

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA



**CÁLCULO DE LA ESTRUCTURA DE BANDAS DE
ENERGÍA Y LA DENSIDAD DE ESTADOS DEL
SISTEMA MONOCLÍNICO $(\text{Fe}, \text{M})_3\text{S}_4$, $\text{M} = \text{V}, \text{Ti}$**

Trabajo Especial de Grado presentado por
Diego Cartaya Espina
ante la Facultad de Ciencias de la
Ilustre Universidad Central de Venezuela
como requisito parcial para optar al título de:
Licenciado en Física

Con la tutoría de: Dr. Pierre Embaid

Septiembre 2019
Caracas-Venezuela

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA



**CÁLCULO DE LA ESTRUCTURA DE BANDAS DE ENERGÍA
Y LA DENSIDAD DE ESTADOS DEL SISTEMA
MONOCLÍNICO $(\text{Fe}, \text{M})_3\text{S}_4$, $\text{M} = \text{V}, \text{Ti}$**

Trabajo Especial de Grado presentado por
Diego Cartaya Espina
ante la Facultad de Ciencias de la
Ilustre Universidad Central de Venezuela
como requisito parcial para optar al título de:

Licenciado en Física

Con la tutoría de: Dr. Pierre Embaid

Septiembre 2019
Caracas-Venezuela



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA



VEREDICTO

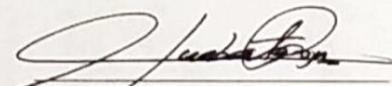
Quienes suscriben, miembros del Jurado designado por el Consejo de la Escuela de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, para examinar el Trabajo Especial de Grado presentado por **Diego Cartaya Espina**, Cédula de Identidad **V-22540565**, bajo el título "**Calculo de la estructura de bandas de energía y la densidad de estados del sistema monoclinico (Fe, M)₃ S₄, M = V, Ti**", a los fines de cumplir con el requisito legal para optar al grado de **Licenciado en Física**, dejan constancia de lo siguiente:

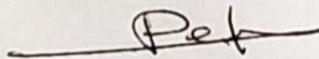
1. Leído como fue dicho trabajo por cada uno de los miembros del Jurado, éste fijó el día 18 de octubre de 2019, a las 11:00 am, para que el autor lo defendiera en forma pública, lo que éste hizo en la Sala de Seminarios Guillermo Ruggeri de la Escuela de Física, mediante un resumen oral de su contenido, luego de lo cual respondió satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el jurado; todo ello conforme a los artículos 20, 21, 22, 25, 26 y 28 de la Normativa de Trabajo Especial de Grado de la Licenciatura en Física de la Facultad de Ciencias de la UCV vigente.
2. Finalizada la defensa pública del trabajo, el jurado decidió declararlo aprobado por considerar que se ajusta a lo dispuesto y exigido en la Normativa de Trabajo Especial de Grado de la Licenciatura en Física de la Facultad de Ciencias de la UCV vigente en sus artículos 1, 5 y 6.

Se levanta la presente acta a los 18 días del mes de octubre de 2019, dejándose también constancia de que, conforme a la normativa jurídica vigente, actuó como coordinador del jurado el tutor del Trabajo Especial de Grado Dr. Boutros Pierre Embaid Embaid.

Firma del jurado evaluador


Prof Delfín Jesús Moronta Izarra
UCV


Prof Humberto Luis Rojas
Mujica
UCV



Dr. Boutros Pierre Embaid
Embaid
UCV



Es más difícil romper un prejuicio que un átomo.

– Albert Einstein

DEDICATORIA

El siguiente trabajo está dedicado en primer lugar y en vista del difícil momento por el que pasa; al sistema de Universidades autónomas Venezolanas, el cual se ha encargado de mi formación, y a todos y cada uno de los profesores que han estado presentes y prestos a colaborar. En segundo lugar y no menos importante, este trabajo esta dedicado a mis padres, por todo su apoyo en mi formación académica.

Valga esta dedicatoria para agradecer, a mis familiares y amigos por su colaboración y apoyo en cada una de las etapas de este trabajo. A mi tutor el profesor Pierre Embaid, gracias por toda la paciencia y por todo el conocimiento y las enseñanzas impartidas. Al profesor Dr. Byung Il Min y su colega Dr. Kyoo Kim por toda su colaboración en la reproducción de la densidad de estados del $FeCr_2Se_4$.

RESUMEN

Los sulfuros de metales de transición pertenecientes a los sistemas $(Fe, V)_3S_4$ y $(Fe, Ti)_3S_4$ poseen la misma celda unitaria (Monoclónica, Grupo Espacial I2/m, No. 12), sin embargo se ha demostrado en distintas publicaciones que estas presentan ciertas desviaciones de las posiciones atómicas ideales, salvo en el caso de $FeTi_2S_4$ donde dichas desviaciones son muy pequeñas. Se espera con este trabajo mostrar los efectos ocasionados en la estructura de bandas así como de la densidad de estados en dichos sistemas a causa de las desviaciones que estos presentan en la naturaleza, permitiendo esbozar las consecuencias en relación a la conductividad en los distintos planos cristalográficos. Aunado a esto se aspira presentar una alternativa accesible para el cálculo computacional de estructuras de bandas que no dependa de paquetes comerciales. En la realización de este trabajo se obtuvo la densidad de estados y estructura de bandas de las estructuras monoclónica del $FeTi_2S_4$ y FeV_2S_4 , presentando una aproximación básica en el entendimiento de su comportamiento electrónico. También se presenta el funcionamiento de los dos motores de cálculos empleados en este trabajo, FLEUR y GPAW por medio de una serie de cálculos para materiales con distintas características: semiconductores como el Germanio y la Molibdenita, aislantes como el Cloruro de Sodio y conductores como el Cobre y el Hierro, por último el Selenuro de Hierro Cromo $FeCr_2Se_4$, de vital importancia ya que guarda estrecha relación con los sistemas en estudio.

Palabras clave: Densidad de estados, Estructura de bandas, Sistema monoclónico de cuerpo centrado, FLEUR, GPAW.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
APROBACIÓN DEL JURADO	ii
DEDICATORIA	iv
RESUMEN	v
ÍNDICE GENERAL	vi
LISTA DE TABLAS	ix
LISTA DE FIGURAS	x
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I MARCO TEÓRICO	4
1.1 Modelos de la teoría de bandas	4
1.1.1 Modelo de electrones cuasi-libres (Nearly Free Electron NFE)	4
1.1.2 Modelo de enlace fuerte (Tight Binding TB).....	5
1.1.3 Métodos celulares	5
1.1.4 Método de Pseudopotencial	6
1.2 Teoría del funcional de la densidad (DFT)	6
1.2.1 El método de Hartree-Fock	7
1.2.2 La ecuación de Kohn-Sham.....	7
1.2.3 Métodos en la DFT	10
1.3 Estructuras cristalinas.....	13

1.3.1	Sistemas monoclónicos.....	15
1.3.2	Bandas de energía	17
1.3.3	Densidad de estados.....	18
1.3.4	Sulfuros mixtos	19
1.4	Magnetismo de los orbitales d	23
1.4.1	Diamagnetismo	23
1.4.2	Ferromagnetismo	24
1.4.3	Antiferromagnetismo	24
CAPÍTULO II MATERIALES Y MÉTODOS		26
2.1	Desarrollo de laboratorio para cálculos	26
2.1.1	Sistema operativo	26
2.1.2	Software de calculo	27
2.1.3	GPAW.....	27
2.1.4	FLEUR.....	29
2.1.5	Software auxiliares	33
2.1.6	Ambiente de simulación atómica ASE	33
2.1.7	FDAlin	33
2.1.8	XCrySDen	34
2.1.9	GNUplot	34
2.1.10	Balls & Sticks.....	35
2.1.11	Maquina virtual	35
2.1.12	El equipo computacional.....	35
2.1.13	Cluster	36
2.2	El proceso de calculo	36
2.2.1	Implementación de las estructuras cristalinas	37
2.2.2	Generar los archivos de salida	39

CAPÍTULO III ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	41
3.1 Cálculos en sistemas sencillos conocidos	41
3.1.1 Germanio	41
3.1.2 Molibdenita.....	45
3.1.3 Cloruro de Sodio	48
3.1.4 Cobre.....	49
3.1.5 Hierro	51
3.1.6 Estructura $FeCr_2Se_4$ monoclinica de tipo I_m^2	56
3.2 Cálculos en Sulfuros de Hierro-Titanio y Hierro-Vanadio.....	62
3.2.1 $FeTi_2S_4$	62
3.2.2 FeV_2S_4	67
CAPÍTULO IV CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	72
APÉNDICE A	74
A.1 Scrips de tipo <i>bash</i> creados para facilitar la instalacion guiada del motor de calculo FLEUR	74
APÉNDICE B	83
B.1 Scrips de tipo <i>bash</i> creados para facilitar la instalacion guiada del entorno ASE y el motor de calculo GPAW	83
REFERENCIAS	85

LISTA DE TABLAS

	Pág.
1.1 Existen siete sistemas cristalinos tridimensionales caracterizados por la relación de los vectores base y los ángulos entre ellos. [10]	13
1.2 Parámetros atómicos del sistema $(Fe, M)_3S_4$, $M = V, Ti$ [21] [22] [28]	22
1.3 Parámetros de celda del sistema $(Fe, M)_3S_4$, $M = V, Ti$ [21] [22]	23

