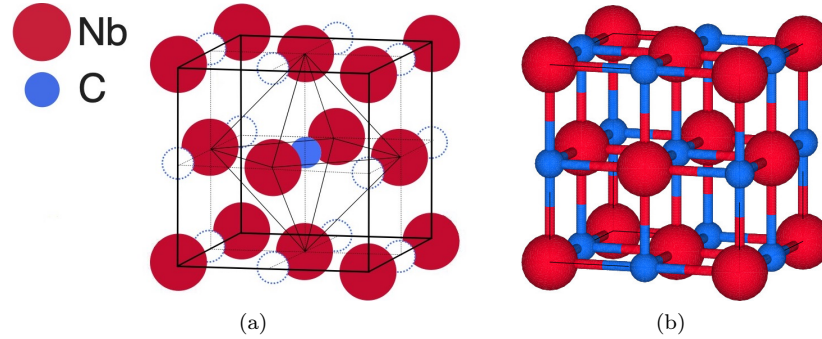


Figura 1.1: (a) Los átomos de Nb colocados en los vértices y las caras formando una estructura cristalina FCC. (b) La celda unitaria de NbC.

Los TMC presentan un enlace químico complejo entre el metal de transición y el no-metal debido a que tiene características metálicas, covalentes e iónicas. Este hecho explica las propiedades físicas que caracterizan los TMC. La elevada dureza y los altos puntos de fusión son propiedades típicas de los sólidos con enlace iónico o covalente, mientras que la conductividad térmica y eléctrica son características de los enlaces metálicos. En la literatura se afirma que la principal característica del enlace químico en los carburos de metales de transición es un enlace covalente con hibridación de los orbitales $2p$ de los átomos de carbono y los orbitales d del átomo metálico [7, 24]. Como se ha mencionado anteriormente, aunque la estructura B1 es una de las más comunes que presentan los TMC (ver Fig. 1.1), algunos de los monocarburos de metales de transición no han podido ser sintetizados experimentalmente en esa estructura, como por ejemplo el MoC. Este comportamiento inusual se atribuye, aunque sólo esquemáticamente, a la inestabilidad de los fonones en el punto X de la zona de Brillouin (BZ por sus siglas en inglés) [5]. Computacionalmente Hugosson *et. al* [25] estudiaron la fase δ -MoC (estructura NaCl) sustituyendo un 25% de Mo por Nb. Este trabajo se realizó para examinar las propiedades que presenta el Mo cuando se le sustituye un átomo con un electrón de valencia menos (Nb). Esta sustitución presentó un aumento en la energía de cohesión E_{coh} de 21.832 eV/f.u. a 21.953 eV/f.u. La energía de cohesión se refiere a la energía necesaria para separar los átomos que forman el sólido, de manera que se encuentren libres y aislados (sin interacciones). Por tanto, el aumento de E_{coh} indica que la estabilización es mayor para los elementos de menor valencia.

Lo que mantiene unido a un compuesto es la combinación de la interacción electrostática atractiva entre las cargas negativas de los electrones y las cargas positivas del núcleo, junto con la energía de interacción tanto entre electrones, como entre iones [2]. Por tanto, la energía mínima del sistema nos permitirá encontrar la distancia óptima a la que los iones se encuentran en el cristal, tomando en cuenta las interacciones mencionadas. Tal distancia está relacionada con el volumen y los parámetros de red de la estructura cristalina que adopta el material. El módulo de compresibilidad (B) es una cantidad física que es utilizada para describir las propiedades elásticas de nuestro sólido cuando se aplica presión a todas las superficies. En otras palabras, determina cuánto se comprimirá el sólido bajo una presión externa determinada, sin perder energía, y es calculado mediante la relación $B = -VdP/dV$. La dureza es uno de los atributos más destacados de los TMC. La dureza de un material no viene dada totalmente por la estructura electrónica, depende de otros factores. Así pues, aunque el módulo de compresibilidad se considere una medida de la dureza, no contiene toda la información sobre la dureza del material [25]. En algunas investigaciones se ha demostrado [26] que existen ciertas tendencias en los carburos de los metales de transición de la misma fila de la tabla periódica (TiC, VC, CrC y MoC, NbC), ya que existe una disminución monótona del módulo de compresibilidad B con el aumento de la constante de red a_0 (Fig.1.2).

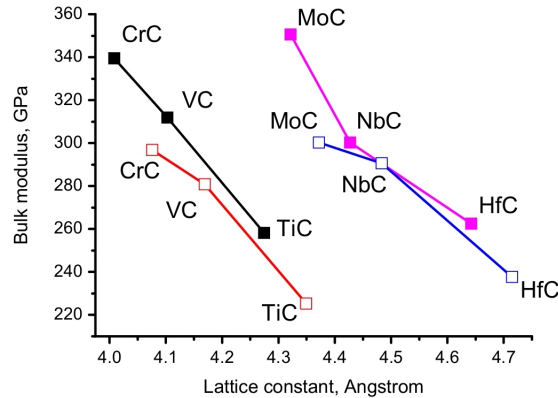


Figura 1.2: Variación de los módulos de compresibilidad calculados con las constantes de red para MC (M=Ti, V, Cr, Nb, Mo, Hf) [26]. Los resultados calculados por LDA (aproximación de la densidad local, por sus siglas en inglés) se muestran con los símbolos rellenos y los resultados calculados por GGA (aproximación del gradiente generalizado, por sus siglas en inglés) con los símbolos vacíos.

El aumento del número atómico del metal de transición en la misma fila de la tabla periódica va acompañado de una disminución de la constante de red, lo que quiere decir que las constantes de red de MoC son menores que las de NbC. Hugosson *et. al* [25] calcularon el módulo de compresibilidad de MoC y $\text{Mo}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{C}$, y encontraron que el de MoC era menor en concordancia con los resultados de Krasnenko *et. al* [26]. Se espera que mientras más se aumente el porcentaje del niobio menor será B y mayor será a_0 .

Hart *et. al* [9] realizaron un estudio de las inestabilidades fonónicas y elásticas en MoC y MoN. A si mismo Chen *et. al* [27] realizaron estudios teóricos de las constantes elásticas cúbicas del MoN, encontrando que C_{44} era negativa. La constante elástica C_{44} describe cómo se deforma el material cuando se le aplica una fuerza en una dirección perpendicular a una dirección específica de corte. Si la constante elástica C_{44} es negativa, el sólido se deforma de manera opuesta a la dirección en la que se aplica la fuerza. Esto señala una inestabilidad, ya que el sólido está intentando deformarse en una forma que no es sostenible. El sólido no puede mantener esta deformación de manera estable, ya que para ello requeriría de una gran cantidad de energía. Dada la similitud

Revisión de las propiedades de NbC y de la solución sólida (Nb/Mo)C
1.2 Propiedades estructurales

entre las propiedades de MoN y MoC, es natural sospechar que C_{44} para MoC podría mostrar la misma inestabilidad observada en el MoN. Sin embargo, Hart *et al* [9] demostraron que para el MoC la constante elástica C_{44} es positiva, al igual que C_{11} y C_{12} , lo que indica una estructura elásticamente estable. De sus resultados de la dinámica de red se observan inestabilidades en el espectro fonónico (conocidas como anomalías fonónicas) en regiones intermedias de los caminos de alta simetría en la zona de Brillouin en el MoC en estructura B1. Lo anterior indica que para un estudio completo de estabilidad es necesario analizar la dinámica de red, ya que los criterios de constantes elásticas solo mapean la estabilidad para regiones cerca del centro de la zona de Brillouin, ignorando anomalías fuera de su rango de acción.

En la Tabla 1.1 se encuentra una recopilación de los datos disponibles de las propiedades del estado base (a_0 y B) para NbC, MoC y $\text{Mo}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{C}$, en la estructura B1.

Tabla 1.1: Parámetros de red (a_0) y módulos de compresibilidad (B) de NbC, MoC y $\text{Mo}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{C}$, en la estructura B1.

Compuesto	$a_0(\text{Å})$		$B(\text{GPa})$	
	Datos teóricos	Datos experimentales	Datos teóricos	Datos experimentales
NbC	4.476 ^a	4.471 ^b	301 ^a	340 ^c
	4.470 ^d	4.473 ^e	315 ^f	331 ^b
	4.45 ^g	4.446 ^h	300.3 ⁱ	302 ^j
	4.4274 ^k	4.470 ^c	290.6 ⁱ	332 ^c
	4.4834 ^k		326 ^l	
	4.4795 ^l		328 ^l	
	4.492 ^m		338 ⁿ	
	4.4562 ⁿ		300.69 ^{n̄}	
	4.4874 ^o		368.38 ^p	
	4.4916 ^m		299 ^q	
	4.4840 ^p			
	4.4 ^r			
	4.4845 ^s			
	MoC	4.366 ^a	4.33 ^t	337 ^a
4.278 ^v		4.27 ^w	380 ^u	
4.42 ^x		4.28 ^y	350.6 ^k	
4.3215 ^k			300.3 ^k	
4.3719 ^k			364 ^z	
$\text{Mo}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{C}$	4.450 ^m			
	3.39 ^z		353 ^z	

^a Ref [5] ^b Ref [28] ^c Ref [6] ^d Ref [29] ^e Ref [30] ^f Ref [31] ^g Ref [32] ^h Ref [33] ^j Ref [34]
^k Ref [26] ^l Ref [35] ^m Ref [36] ⁿ Ref [37] ^{n̄} Ref [38] ^o Ref [39] ^p Ref [40] ^q Ref [41] ^r Ref [42]
^s Ref [43] ^t Ref [44] ^u Ref [9] ^v Ref [45] ^w Ref [46] ^x Ref [47] ^y Ref [48] ^z Ref [25]

1.3. Propiedades electrónicas

Un sólido se forma cuando se aproximan muchos átomos, y conforme los átomos se van aproximando más, las funciones de onda de los electrones empiezan a traslaparse ocasionando que los niveles de energía de los átomos formen bandas de energía. Los niveles de energía pasan de estar aislados entre ellos (cuantizados), a presentar una gama de posibles valores que pueden ocupar, todos ellos muy cercanos, dando la impresión de que se trata de un continuo, aunque no lo es estrictamente hablando, ya que mantienen su naturaleza cuántica. A este “espacio” de posibles valores, se le conoce como “ancho de banda” y la estructura que forman se le conoce como “bandas de energía”. Es de gran interés saber como se distribuyen las energías de los electrones dentro de dichas bandas. Uno de los modelos más importantes para describir su comportamiento es la teoría de bandas. El físico Félix Bloch estableció las bases de esta teoría con su teorema [2]. Bloch tomó en cuenta que cada átomo ejerce una fuerza (de origen electrónico) sobre los electrones y sobre los átomos cercanos, lo que da lugar a una distribución de cargas que se repite periódicamente en todo el cristal. Esta distribución de cargas crea un potencial de interacción que también es periódico en todo el cristal, permitiendo que la función de onda se escriba como una combinación de una onda plana y una función periódica

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \quad (1.1)$$

A las funciones de onda que cumplen con la ecuación 1.1 se les denomina funciones de Bloch, donde $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ es una función periódica en el espacio real y $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ es una onda plana. Resolviendo la ecuación de Schrödinger en un potencial periódico se encuentran las funciones de Bloch,

$$\hat{H}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (1.2)$$

donde \hat{H} es el Hamiltoniano, $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ son las funciones de Bloch y $E(\mathbf{k})$ es la energía.

Obtener las soluciones suele ser muy complejo, por lo que se emplean métodos de aproximación. En particular, se utiliza la aproximación de Born-Oppenheimer, que supone que los núcleos están fijos y los electrones se mueven en un potencial promedio generado por los núcleos y los otros electrones. Esta aproximación permite simplificar la ecuación de Schrödinger a una ecuación de onda para los electrones. Las soluciones muestran la estructura de bandas del cristal, es decir, las bandas de energía permitidas para los electrones en el cristal en función de su vector de onda \mathbf{k} .

La estructura de bandas es compleja de visualizar en el espacio real. Para simplificar el análisis y su visualización se recurre al espacio recíproco, donde las relaciones entre los vectores de onda y la estructura de bandas son más simples y fáciles de entender. Ahí el vector de onda $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ describe la dirección en la que se propagan los electrones y transporta una cantidad de movimiento $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ llamada cuasimomento del electrón. Toda la información sobre los estados de un electrón en el potencial periódico se pueden representar mediante superficies de energía $E = E(\mathbf{k})$ que son una función periódica del vector de onda en el espacio \mathbf{k} -recíproco. Debido a que la relación de dispersión $E(\mathbf{k})$ representa una ecuación de cuatro dimensiones, se consideran reducciones a la misma eliminando una o varias dimensiones (alguna dirección de \mathbf{k}), de tal forma que se pueda representar en una gráfica de energía vs \mathbf{k} . Tales reducciones se conocen como los caminos de alta simetría en la primera zona de Brillouin (ZB), formando así la representación de la estructura de bandas del cristal [1]. Cada punto en la ZB representa un vector de onda permitido para un electrón en el cristal. Los puntos de alta simetría corresponden a vectores de onda especiales que tienen ciertas propiedades de simetría, como simetría rotacional o de reflexión. Los caminos de alta simetría son trayectorias que conectan estos puntos dentro de la primera zona de Brillouin. Estas trayectorias son importantes porque permiten estudiar la estructura de bandas de forma más eficiente, ya que se puede obtener información sobre la energía de los electrones a lo largo de las direcciones de alta simetría en la ZB. Las direcciones de alta simetría para un FCC se ilustran en la Figura 1.3.

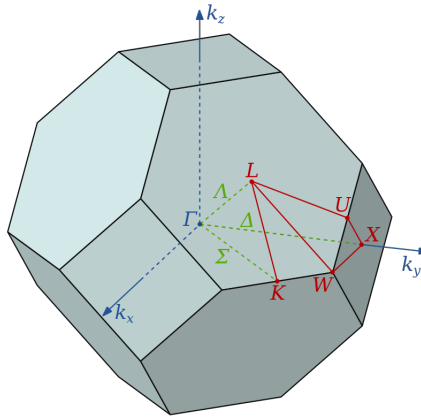


Figura 1.3: Zona de Brillouin para la estructura FCC. Γ es el centro de la zona, K es la mitad de la arista que une dos caras hexagonales, L es el centro de una cara hexagonal, U la mitad de la arista que une una cara hexagonal y una cara cuadrada, W es el vértice y X el centro de una cara cuadrada [50].

En la teoría de bandas se define la energía de Fermi E_F como el valor de energía del último estado ocupado por los electrones a 0 K en un sólido. Cuando los electrones con energías en, o ligeramente por debajo de, E_F adquieren la suficiente energía adicional entonces tienen la posibilidad de transitar a estados desocupados, convirtiéndose así en electrones de conducción [1, 2, 49]. La estructura de bandas gráficamente es una representación de las bandas de energía permitidas en función del vector de onda \mathbf{k} el cual indica la dirección del movimiento del electrón en el espacio recíproco del cristal. El eje horizontal generalmente representa el vector de onda \mathbf{k} a lo largo de una trayectoria específica en la ZB, que corresponde con un camino de alta simetría, y cada punto representa un vector de onda permitido para los electrones en el cristal a lo largo de esa trayectoria específica. En el eje vertical se representa la energía permitida para los electrones en función de su vector de onda \mathbf{k} . La forma de la curva de energía en la gráfica de bandas y su relación con el vector de onda a lo largo de la trayectoria específica nos da información sobre la naturaleza de los estados electrónicos en el material. La energía de Fermi (E_F) se representa como una línea horizontal que separa las bandas ocupadas de las desocupadas. Las bandas llenas (bandas de valencia) están por debajo de la energía de Fermi, mientras que las bandas vacías (bandas de conducción) están por encima de ella. Si una banda cruza la energía de Fermi, significa que los electrones en esa banda tienen la energía suficiente para ser excitados a un estado conductor y contribuir a la corriente eléctrica. Si hay una banda de conducción que se solape con una banda de valencia se dice que el material es conductor, si ninguna banda se solapa se dice que el material es aislante o semiconductor, dependiendo de la diferencia en energía entre sus bandas más cercanas.

En trabajos previos [26, 33, 37] se realizaron estudios computacionales de la estructura de bandas a lo largo de las direcciones de alta simetría de NbC en su fase estable B1 (Fig 1.4). La estructura de bandas electrónicas de NbC es típica de un conductor. La gráfica se caracteriza por una banda energéticamente baja que surge por debajo del nivel de Fermi, lo cual la convierte en una banda de valencia formada por los estados del carbono. También cuenta con una banda de valencia que se solapa con una banda de conducción indicando que NbC efectivamente es un conductor, confirmando la naturaleza metálica del carburo. En particular, en el trabajo de Krasnenko *et. al* [26] también se realizaron cálculos para el MoC (en estructura B1), llegando a la conclusión de que su estructura de bandas era muy similar y con las mismas características generales que las de NbC.

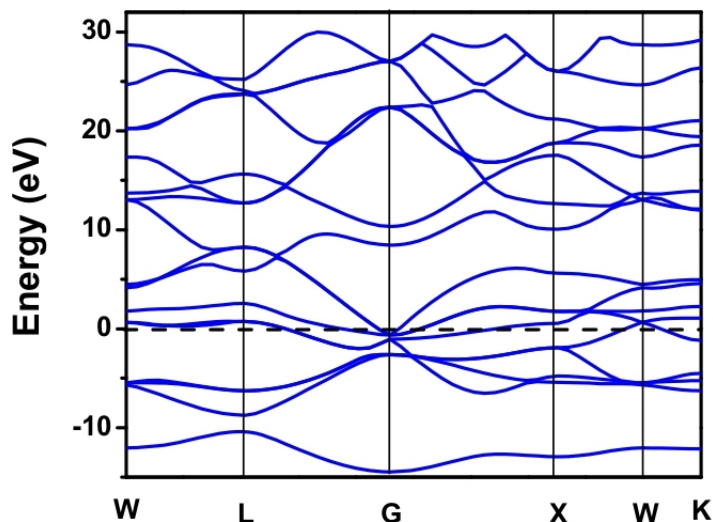


Figura 1.4: Estructura de bandas electrónicas de NbC [26].

La densidad de estados electrónicos (DOS, por sus siglas en inglés) y la estructura de bandas de un material están relacionadas ya que la DOS es la distribución en energía de los estados electrónicos permitidos en la estructura de bandas. Si la estructura de bandas describe las bandas de energía permitidas y prohibidas, entonces la DOS indica el número de estados electrónicos disponibles en cada banda de energía del material. Si la DOS es alta en un cierto nivel de energía, significa que hay muchos estados de energía disponibles en esa región.

La densidad de estados se puede encontrar mediante la suma de todos los estados permitidos en la estructura de bandas a una energía E dada, normalizada por el volumen de la celda unitaria. Por lo tanto, la DOS puede entonces graficarse como una función de la energía para ilustrar cómo están distribuidos los estados de energía en la región de conducción y en la región de valencia, separados por la energía de Fermi. Comúnmente, se describen a los estados ocupados (de valencia) con energías negativas (ubicando al nivel de Fermi en el cero), mientras a que a los estados desocupados (de conducción) se les asignan energías positivas. En la densidad de estados también se puede obtener información de la contribución de cada átomo, y a su vez cada orbital, lo cual se representa con la densidad de estados parciales (PDOS, por sus siglas en inglés). La PDOS se puede obtener a partir de los cálculos de estructura electrónica, en los que se obtiene la densidad de estados electrónicos para cada átomo en un sistema. Luego, se proyecta esta información sobre los diferentes orbitales de los diferentes átomos del sistema para obtener la PDOS. Ambas densidades (la DOS y la PDOS) proporcionan información valiosa sobre las propiedades electrónicas del material, que pueden estar relacionadas con el enlace químico, en específico con la participación de los diferentes orbitales al mismo. Se han realizado muchas investigaciones de la densidad de estados de NbC, y en particular se analizan las de Subhashree *et. al* [37] y Hong *et. al* [40], cuyas gráficas de DOS y PDOS para el NbC se presentan en la Fig. 1.5. De ambas figuras se puede observar que el orbital p del carbono y que el orbital d del niobio tienen una contribución significativa a la densidad de estados total del NbC, indicando que el enlace químico viene dado por la hibridación entre los orbitales p de C y d de Nb.

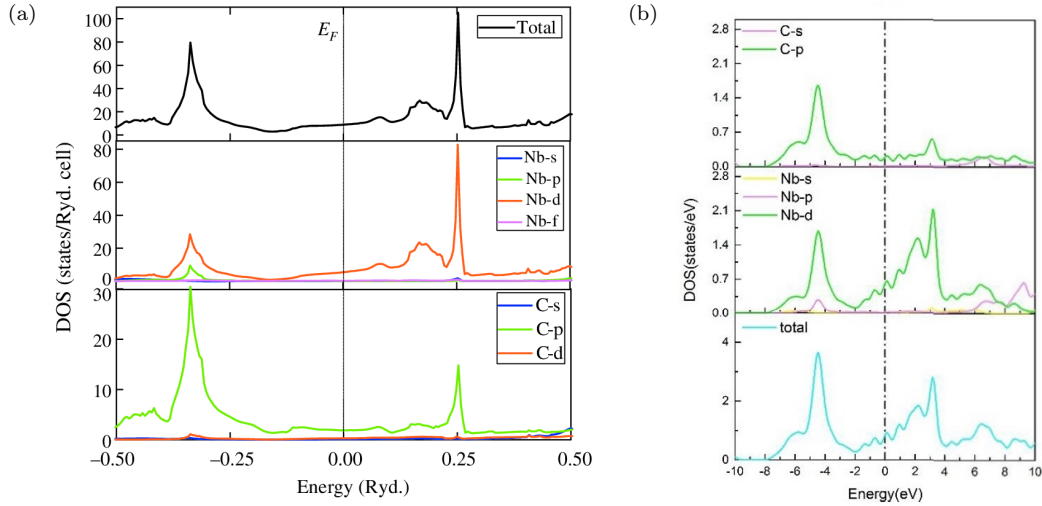


Figura 1.5: Densidad de estados total y parcial de NbC (B1). Tanto en (a) [37] como en (b) [40] el enlace químico está caracterizado por la hibridación del orbital $2p$ en C y el orbital $4d$ en Nb.

Los pares isoelectrónicos son grupos de átomos, iones o moléculas que tienen el mismo número de electrones, sin importar que sus elementos tengan diferentes números atómicos o de masa. ZrN y NbC, así como NbN y MoC son pares isoelectrónicos, ya que cuentan con 47 y 48 electrones, respectivamente, en total. Los pares isoelectrónicos tienen propiedades y comportamientos químicos similares debido a su configuración electrónica similar, lo que puede ser útil en el diseño de compuestos y en la predicción de sus propiedades. Hart *et. al* [9] comenta que dentro de los carburos y nitruros B1 de Zr, Nb y Mo, los pares isoelectrónicos de ZrN y NbC, así como NbN y MoC, presentan perfiles de densidad de estados (DOS) muy similares, siendo la principal diferencia un incremento constante de la DOS en el nivel de Fermi. Por definición, en un esquema de banda puramente rígida (todos los electrones en la banda tienen la misma energía), los pares isoelectrónicos (ZrN y NbC, NbN y MoC) serían idénticos. Esto se debe a que los pares isoelectrónicos tienen la misma energía y la misma distribución de electrones. Aunque los perfiles de DOS parecen muy similares y el nivel de Fermi se produce en lugares similares del perfil de DOS, la DOS en el nivel de Fermi es mayor en los sistemas de nitruro en comparación con los sistemas isoelectrónicos de carburo. La DOS en el nivel de Fermi aumenta sistemáticamente con el número de electrones de valencia. Hart *et. al* comentan que el aumento de la DOS en el nivel de Fermi ($N(E_F)$), a medida que aumenta la valencia, es un efecto de banda rígida resultante de la pendiente positiva de la DOS en función de la energía en la vecindad de E_F , mientras que el aumento entre pares isoelectrónicos es un efecto químico debido a las diferencias de enlace entre un nitruro y su carburo isoelectrónico.

Los valores parciales $N_l(E_F)$ (contribución de cada orbital a la densidad de estados total), así como $N(E_F)$ fueron determinados por Subhashree *et. al* [37] (ver la Tabla 1.2).

Tabla 1.2: Valores parciales $N_l(E_F)$ y valor total $N(E_F)$ [37].

$N_l(E_F)$ (estados/Ryd-e.u.)	Nb	C
$N_s(E_F)$	0.0974	0.0734
$N_p(E_F)$	0.1510	1.8521
$N_d(E_F)$	5.5461	0.2723
$N_f(E_F)$	0.3502	0.0
Total $N(E_F)$	8.935	

También se han reportado en la literatura cálculos realizados para el caso de sustitución de Nb (25 %) por Mo (75 %) en el sistema MoC en la estructura B1 [25] (Fig. 1.6). Los cambios en la DOS y $N(E_F)$ respecto al caso prístino MoC son menores, y focalizados en los contribución de los estados d . De manera general, es posible que el comportamiento de $N(E_F)$ pueda estar correlacionado con el orden de estabilidad estructural de un sistema cristalino. En el caso de $\text{Mo}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{C}$ se observó que en la sustitución parcial de Mo por Nb, $N(E_F)$ decrece ligeramente, indicando una tendencia a estabilizar el sistema. Finalmente, se puede observar que el enlace químico está caracterizado por la hibridación de los orbitales s , p de C y los orbitales d de Nb y Mo.

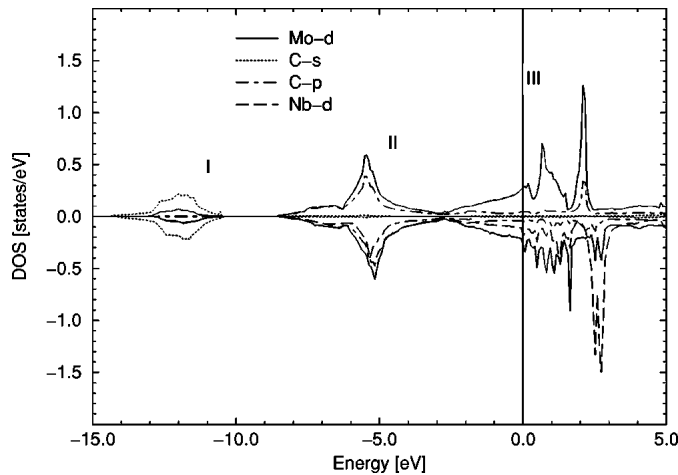


Figura 1.6: Densidad de estados de $\text{Mo}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{C}$ [25].

Otro concepto de gran importancia en la determinación de la estructura electrónica es la superficie de Fermi, la cual es una representación en el espacio recíproco de la relación de dispersión electrónica a la energía del nivel de Fermi. Se define como una superficie tridimensional que separa los estados de energía ocupados por los electrones de los estados vacíos a partir de la energía de Fermi. Cada punto en la superficie de Fermi corresponde a un vector de onda \mathbf{k} en el espacio recíproco. La forma de la superficie de Fermi depende de la estructura de bandas del material, y

puede proporcionar información valiosa sobre las propiedades electrónicas [1, 2]. En un metal, la superficie de Fermi puede presentar diversas formas, las cuales dependen de las interacciones que existen en el sistema. En particular, cuando se tienen varias secciones de la superficie de Fermi que están separadas por un mismo vector específico de la red recíproca, se presenta el fenómeno de anidamiento. El anidamiento se puede identificar fácilmente cuando se presentan superficies de Fermi que tengan poca dispersión en una dirección particular del espacio recíproco, es decir, sean lo más paralelas posibles en esa dirección.

En particular, la superficie de Fermi de NbC ya ha sido calculada y analizada previamente [5, 51] (ver Fig. 1.7). Se puede observar la situación de anidamiento para NbC en Fig.1.7(b), donde los contornos de la superficie interna de electrones (superficie azul) son paralelos a la superficie externa de huecos (superficie roja). En general, la superficie de Fermi del NbC se compone de 6 brazos con una sección transversal aproximadamente cuadrada. Estos brazos se encuentran en las fronteras de la zona de Brillouin cuadrada y presentan pequeñas secciones adicionales, conocidas como “pockets”, en las aristas que conectan las caras hexagonales.

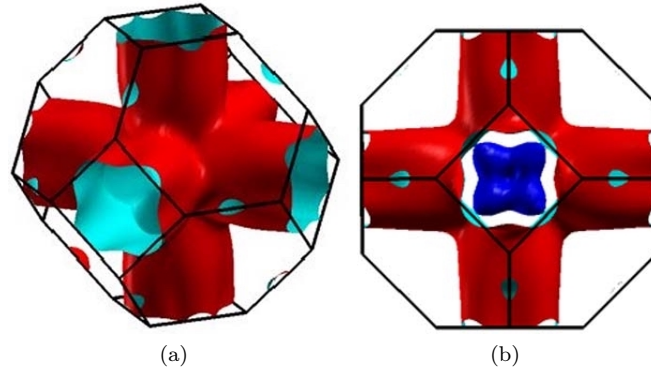


Figura 1.7: Superficie de Fermi de NbC [5].

1.4. Propiedades de dinámica de red

Las propiedades electrónicas de los sólidos son influenciadas por las vibraciones (o movimientos) de sus átomos y viceversa. Los átomos se mueven gracias a la energía térmica, que depende de la temperatura del sólido. Mientras mayor sea esa energía térmica, la frecuencia de las vibraciones será mayor. Desde el punto de vista cuántico, los átomos vibrarán aún a temperaturas muy bajas, o incluso en el cero absoluto, lo cual se conoce como vibraciones del punto cero. Los átomos no vibran independientemente debido a que están conectados por sus enlaces. Tales movimientos colectivos representan los modos normales de vibración, a las frecuencias determinadas por el espectro de energía de las vibraciones propias del material. Todas las vibraciones posibles del cristal pueden verse como un conjunto de ondas elásticas (que no pierden energía) de distintas frecuencias que se propagan por todo el cristal. Una onda elástica se describe por su frecuencia angular ω y su vector de onda \mathbf{k} y se le denomina fonón [52].