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
1.1 Partición del espacio en las esferas de muffin-tin y el espacio intersticial.	11
1.2 El rectángulo de la izquierda tiene un plano de reflexión o espejo que lo recorre verticalmente y que sale perpendicular a la página. El rectángulo a la derecha tiene un plano espejo que lo recorre horizontalmente y que sale perpendicular a la página. Las partes punteadas de los rectángulos inferiores muestran la parte de los rectángulos que se verían como un reflejo en el plano espejo. [11]	14
1.3 Estructura monoclinica.	15
1.4 Operaciones de simetría 2/m de la estructura monoclinica. [12]	16
1.5 Primera zona de Brillouin de la estructura monoclinica C 2/m . [14]	17
1.6 Representación del diagrama de bandas.....	18
1.7 Representación del diagrama de bandas para la banda π del Grafeno. Ilustra las distintas representaciones de la relación de dispersion. [16].....	18
1.8 Estos sulfuros comparte una estructura de grupo espacial I 2/m lo que quiere decir que poseen la simetría prismática del sistema monoclinico centrado en el cuerpo. Se puede apreciar el eje de rotación de doble posición equivalente, perpendicular a su único plano de reflexión.	20
1.9 Estructura monoclinica de tipo V_3S_4 , las esferas de color amarillo oscuro denotan metales en una capa de vacancia (M_I), las esferas de color verde oscuro denotan los metales en una capa metálica completa (M_{II}) y las esferas de color amarillo representan átomos de azufre. [21]	21
1.10 La estructura ideal de Cr_3S_4 (grupo espacial I2 / m, No. 12), esferas azules: metales en la capa de vacancia (M_I), esferas grises: metales en la capa metálica completa (M_{II}) y esferas amarillas: átomos de azufre. Las flechas indican direcciones y magnitudes (x5) de las desviaciones observadas del atómico ideal. [22].....	22
1.11 Densidad de estados del Al_2O_3 el cual es un material diamagnético. La simetría en las contribuciones de los espines bajos y altos muestra que el material ha compensado Spin. Los superconductores enfriados por debajo de la temperatura crítica son diamagnéticos perfectos. [30]	23

1.12	El dióxido de cromo (CrO_2) es actualmente uno de los materiales cerámicos ferromagnéticos más importantes. El comportamiento ferromagnético se refleja en la fuerte asimetría del DOS cerca del nivel de Fermi [30]	24
1.13	El Cr_2O_3 es un aislante con una brecha de 3,31 eV. Se comporta como un material paramagnético sobre la temperatura de Néel (308k). En este DOS muestra su fase antiferromagnética en el cero absoluto, porque los valores máximos de las curvas de alto y bajo Spin tienen valores diferentes. [30]	25
3.1	Celda primitiva de la estructura tipo diamante del germanio utilizada en los cálculos. Zona de Brillouin y recorrido de puntos de simetría para la estructura de bandas.	41
3.2	Orbitales atómicos del Germanio obtenidos con FDAlin. Es de utilidad para comprender el radio MT que propone el generador de entrada de FLEUR, en este caso alrededor de los 2.2 radios atómicos de Bohr indicado con el punto rojo.	42
3.3	Esta gráfica presenta distintas distribuciones de los radios de MT para distintos grupos elementos. Las propuestas de este parámetro que realiza el programa FLEUR están basadas en este gráfico. [43]	42
3.4	Estructura de bandas y densidad de estados obtenidas para el Germanio mediante GPAW. La línea punteada indica la energía de Fermi (6.1 eV)	43
3.5	Estructura de bandas y densidad de estados obtenidas para el Germanio mediante FLEUR. Se encuentra representada en términos de la energía menos la energía de Fermi. Presenta un GAP de 0.58 eV.	44
3.6	Estructura de bandas [44] y densidad de estados [45] para el Germanio. La energía se encuentra normalizada al nivel de Fermi.	45
3.7	Celda primitiva de la estructura hexagonal de la Molibdenita utilizada en los cálculos. Zona de Brillouin y recorrido de puntos de simetría para la estructura de bandas.	46
3.8	Orbitales atómicos del Molibdeno obtenidos con FDAlin. Es de utilidad para comprender el radio MT que propone el generador de entrada de FLEUR, en este caso alrededor de los 2.5 radios atómicos de Bohr (señalado con el punto rojo).	46
3.9	Estructura de bandas y densidad de estados obtenidas para la Molibdenita mediante GPAW con una función de correlación de intercambio de tipo PBA. El GAP observado fue de 0.93eV.	47

3.10 Estructura de bandas y densidad de estados obtenidas para la Molibdenita mediante FLEUR. Presenta un GAP de 0.74 ev entre los puntos señalados en azul.	47
3.11 Estructura de bandas [46] y densidad de estados [47] reportadas en otros estudios. El GAP es de 0.88ev.	48
3.12 Celda primitiva de la estructura cubica del Cloruro de Sodio utilizada en los cálculos. Zona de Brillouin y recorrido de puntos de simetría para la estructura de bandas.....	48
3.13 Estructura de bandas y densidad de estados obtenidas para el Cloruro de Sodio mediante GPAW.	49
3.14 Estructura de bandas y densidad de estados [48] reportadas en otros estudios. .	49
3.15 Celda primitiva de la estructura cubica centrada en las caras del Cobre utilizada en los cálculos. Zona de Brillouin y recorrido de puntos de simetría para la estructura de bandas.	50
3.16 Estructura de bandas y densidad de estados obtenidas para el Cobre mediante FLEUR.	50
3.17 Estructura de bandas y densidad de estados [45] reportadas en otros estudios. .	51
3.18 Celda primitiva de la estructura cubica centrada en el cuerpo del Hierro, utilizada en los cálculos. Zona de Brillouin y recorrido de puntos de simetría para la estructura de bandas.....	52
3.19 Orbitales atómicos del Hierro obtenidos con FDALin. Es de utilidad para comprender el radio MT que propone el generador de entrada de FLEUR, en este caso alrededor de los 2.28 radios atómicos de Bohr (linea punteada).	52
3.20 Estructura de bandas y densidad de estados obtenidas para el Hierro mediante GPAW. Se representan por separado las contribuciones de Spin arriba y bajo...	53
3.21 Estructura de bandas de espines arriba obtenida mediante el programa de calculo FLEUR.....	53
3.22 Estructura de bandas de espines abajo obtenida mediante el programa de calculo FLEUR.....	54
3.23 Densidad de estados obtenida mediante el programa de calculo FLEUR. Cabe resaltar que si bien se han representado los valores para el Spin abajo en el eje negativo, estas densidades son del todo positivas.....	54

3.24	Estructura de bandas de espines arriba reportada para el hierro de estructura cubica centrada en el cuerpo [45].	55
3.25	Estructura de bandas de espines abajo reportada para el hierro de estructura cubica centrada en el cuerpo [45].	55
3.26	Densidad de estados reportada para el hierro [45].	56
3.27	Súper celda 2x1x2 de $FeCr_2Se_4$ formada por 56 átomos. Esta súper celda es recomendada para potenciar el carácter antiferromagnético (AFM) en el calculo.	57
3.28	Densidad de estados obtenida con FLEUR para la súper estructura 2x1x2 AFM del $FeCr_2Se_4$	58
3.29	Densidad de estados para $FeCr_2Se_4$ obtenidas en el trabajo de <i>B. I. Min et al</i> [31].	59
3.30	Comparacion entre las densidades de estados para $FeCr_2Se_4$ obtenidas y las del trabajo de <i>Min et al.</i> Se han superpuesto los resultados obtenidos con los publicados. Se pueden apreciar correspondencias en la forma general, destaca en particular el pequeño GAP cercano a la energía de Fermi.	60
3.31	Estructura de bandas de energía Spin arriba para $FeCr_2Se_4$, obtenidas en este trabajo mediante FLEUR utilizando GGA.	61
3.32	Estructura de bandas de energía Spin abajo para $FeCr_2Se_4$, obtenidas en este trabajo mediante FLEUR utilizando GGA.	61
3.33	Súper celdas 2x1x2 de $FeTi_2S_4$ en sus formas a) ideal b) desplazada.	62
3.34	Densidades de estados total y parcial para los orbitales exteriores de los elementos, obtenidas mediante FLEUR para la súper celdas 2x1x2 de $FeTi_2S_4$ en sus formas ideal (azul) y desplazada (rojo).	64
3.35	Estructuras de banda para la estructura ideal de $FeTi_2S_4$	65
3.36	Estructuras de banda para las desviaciones reportada de $FeTi_2S_4$	66
3.37	Súper celdas 2x1x2 de FeV_2S_4 en sus formas a) ideal b) desplazada.	67
3.38	Densidades de estados total y parcial para los orbitales exteriores de los elementos obtenidas mediante FLEUR para la súper celdas 2x1x2 de FeV_2S_4 en sus formas ideal (azul) y desplazada (rojo).	68
3.39	Estructuras de banda para la estructura ideal de FeV_2S_4	70
3.40	Estructuras de banda para las desviaciones reportada de FeV_2S_4	71

INTRODUCCIÓN

Existen un gran número de sustancias que bajo condiciones determinadas pueden constituir cuerpos sólidos, conformados por átomos densamente empaquetados que dependiendo de las características de su interacción, pueden formar arreglos periódicos constituyendo un sólido cristalino. La física del estado sólido se encarga de estudiar las propiedades de este tipo de materiales por medio de disciplinas como la mecánica cuántica y la cristalografía, permitiendo desarrollar importantes aplicaciones tecnológicas. Entender el comportamiento de los electrones en el interior de estos materiales cristalinos es un problema interesante de resolver aplicando la mecánica cuántica. En sistemas de una dimensión la ecuación de Schrödinger para un electrón es relativamente fácil de resolver, sin embargo para un sólido real el tratamiento matemático se complica. Existe toda una gama de aproximaciones para facilitar la solución de estos sistemas complejos, que han evolucionado en conjunto a las capacidades computacionales ya que involucran cálculos de gran volumen. Se han desarrollado en el tiempo numerosos programas especializados en resolver estos cálculos y obtener información sobre el comportamiento de los electrones dentro de una red de potenciales periódicos, por medio del cálculo de la relación de dispersión conocida también como estructura de bandas y la densidad de estados. El desarrollo de estos programas requiere de la colaboración de un equipo completo de científicos en física y computación, por lo que en su mayoría los mejores programas poseen licencias privadas que limitan el acceso a los códigos fuente y dificulta que pequeños laboratorios con bajo presupuesto puedan hacer uso de estas herramientas. Sin embargo, surge una modalidad de desarrollo de programas de código abierto que permite a toda la comunidad interesada aportar activamente en su desarrollo. Programas como FLEUR y GPAW son dos de las mejores alternativas que cuentan con esta accesibilidad por lo que se han empleado como motores de cálculo computacional en la obtención de las estructuras de banda y densidades de estados en este trabajo.