En el espacio real, la descripción de las vibraciones de los átomos de un cristal es compleja debido a la gran cantidad de átomos involucrados y a las múltiples direcciones en que se propagan las ondas elásticas. Debido a eso se utiliza nuevamente el espacio recíproco, ya que la descripción de las vibraciones de los átomos se simplifica debido a que se reduce a la periodicidad de la red cristalina en direcciones preferenciales.

La relación de dispersión fonónica es una función que describe cómo la frecuencia ω y el vector de onda \mathbf{k} de un fonón están relacionados en un material cristalino. Cada conjunto de valores de $\omega(\mathbf{k})$ obtenidos al variar el vector se conoce como una rama de la relación de dispersión. El número de ramas de la relación de dispersión depende de los grados de libertad que posee el cristal, así como también del número de átomos en su base atómica. La relación de dispersión fonónica en $3D$ es más compleja que en sistemas unidimensionales o bidimensionales, debido a la mayor cantidad de grados de libertad que posee. Hay ciertos modos de vibración que son degenerados, es decir, muestran la misma relación de dispersión fonónica en un camino determinado, debido a la simetría en la estructura cristalina. Los modos de vibración pueden ser clasificados en dos categorías principales: los modos acústicos y los modos ópticos. Los modos acústicos normalmente tienen menor energía, y presentan una relación de dispersión que tiende a cero conforme se acercan al centro de la zona de Brillouin, además de que son responsables de transportar la energía térmica a través del sólido. Por otro lado, los modos ópticos son aquellos en que su energía es mucho mayor, y presenta valores diferentes de cero en el centro de la zona, además de que están relacionados con la polarización de la luz en el material [2, 52].

La densidad de estados fonónica (PHDOS), al igual que la DOS electrónica, es una medida de la cantidad de estados disponibles para los fonones en un sólido en función de su frecuencia. Se define como el número de estados fonónicos por unidad de frecuencia y por unidad de volumen. La PHDOS es una herramienta muy útil para entender las propiedades térmicas. La capacidad calorífica y la conductividad térmica están relacionadas con la PHDOS, ya que la cantidad de energía que un sólido puede almacenar o transportar depende de la cantidad de estados fonónicos disponibles a diferentes rangos de frecuencia. En general, la PHDOS es calculada a partir de la relación de dispersión de los fonones. En una estructura cristalina, la relación de dispersión describe cómo varía la energía y el vector de onda de los fonones. La PHDOS fonónica se puede obtener sumando el número de estados fonónicos en diferentes intervalos de frecuencia, que se determinan a partir de la relación de dispersión.

La dispersión fonónica para monocarburos y mononitruros en estructura B1 fue calculada y presentada en diferentes trabajos [5, 8]. En particular para el NbC, se obtuvo una excelente acuerdo con mediciones experimentales (ver Fig. 1.8 y Tabla 1.3). Se observan fuertes anomalías fonónicas (caída abrupta en la frecuencia de las ramas) de los modos acústicos longitudinales (LA) y transversales (TA) en la dirección [111] (camino Γ -L) así como ligeras anomalías en el modo TA en la dirección [110] (camino Γ -K) y en el modo LA en la dirección [100] (camino Γ -X).

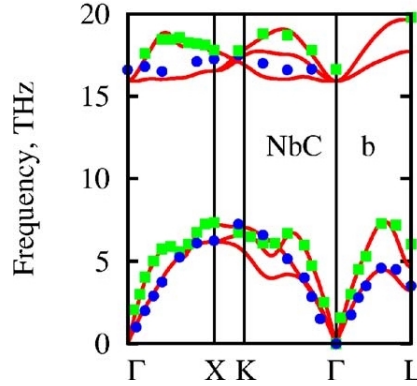


Figura 1.8: Dispersión fonónica del NbC (B1) a lo largo de direcciones de alta simetría en la primera zona de Brillouin [5]. Las líneas corresponden a los cálculos [5] y los símbolos a experimentos [53].

Tabla 1.3: Comparación de las frecuencias fonónicas, medidos [51] y calculados [5, 54], para NbC en puntos de alta simetría Γ , X y L en THz [5].

	Γ_{TO}	X_{TA}	X_{LA}	X_{TO}	X_{LO}	L_{TA}	L_{LA}	L_{TO}	L_{LO}	Ref
Teoría	15.9	6.12	7.15	16.4	17.54	3.3	4.8	17.6	19.50	[5]
	17.05	6.37	7.51	17.64	18.65	4.26	6.02	18.82	21.60	[54]
Experimento	16.70	6.35	7.30	17.20	17.80	4.00	6.00		19.20	[53]

Para el caso de MoC, se ha determinado por medio de cálculos de dispersión fonónica la inestabilidad de este sistema en la fase B1 [9], lo cual se observa por medio de la obtención de frecuencias imaginarias en regiones específicas de la primera zona de Brillouin alrededor del punto X. Siendo que las inestabilidades no ocurren en el centro de la zona (Γ), se pudieron calcular las frecuencias asociadas a ese punto (Γ), y comparándolas con las correspondientes al NbC, se observó un comportamiento similar en MoC, pero a frecuencias más bajas [5]. Por otra parte, recientemente se ha estudiado al MoC con el fin de determinar la posibilidad de diferentes fases topológicas electrónicas en el sistema [3]. Al igual que en reportes previos, se determinó que la fase α -MoC tiene una estructura cristalina tipo B1 y concuerdan que es inestable en su forma original, ya que la dispersión fonónica presenta frecuencias imaginarias. Sin embargo, se determinó que la fase α puede estabilizarse dopando al MoC. Huang [3] realizó un estudio con deficiencias en el carbono, y se comprobó que cuando el dopaje alcanza un valor de -0.2 e/fu o superior desaparecen las frecuencias imaginarias, como se observa en la Fig. 1.9.

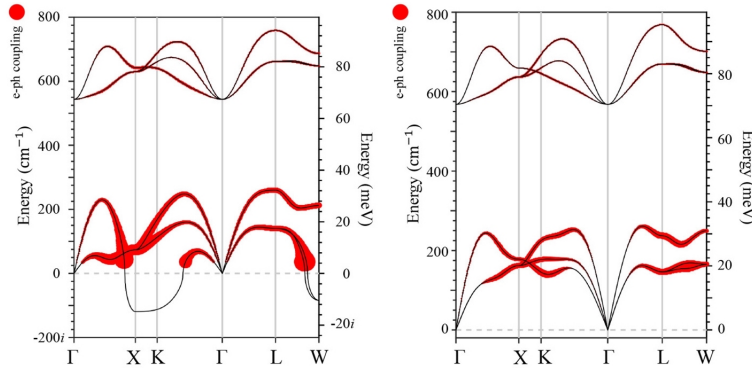


Figura 1.9: Dispersión fonónica de α -MoC, en estructura B1, prístino (izquierda) y con dopaje de -0.5 e/fu (derecha) [3].

La conexión entre las anomalías fonónicas y la manifestación del fenómeno de superconductividad (cero resistencia eléctrica por debajo de cierto valor de temperatura) en metales de transición y sus carburos se basa en el mecanismo de interacción electrón-fonón [55]. En este mecanismo los electrones que viajan por el material interactúan con las vibraciones de la red cristalina (fonones), lo que lleva a una distorsión de la red que apantalla la repulsión Coulómbica de dos electrones, haciendo que se atraigan, formando lo que se conoce como un par de Cooper. En particular para el caso de los nitruros y carburos de metales de transición, se observó una correlación entre las anomalías fonónicas y un apreciable valor de la constante de acoplamiento electrón-fonón, la cual se hallaba entre 0.78 y 0.87 [8]. Estos valores son considerables, si se toma en cuenta que para un valor de 1.0 ya se está hablando de un acoplamiento fuerte.

Se ha analizado la aparición de las anomalías fonónicas en NbC (previamente mencionadas, ver Fig. 1.8) [5, 8, 51, 56] y su posible correlación con el fenómeno de anidamiento de las superficies de Fermi del sistema [8]. Recordando la superficie de Fermi de NbC (Fig. 1.10), ésta presenta una sección transversal aproximadamente cuadrada, lo que da lugar a grandes regiones paralelas conectadas por vectores de onda fonónicos específicos, que definen parte del anidamiento, y donde se han observado que de hecho existe una superficie aproximadamente cúbica de vectores de anidamiento en la zona de Brillouin [8, 51]. Hay tres vectores de anidamiento a lo largo de las direcciones de alta simetría [100] (camino Γ -X), [110] (camino Γ -K) y [111] (camino Γ -L) (flechas rojas en la Fig.(1.10)) que concuerdan con las anomalías de los modos acústicos [8, 51].

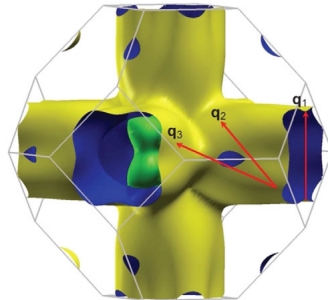


Figura 1.10: Superficie de Fermi del NbC, mostrando los posibles vectores de anidamiento \mathbf{q}_1 , \mathbf{q}_2 y \mathbf{q}_3 [51].

Capítulo 2

Teoría del funcional de densidad (DFT)

2.1. Introducción

En el capítulo anterior se analizaron las propiedades de los compuestos NbC, MoC y la solución sólida (Nb/Mo)C. Además de su importancia por sí mismos, estos compuestos tienen diversas aplicaciones en la industria y la investigación de materiales. Existen muchos otros materiales que también tienen propiedades interesantes y aplicaciones significativas, por lo que la ciencia de materiales es crucial para el desarrollo de nuevas tecnologías y productos, lo que la convierte en un campo de investigación de gran importancia. Sin embargo, estudiar las propiedades de los materiales no es tarea fácil, ya que se trata de sistemas complejos que involucran interacciones entre muchas partículas, por lo que es fundamental desarrollar herramientas teóricas que faciliten su cálculo y análisis.

Para describir tales interacciones y el comportamiento físico de los materiales a escala atómica se requiere de la mecánica cuántica. En esta área, los sistemas se describen mediante la función de onda ψ , la cual contiene toda la información del sistema. ψ depende de las posiciones de todos los electrones y núcleos del sistema siendo que la norma de la función de onda $|\psi|^2$ representa la probabilidad de encontrar los electrones en determinados estados cuánticos. En el caso de las partículas que obedecen el principio de exclusión de Pauli, como los electrones, es necesario utilizar una función de onda antisimétrica para describir correctamente su comportamiento cuántico. La función de onda total del sistema se encuentra resolviendo la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \tag{2.1}$$

en donde \hat{H} representa el Hamiltoniano del sistema y E la energía total del mismo.

Debido a que los materiales son un sistema de muchas partículas, para resolverlo se tiene que encontrar la solución de la función de onda completa de la ecuación de Schrödinger (ec. 2.1), la cual es una ecuación diferencial de $3N$ variables, donde N es aproximadamente del orden de 10^{23} . Al estar trabajando con una cantidad descomunal de partículas, se complica encontrar las soluciones de la ecuación de Schrödinger, por lo tanto se recurre a aproximaciones para resolver el problema. Existen varias aproximaciones teóricas para tratar la estructura electrónica de los sistemas de muchas partículas, entre ellas se encuentra la teoría de Hartree-Fock (HF) [57], la teoría del campo autoconsistente (Self-Consistent Field, SCF) [58] y la teoría del funcional de densidad (DFT) [59].

Sobre esta última, en 1965 P. Hohenberg y W. Kohn propusieron un enfoque novedoso para abordar el problema de muchas partículas en la física de la materia condensada. Los teoremas que se postularon representan los principales pilares teóricos sobre los que se construyó la teoría funcional de densidad. Los teoremas de Hohenberg-Kohn (HK) garantizan que los sistemas estacionarios de muchas partículas pueden caracterizarse (completamente) por la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ del estado fundamental y otras magnitudes estrechamente relacionadas [58, 60, 61]. Dichos teoremas se enuncian a continuación:

Teorema 1. *Para cualquier sistema de partículas interactuantes en un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, el potencial $V_{ext}(\mathbf{r})$ está determinado por un funcional único de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$.*

Teorema 2. *Para cualquier $V_{ext}(\mathbf{r})$ particular, la energía exacta del estado fundamental del sistema es el valor mínimo global de este funcional, y la densidad $n(\mathbf{r})$ que minimiza el funcional es la densidad exacta del estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$.*

Trabajar con la densidad electrónica facilita el cálculo y análisis de un sistema multielectrónico, no sólo porque, a diferencia de ψ , $n(\mathbf{r})$ es un observable sino también porque sólo tiene tres coordenadas espaciales en lugar de las $3N$ de la función de onda. No obstante, aunque la densidad electrónica no posee toda la información que puede contener la función de onda, si cuenta con la necesaria para poder determinar cantidades de interés del estado base. En general, la densidad electrónica puede escribirse como:

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1} \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.2)$$

Gracias a la teoría que desarrollaron Hohenberg y Kohn, Kohn y Sham propusieron una formulación o mecanismo para poder obtener la densidad electrónica del sistema mediante la solución de un conjunto de ecuaciones en las que los electrones se mueven en un potencial efectivo, que incluye el potencial de interacción electrón-electrón y el potencial de interacción electrón-núcleo, el cual representa un potencial externo.

2.2. La ecuación de Kohn-Sham

Como ya se mencionó, la teoría del funcional de densidad se basa en dos teoremas, estableciendo el primero que la energía del sistema se expresa como un funcional de la densidad electrónica. Dicho de otra manera, $E[n(\mathbf{r})]$ asigna una energía E a cada posible distribución de electrones descrita por $n(\mathbf{r})$,

$$E = E[n(\mathbf{r})], \quad (2.3)$$

mientras que el segundo estipula que la densidad electrónica del estado base, $n_0(\mathbf{r})$, es la densidad que minimiza $E[n(\mathbf{r})]$, y que las otras propiedades del estado base son también funcionales de la densidad del estado fundamental,

$$\left\langle \psi_{\text{trial}} \left| \hat{H} \right| \psi_{\text{trial}} \right\rangle = E_{\text{trial}}[n(\mathbf{r})] \geq E[n_0(\mathbf{r})] = \left\langle \psi_0 \left| \hat{H} \right| \psi_0 \right\rangle, \quad (2.4)$$

en donde ψ_{trial} y ψ_0 son las funciones de onda de prueba y del estado base, respectivamente. Desgraciadamente, los teoremas de Hohenberg-Kohn no proporcionan información sobre la forma exacta de $E[n(\mathbf{r})]$, por lo que se requiere de un método para poder utilizar la DFT en la práctica. Para ello, el funcional desconocido, $E[n(\mathbf{r})]$, se reescribe como la suma de la energía cinética de los electrones, $T[n(\mathbf{r})]$; la energía de Coulomb electrón-electrón, $V_{ee}[n(\mathbf{r})]$; el potencial externo, $V_{ext}[n(\mathbf{r})]$; la energía de Coulomb núcleo-núcleo $E_{ii}[n(\mathbf{r})]$, y una función desconocida, denominada función de intercambio-correlación $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, en donde se incluyen las interacciones debido a la antisimetría de la función de onda de los electrones, como es el

intercambio de dos partículas en el sistema, así como también el principio de exclusión de Pauli el cual aporta una correlación electrónica de corto alcance. Entonces, el funcional de la energía es:

$$\begin{aligned}
 E[n(\mathbf{r})] &= T[n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})] + V_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})] + E_{ii} + E_{xc}[n(\mathbf{r})], \\
 &= \frac{\hbar^2}{2m} \int |\nabla n(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \\
 &\quad + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + E_{ii} + E_{xc}[n(\mathbf{r})].
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

El **Teorema 2** establece que el objetivo es encontrar la densidad electrónica que minimice el funcional descrito en la ec. 2.5. Este funcional es conocido como el funcional de energía total de Hohenberg-Kohn y contiene toda la información necesaria para describir completamente el sistema. Sin embargo, los términos $T[n(\mathbf{r})]$ y $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ presentan complicaciones. La energía cinética depende del gradiente de la densidad y la densidad electrónica en sí misma es desconocida en DFT. A su vez, la energía de intercambio-correlación representa, como se mencionó anteriormente, las interacciones debido a la forma antisimétrica de la función de onda del electrón, las cuales no pueden ser modeladas mediante la definición de un potencial de forma exacta, y es ahí en donde entran las aproximaciones al método.