Actualmente muchos investigadores en el mundo estudian distintos sulfuros de metales de transición, que poseen estructuras monoclinicas de cuerpo centrado. En el laboratorio de magnetismo de la Universidad Central de Venezuela existe una línea de investigación que centra su atención en el estudio de estos sulfuros por sus interesantes y potencialmente

útiles propiedades de transporte. En algunos de los trabajos publicados por este laboratorio se plantea la presencia de magnetismo itinerante en forma de ondas de densidad de Spin en el FeV_2S_4 y en cambio un bloqueo de momento magnético del hierro en su similar $FeTi_2S_4$, a pesar del parentesco entre Ti y V en la tabla periódica, se ha relacionado este efecto con el desplazamiento de las estructuras. Por medio del desarrollo de este proyecto se espera contribuir con el cálculo de la estructura de bandas así como el de densidad de estados para estos sistemas monoclinicos, los cuales no se encuentran reportados actualmente. Este trabajo se espera aporte al entendimiento de fenómenos en estas estructuras cristalinas.

El objetivo principal de este trabajo es realizar el estudio del efecto en la estructura de bandas de energía y la densidad de estados, ocasionado por desviaciones en las posiciones atómicas ideales de la estructura monoclinica de grupo espacial $I2/m$, empleando programas de código abierto. En este sentido, también son objetivos de este trabajo:

- Describir los distintos modelos que presenta la teoría de bandas para conseguir la relación de dispersión de los electrones en un sistema cristalino.
- Indicar las desviaciones experimentales reportadas en los sistemas monoclinicos $FeTi_2S_4$ y FeV_2S_4 estudiadas por el laboratorio de magnetismo.
- Listar los pasos necesarios para la instalación de los programas FLEUR y GPAW.
- Demostrar el correcto funcionamiento de los programas FLEUR y GPAW para el cálculo de la estructura de bandas y densidad de estados en una variedad de estructuras mas simples.
- Interpretar los resultados obtenidos y correlacionarlos con las propiedades magnéticas.

En un primer capítulo se introducirá a los lectores en algunos fundamentos importantes de la teoría de bandas, de cristalografía y de comportamiento magnético, consultados en la ejecución de este trabajo. Sin embargo no se pretende que estas paginas completen una descripción exhaustiva de cada uno de los conceptos, pero si que sirva de guía en conjunto con la bibliografía para comprender los complejos desarrollos matemáticos, que se encuentran detrás de los cálculos necesarios en la obtención de la estructura de bandas electrónicas. En el transcurso de este trabajo se utilizaron tres computadores donde fue necesario instalar y configurar una serie de librerías para el correcto funcionamiento de

los motores de calculo, además de estudiar la estructura de los distintos archivos de entrada y salida utilizados, así como la construcción de los gráficos finales. Todo lo relativo con este software y hardware empleado, se encuentra resumido en el segundo capítulo complementado con dos apéndices que agilizan la instalación de todo el software.

Finalmente, en el capítulo tres se recopilan los gráficos mas relevantes obtenidos para las estructuras típicas de el Germanio, la Molibdenita, el Cloruro de Sodio, el Cobre, el Hierro y el Selenuro de Hierro Cromo dos ($FeCr_2Se_4$), comparándolas en cada uno de los casos con resultados de la literatura. Seguidamente se presentan los resultados obtenidos para el Sulfuros de Hierro Titanio dos ($FeTi_2S_4$) y el Sulfuro de Hierro Vanadio dos (FeV_2S_4). Las conclusiones más importantes y los aportes de este trabajo en la sistematización de un método para el estudio de la estructura de bandas en sistemas cristalinos, concluyen con un cuarto capítulo.

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

1.1 Modelos de la teoría de bandas

La teoría de bandas y sus modelos surgen, como un enfoque para la descripción y el análisis del movimiento de los electrones en el interior de materiales cristalinos cuya estructura genera una red periódica que se prolonga, para la escala atómica, por enormes distancias. El solapamiento de orbitales atómicos forman las llamadas “bandas” de energía las cuales representan los intervalos de energía de los electrones. Se distinguen tres bandas: la de valencia, que incluye todos los electrones altamente correlacionados a sus átomos, la banda prohibida, cuyas energías no son accesibles para los electrones y la banda de conducción formada por el solapamiento de los orbitales externos que establecen enlaces metálicos, lo que le brinda movilidad a los electrones por estar débilmente correlacionados a sus átomos. Como primera aproximación se desprecia cualquier fluctuación periódica en el potencial que confina a los electrones en el interior de determinado material, por consecuencia en la resolución de la ecuación de Schrödinger se considera el movimiento de electrones independientes unos de otros, este modelo es llamado de electrón libre. En general para los metales es una buena aproximación pero en la descripción de materiales semiconductores y aislantes es necesario considerar el potencial periódico. [1]

1.1.1 Modelo de electrones cuasi-libres (Nearly Free Electron NFE)

El modelo del electrón libre considera los valores de energía permitida distribuidos esencialmente de forma continua. Introduciendo condiciones de borde periódicas, se puede obtener como solución a la ecuación de Schrödinger funciones de onda plana. En un modelo de electrón casi libre las perturbaciones periódicas del potencial debido a los núcleos iónicos son consideradas. Obtendremos en esta aproximación soluciones para la ecuación de Schrödinger con potencial periódico conocidas como funciones de Bloch, las soluciones del modelo de electrón libre y el modelo del electrón casi libre sólo difieren por un término $u_n(\vec{r})$ que modula la periodicidad en la amplitud de la función de onda $\psi_{n,k}$. Mientras

que para electrones que consideramos libres basta una función de onda plana, obtendremos que bajo perturbaciones periódicas del potencial la amplitud de la función de onda ya no será constante sino que presentara una amplitud variable que depende del periodo de la red, por lo tanto las soluciones son estas funciones de onda plana junto a un coeficiente que modular su amplitud, dicho coeficiente satisface la condición de periodicidad la red. [1]

$$\psi_{n,k} = u_n(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

Donde \vec{r} es el vector posición y \vec{k} el vector de onda.

1.1.2 Modelo de enlace fuerte (Tight Binding TB)

Los electrones más internos de un átomo libre forman una coraza en torno a su núcleo, en estas configuraciones logran una estabilidad que mantiene a los electrones fuertemente ligados a su átomo, está localización se puede mantener al formarse estructuras cristalinas lo que conlleva una interacción limitada entre orbitales, la descripción de este tipo de sistemas por medio de un modelo de electrón casi libre resultaría inadecuada. Dado que estos electrones centrales conservan en gran medida las propiedades que tenían en el átomo libre, un enfoque es describir los electrones del cristal en términos de una superposición lineal de funciones atómicas, consiste en expandir los estados cristalinos en combinaciones lineales de orbitales atómicos [2]. Para este modelo se utilizan expansiones de tipo LCAO (combinación lineal de orbitales atómicos por sus siglas en ingles) como solución al problema de autovalores.

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_{R_j} b_k(\vec{R}_j) \phi_k(\vec{r} - \vec{R}_j)$$

Donde R_j ubica la posición del j-esimo átomo en la red cristalina y k el vector de onda, b_k es un coeficiente que depende de la función de Bloch en R_j por ultimo $\phi_k(\vec{r} - \vec{R}_j)$ corresponde a un orbital en el j-esimo sitio atómico.

1.1.3 Métodos celulares

A la hora de resolver la ecuación de Schrödinger con un potencial periódico podemos distinguir dos puntos de vista centrales. En una primera línea de aproximación se utiliza la expansión de los estados cristalinos como orbitales atómicos en el caso del modelo TB y ondas planas en el modelo NFE, este conjunto de funciones base comparten el hecho

de ser independientes de la energía. Por su parte el método celular ofrece un segundo enfoque basado en la periodicidad del sistema. Si resolvemos la ecuación de Schrödinger en una celda unitaria tendremos la solución en todo el sólido con la salvedad de tener que imponer condiciones de contorno en el límite de dos celdas vecinas. Los distintos enfoques que comparten este método como es el de onda plana aumentada y el de Wigner y Seitz difieren en la forma de imponer las condiciones de contorno en estas regiones intersticiales. En este tipo de métodos tendremos un conjunto de bases soluciones a la ecuación de Schrödinger que serán dependientes de la energía. [2] [1]

1.1.4 Método de Pseudopotencial

En ocasiones puede ser útil separar la descripción de los estados de la coraza electrónica interna, químicamente inactiva, de los estados de valencias dónde ocurren los enlaces con otros átomos. La estrategia básica del método pseudopotencial es considerar el apantallamiento de esos estados centrales, reemplazando el fuerte potencial cristalino por un pseudopotencial débil, capaz de una determinación eficiente de las bandas de valencia y conducción. Con una pequeña cantidad de trabajo computacional y con un conocimiento limitado de los datos experimentales del sólido, se puede derivar toda la estructura de banda y explicar varias propiedades en especial para metales alcalinos (como constantes ópticas, espectros de foto-emisión, propiedades estructurales); este tipo de enfoque se conoce en la literatura como método de pseudopotencial empírico. [2] [1]

Este método permite separar a la función de onda en dos, una parte oscilatoria y otra "suave" llamada pseudo función de onda (segundo termino). El fuerte potencial de los iones se reemplaza por un potencial más débil válido para los electrones de valencia. [3]

$$|\tilde{\psi}_n \rangle = |\psi_n \rangle + \sum_c \alpha_{nc} |\psi_c \rangle$$

El pseudopotencial de un problema no es único ni exacto, pero puede ser muy buena aproximación.