Kohn y Sham propusieron la construcción del funcional de la energía cinética mediante el valor esperado de una serie de orbitales que tuvieran la misma densidad electrónica del sistema real, es decir, totalmente interactuante [62]. Estos orbitales se definen basados en un sistema de electrones no interactuantes, siendo la conexión entre ambos sistemas (interactuante y no-interactuante) la densidad de carga, la cual debe ser la misma. Con lo anterior, la energía cinética se expresa como:

$$T_s = \sum_{i=1}^N n_i \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle, \tag{2.6}$$

donde φ_i son los orbitales del i -ésimo electrón y n_i es el número de electrones en el i -ésimo estado ocupado. Por el principio de exclusión de Pauli se requiere que $0 \leq n_i \leq 1$. Es importante destacar que la energía cinética no interactuante no es igual a la energía cinética del sistema interactuante, aunque los sistemas compartan la misma densidad. La parte faltante de la energía cinética real que cubre T_s se agrega al término del potencial asociado con la energía de intercambio y correlación. Por lo tanto, el funcional de Kohn-Sham queda descrito como:

$$E_{\text{ks}}[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})]. \tag{2.7}$$

En las ecuaciones de Kohn-Sham se utiliza el funcional de Kohn-Sham (ec. 2.7) para obtener la energía y las funciones de onda de los electrones. En lugar de resolver la ecuación de Schrödinger para los electrones interactuantes, se resuelve una serie de ecuaciones de un sistema no-interactuante equivalente de electrones en orbitales de Kohn-Sham. Las ecuaciones de Kohn-Sham son de la forma:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \tag{2.8}$$

donde $\varphi_i(\mathbf{r})$ son las funciones de onda de los electrones, comúnmente llamados orbitales de Kohn-Sham, ϵ_i son sus energías, V_{ext} define la interacción entre un electrón y el conjunto de núcleos atómicos, y V_H es el potencial de Hartree que describe cómo los electrones interactúan electrostáticamente entre sí,

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r'. \tag{2.9}$$

El término V_{xc} agrupa las contribuciones de intercambio y correlación, además de la diferencia de energía cinética del sistema real y del interactuante, como se mencionó anteriormente. El potencial V_{xc} se define como la variación del funcional de E_{xc} con respecto a $n(\mathbf{r})$,

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.10)$$

Cabe resaltar que E_{xc} es la energía de intercambio y correlación, mientras que V_{xc} es el potencial de intercambio y correlación. Si se conociera la forma exacta de E_{xc} y V_{xc} , las ecuaciones de Kohn-Sham daría la energía exacta del sistema. La expresión de la energía de intercambio y correlación (ec. 2.10) sigue sin ser de gran ayuda, por consiguiente es necesario utilizar una aproximación para esta cantidad. Se han desarrollado aproximaciones para determinar $V_{xc}(\mathbf{r})$ y E_{xc} , siendo las más utilizadas la aproximación de densidad local (LDA, por sus siglas en inglés) [58] y la aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés) [58].

LDA considera que el potencial de intercambio-correlación en un punto determinado depende sólo de la densidad de electrones en ese punto y no en ninguna otra parte del sistema. Esto simplifica significativamente el cálculo, ya que sólo es necesario conocer la densidad electrónica en el punto de interés en el espacio. Con ello, la energía de intercambio y correlación en la formulación LDA se puede expresar como:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) e_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.11)$$

donde $n(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica en un punto \mathbf{r} y $e_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})]$ es la densidad de energía del gas de electrones uniforme, con densidad $n(\mathbf{r})$, evaluada en el punto \mathbf{r} . Puede obtenerse a partir de cálculos cuánticos de Monte Carlo y existen diversas parametrizaciones [63]. A pesar de que la aproximación de densidad local (LDA) es muy útil y se ha utilizado ampliamente en la física de la materia condensada y la química computacional, tiende a sobre-estimar la fuerza del enlace, dando por consiguiente distancias de enlace menores que las reportadas experimentalmente, la aproximación del gradiente generalizado (GGA) es una extensión de la aproximación de densidad local (LDA) en la que se incluyen términos adicionales que dependen del gradiente de la densidad electrónica:

$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla^2(n(\mathbf{r}))) d\mathbf{r}, \quad (2.12)$$

en donde el funcional $f[(n(\mathbf{r}), \nabla^2(n(\mathbf{r})))]$ no es único, y puede presentar diferentes formas [63]. Cuando se construye este funcional, se intenta incorporar una serie de propiedades obtenidas mediante cálculos más precisos (como los de Monte Carlo, mencionados anteriormente) a la forma funcional restringida de la aproximación.

Una vez teniendo todo el funcional de Kohn-Sham (ec. 2.7) en términos de la densidad electrónica, se puede empezar a resolver la ecuación de Kohn-Sham (ec. 2.8). Primero se elige un densidad de prueba $n_{\text{trial}}(\mathbf{r})$, la cual se utiliza para calcular el potencial de intercambio-correlación mediante alguna aproximación (LDA o GGA). Una vez sustituido $n_{\text{trial}}(\mathbf{r})$ en $V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})$, se resuelve la ecuación de eigenvalores para obtener los orbitales de Kohn-Sham y los eigenvalores correspondientes,

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}). \quad (2.13)$$

Una vez obtenidos los orbitales, se calcula una nueva densidad:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.14)$$

La distribución de la densidad de carga en el estado base se obtiene en términos de los orbitales de Kohn-Sham, $\varphi_i(\mathbf{r})$ comparando con la densidad de prueba inicial. Si la energía disminuye, se acepta la nueva densidad y se repite el proceso hasta que la energía total converja a un mínimo.

Si dichas energías o densidades son muy similares (dentro de un margen de convergencia definido previamente) se considera que se ha encontrado la solución. Es importante mencionar que los orbitales que satisfacen la ec. 2.8 no tienen significado físico y que su única conexión con el mundo real es que la suma de sus normas es la densidad de carga del sistema. Sin embargo, la diferencia que pueden tener los orbitales de Kohn-Sham con los reales es muy pequeña, por lo que se pueden utilizar para dar una interpretación de fenómenos físicos relacionados con los orbitales reales del sistema [58].

La ecuación de Kohn-Sham es una ecuación muy compleja que involucra términos de interacción de Coulomb, energía cinética y energía de intercambio y correlación, y por tanto no se pueden resolver analíticamente. Debido a ello, se resuelve de manera numérica mediante métodos de solución los cuales descansan en diferentes formulaciones para simplificar tanto el potencial como la descripción de los orbitales, entre los cuales se encuentra el método de pseudopotenciales y ondas planas.

2.3. El método de pseudopotenciales y ondas planas

Es de gran interés aplicar los cálculos de DFT a arreglos periódicos de átomos en el espacio. Si se resuelve la ecuación de Schrödinger para este sistema periódico, la solución debe satisfacer una propiedad fundamental conocida como teorema de Bloch, que establece que la función de onda de los electrones se escribe como un producto de una onda plana y una función que hereda la periodicidad de la red (función de Bloch ec. 1.1). La importancia de este teorema es que es posible intentar resolver la ecuación de Schrödinger para cada valor del vector de onda \mathbf{k} de manera independiente. Este resultado también se aplica a cantidades derivadas de soluciones de esta ecuación, como la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$.

Para modelar el potencial en DFT, es posible reducir el costo computacional mediante el uso de pseudopotenciales, los cuales son potenciales efectivos, es decir, son potenciales que se utilizan en lugar del potencial completo en ciertos cálculos y modelos teóricos, y producen los mismos efectos que el potencial completo, pero es mucho más fácil de manejar matemáticamente. Si se sustituyen los grados de libertad electrónicos en el Hamiltoniano por un potencial efectivo, habrá una reducción del número de electrones en el sistema y, por tanto, un cálculo más rápido o el manejo de sistemas más grandes [64]. En la mayoría de los casos, los electrones de valencia son los que determinan las propiedades químicas de un material, mientras que los electrones más cercanos al núcleo están fuertemente ligados y permanecen prácticamente sin interacciones adicionales a las que ya tenían en el esquema de átomo aislado. El método de pseudopotenciales se basa en la idea de que se puede representar la influencia del núcleo sobre los electrones de valencia mediante un potencial efectivo, que tiene la misma forma que el potencial verdadero alejado del núcleo, pero mucho más suave conforme la distancia al mismo se reduce. Esto permite describir de manera más sencilla el comportamiento de los electrones en el cristal. Visto de otra manera, las funciones de onda del estado fundamental del pseudopotencial ϕ^{ps} imitan las funciones de onda de los electrones de valencia. Las pseudofunciones de onda ϕ^{ps} son bastante suaves y pueden representarse bien utilizando una expansión mucho menor, utilizando como base de expansión ondas planas, en comparación con el sistema real o completo. Este potencial efectivo es construido de tal manera que conserve las propiedades importantes del potencial original. Se construye típicamente de manera empírica, y puede variar dependiendo del elemento [64, 65]. Cabe destacar que la razón de utilizar el método de pseudopotenciales en vez del potencial completo es para hacer más rápido y eficiente el cálculo, sobre todo en sistemas con una gran cantidad de electrones, o que son constituidos en estructuras muy grandes.

Lo más importante en el método de pseudopotenciales y ondas planas (PP-PW) es que, gracias a la periodicidad del cristal, los estados de valencia tienen una distribución de carga más suave y gradual mientras que los electrones cercanos al núcleo no son considerados de manera explícita en el cálculo de las propiedades de interés. Por lo tanto, la descripción de la región de valencia

requiere de menos funciones en la expansión para una descripción precisa. Las funciones de onda, también llamadas funciones base, describen las propiedades electrónicas del material en cuestión. Al utilizar el método de pseudopotenciales, no solo se reduce la complejidad del hamiltoniano, sino que también se obtienen funciones de onda más simples (sin nodos, es decir, no cambian de signo) lo que permite una reducción adicional del número de funciones de base necesarias para describir el sistema [64]. Para que el método de pseudopotenciales y ondas planas sea eficaz, los pseudopotenciales y las pseudofunciones de onda deben ser lo más suaves posible, debe permitir la expansión de las pseudofunciones de onda de valencia utilizando el menor número posible de ondas planas; el pseudopotencial debe ser lo más transferible posible (lo que significa que puede ser utilizado para diferentes cálculos en diferentes sistemas y su precisión no variará significativamente) y la densidad de carga construida utilizando las pseudofunciones de onda (densidad de pseudo-carga) debe reproducir la densidad de carga de valencia con la mayor exactitud posible. Esto se puede lograr gracias a el concepto de conservación de la norma [60, 64, 65].

Un pseudopotencial cumple con la condición de conservación de norma si la pseudofunción de onda ϕ^{ps} del sistema conserva la misma norma (o magnitud) de la función de onda verdadera en la región cerca de los núcleos. Al conservar la norma en esta región, se asegura que ϕ^{ps} tenga una distribución de carga similar a la de la función de onda verdadera en esta región y, por lo tanto, se parezca lo más posible a la función de onda real en esta zona [64, 65].

Por lo tanto, a grandes rasgos, en el método PP-PW se sustituye el potencial V_{eff} de la ecuación de Kohn-Sham (ec. 2.13) por un pseudopotencial que conservan la norma. Estos pseudopotenciales toman de cuenta de manera efectiva solamente la influencia de los electrones cercanos al núcleo, ya que no participan activamente en la determinación de muchas de las propiedades de interés, como en enlace químico. Esto reducirá significativamente la complejidad de la ecuación de Kohn-Sham, simplificando los cálculos numéricos, lo que permite el estudio de sistemas más grandes y complejos.

2.4. Teoría perturbativa del funcional de densidad (DFPT)

En la sección 1.4 (Propiedades de dinámica de red), se mencionó que algunas propiedades físicas de los materiales como calor específico, interacción electrón-fonón, resistividad de los metales, la superconductividad, entre otros, dependen de la dinámica de red. En la teoría de la dinámica de red es importante la constantes de fuerza interatómicas, las cuales describen cómo los átomos en un cristal o material interactúan entre sí y determinan las frecuencias y patrones de vibración propios. Pueden calcularse como diferencias finitas de las fuerzas de Hellmann-Feynman o usando la teoría perturbativa del funcional de la densidad (DFPT, por sus siglas en inglés) [66].

La DFPT se basa en la DFT y en la teoría de perturbaciones, y se utiliza para estudiar cómo las propiedades de un sistema cambian en respuesta a pequeñas perturbaciones. Está diseñado para calcular la respuesta necesaria a una perturbación concreta. En la teoría de perturbaciones estándar se observa cómo un sistema reacciona a una perturbación externa mediante sumas de perturbaciones en los estados no perturbados. En la DFPT, las expresiones se transforman en formas que implican sólo los estados ocupados, que pueden calcularse utilizando métodos eficientes de estructura electrónica. La DFPT se puede expresar de dos maneras: mediante ecuaciones autoconsistentes para la función de respuesta en términos del cambio en las funciones de onda a un orden dado, o mediante expresiones variacionales donde el cálculo de la respuesta a cualquier orden de perturbación se reduce a un problema de minimización de un funcional definido en ese orden [60].

En términos de la función de onda, el cambio a primer orden de la densidad es

$$\Delta n(\mathbf{r}) = 2\text{Re} \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(\mathbf{r}) \Delta \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (2.15)$$

donde $\Delta\varphi_i(\mathbf{r})$, las perturbaciones de los orbitales de Kohn-Sham, vienen dadas como:

$$(E_{\text{ks}} - \epsilon_i) |\Delta\varphi_i\rangle = -(\Delta V_{\text{eff}} - \Delta\epsilon_i) |\varphi_i\rangle. \quad (2.16)$$

Esta ecuación describe cómo cambia φ_i debido a una perturbación en el sistema. El operador $(E_{\text{ks}} - \epsilon_i)$ indica la diferencia entre el energía total, E_{ks} y la energía de un estado específico, ϵ_i , en el sistema no perturbado actuando sobre la perturbación de la función de onda $|\Delta\varphi_i\rangle$, mientras que en el lado derecho, el operador perturbado $-(\Delta V_{\text{eff}} - \Delta\epsilon_i)$ indica la diferencia de la energía potencial y la energía de un estado específico en un sistema perturbado actuando sobre la función de onda no perturbada $|\varphi_i\rangle$. El signo menos que aparece indica que la perturbación disminuye la energía del sistema y $\Delta\epsilon_i = \langle\varphi_i|\Delta V_{\text{eff}}|\varphi_i\rangle$ es la variación a primer orden del eigenvalor de Kohn-Sham ϵ_i .