1.2 Teoría del funcional de la densidad (DFT)

Esta teoría consiste en un procedimiento variacional, donde se minimiza el funcional de energía con respecto a la densidad electrónica, brindando otra alternativa a la solución de la ecuación de Schrödinger. Esta teoría data de los años 20 siendo uno de sus primeros exponentes Enrico Fermi pero no fue sino hasta los años 60 cuando Pierre Hohenberg,

Walter Kohn y Lu Sham establecieron el formalismo teórico en el que se basa el método usado actualmente. Entre sus aportes mostraron que la energía es un funcional de la densidad y que además la densidad del sistema minimiza este funcional. Kohn y Sham pudieron demostrar que a partir de esta teoría es posible escribir una ecuación para los orbitales de una partícula, esta es la famosa ecuación de Kohn-Sham. Es una teoría notable que permite reemplazar la complicada función de onda de N-electrones y la ecuación de Schrödinger correspondiente por la densidad electrónica mucho más simple y su esquema de cálculo asociado. Una ventaja es que la densidad es una magnitud mucho más simple que la función de ondas y por lo tanto más fácil de calcular, en la práctica son accesibles sistemas mucho más complejos: la función de ondas de un sistema de N-electrones depende de $3N$ -variables, mientras que la densidad electrónica sólo depende de 3 variables. [4]

1.2.1 El método de Hartree-Fock

Cualquier problema en la estructura electrónica de la materia está cubierto por la ecuación de Schrödinger. Un sistema atómico o molecular aislado esta representado por la aproximación no relativista de Born-Oppenheimer con la expresión 1.1 donde E es la energía electrónica, Ψ la función de onda y \hat{H} el operador Hamiltoniano 1.2 compuesto a su vez por operadores de energía cinética, del potencial de interacción entre núcleos y electrones, por ultimo un operador que describe la repulsión electrón-electrón. [5]

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (1.1)$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (1.2)$$

En un sistema con N átomos 1.1 se transforma en un problema $3N$ -dimensional de autovalores. La aproximación de Hartree consiste en una expansión de Ψ por medio de un determinante de Slater y se vale de un algoritmo de auto-consistencia el cual parte de un conjunto aproximado de orbitales a partir de los cuales un proceso iterativo consigue obtener aproximaciones sucesivas a la solución.

1.2.2 La ecuación de Kohn-Sham

El teorema en el que se basa la DFT es el de Hohenberg y Kohn establece que la energía total, E , de un sistema de electrones sin polarización de Spin que interactúan

en un potencial externo (para nuestros propósitos, el potencial de Coulomb debido a los núcleos en un sólido) puede ser expresada como un funcional de la densidad electrónica.

Este funcional se minimiza cuando la función de onda Ψ es justamente el estado fundamental Ψ_G . El funcional de Hohenberg y Kohn para un sistema de electrones con interacción en un potencial nuclear externo denotado por $\nu_{ext}(\mathbf{r})$ esta dada por la expresión 1.3 que puede ser reescrita de la forma 1.4 .

$$E^{(HK)}[n(\mathbf{r}); \nu_{ext}(\mathbf{r})] \equiv \langle \psi_G[n] | T + V_{ee} + V_{ext} | \psi_G[n] \rangle \quad (1.3)$$

$$E^{(HK)}[n(\mathbf{r}); \nu_{ext}(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})] + \int \nu_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.4)$$

Donde la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ es una medida de la probabilidad de que un electrón ocupe un elemento infinitesimal del espacio que rodea un punto determinado.

Las ecuaciones de *Kohn-Sham* se obtienen al minimizar el funcional 1.4 con respecto de $n(\mathbf{r})$. El punto clave en el método de *Kohn-Sham* consiste en suponer que *para cada densidad de estado basal no uniforme en un sistema electrónico con interacción, existe un sistema electrónico no interactuante con la misma densidad de estado base no uniforme.* Cuando se cumple el supuesto de Kohn-Sham, se sigue una importante consecuencia: la densidad $n(\mathbf{r})$ del estado fundamental de cualquier sistema de electrones que interactúe con N electrones puede descomponerse exactamente en la suma de N contribuciones orbitales independientes 1.5 así podemos expresar 1.4 como se se aprecia en 1.6. La función desconocida, $E[n]$, se a representado en 1.6 como la energía total de Hartree, mas un termino que describe la interacción electrón-electrón y otro funcional desconocido, presumiblemente más pequeño, conocido como el funcional de correlación de intercambio $E_{xc}[n]$.

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i^*(r)\phi_i(r) \quad (1.5)$$

$$E^{(HK)}[n(\mathbf{r}); \nu_{ext}(\mathbf{r})] = \sum_i \langle \phi_i | -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \nu_{ext} | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle \phi_i \phi_j | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi_i \phi_j \rangle + E_{xc}[n] \quad (1.6)$$

Por conveniencia se ha definido el funcional de correlación de intercambio $E_{xc}[n]$ en la forma 1.7 donde $V_H[n]$ es llamado el potencial de Hartree y representa la interacción interelectrónica de Coulomb correspondiente al segundo termino de 1.6. Por su parte $T_0[n]$

corresponde a la energía cinética del sistema de electrones sin interacción, podemos ver la expresada en el primer termino de 1.6 formando parte del Hamiltoniano del sistema sin interacción. [2]

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_0[n] + V_{ee}[n] - V_H[n] \quad (1.7)$$

Finalmente se consiguen obtener las ecuaciones 1.8 de *Kohn-Sham* por medio del calculo variacional sobre 1.6 donde $V_{coul}(r)$ denota el potencial de Hartree, V_{nucl} el potencial externo que considera la carga iónica y $V_{xc}(r)$ el derivado funcional de $E_{xc}[n]$. Notemos que las ecuaciones de *Kohn-Sham* son ecuaciones diferenciales estándar con un potencial efectivo rigurosamente local, ahora cualquier dificultad en el procedimiento se limita a una estimación razonable de la función de correlación de intercambio $E_{xc}[n]$. Para expresar este funcional desconocido existe varias aproximaciones útiles. [2]

$$\left[-\frac{\hbar\nabla^2}{2m} + V_{nucl}(r) + V_{coul}(r) + V_{xc}(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (1.8)$$

El calculo variacional nos permite cambiar de la ecuación de Schrödinger 1.1 por el principio variacional 1.9. [5]

$$\delta E[\Psi] = 0 \quad (1.9)$$

La DFT requiere de una aproximación inicial para resolver el sistema no interactuante por lo que depende del método de Hartree-Fock para obtener las soluciones. [6]

Funciones de correlación de intercambio

La mas simple de las aproximaciones que se hacen de este funcional desconocido es la **LDA** (por sus siglas en ingles) aproximación de densidad local. La representación de $E_{xc}[n]$ en la LDA 1.10 considera una energía de intercambio y correlación $\epsilon_{xc}(\mathbf{n})$ por partícula de un gas con densidad uniforme. Esta función $\epsilon_{xc}(\mathbf{n})$ es separada en una contribución de intercambio y otra de correlación de las que se puede conocer expresiones bastante precisas por medio de cálculos de tipo Monte Carlos para la componente de intercambio y expansiones para representar una componente de correlación. [5]

$$E_{xc}^{LDA}[\mathbf{n}] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\mathbf{n})d\mathbf{r} \quad (1.10)$$

El significado físico es que la energía de correlación de intercambio viene dada por la

interacción de Coulomb de cada electrón con su agujero de correlación de intercambio, reducida en magnitud por una contribución de energía cinética, que corresponde a la energía requerida para excavar el agujero. [6]

Otro tipo de aproximaciones que se ocupa a menudo son los **GGA** (por sus siglas en ingles) aproximaciones de gradiente generalizadas. En este caso la función de energía $\epsilon_{xc}(\mathbf{n}, |\nabla\mathbf{n}|)$ depende además de la densidad, del gradiente local de la densidad, consiguiendo con esto incorporar más información sobre el gas electrónico en cuestión. [6] Por medio de una expansión del gradiente Perdew (1985) propuso un modelo que deja solo un 1% de error en la energía de intercambio. Este modelo también se ha simplificado (Perdew y Yue 1986) a la llamada aproximación de gradiente generalizada (GGA) 1.11. [5]

$$E_{xc}^{GGA}[\mathbf{n}_{\uparrow}, \mathbf{n}_{\downarrow}] = \int \epsilon_{xc}(\mathbf{n}_{\uparrow}, \mathbf{n}_{\downarrow}, \nabla\mathbf{n}_{\uparrow}, \nabla\mathbf{n}_{\downarrow})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.11)$$

1.2.3 Métodos en la DFT

En este punto ya se han mencionado algunas bases muy importantes a la hora de resolver el problema de autovalores 1.1, como lo son las combinaciones lineales de orbitales atómicos (lcao), las ondas planas (pw) y las funciones de Bloch. Las funciones de onda de los materiales reales tienen formas muy diferentes en diferentes regiones del espacio: en la región de enlace, la función de onda es bastante suave, mientras que cerca del núcleo la función de onda oscila rápidamente debido al gran potencial atractivo del núcleo. Esta es la fuente de la dificultad en los métodos de estructura electrónica para describir la región intersticial con un alto grado de precisión y tener en cuenta las grandes variaciones en el centro del átomo. [7] Los métodos que se presentan a continuación son solo algunos de los que se utilizan comúnmente:

PAW

Este método el utilizado por el programa GPAW empleado en este trabajo y es conocido como proyector de ondas aumentadas, fue presentado por Blöchl (1994). El comportamiento oscilatorio en las regiones centrales de los átomos requiere un conjunto muy grande de ondas planas, o una red muy fina para describirla correctamente. Una forma de resolver este problema es el uso de pseudo potenciales en los que el sistema colectivo de núcleos y electrones del núcleo se describe por un potencial efectivo, mucho más suave. Las ecuaciones de Kohn-Sham se resuelven solo para los electrones de valencia. [8] Los ingre-

dientes básicos en este método son el uso de pseudofunciones de onda las cuales se pueden construir en una infinidad de formas y proyectores que no son mas que operadores que permiten definir una transformación lineal para pasar de un espacio de Hilbert a un nuevo espacio ficticio llamado pseudo-espacio de Hilbert siendo este computacionalmente mas conveniente. Se dice que este enfoque recuerda a un cambio de la imagen de Schrödinger a la imagen de Heisenberg. [7]

APW

El método de ondas planas aumentadas (APW) fue desarrollado por Slater en 1937. Cerca de un núcleo atómico, el potencial y las funciones de onda son similares a los de un átomo: son muy variables pero casi esféricas. Por el contrario, en el espacio intersticial entre los átomos, tanto el potencial como las funciones de onda son más suaves. Por consiguiente, el espacio se divide en regiones, esto es conocido como aproximación de muffin-tin (MT), y se usan expansiones de base diferentes en estas regiones: soluciones radiales de la ecuación de Schrödinger por medio de armónicos esféricos, dentro de la esfera de muffin-tin, centradas en los sitios atómicos y ondas planas en la región intersticial restante. [6]

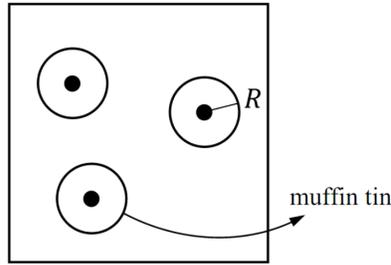


Figura 1.1. Partición del espacio en las esferas de muffin-tin y el espacio intersticial.

Tomando en consideración la condición de continuidad en la frontera de la esfera MT, esta base puede representarse como 1.12. [9]

$$\phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} > R_{MT} \\ \sum_{l,m} A_{l,m}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) u_l(r^\alpha, \epsilon) Y_{l,m}(r^\alpha) & \mathbf{r} \leq R_{MT} \end{cases} \quad (1.12)$$

LAPW

Las ondas planas linealizadas y aumentadas (LAPW) son fundamentalmente una modificación del método APW. La esencia y motivación de este método esta en considerar que cerca de un núcleo atómico, el potencial y las funciones de onda son similares a las de un átomo, son muy variables pero casi esféricas. Mientras que en el espacio intersticial entre los átomos, tanto el potencial como las funciones de onda son más suaves. De acuerdo con esto el espacio es dividido en dos regiones donde se utilizan distintos tipos de base de expansión: Combinaciones lineales de Harmónicos esféricos y sus derivadas respecto a los parámetros de linealización dentro de la zona de bajo solapamiento mas interna del átomo y ondas planas en la región intersticial restante, igual que en el método APW. [6]

Tomando en consideración la condición de continuidad en la frontera de la esfera MT, esta base puede representarse como 1.13. [9]

$$\phi_{\mathbf{G}+\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in \textit{Intersticial} \\ \sum_{l,m} [A_{l,m}(\mathbf{k} + \mathbf{G})u_l(r^\alpha, \epsilon) + B_{l,m}(\mathbf{k} + \mathbf{G})\dot{u}_l(r^\alpha, \epsilon)]Y_{l,m}(r^\alpha) & \mathbf{r} \in R_{MT} \end{cases} \quad (1.13)$$

FLAPW

En particular el método de Ondas Planas Linealizadas y Aumentadas de potencial completo, más orbitales locales (FLAPW +Io) es considerado como el método mas preciso de la DFT en sistemas periódicos y es empleado en el código del programa FLEUR utilizado en este trabajo. Se basa en conseguir una mayor flexibilidad de la base agregando un conjunto de orbitales locales construidos como combinaciones lineales de las mismas funciones radiales y sus derivadas de la energía, con la condición de que la función se cancele en la esfera MT. Entre las ventajas de este método esta el considerar la influencia de los estados centrales en los de valencia, esto se consigue mediante la inclusión de la densidad de los electrones centrales en los potenciales de Hartree y de la correlación de intercambio. Recíprocamente, los estados centrales se calculan utilizando el promedio esférico del potencial del cristal en la esfera de MT. Por lo que, tanto los estados centrales como los de valencia se calculan de manera auto consistente. [9]

1.3 Estructuras cristalinas

Los sólidos cristalinos están constituidos por arreglos regulares de bloques idénticos distribuidos periódicamente en el espacio, los átomos que componen estos bloques interactúan con sus vecinos alcanzando una separación de equilibrio que está determinada por la condición de minimizar su energía. Un cristal ideal es construido por la infinita repetición de grupos idénticos con distintos tipos de átomos conocido como bases las cuales a su vez son distribuidas sobre un conjunto de puntos matemáticos que conforman una malla o enrejado definido por tres vectores de traslación, en conjunto una base distribuida sobre la malla conforman una estructura cristalina ideal. Algunos de los siguientes conceptos se han considerado en mencionarlos por su importancia para comprender algunos parámetros empleados en el calculo computacional. [1, 2, 10]

Ejes de base	Ángulos	Sistema cristalino
$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Triclínico
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	Monoclínico
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ortorhombico
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tetragonal
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma \neq 90^\circ$	Hexagonal
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Rhombohedral
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cubico

Tabla 1.1. Existen siete sistemas cristalinos tridimensionales caracterizados por la relación de los vectores base y los ángulos entre ellos. [10]

Operaciones de simetría.

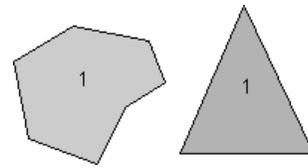
Una operación de simetría es aquella que se pueda realizar física o imaginativamente y que no produce cambios en la apariencia de un objeto. Se pueden representar todos los sistemas cristalinos considerando 3 tipos de operaciones de simetría: rotación, reflexión e inversión.

Simetría rotacional.

Siempre que podamos girar un objeto entorno a un eje hasta tal punto que podamos obtener una nueva posición equivalente del objeto, tendremos un eje de simetría rotacional. Dependiendo de la cantidad de veces que obtenemos una posición equivalente en una rotación completa se define el tipo de simetría, como ejemplo mencionamos dos de las principales simetrías de rotación:

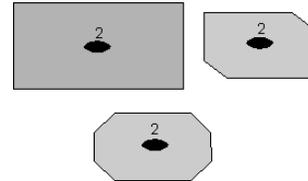
Eje de rotación de 1-pliegue

En este tipo de objetos se requiere un giro completo para conseguir la misma apariencia.



Eje de rotación de 2-pliegues

En este caso los objetos adquieren dos posiciones equivalentes por cada revolución completa, una cada 180°



[11]

Simetría de reflexión. Una operación de simetría de reflexión es una operación imaginaria que se puede realizar para reproducir un objeto. La operación se realiza imaginando que se corta el objeto a la mitad, luego se coloca un espejo junto a una de las mitades del objeto a lo largo del corte. Si el reflejo en el espejo reproduce la otra mitad del objeto, entonces se dice que el objeto tiene simetría de reflexión. El plano del espejo es un elemento de simetría denominado plano de reflexión o espejo, y se simboliza con la letra m (mirror). [11]

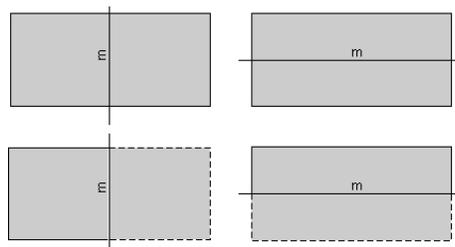
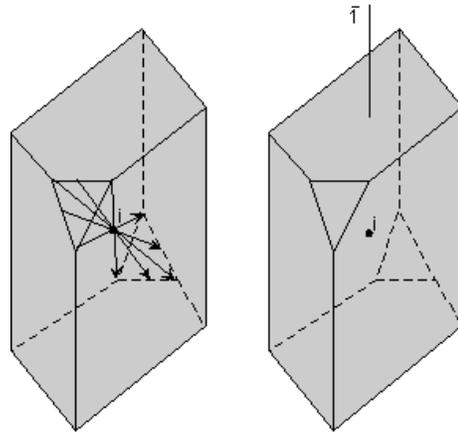


Figura 1.2. El rectángulo de la izquierda tiene un plano de reflexión o espejo que lo recorre verticalmente y que sale perpendicular a la página. El rectángulo a la derecha tiene un plano espejo que lo recorre horizontalmente y que sale perpendicular a la página. Las partes punteadas de los rectángulos inferiores muestran la parte de los rectángulos que se verían como un reflejo en el plano espejo. [11]

Simetría de inversión. Otra operación que se puede realizar es la inversión a través de un punto. En esta operación, las líneas se dibujan desde todos los puntos del objeto a través de un punto en el centro del objeto, llamado centro de simetría (simbolizado con la letra "i").

Cada una de las líneas tiene longitudes que son equidistantes de los puntos originales. Cuando los extremos de las líneas están conectados, el objeto original se reproduce invertido de su apariencia original.



[11]

1.3.1 Sistemas monoclinicos

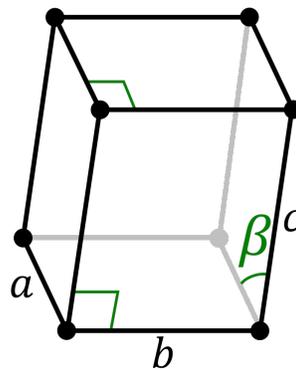


Figura 1.3. Estructura monoclinica.