El cambio en el potencial efectivo debido a la perturbación, ΔV_{eff} , viene dado por:

$$\Delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \Delta V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\Delta n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r}' \frac{\delta V_{\text{xc}}(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r}')} \Delta n(\mathbf{r}'), \quad (2.17)$$

y relaciona la perturbación en el potencial efectivo (ΔV_{eff}) con la variación del potencial de intercambio-correlación (V_{xc}) respecto a la densidad electrónica ($n(\mathbf{r})$), aplicada a la perturbación en la densidad electrónica ($\Delta n(\mathbf{r})$).

Las ecuaciones 2.15-2.17 son consideradas como un conjunto de ecuaciones auto-consistentes para $\Delta n(\mathbf{r})$ y ΔV_{eff} a primer orden en ΔV_{ext} [60]. Esto significa que se están considerando las perturbaciones lineales en la densidad electrónica y el potencial efectivo en respuesta a una perturbación en el potencial externo, ΔV_{ext} . Esta perturbación es pequeña y se expande en términos de primer orden en la densidad. Las ecuaciones se resuelven iterativamente para obtener las correcciones lineales en la densidad electrónica, $\Delta n(\mathbf{r})$, y el potencial efectivo, ΔV_{eff} , en respuesta a esta perturbación.

La corrección deseada de los orbitales ocupados puede obtenerse a partir de la ec. 2.17 proyectando el lado derecho sobre el colector de estados vacíos,

$$(E_{\text{ks}} - \epsilon_i) |\Delta\varphi_i\rangle = -\hat{P}_{\text{empty}} \Delta V_{\text{eff}} |\varphi_i\rangle. \quad (2.18)$$

El operador que aparece en el lado derecho de la igualdad es un operador que representa la proyección de la perturbación efectiva ΔV_{eff} sobre los estados vacíos. Dicho de otra manera, \hat{P}_{empty} actúa sobre la perturbación efectiva ΔV_{eff} y selecciona sólo las partes que son relevantes para los estados vacíos del sistema, descartando las partes asociadas a los estados ocupados. La igualdad establece que los dos operadores son equivalentes cuando se aplican a sus respectivos estados. Esto significa que el efecto de la perturbación efectiva ΔV_{eff} sobre el estado no perturbado $|\varphi_i\rangle$ es equivalente al efecto del operador $(E_{\text{ks}} - \epsilon_i)$ sobre el estado perturbado $|\Delta\varphi_i\rangle$.

El operador de proyección, \hat{P}_{empty} , viene dado por

$$\hat{P}_{\text{empty}} = \sum_{i=N+1}^{\infty} |\varphi_i\rangle \langle\varphi_i|. \quad (2.19)$$

En resumen, el procedimiento para la DFPT consiste en resolver el conjunto de ecuaciones lineales (ec. 2.18) para $\Delta\varphi_i$ dada la definición en la ec 2.19 y la expresión en la ec. 2.17 para V_{eff} en términos de $\Delta n(\mathbf{r})$, que viene dada por la ec. 2.15. Entonces, primero se calcula el estado base del sistema utilizando DFT. Una vez encontrada la densidad electrónica y resueltas las ecuaciones de Kohn-Sham, se tienen las funciones de onda y los eigenvalores correspondientes. Posteriormente, se introduce una perturbación externa al sistema, como un campo eléctrico o una deformación en el cristal. Esta perturbación se incluye en el Hamiltoniano del sistema y se realiza una expansión lineal de las cantidades de interés (como la energía total, las fuerzas, etc.) en términos de la perturbación. Se resuelven las ecuaciones lineales resultantes para obtener la respuesta lineal del sistema, como las frecuencias de vibración, las constantes elásticas, etc.

2.5. Aproximación del cristal virtual (VCA)

Las soluciones sólidas pueden ser modeladas mediante la implementación de la aproximación del cristal virtual (VCA por sus siglas en inglés). En esta aproximación los átomos ubicados en las posiciones cristalográficas son sustituidos por átomos con número atómico fraccionario que se relaciona con la concentración de los elementos que forman la solución. En el sistema (Nb/Mo)C los átomos de Nb ($Z = 41$) se sustituyen por pseudoátomos con carga electrónica fraccionaria ($Z = 41 + x$), en función de la concentración de Mo(x), mientras que los átomos de C ($Z = 6$) quedan intactos [67]. En La Fig. 2.1 se muestra una ilustración de cómo funciona la aproximación del cristal virtual. El sistema empieza con NbC, en los sitios donde se ubica el Nb (esferas verdes) se desea colocar cierta proporción (dada por la concentración) de átomos de Mo, como se puede ver en la figura de en medio (sistema real). En VCA, todos los átomos de Nb y Mo son sustituidos sistemáticamente por átomos virtuales con carga fraccionaria $Z = 41 + x$, con x tomando valores de $0 \leq x \leq 1$, donde las igualdades se cumplen cuando el sistema es NbC o MoC, respectivamente.

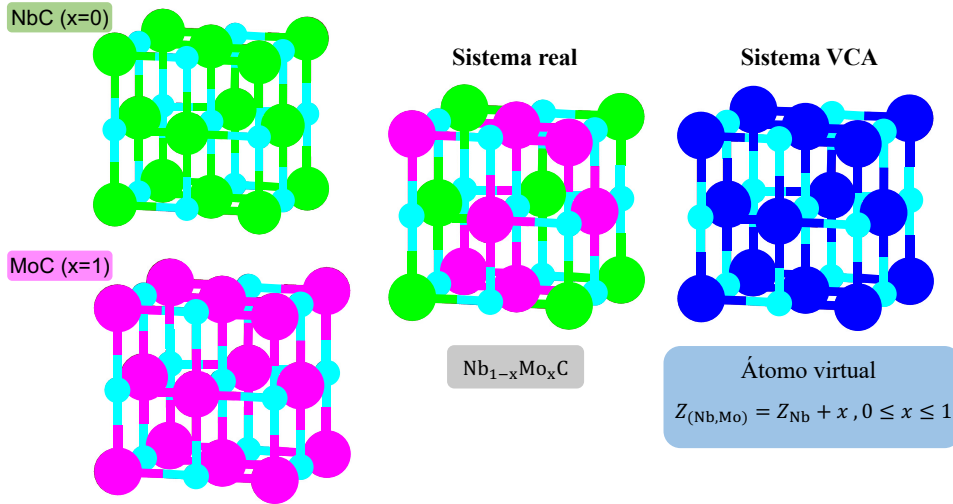


Figura 2.1: Esquema de la aproximación del cristal virtual para (Nb/Mo)C.

2.6. Detalles del cálculo numérico

En esta sección se presentan los detalles de los cálculos numéricos realizados para estudiar la solución sólida de (Nb/Mo)C utilizando el código Quantum Espresso [14]. Para el cálculo del estado base se utilizó una celda unitaria tipo B1, con una malla de puntos \mathbf{k} de $16 \times 16 \times 16$ para la integración en el espacio recíproco, así como una energía de corte de 45 Ry en la expansión de las ondas planas. Para el cálculo autoconsistente se utilizó el método de diagonalización de Davidson con superposición. Este método es una técnica numérica utilizada para resolver las ecuaciones autoconsistentes en sistemas cuánticos, como la DFT. Para el cálculo de la dispersión fonónica se utilizó un set de $8 \times 8 \times 8$ de puntos q , un malla más fino de $50 \times 50 \times 50$ puntos k , así como una energía de corte más exigente de 55 Ry para asegurar la convergencia de las frecuencias fonónicas. Finalmente, se utilizaron pseudopotenciales que conservan la norma para Nb, Mo y C de la librería Schlipf-Gygi [68], mientras que para cada concentración intermedia de Nb/Mo, se construyeron explícitamente con el programa de virtual-v2.x del código Quantum Espresso [14].

Capítulo 3

Resultados: Propiedades estructurales, estructura electrónica y dinámica de red

3.1. Introducción

En este capítulo se presentan detalladamente los resultados obtenidos de la evolución de la solución sólida de (Nb/Mo)C ($\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{C}$) en función de la concentración de Mo(x) a partir de los cálculos numéricos que se llevaron a cabo, como se indica en el capítulo 2, utilizando la teoría del funcional de densidad. En particular, se analizan las propiedades estructurales, electrónicas y dinámicas de la red, las cuales proporcionan una visión profunda y detallada del sistema estudiado. En lo posible se realizaron comparaciones con los resultados experimentales disponibles en la literatura para comprender de manera más clara la estabilidad del sistema. Se proporcionan descripciones de los hallazgos, acompañadas de gráficos y diagramas que ayudan a visualizar y comprender mejor los resultados.

3.2. Propiedades estructurales

Para obtener el módulo de compresibilidad (B_0) y el volumen de equilibrio (V_0) de NbC, primero se calculó la energía total para diferentes valores de volumen. Después, dichos valores fueron ajustados con la ecuación de Birch-Murnaghan [69] (ec. 3.1), la cuál es un modelo para describir el comportamiento de la energía total de un sistema cristalino en función del volumen.

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left[\left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B' + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right] \quad (3.1)$$

donde B_0 es el módulo de compresibilidad, $B' = \partial B_0 / \partial p$ la derivada de B_0 con respecto a la presión p , E_0 y V_0 son la energía y volumen de equilibrio respectivamente. En la Fig. 3.1 se muestra dicho ajuste, del cual se obtuvo $V_0 = 152.32 \text{ Bohr}^3$ y $B_0 = 298.26 \text{ GPa}$. Comparando el módulo de compresibilidad con los obtenidos experimentalmente (veáse Tabla 1.1) se observa que concuerda de manera satisfactoria. Al obtener un resultado alto de B_0 se aprecia que es un reflejo de la fortaleza del enlace. De igual manera, se tiene un buen acuerdo entre V_0 y los datos experimentales reportados. En general, los datos obtenidos para el NbC muestran una diferencia menor del 1% con los valores experimentales que se reportan, indicando que la metodología es adecuada.

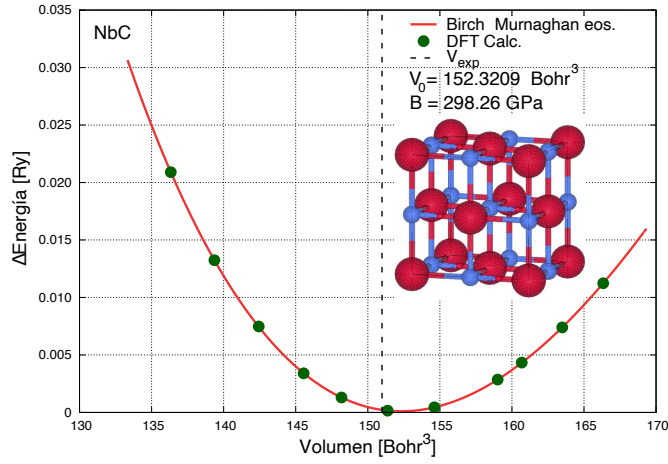


Figura 3.1: Variación de la energía en función del volumen de NbC. La línea punteada representa el valor experimental [26] $V_{\text{exp}} = 150.98 \text{ Bohr}^3$, mientras que para B_0 se tiene un valor experimental de 302 GPa [34].

Se realizó el mismo procedimiento para diferentes valores de concentración de Mo, obteniendo un V_0 y B_0 para cada $\text{Mo}(x)$ (ver Fig. 3.2). Se puede notar en la Fig. 3.2a que hay una disminución monótona del volumen de la celda conforme el contenido de Mo va aumentando, indicando que los electrones adicionales apantallan la interacción repulsiva de los iones, fortaleciendo a su vez el enlace. La Fig. 3.2b muestra cómo el módulo de compresibilidad cambia a medida que aumenta el contenido de Mo en el cristal. Se puede ver que conforme la concentración de Mo aumenta B_0 crece, indicando que el enlace se va fortaleciendo, como se observa en la evolución del volumen. Este crecimiento de igual manera es paulatino. Los resultados de las Figuras 3.2 concuerdan, ya que si el enlace es más fuerte, la celda es más pequeña. Además, esto se alinea con los hallazgos presentados en [26] (ver Fig. 1.2), donde se demostró que el incremento en el número atómico del metal de transición en la misma fila de la tabla periódica está acompañado por una disminución de a_0 y un aumento en B_0 . Lamentablemente no existen datos experimentales para comparar los resultados obtenidos en todo rango de concentraciones.

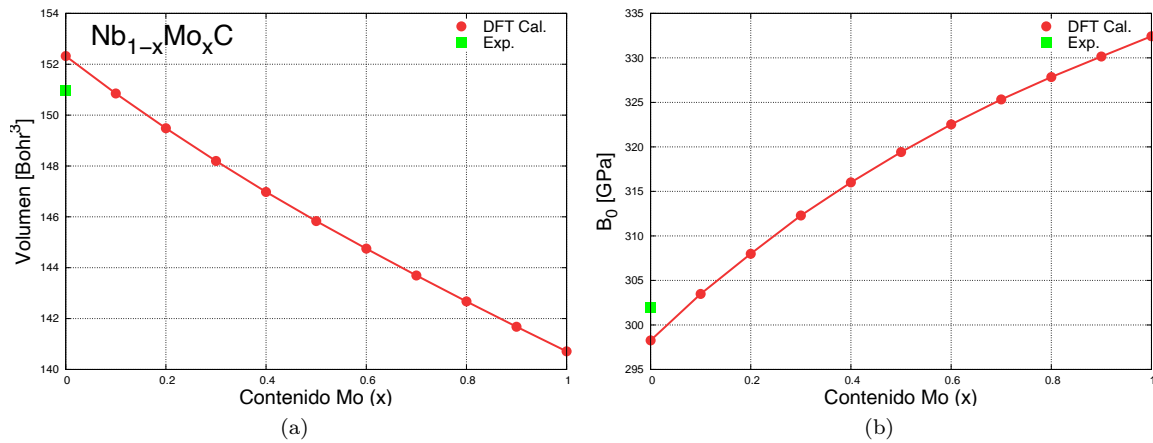


Figura 3.2: Variación del volumen (3.2a) y módulo de compresibilidad (3.2b) en función del contenido de Mo.

3.3. Evolución de la densidad de estados electrónicos, estructura de bandas, y superficie de Fermi

A continuación se presentan los resultados de los cálculos de las propiedades electrónicas de NbC. En la Fig. 3.3 se muestra la estructura de bandas. Se puede notar que existen varios cortes alrededor de la energía de Fermi, lo cual sugiere la existencia de diferentes bandas de energía que contribuyen a los estados ocupados al nivel de Fermi. Estas bandas pueden estar asociadas con diferentes orbitales o configuraciones electrónicas, las cuales influyen en las propiedades electrónicas del material. Se puede observar que hay 9 cortes alrededor de la energía de Fermi en los caminos de alta simetría presentados y algunas de estas bandas muestran estados degenerados. Por otro lado, la densidad de estados indica que la mayoría de bandas son de estados correspondientes del Nb. La estructura de bandas de NbC coincide con las obtenidas en [26, 33, 37], presentando una dispersión máxima entre Γ y L, donde las bandas empiezan a unirse un poco antes de llegar al punto Γ , ocasionando un traslape en el camino Γ -X, indicando que existen interacciones entre los orbitales. La banda de valencia más alta por debajo del nivel de Fermi se solapa con la banda de conducción parcialmente llena alrededor del punto Γ , confirmando que es un conductor. Por otra parte, la DOS (parte derecha de la Fig. 3.3) coincide con las presentadas en [37, 40]. Se observaron picos muy pronunciados en la región de valencia (alrededor de -4 eV) y en la de conducción (alrededor de 2eV). Mientras que el de valencia corresponde a una hibridación entre los estados de Nb y C, el de conducción es dominado por estados del Nb. Respecto a los estados al nivel de Fermi, se observa que éstos son dominados por el Nb, con poca participación del C.

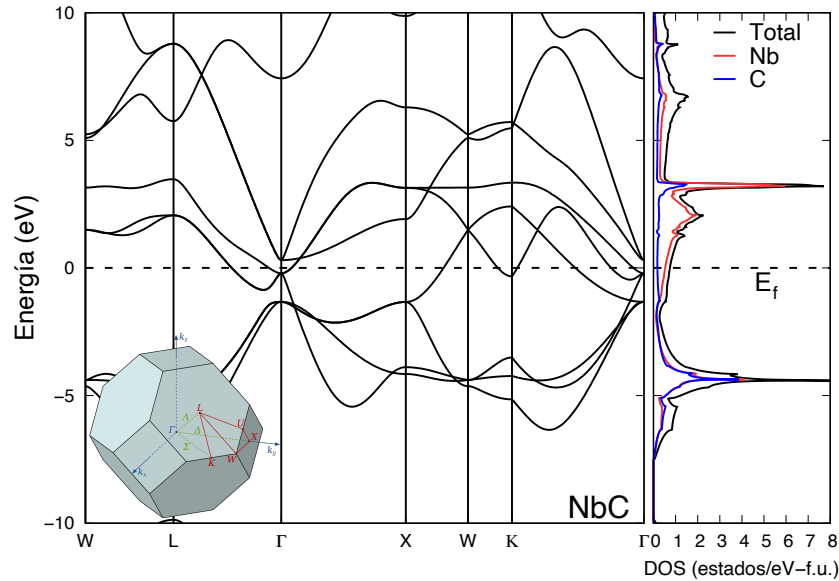


Figura 3.3: A la izquierda se muestra la estructura de bandas de NbC, en la parte inferior izquierda se muestra la primera zona de Brillouin de la estructura fcc. Del lado derecho se encuentra la densidad de estados de NbC. El nivel de Fermi (E_F) se encuentra en el cero de energía.

Resultados: Propiedades estructurales, estructura electrónica y dinámica de red
3.3 Evolución de la densidad de estados electrónicos, estructura de bandas, y superficie de Fermi

La Fig. 3.4 muestra el análisis de la contribución de los orbitales en la densidad de estados. De manera general y al nivel de Fermi, el orbital que contribuye más para el Nb es $4d$, mientras que el C influye muy poco, pero lo poco que influye es gracias al orbital $2p$, confirmando que el enlace químico viene dado por la hibridación entre los orbitales p y d , de C y Nb respectivamente. Por lo tanto, se puede concluir que las bandas de energía que contribuyen a la estructura electrónica están asociadas con dicha hibridación.

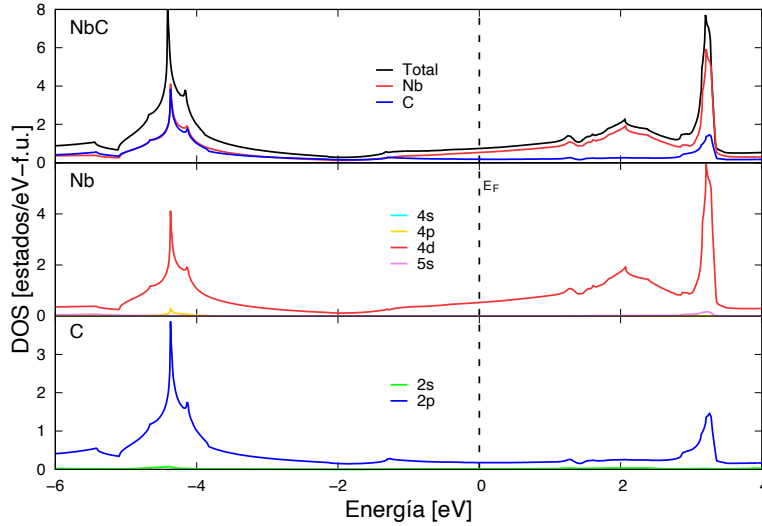


Figura 3.4: Contribución de los orbitales en la DOS del NbC, donde se puede observar que la densidad de estados es baja al nivel de Fermi (E_F). Es importante hacer notar que la escala es diferente para cada elemento, con el propósito de observar de mejor manera el comportamiento de los diferentes orbitales.

A partir de obtener para el NbC las propiedades electrónicas, y observar concordancia con lo reportado en la literatura, se procedió a estudiar las diferentes concentraciones de Mo en la solución sólida. En la Fig. 3.5 se muestra la evolución de la estructura de bandas desde NbC ($x = 0$) hasta MoC ($x = 1$). Las estructuras de bandas presenta diversos cortes al nivel de Fermi. De manera general, estos cortes son realizados por tres bandas. En $x = 0.00$ hay dos cortes a lo largo del camino L- Γ , el primero es una banda degenerada. Eso se puede ver en la trayectoria W-L donde las bandas estas ligeramente separadas y se unen antes de llegar al punto L. En el segundo corte en L- Γ se presenta también una banda degenerada, esto se puede apreciar de forma más clara mientras el sistema evoluciona. El corte que aparece en el camino Γ -X de igual manera es una banda degenerada, eso se puede apreciar por el desdoblamiento que ocurre a lo largo de la trayectoria X-W. Estas dos bandas que han realizado hasta ahora los cortes se tocan en el punto Γ y una de ellas es la responsable del corte que aparece en el camino W-K y tres cortes que aparecen en K- Γ . La tercera banda solo realiza dos cortes, uno en el camino X-W y otro en el camino K- Γ . Hay una banda de electrones alrededor del punto Γ que tiene gran importancia en la evolución de la solución (Nb/Mo)C. De $x = 0.00$ a $x = 0.40$ la banda de conducción se aproxima a las bandas degeneradas que se unieron en el punto Γ , de tal manera que la banda de conducción en $x = 0.20$ toca el nivel de Fermi, y para $x = 0.40$ ya es una banda parcialmente ocupada que toca a las otras bandas en el punto Γ . Debido a que ya no existe una brecha en este punto Γ , pueden presentarse cambios en las propiedades electrónicas, como la conductividad, permitiendo así que los electrones

Resultados: Propiedades estructurales, estructura electrónica y dinámica de red
3.3 Evolución de la densidad de estados electrónicos, estructura de bandas, y superficie de Fermi

se muevan libremente entre la banda de valencia y la banda de conducción. Para $x = 0.60$ se puede ver que en el punto Γ la banda que de $x = 0.00$ a $x = 0.20$ era una banda de huecos permanece unida a la banda degenerada que realiza 5 cortes y empieza a separarse de la banda que realiza el primer corte en el camino L- Γ . Aquí se puede observar que dicha banda se desdobla de manera abrupta, realizando un corte. Para las concentraciones $x = 0.80$ y $x = 1.00$ la brecha que se formó en Γ crece, y en MoC se tiene una brecha un poco más grande que la que se presentó en NbC. Si se comparan NbC y MoC, se puede observar que las bandas sufrieron un desplazamiento hacia abajo. Eso se atribuye al aumento de electrones en el sistema, ya que el sistema ahora necesita más estados originalmente desocupados, para poder albergar a los electrones provenientes de Mo.

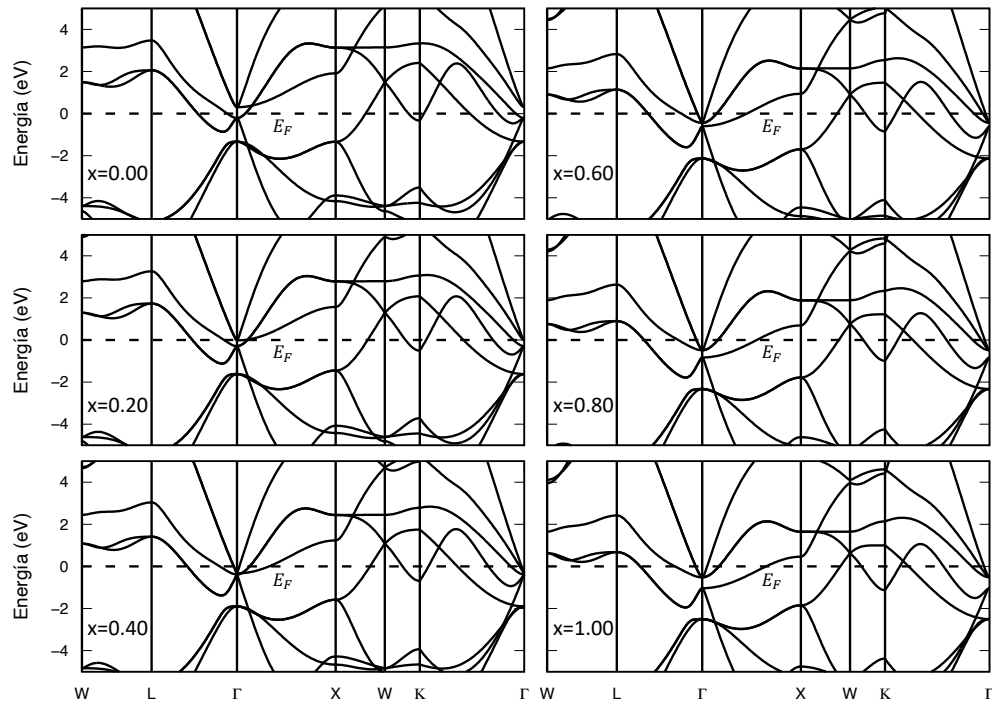


Figura 3.5: Estructura de bandas de (Nb/Mo)C para ciertas concentraciones de Mo: $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0 . Se aprecia que el sistema no presenta un comportamiento tipo corrimiento rígido en función del aumento de la concentración de Mo.

Resultados: Propiedades estructurales, estructura electrónica y dinámica de red
3.3 Evolución de la densidad de estados electrónicos, estructura de bandas, y superficie de Fermi

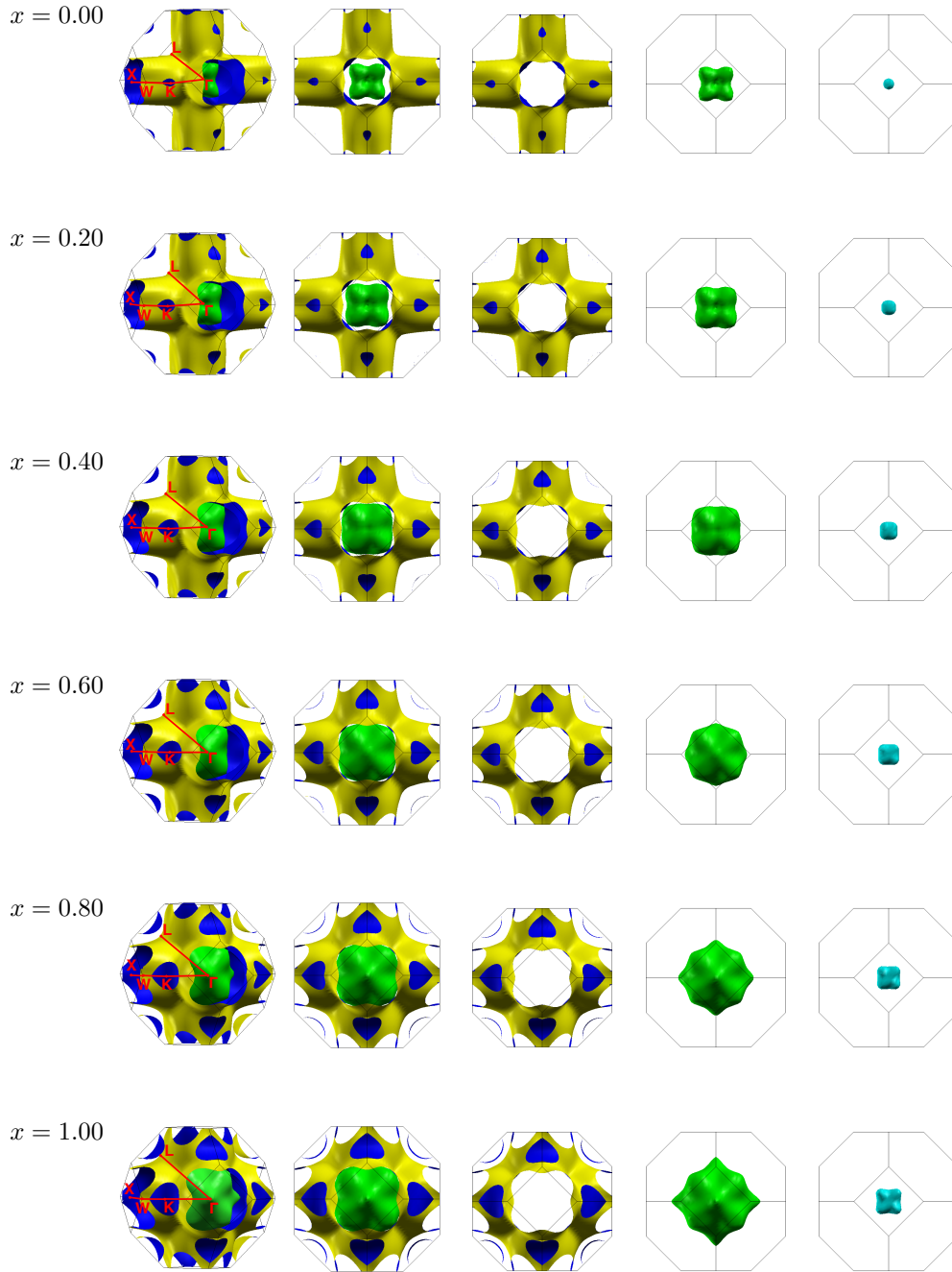


Figura 3.6: Superficies de Fermi de $(\text{Nb}/\text{Mo})\text{C}$ para diferentes concentraciones de Mo.