Se dice que un cristal es monoclinico si los elementos de simetría están presentes, de modo que es posible elegir una celda unitaria que tenga $\alpha = 90^\circ$ y $\gamma = 90^\circ$, sin otras condiciones en las dimensiones y la forma de la celda. Existen solo 3 grupos de puntos de simetría que imponen estas restricciones a los vectores base de la red, esto son:

- **1m**, esta clase tiene un solo plano espejo.
- **2**, en esta clase hay un solo eje de rotación de 2 posiciones equivalentes.
- **2/m**, esta clase tiene un solo eje de 2 posiciones equivalentes, perpendicular a un solo plano de espejo. Es la clase prismática [12].

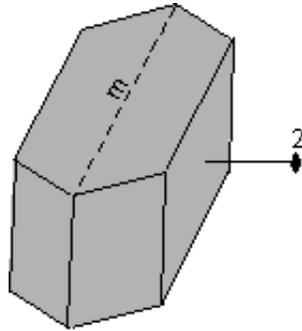


Figura 1.4. Operaciones de simetría 2/m de la estructura monoclinica. [12]

Zona de Brillouin

La primera zona de Brillouin es una celda primitiva definida en el espacio reciproco, es decir en el dominio de frecuencias relacionado directamente al espacio de momento. Tiene una importancia fundamental en la descripción de la propagación de ondas en un medio periódico. Esta cuenta con la propiedad de que cualquier punto de la celda es mas cercano que cualquier otro, para algún punto de la red elegido. La primera zona Brillouin se puede obtener mediante la bisección con los planos definidos por los primeros vectores vecinos más cercanos, los segundos vecinos más cercanos (y otras órdenes de vecinos, si es necesario), además de considerar incluir el volumen más pequeño. [2] Esta zona es suficiente para describir todas las familias de planos sobre las que se producen reflexión. Para cualquier familia de planos de la red real, separados por una distancia d , hay un vector de la red reciproca, perpendicular a dichos planos, el más corto de los cuales tiene una longitud de $\frac{2\pi}{d}$, es la longitud del vector de la red reciproca más corto paralelo al vector de onda \mathbf{K} . [13]

Los puntos y líneas especiales de alta simetría en la zona Brillouin tienen etiquetas asignadas como Γ (centro de la primera zona de Brillouin) , Δ , Λ , A , Σ , Y etc.

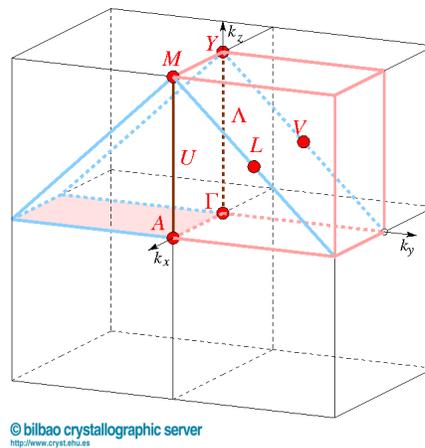


Figura 1.5. Primera zona de Brillouin de la estructura monoclinica $C 2/m$. [14]

1.3.2 Bandas de energía

La estructura de banda es una representación de los niveles de energía electrónica permitidos de los materiales cristalinos mediante la relación $E(k)$ la cual se denomina relación de dispersión electrónica, a partir de ella se puede obtener gran cantidad de información sobre las propiedades electrónicas de un cristal. Se suele utilizar una representación 2D de las energías de los orbitales en función del vector de onda \mathbf{k} , se toman valores de \mathbf{k} a lo largo de líneas rectas que conectan puntos de simetría de la zona de Brillouin 1.7 dado que los puntos críticos usualmente ocurren a lo largo de estas líneas, o en los puntos de alta simetría. Un diagrama de estructura de banda puede revelar rápidamente si un material es metálico, semiconductor o aislante, así como el ancho de la brecha de energía entre las bandas de valencia y de conducción. Además, la curvatura de las bandas puede reflejar la movilidad del portador a través de estas. Las más agudas son asociadas a una mayor movilidad del portador de carga (interacción más fuerte entre orbitales adyacentes), mientras que las achatadas a portadores más localizados (interacciones más débiles entre orbitales adyacentes). [15]

Las energías de las bandas se calculan en el "espacio k " también llamado "espacio de momento". Este es un espacio abstracto íntimamente relacionado con el espacio real o de posición.

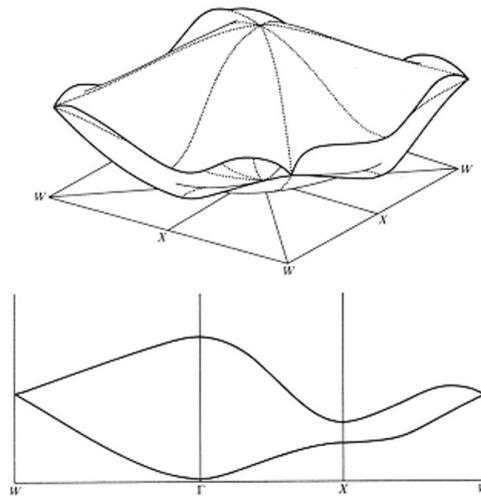


Figura 1.6. Representación del diagrama de bandas.

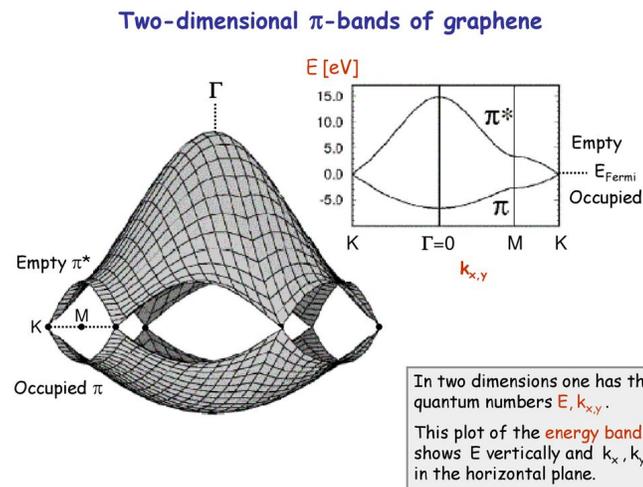


Figura 1.7. Representación del diagrama de bandas para la banda π del Grafeno. Ilustra las distintas representaciones de la relación de dispersión. [16]

1.3.3 Densidad de estados

Mientras el diagrama de bandas permite conocer la dependencia detallada de la energía en función del vector de onda, la densidad de estados es esencial para determinar

las concentraciones de portadores y su distribución en energía. Esto dos diagramas se complementan mutuamente.

La densidad de estados se pueden obtener mediante la integración sobre una capa de energía $\{E(\mathbf{k}), E(\mathbf{k}) + dE\}$ en el espacio \mathbf{k} sobre la primera zona de Brillouin para una superficies de energía en la estructura de banda como la que se ilustra en 1.7. La densidad de estados esta emparentada con la relación de dispersion, en el caso unidimensional esta relación es proporcional con el reciproco de la velocidad de grupo de los electrones. En tres dimensiones el cálculo se complica y la expresión para la densidad de estados se obtiene por medio de la integral de superficie del reciproco de $\nabla E(\mathbf{k})$ como se muestra a continuación.

$$D(\mathbf{E}) = \int_{S_n(\mathbf{E})} \frac{d\mathbf{S}}{4\pi^3} \frac{1}{\|\nabla E(\mathbf{k})\|}$$

La densidad de estados también proporciona un punto importante de conexión entre las estructuras de banda y los datos experimentales por ejemplo, por medio de la espectroscopia de foto-emisión (PES), la cual se basa en el efecto fotoeléctrico. [10]

1.3.4 Sulfuros mixtos

Los calcogenuros de formula AB_2X_4 ($A, B =$ metales de transición, $X =$ calcógeno) muestran comportamiento de semiconductor, transiciones de metal-aislante a altas presiones entre otras características interesantes. Esto se relaciona esencialmente con la gran flexibilidad de la estructura para alojar varios iones metálicos, con la posibilidad de una sustitución recíproca entre ellos. [17] Los metales de transición se ubican en la parte central de la tabla periódica y se encuentran llenando la capa d mientras los anfígenos o calcógenos corresponden al grupo 16 de la tabla o grupo del oxígeno, de todos estos centraremos la atención principalmente sobre el hierro Fe , siendo acompañado ya sea por Titanio Ti o por Vanadio V en la formación de los llamados sulfuros mixtos de Hierro-Titanio y Hierro-Vanadio. Sin embargo existe otro calcogenuro de gran importancia en este trabajo que vale la pena mencionar, el Seleniuro de Hierro-Cromo quien comparte la misma estructura monoclinica $I 2/m$ con la diferencia de poseer Selenio Se en lugar de Azufre S en las capas calcógenas, estos elementos constituyen el andamiaje del cristal, siendo principalmente el Fe en conjunto con el Cr, Ti y V los elementos que caracterizan electrónica y magnéticamente al material.

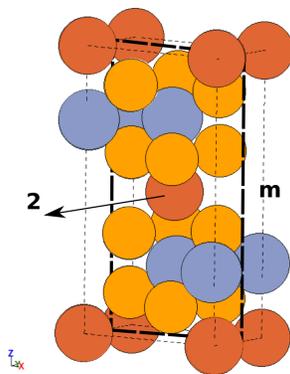


Figura 1.8. Estos sulfuros comparte una estructura de grupo espacial $I 2/m$ lo que quiere decir que poseen la simetría prismática del sistema monoclinico centrado en el cuerpo. Se puede apreciar el eje de rotación de doble posición equivalente, perpendicular a su único plano de reflexión.