Como se mencionó en el primer capítulo, la superficie de Fermi es el conjunto de puntos en el espacio recíproco donde la energía de Fermi se cruza con las bandas de energía. A continuación, en la Fig. 3.6, se presentan las superficies de Fermi obtenidas para diferentes concentraciones de Mo. La superficie de Fermi presenta cuatro superficies bien definidas. La región de mayor área, la tubular, está formada por las bandas que cortan el nivel de Fermi en los caminos X-W, L- Γ , y K- Γ . Centradas en Γ existen otras dos superficies, las cuales contribuyen muy poco a los

Resultados: Propiedades estructurales, estructura electrónica y dinámica de red
3.3 Evolución de la densidad de estados electrónicos, estructura de bandas, y superficie de Fermi

estados disponibles al nivel de Fermi. Finalmente, se encuentra los pockets centrados en K, que se extienden a lo largo de las aristas de las caras hexagonales.

Conforme se incrementa la concentración de Mo en el sistema, las superficies de Fermi se van ensanchando y modificando su topología, ya que se requieren de más estados disponibles para poder colocar a los electrones extra que se incluyen en el sistema, vía la adición de Mo. Uno de los efectos más interesantes es que, a partir de $x = 0.60$, los pockets en K tienen un comportamiento paralelo con la esquina tubular de la superficie mayoritaria en la dirección K- Γ , mostrando un efecto más marcado en $x = 0.80$. Lo anterior se puede relacionar con el fenómeno de anidamiento, en donde se tiene superficies de Fermi con un alto grado de paralelismo en una amplia región del espacio recíproco siendo separado por un vector $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$. El anidamiento se presenta desde $x = 0.00$ (NbC), ya que hay regiones de la superficie de Fermi que se pliegan o encajan dentro de otras regiones, y esta característica se va acentuando conforme la concentración aumenta.

En la Fig. 3.7 se muestran la DOS de (Nb/Mo)C en donde se puede notar que mientras se aumenta el contenido de Mo la altura y definición de los picos van disminuyendo, además de que se tiene un corrimiento paulatino hacia mayores energías, indicando que se encuentran más estados ocupados en el compuesto (Nb/Mo)C que en NbC. Lo anterior conlleva a que la densidad de estados al nivel de Fermi ($N(E_f)$) se incrementa conforme la concentración de Mo aumenta.

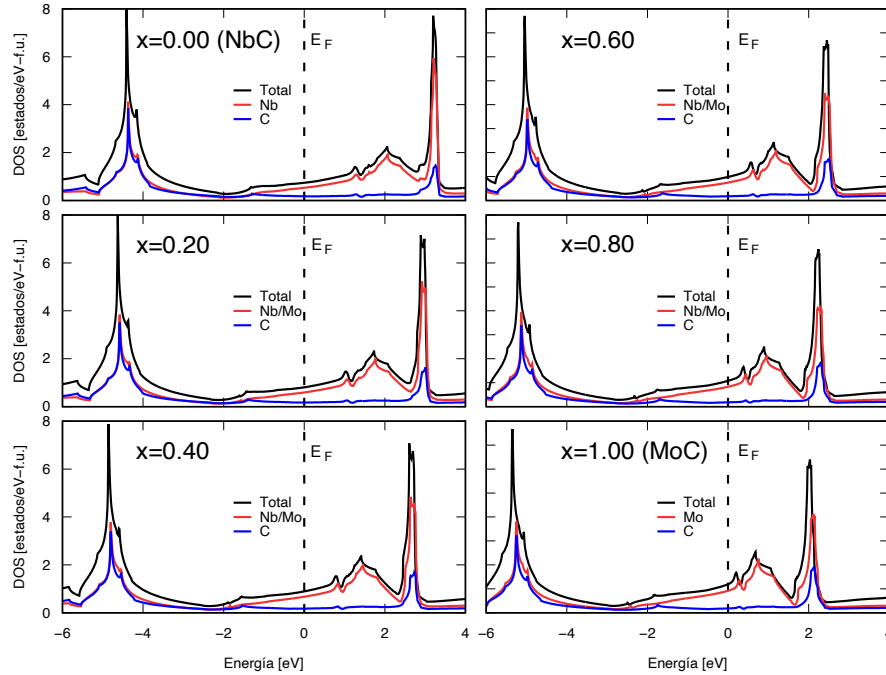


Figura 3.7: DOS para las diferentes concentraciones de la solución (Nb/Mo)C.

Resultados: Propiedades estructurales, estructura electrónica y dinámica de red
3.3 Evolución de la densidad de estados electrónicos, estructura de bandas, y superficie de Fermi

La Fig. 3.8 presenta cómo cambian las contribuciones ($N(E_F)$) de cada elemento en el sistema, en función de la concentración de Mo. Se puede observar que el carbono no presenta cambios considerables, lo cual era de esperarse debido a que los estados del carbono no participan de manera notoria al nivel de Fermi. Por otra parte, para el metal de transición se observa que su contribución a $N(E_F)$ aumenta. La Tabla 3.1 muestra los valores graficados.

Tabla 3.1: Contribuciones, por átomo, a la densidad de estados al nivel de Fermi ($N(E_F)$) para diferentes concentraciones de Mo en la solución sólida.

Contenido Mo(x)	$N(E_F)$ (estados/eV-f.u.)		
	Total	Nb/Mo	C
0.00	0.741	0.533	0.178
0.20	0.807	0.593	0.174
0.40	0.894	0.671	0.174
0.60	0.964	0.748	0.177
0.80	1.079	0.830	0.180
1.00	1.191	0.918	0.182

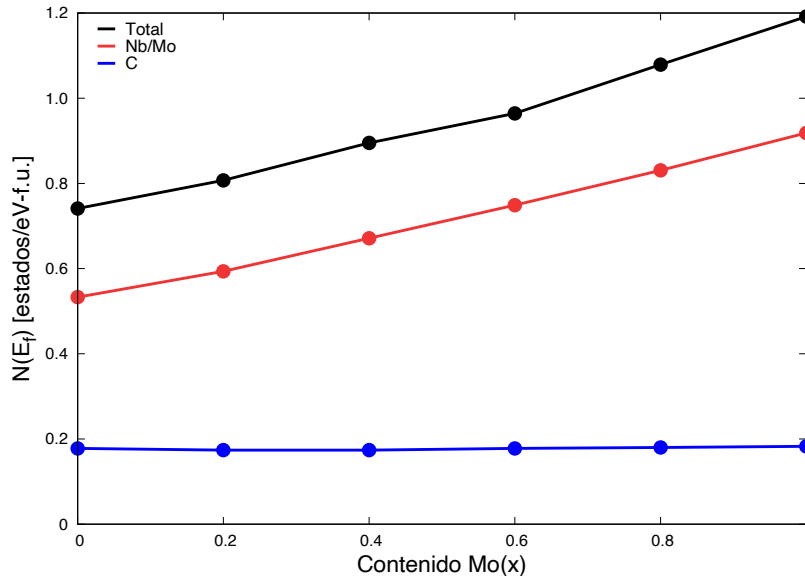


Figura 3.8: Evolución de la densidad de estados al nivel de Fermi ($N(E_F)$) y sus diferentes contribuciones atómicas, en función de la concentración de Mo.

3.4. Dinámica de red: Densidad de estados y dispersión fonónica

La dispersión fonónica de NbC calculada se muestra en la Fig. 3.9. En la gráfica se observan 6 ramas, esto es debido a que es un sistema tridimensional con una base de dos átomos. Son 3 ramas acústicas (ramas inferiores en la figura) y 3 ramas ópticas (ramas superiores). Los modos acústicos y ópticos son divididos, a su vez, en modos transversales (T) y modos longitudinales (L). La dispersión calculada muestra un muy buen acuerdo con los datos experimentales reportados en la literatura, especialmente en las ramas acústicas, en donde se puede apreciar que se reproducen las anomalías fonónicas más pronunciadas en los caminos Γ -X y Γ -L para las ramas longitudinales.

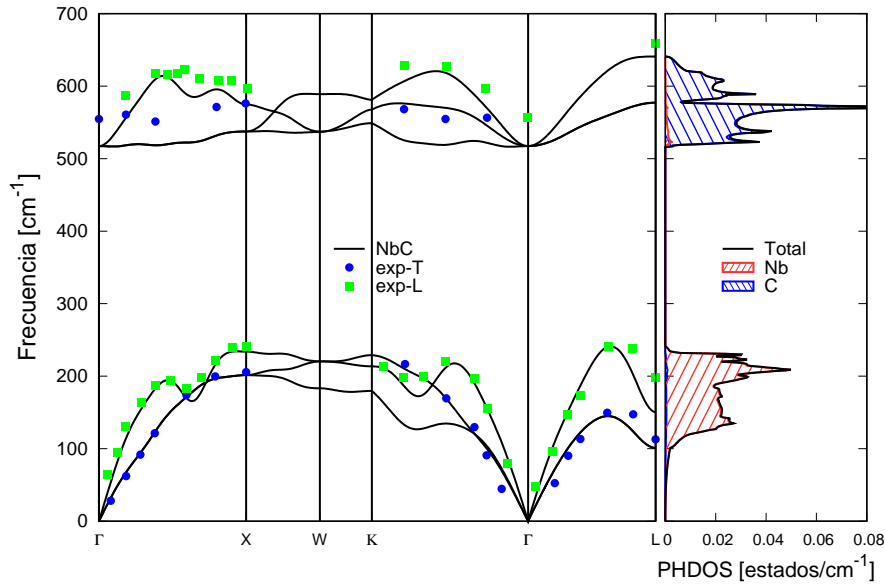


Figura 3.9: Dispersión y densidad de estados fonónicos de NbC. Se incluyen datos experimentales disponibles en la literatura [53].

De la densidad de estados fonónicos se puede apreciar que para la región óptica predominan los modos vibracionales de átomos de C, mientras que la región acústica corresponde a modos de Nb. A continuación se presenta para las demás concentraciones la densidad de estados fonónicos (Fig. 3.10). Se puede ver que el rango de frecuencias aumenta conforme el contenido de Mo lo hace. Para las concentraciones $x = 0.80$ y $x = 1.00$ el rango de frecuencias abarca entre en 400 cm^{-1} a 700 cm^{-1} en la región óptica siendo que para NbC el rango era de 500 cm^{-1} a 630 cm^{-1} . En $x = 0.80$ se muestra ya una inestabilidad porque el sistema empieza a presentar frecuencias imaginarias, representados como negativas en la gráfica.

Resultados: Propiedades estructurales, estructura electrónica y dinámica de red
 3.4 Dinámica de red: Densidad de estados y dispersión fonónica

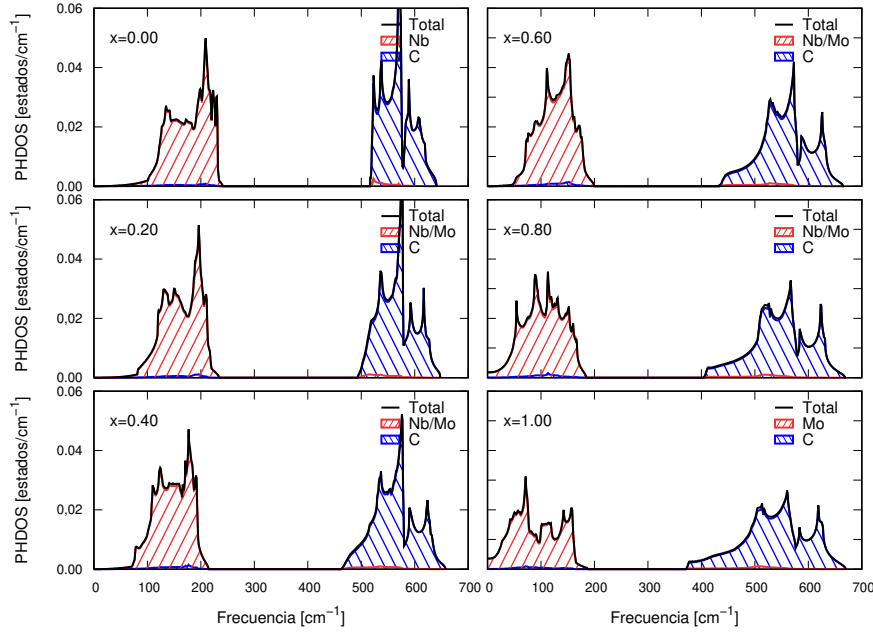


Figura 3.10: Densidad de estados fonónicos para diferentes concentraciones de Mo en el sistema (Nb/Mo)C.

En la Fig 3.11 se presenta la evolución de la dispersión fonónica de (Nb/Mo)C para diferentes concentraciones de Mo. En ella se puede observar, de manera general, la caída que hay en los modos ópticos de Γ conforme la concentración de Mo aumenta. También se puede ver el mayor rango de frecuencias en los modos ópticos que se discutieron de la densidad de estados. La anomalía que se presenta en el camino Γ -X en $x = 0.00$ tiene una frecuencia de 150 cm^{-1} aproximadamente, mientras que para $x = 0.40$ es apenas un poco mayor a 100 cm^{-1} , para $x = 0.80$ esta anomalía ya presenta frecuencias negativas, lo que indica que el sistema es inestable. Esta anomalía puede estar relacionada con el efecto de anidamiento que se infiere de las superficies de Fermi entre los pockets en K y la superficie tubular discutida en el capítulo anterior. En $x = 1.00$ el modo TA ya es totalmente inestable en el camino Γ -K y en el punto L así como también en los caminos X-W Y W-K, donde ya se presentan frecuencias imaginarias.

Se observa que a pesar de la reducción del volumen en la solución sólida, debido al incremento de la concentración de Mo, las frecuencias bajan ligeramente, además de hacerse mayor la región disponible de frecuencias, tanto en la parte acústica como óptica. Tales comportamientos son resultado del efecto combinado de la fortaleza del enlace y del incremento de la masa correspondiente al metal de transición, al pasar de manera continua de Nb a Mo. Lo primero haría que las frecuencias crecieran, mientras que lo segundo tendría una influencia contraria (decreciente). Como resultante se obtiene lo observado en la dispersión y la densidad de estados fonónicos, al ir de NbC a MoC.

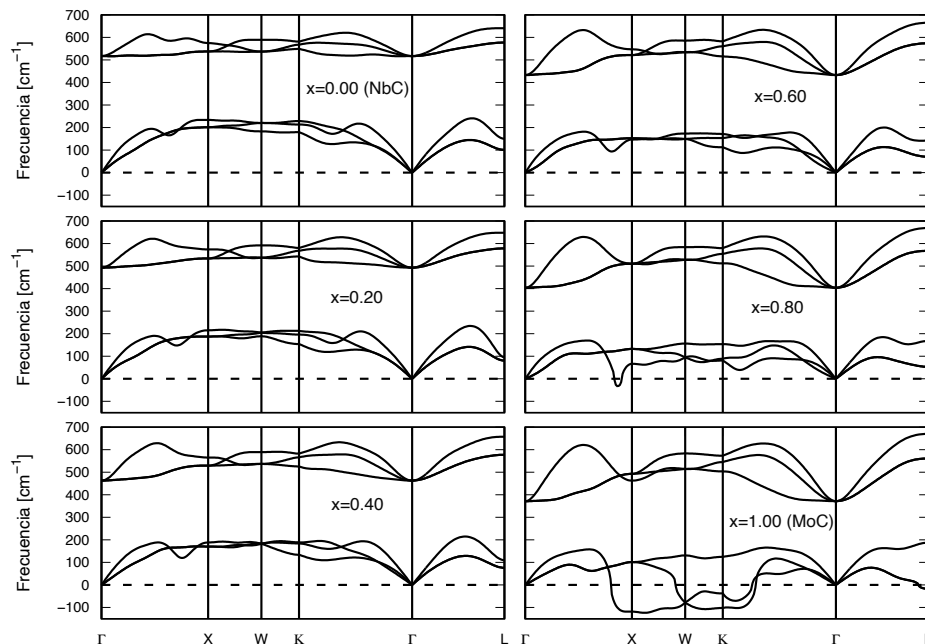


Figura 3.11: Dispersión fonónica para diferentes concentraciones de Mo en el sistema (Nb/Mo)C.