Distintos investigadores en el mundo estudian los sulfuros de metales de transición, que poseen estructuras monoclinicas de cuerpo centrado. Podemos destacar a Isao Kawada quien en su publicación (1981) [18] reportó las constantes de red para FeV_2S_4 y Fe_2VS_4 entre otros referentes importantes destaca la publicación de Muranaka (1973) donde presenta toda una caracterización de cristales $FeMe_2X_4$ ($Me = Ti, V; X = S, Se$) [19] En el laboratorio de magnetismo de la Universidad Central de Venezuela existe una línea de investigación que centra su atención en el estudio de estos sulfuros, consiguiendo la síntesis y caracterización de sulfuros mixtos de Hierro-Vanadio y Hierro-Titanio. En sus publicaciones Pierre Embaid ha reproducido los resultados de las constantes de red de estas estructuras a demás de importantes contribuciones en el área de la espectroscopia Mössbauer sobre estos materiales. [20] [21] [22]

Sulfuros de Hierro-Vanadio

La composición estructural en estos sistemas de sulfuros se basa en la estructura de tipo sulfuro de vanadio V_3S_4 1.9. Esta estructura es de tipo arseniuro de níquel ($NiAs$) [18] con deficiencia o vacancia metálica, en la cual dos tipos de capas catiónicas alternativas se intercalan entre capas hexagonales compactas de azufre. El primer tipo de capa catiónica se denota M_I y posee vacancias metálicas ordenadas, el segundo tipo es una capa completa y metálica denotada M_{II} . El resultado de esta disposición es la formación de una estructura monoclinica en la que los metales se encuentran en estos dos sitios cristalográficos, capas M_I y M_{II} . Para el FeV_2S_4 los átomos de V se ven reemplazados por átomos de Fe en la

capa M_I , por su parte en $Fe_xV_{3-x}S_4$ ($1, 0 \leq x \leq 2, 0$) los átomos de Fe comienzan a reemplazar a los átomos de V en M_{II} , hasta alcanzar $x = 2, 0$ (Fe_2VS_4), en cuyo caso la capa se llena de átomos de Fe y V en proporciones iguales. [23] [21] Por otro lado mediciones de susceptibilidad magnética evidencian un comportamiento antiferromagnético tanto en FeV_2S_4 como para $Fe_{1,8}V_{1,2}S_4$. [24]

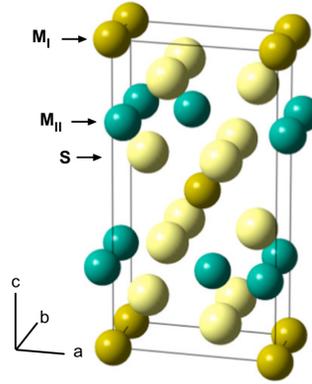


Figura 1.9. Estructura monoclinica de tipo V_3S_4 , las esferas de color amarillo oscuro denotan metales en una capa de vacancia (M_I), las esferas de color verde oscuro denotan los metales en una capa metálica completa (M_{II}) y las esferas de color amarillo representan átomos de azufre. [21]

Sulfuros de Hierro-Titanio

En particular los sulfuros $FeTi_2S_4$ y Fe_2TiS_4 que trataremos en este trabajo, poseen la misma fase cristalográfica basada en la estructura del tipo Cr_3S_4 monoclinica o ($NiAs$) con deficiencia metálica, igual que en sulfuros de Hierro-Vanadio; $FeTi_2S_4$ retiene las posiciones atómicas ideales propuestas para la fase Cr_3S_4 , mientras que en Fe_2TiS_4 los desplazamientos del metal de los sitios ideales son notables. En cuanto a sus características magnéticas, el $FeTi_2S_4$ es antiferromagnético (AFM) de acuerdo a estudios de susceptibilidad magnética [25] exhibe un estado fundamental antiferromagnético (AFM) por debajo de la temperatura de Néel ($T_N \approx 140K$) [26]. Por su parte el Fe_2TiS_4 , es ferrimagnético como se sugiere en las mediciones magnéticas utilizando un magnetómetro de torsión. [19]

Estudios de rayos X sobre las distribuciones en el sitio de los átomos de Fe y Ti , proponen que en $FeTi_2S_4$, los átomos de Fe están ubicados en la capa M_I y los átomos de Ti en la capa M_{II} [27], mientras en Fe_2TiS_4 , la capa M_I está ocupada por átomos de Fe y la capa M_{II} está ocupada por átomos de Fe y Ti con con iguales proporciones. [22]

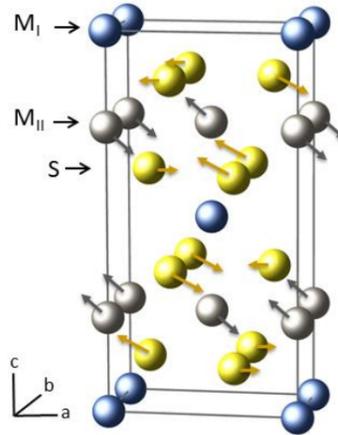


Figura 1.10. La estructura ideal de Cr_3S_4 (grupo espacial $I2/m$, No. 12), esferas azules: metales en la capa de vacancia (M_I), esferas grises: metales en la capa metálica completa (M_{II}) y esferas amarillas: átomos de azufre. Las flechas indican direcciones y magnitudes ($\times 5$) de las desviaciones observadas del atómico ideal. [22]

Compuesto	Átomo	X	Y	Z
FeV_2S_4	Fe1	0	0	0
	V2	-0,046	0	0,256
	S1	0,340	0	0,362
	S2	0,339	0	0,886
$Fe_{1.8}V_{1.2}S_4$	Fe1	0	0	0
	Fe2	-0,047	0	0,255
	V2	-0,047	0	0,255
	S1	0,344	0	0,365
	S2	0,352	0	0,882
$FeTi_2S_4$	Fe1	0	0	0
	Ti2	-0,006	0	0,253
	S1	0,328	0	0,374
	S2	0,337	0	0,884
Fe_2TiS_4	Fe1	0	0	0
	Fe2	-0,031	0	0,260
	Ti2	-0,031	0	0,260
	S1	0,332	0	0,364
	S2	0,345	0	0,881
Estructura ideal Cr_3S_4	Cr1	0	0	0
	Cr2	0	0	$\frac{1}{4}$
	S1	$\frac{1}{3}$	0	$\frac{3}{8}$
	S2	$\frac{1}{3}$	0	$\frac{7}{8}$

Tabla 1.2. Parámetros atómicos del sistema $(Fe, M)_3S_4$, $M = V, Ti$ [21] [22] [28]

Compuesto	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta(^{\circ})$
FeV_2S_4	5,866	3,311	11,322	91,89
$Fe_{1.8}V_{1.2}S_4$	5,852	3,305	11,088	92,33
Fe_2TiS_4	5,969	3,426	11,269	91,38
$FeTi_2S_4$	5,949	3,418	11,509	90,22

Tabla 1.3. Parámetros de celda del sistema $(Fe, M)_3S_4$, $M = V, Ti$ [21] [22]

1.4 Magnetismo de los orbitales d

Los fenómenos magnéticos en los sólidos son asociados con el comportamiento colectivo de los electrones, particularmente en el ferromagnetismo y el antiferromagnetismo, los aspectos de un electrón y de muchos electrones se mezclan de tal manera que es difícil formular un modelo básico simple. Una descripción local es adecuada para la mayoría de los compuestos magnéticos y en particular para los metales de transición. El antiferromagnetismo y las ondas de espín pueden describirse con relativa facilidad en términos de una interacción de intercambio entre electrones localizados.

1.4.1 Diamagnetismo

El Diamagnetismo es una propiedad de toda la materia. En la presencia de un campo de inducción se genera una magnetización opuesta en dirección dentro del material, su origen lo podemos comprender con la *Ley de Lens*. [29]

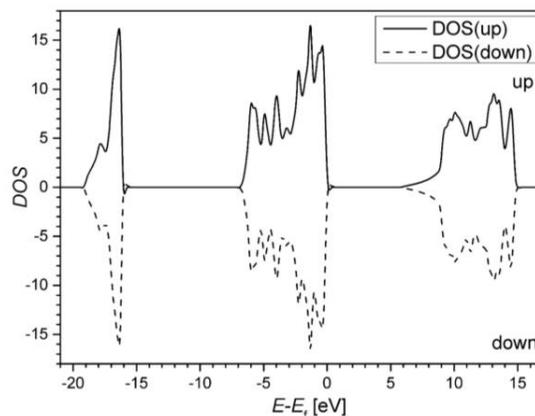


Figura 1.11. Densidad de estados del Al_2O_3 el cual es un material diamagnético. La simetría en las contribuciones de los espines bajos y altos muestra que el material ha compensado Spin. Los superconductores enfriados por debajo de la temperatura crítica son diamagnéticos perfectos. [30]

1.4.2 Ferromagnetismo

El paramagnetismo es causado por electrones con Spin no apareado. El Spin de primeros vecinos no interactúan entre sí y, en ausencia de un campo externo, están orientados al azar, a diferencia de los materiales ferromagnéticos donde existe una magnetización espontánea en regiones del material incluso en ausencia de un campo de inducción externa. [29] El material ferromagnético muestra un comportamiento paramagnético por encima de la temperatura de Curie, esto puede explicarse por las vibraciones térmicas de la red. [30]