Finalmente, para poder resolver de manera directa el efecto del anidamiento en la inestabilidad fonónica observada en $x = 0.80$, se planea como trabajo futuro el detallado análisis de dicha cantidad para los diferentes caminos de alta simetría en el espacio recíproco.

Conclusiones

- Se obtuvieron valores para NbC de V_0 y B_0 iguales a 152.32 Bohr³ y 298.26 GPa, respectivamente. Hay una disminución monótona en el volumen de la celda unitaria, mientras que el parámetro B_0 aumenta progresivamente, a medida que se incrementa el contenido de Mo en el sistema. Esta observación sugiere que la incorporación de electrones adicionales tiene un efecto apantallante en la interacción repulsiva entre los iones, lo que a su vez fortalece el enlace en el sistema.
- La estructura de bandas y la densidad de estados electrónicos de NbC revelan que hay presencia de estados degenerados y una fuerte interacción entre los orbitales electrónicos al nivel Fermi confirmando que es un conductor, también que el enlace químico en el material surge de la hibridación entre los orbitales p y d de los átomos de carbono (C) y niobio (Nb), respectivamente. Por otra parte, se muestra que en la solución sólida (Nb/Mo)C el desplazamiento de los estados hacia menores valores de energía, observado en la evolución de la estructura de bandas y la densidad de estados, desde NbC hasta MoC, es debido al incremento de estados ocupados por el aumento de la concentración de Mo en el sistema. A su vez, el análisis de las superficies de Fermi revelan la presencia de un fenómeno de anidamiento, el cual es una característica distintiva que se ha observado a lo largo de todo el sistema de la solución sólida. A medida que se incrementa la concentración de Mo en el sistema, las superficies de Fermi se ensanchan y cambian su topología, siendo que a partir de $x = 0.60$ se observa un comportamiento notable en los pockets de energía en la dirección K- Γ , siendo más pronunciado en $x = 0.80$.
- En la dispersión fonónica se observa que para la región óptica predominan los modos vibracionales asociados a los átomos de carbono (C), mientras que en la región acústica prevalecen los modos vibracionales vinculados al metal de transición. Es importante destacar que el rango de frecuencias aumenta de manera proporcional al incremento en el contenido de molibdeno (Mo), notándose una caída en los modos ópticos de Γ . Se observa igualmente una anomalía en el camino Γ -X, la cual se acentúa a medida que la concentración de Mo aumenta. Finalmente, se encuentra que en el caso de $x = 0.80$, el sistema comienza a mostrar frecuencias imaginarias, y es en este punto donde se manifiesta una inestabilidad dinámica en el compuesto.
- La anomalía que se presenta en el camino Γ -X puede estar relacionada con el efecto de anidamiento que tiene lugar en las superficies de Fermi del sistema (Nb/Mo)C.

Bibliografía

- [1] H. Ibach and H. Luth, *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science* (Springer, 2009).
- [2] C. Kittel and P. McEuen, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley and Sons, 2019).
- [3] A. Huang, A. D. Smith A. D, M. Schwinn, Q. Lu, T. Chang, W. Xie, H. Jeng and G. Bian, Multiple topological electronic phases in superconductor MoC, *Physical Review Materials* **2**, 054205 (2018).
- [4] S. T. Oyama, *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides* (Blackie, 1996).
- [5] E. I. Isaev, R. Ahuja, S. I. Simak, A. I. Lichtenstein, Yu. Kh. Vekilov, B. Johansson, and I. A. Abrikosov, Anomalously enhanced superconductivity andab initiolattice dynamics in transition metal carbides and nitrides, *Physical Review B* **72**, 064515 (2005).
- [6] L. E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides* (Academic Press, 1971).
- [7] Y. Kubozono, *Physics and Chemistry of Carbon-based Materials: Basics and Applications* (Springer, 2019).
- [8] E. I. Isaev, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, R. Ahuja, Yu. Kh. Vekilov, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, and B. Johansson, Phonon related properties of transition metals, their carbides, and nitrides: A first-principles study, *Journal of Applied Physics* **101**, 23519 (2007).
- [9] G. L. Hart and B. M. Klein, Phonon and elastic instabilities in Moc and Mon, *Physical Review B*, **61**, 3151 (2000).
- [10] D. Y. Kim et al., General trend for pressurized superconducting hydrogen-dense materials, *PNAS* **107**, 2793 (2010).
- [11] S. Villa-Cortés and O. De la Peña Seaman, Superconductivity on ScH₃ and YH₃ hydrides: Effects of applied pressure in combination with electron- and hole-doping on the electron–phonon coupling properties, *Chinese Journal of Physics* **77**, 2333 (2022).
- [12] O. De la Peña-Seaman, R. De Coss, R Heid, and K-P Bohnen, Electron-phonon coupling and two-band superconductivity of Al and C doped MgB₂, *Physical Review B* **82**, 224508 (2010).
- [13] Y. Quand, K.-W. Lee and W. E. Pickett, MoB₂ under pressure: Superconducting Mo enhanced by boron, *Physical Review B* **104**, 224504 (2021).
- [14] P. Giannozzi et al., Quantum espresso: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 395502 (2009).
- [15] P. Honnenberg and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Physical Review* **136**, B864 (1964).
- [16] W. Kohn and L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review* **140**, A1133 (1965).

- [17] O. De la Peña-Seaman, R. De Coss, R. Heid, and K-P Bohnen, Effects of Al and C doping on the electronic structure and phonon renormalization in MgB₂, *Physical Review B* **79**, 134523 (2009).
- [18] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, and S. Baroni, Ab-initio calculation of phonon dispersions in semiconductors, *Physical Review B* **43**, 7231 (1991).
- [19] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Reviews of Modern Physics* **73**, 512 (2001)
- [20] R. Heid and K.-P. Bohnen, Linear response in a density-functional mixed-basis approach, *Physical Review B* **60**, R3709(R) (1999).
- [21] M. Gerloch and E. C. Constable, *Transition Metal Chemistry: The Valence Shell in D-block Chemistry* (VCH,1994)
- [22] T. Shang, J. Z. Zhao, D. J. Gawryluk, M. Shi, M. Medarde, E. Pomjakushina, and T. Shiroka, Superconductivity and topological aspects of the rock-salt carbides NbC and TaC, *Physical Review B* **101**, 214518 (2020).
- [23] W. Williams, Physics of transition metal carbides, *Materials Science and Engineering: A* **105**, 1 (1988).
- [24] M. Cuppari and S. Santos, Physical properties of the NbC carbide, *Metals* **6**, 250 (2016).
- [25] H. W. Hugosson, L. Nordström, U. Jansson, B. Johansson, and O. Eriksson, Theoretical studies of substitutional impurities in molybdenum carbide, *Physical Review B* **60**, 15123 (1999)
- [26] V. Krasnenko and M.G. Brik, First-principles calculations of hydrostatic pressure effects on the structural, elastic and thermodynamic properties of cubic monocarbides XC (V, Cr, Nb, Mo, Hf), *Solid State Sciences* **14**, 1431 (2012).
- [27] J. Chen, L. L. Boyer, H. Krakauer, and M. J. Mehl, Elastic constants of NbC and MoN: Instability of B₁-Mon, *Physical Review B* **37**, 3295 (1988).
- [28] A. M. Nartowski, I. P. Parkin, M. MacKenzie, A. J. Craven, and I. MacLeod, Solid state metathesis routes to transition metal carbides, *Journal of Materials Chemistry* **9**, 1275 (1999).
- [29] P. Villars, *Pearson handbook crystallographic data for intermetallic phases* (ASM International, 1984).
- [30] O. Matsumoto, Y. Yaguchi, Y. Shiota, and Y. Kanzaki, Formation of cubic solid solutions in the Mo-Nb-C and Mo-Ta-C systems by the carbonization of oxides in the plasma arc, *High Temperature Science* **16**, 243 (1983).
- [31] D. J. Siegel, L. G. Hector, and J. B. Adams, Ab initio study of Al ceramic interfacial adhesion, *Physical Review B* **67**, 092105 (2003).
- [32] D. J. Singh and B. M. Klein, Electronic structure, lattice stability, and superconductivity of CrC, *Physical Review B* **46**, 14969 (1992).
- [33] T. Amriou, B. Bouhafs, H. Aourag, B. Khelifa, S. Bresson, and C. Mathieu. FP-LAPW investigations of electronic structure and bonding mechanism of NbC and NbN compounds, *Physica B: Condensed Matter* **325**, 46 (2003).
- [34] V. A. Gubanov, A. L. Ivanovski, and V. P. Zhukov, *Electronic structure of refractory carbides and Nitrides*, (Cambridge University Press, 1994).

- [35] W. Feng, S. Cui, H. HU, G. Zhang, and Z. Lv, Electronic structure and elastic constants of $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$, $\text{Zr}_x\text{Nb}_{1-x}\text{C}$ and $\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$ alloys: A first-principles study , *Physica B: Condensed Matter* **406**, 3631 (2011).
- [36] A. Vojvodic and C. Ruberto, Trends in bulk electron-structural features of rocksalt early transition-metal carbides, *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 375501 (2010).
- [37] G. Subhashree, S. Sankar, and R. Krithiga, Electronic, thermal, and superconducting properties of metal nitrides (MC) and metal carbides (MC) (M=V, Nb, Ta) compounds by first principles studies, *Zeitschrift für Naturforschung A* **70**,721 (2015).
- [38] K. Nakamura and M. Yashima. Crystal structure of NaCl-type transition metal monocarbides MC (M= V, Ti, Nb, Ta, Hf, Zr), a neutron powder diffraction study, *Materials Science and Engineering: B* **148** 69 (2008).
- [39] P. Soni, G. Pagare, and S. P. Sanyal, Structural, high pressure and elastic properties of transition metal monocarbides: A FP-LAPW study, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **72**, 810 (2011).
- [40] D. Hong, W. Zeng, F.-S. Liu, B. Tang, and Q.-J. Liu, Structural, electronic, elastic and mechanical properties of NbC-based compounds: First-principles calculations, *Physica B: Condensed Matter* **558**, 100 (2019).
- [41] L. Wu, Y. Wang, Z. Yan, J. Zhang, F. Xiao, and B. Liao, The phase stability and mechanical properties of Nb-system: Using first- principles calculations and nanoindentation, *Journal of Alloys and Compounds* **561**, 220 (2013).
- [42] K. Becker and F. Ebert, Die kristallstruktur einiger binärer carbide und nitride, *Zeitschrift für Physik* **31**, 268 (1925).
- [43] X.-P. Gao, Y.-H. Jiang, Y.-Z. Liu, R. Zhou, and J. Feng, Stability and elastic properties of Nb_xC_y compounds, *Chinese Physics B* **23**, 097704 (2014).
- [44] S. P. Dodd, M. Cankurtaran, and B. James, Ultrasonic determination of the elastic and nonlinear acoustic properties of transition-metal carbide ceramics: TiC and TaC, *Journal of Materials Science* **38**, 1107 (2003).
- [45] A. F. Guillermet, J. Häglund, and G. Grimvall, Cohesive properties and electronic structure of 5d transition-metal carbides and nitrides in the NaCl-structure, *Physical Review B* **48**, 11673 (1993).
- [46] E. V. Clougherty, K. H. Lothrop, and J. A. Kafalas, A New Phase formed by High-Pressure Treatment : Face-centred Cubic Molybdenum Monocarbide, *Nature* **191**, 1194 (1961).
- [47] J. C. Grossman, A. Mizel, M. Côté, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Transition metals and their carbides and nitrides: trends in electronic and structural properties*, *Physical Review B* **60**,6343 (1999).
- [48] A.C. Lawson, Superconductivity of the f.c.c. transition metals, and of their alloys and f.c.c. carbides, *Journal of the Less Common Metals* **23**, 103 (1971).
- [49] O. N. Oliveira, M. Ferreira, D. Róz ., and L. F. de Lima, *Nanostructures* (Elsevier, 2017).
- [50] Brillouin Zone (1st, FCC) [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Brillouin_Zone_\(1st,_FCC\).svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Brillouin_Zone_(1st,_FCC).svg), Wikipedia Commons.
- [51] C. Li, N. K. Ravichandran, L. Lindsay, and D. Broido, Fermi surface nesting and phonon frequency gap drive anomalous thermal transport, *Physical Review Letters* **121** (2018).

- [52] P.V Pávlov and A. F. Jojlov, *Física del Estado Sólido* (Rubibos 1860).
- [53] H. G. Smith and W. Gläzer, Proceedings of international conference on phonons (Rennes France, July 1971).
- [54] S. Y. Savrasov, Linear-response theory and lattice dynamics: A muffin-tin-orbital approach, *Physical Review B* **54**, 16470 (1996).
- [55] W. Weber, Phonon anomalies in strongly coupled superconductors, *Physical Review B* **8**, 5093 (1973).
- [56] P. Phariseau, *The Electronic Structure of Complex Systems* (Plenum Press, 1984).
- [57] Artur B. Adib, *Density Functional Theory: Why and How* (2004).
- [58] W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* (Wiley-VCH, 2001).
- [59] D. S. Sholl and J. A. Steckel, *Density Functional Theory: A Practical Introduction* (Wiley, 2009).
- [60] Richard M. Martin, *Electronic structure: Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge university press, 2004).
- [61] E. Engel and R. M. Dreizler, *Density Functional Theory: An Advanced Course* (Springer, 2011).
- [62] W. Kohn and L. J., Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review* **140**, (1965).
- [63] F. Bassani, *Encyclopedia of Condensed Matter Physics* (Elsevier, 2005).
- [64] D. Marx and J. Hutter, *Ab-initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods* (Cambridge University Press, 2009).
- [65] D. J. Singh and L. Nordström, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method* (Springer, 2011).
- [66] S. Yip, *Handbook of Materials Modeling* (Springer, 2005).
- [67] O. De la Peña-Seaman, R. de Cross, R. Heid, and K.-P Bohnen, Ab-initio study of the structural, electronic, and phononic properties of $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x$ using the self-consistent virtual crystal approximation, *Physical Review B* **76**, (2007).
- [68] M. Schlipf and F. Gygi, Optimization algorithm for the generation of oncv pseudopotentials, *Computer Physics Communications* **196**, (2015).
- [69] J. Morin and J. M. Pelletier, *Density Functional Theory Principles, Applications and Analysis* (Nova Science, 2013).