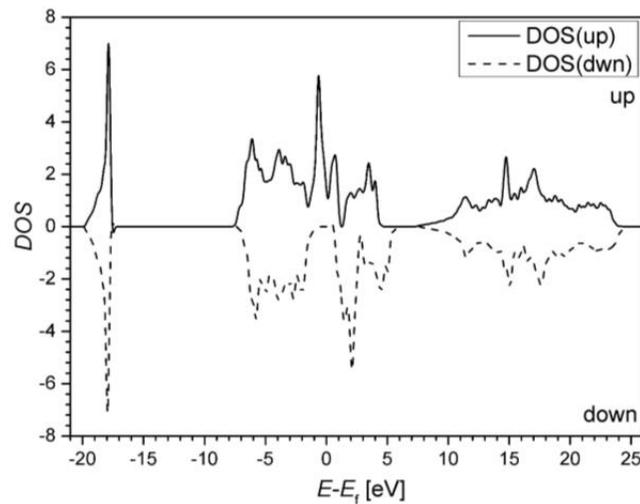


Figura 1.12. El dióxido de cromo (CrO_2) es actualmente uno de los materiales cerámicos ferromagnéticos más importantes. El comportamiento ferromagnético se refleja en la fuerte asimetría del DOS cerca del nivel de Fermi [30]

1.4.3 Antiferromagnetismo

Las interacciones entre átomos vecinos favorecen la alineación antiparalela de los momentos magnéticos. En las estructuras ordenadas antiferromagnéticamente, es necesario representarlas mediante una super celda de tal manera que todos los vecinos más cercanos tengan Spin antiparalelos. [31] [10]

Los espines adyacentes están orientados en direcciones opuestas en el material antiferromagnético. [29]

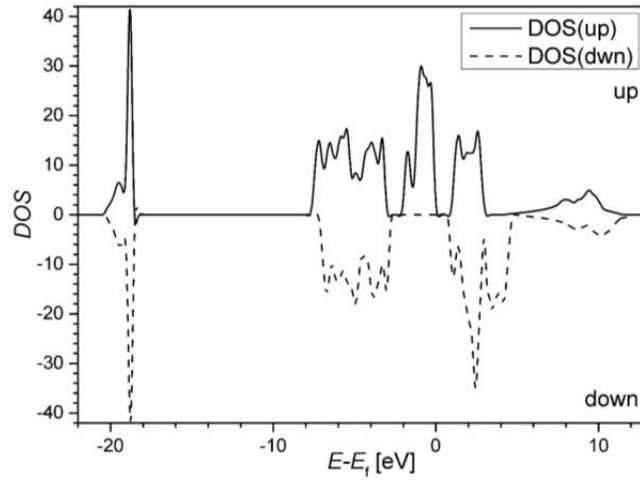


Figura 1.13. El Cr_2O_3 es un aislante con una brecha de 3,31 eV. Se comporta como un material paramagnético sobre la temperatura de Néel (308k). En este DOS muestra su fase antiferromagnética en el cero absoluto, porque los valores máximos de las curvas de alto y bajo Spin tienen valores diferentes. [30]

CAPÍTULO II

MATERIALES Y MÉTODOS

A continuación se detallará todo el software y hardware utilizado en este trabajo, así como los procedimientos para su uso. Describiremos los principales parámetros de entrada utilizados así como la metodología en el proceso de cálculo de una estructura cristalina.

2.1 Desarrollo de laboratorio para cálculos

Se requirió una variedad de aplicaciones y librerías así como un sistema operativo estable y compatible con todas estas herramientas y a la vez accesible, de forma que el entorno desarrollado pueda constituir un verdadero laboratorio de cálculo computacional para la física del estado sólido, de libre acceso para todos. Todo este trabajo de búsqueda, instalación y configuración de programas útiles en el estudio de sólidos cristalinos se encuentra resumido a continuación quedando como un importante aporte para futuros proyectos que puedan requerir de estas herramientas, además se desarrolló una máquina virtual para facilitar aún más el acceso desde otros sistemas operativos. Todo esto y más se desarrollará en los siguientes apartados.

2.1.1 Sistema operativo

En este trabajo se ha optado por un sistema operativo de código abierto por distintas razones, entre ellas su estabilidad, su licencia de código abierto, mayor facilidad en la instalación de librerías y configuración de redes y no menos importante la experiencia ya acumulada con este tipo de sistemas. En particular se eligió el sistema operativo Debian 9 también conocida como Debian Stretch, esta es la última versión estable lanzada en 2017. Debian es una distribución de GNU/Linux es un sistema operativo libre, desarrollado por miles de voluntarios de todo el mundo, que colaboran a través de Internet. Entre sus características importantes destacan la amplia gama de arquitecturas de computador que soporta, una gran colección de software compatible incluyendo software privativos y su independencia del entorno gráfico.

En cada una de las maquinas utilizadas se realizo una instalación de Debian 9 a partir de la imagen ISO para arquitectura de 64 bits obtenida en la web oficial del proyecto [32], utilizando la instalación guiada en todo el disco con una sola partición (como se recomienda por defecto). Además se opto por el entorno gráfico Gnome. Este procedimiento de instalación puede durar varias horas dependiendo de la velocidad de la conexión a internet, se puede optar también por en entorno gráfico Xfce que es mas liviano.

2.1.2 Software de calculo

Podemos separar los programas en dos grupos, en el primero trataremos los dos motores de cálculos que se han utilizado a la hora de resolver las ecuaciones de la mecánica cuántica asociadas a los sistemas cristalinos, estos son GPAW y FLEUR, en un segundo grupo se encuentran los programas secundarios utilizados para generar las estructuras cristalinas, generar los archivos de entrada para los motores de calculo y el tratamiento final de los datos de salida obtenidos.

2.1.3 GPAW

GPAW es un código desarrollado en Python y C que implementa la teoría de funcional de densidad (DFT) con el método de proyector de ondas aumentadas (PAW). Posee licencia libre de tipo GPL (General Public License), cuenta con una comunidad activa en su desarrollo y existe una buena documentación. Soporta sistemas periódicos como cristales (3D), placas (2D), barras (1D) y moléculas aisladas. Este fue el primer motor de calculo utilizado por su fácil instalación, ha sido desarrollado especialmente para su uso con el ambiente de simulación atómica ASE, también desarrollado en Python lo que hace mas sencillo la codificación. Con un numero reducido de parámetros se pudo obtener gráficos de densidades de estados y bandas de energía en materiales semiconductores como el Germanio y la Molibdenita y metales de transición como la estructura bcc del Hierro. El motor de calculo GPAW constituyo un paso fundamental en este proyecto para el desarrollo de habilidades en el manejo de las estructuras cristalinas. [33]

Características

- Bases disponibles:
 - Malla uniforme de espacio real, diferencia finita (fd)
 - Combinación lineal de orbitales atómicos (lcao)

- Ondas planas (pw)
- Función de correlación de intercambio:
 - GGA
 - LDA

Mediante el uso de las librerías de GPAW se obtuvo representaciones de las bandas de energía y densidad de estados para una variedad de estructuras y elementos. Los cálculos son programados utilizando el lenguaje *Python*, a continuación se puede apreciar la estructura general de este código para el calculo de la densidad de estados y la estructura de bandas en el caso del Germanio con estructura de diamante.

```

1 from ase.build import bulk           #Librerías de ASE
2 import pylab as plt                 #Librerías para graficar.
3 from gpaw import GPAW              #Librerías de GPAW.
4
5 Ge = bulk('Ge', 'diamond', 5.65)   #Celda unitaria de germanio
6
7 calc = GPAW(nbands=16,               #Numero de bandas electrónicas.
8             xc='PBE',                #Función de intercambio tipo GGA.
9             kpts=(8, 8, 8),          #Muestreo de la zona de Brillouin.
10            h=0.1,                   #Espaciado de la cuadrícula.
11            mode='pw',               #Define el modo en ondas planas.
12            txt='Ge.txt')           #Salida de texto.
13
14 #Configura el motor de calculo para la estructura Ge.
15 Ge.set_calculator(calc)
16
17 Ge.get_potential_energy()           #Calcula la energía del sistema.
18
19 energy, dos = calc.get_dos(width=.5) #Calcula la densidad de estados.
20
21 #Grafica el DOS en función de la energía -Ef.
22 plt.plot(energy - calc.get_fermi_level(), dos)
23 plt.axis('tight')
24 plt.xlabel(r'$\epsilon - \epsilon_F \ \text{[eV]}$')
25 plt.ylabel('Density of States (1/eV)')
26 plt.show()

```

En el calculo de estructura de bandas se requiere generar una densidad inicial del estado fundamental.

```

1 from ase.build import bulk
2 from gpaw import GPAW
3
4 # Cálculo del estado fundamental (con base de onda plana)

```

```

5
6 Ge = bulk('Ge', 'diamond', 5.65)
7
8 calc = GPAW(mode='pw',
9             xc='PBE',
10            kpts=(8, 8, 8),
11            txt='Ge_PBE.txt')
12
13 Ge.set_calculator(calc)
14 Ge.get_potential_energy()
15 calc.write('Ge_PBE.gpw')
16 ef = calc.get_fermi_level()
17
18 # Calculo de autovalores a lo largo de una ruta de
19 # alta simetría en la zona de Brillouin.
20
21 calc = GPAW('Ge_PBE.gpw',
22            nbands=16,
23            fixdensity=True,           #Se utiliza la densidad previa.
24            symmetry='off',           #Desactiva el uso de simetrías.
25            convergence={'bands': 12}) #Parámetro de convergencia en
26                                     # el ciclo de auto-consistencia.
27
28 #Se define el recorrido de la zona de Brillouin y el numero de puntos.
29 calc.set(kpts={'path': 'KWLGXW', 'npoints': 100})
30
31 calc.get_potential_energy()
32
33 # Se gráfica la estructura de bandas.
34 band_structure = calc.band_structure()
35 band_structure.plot(filename='Ge_PBE.png', emax=10.0, show=True)

```

Existe una gran variedad de parámetros, una lista completa de estos esta disponibles en esta referencia [34]

En el apéndice B se puede encontrar los procedimientos de instalación del entorno de simulación ASE esencial para poder trabajar con este motor de calculo.

2.1.4 FLEUR

FLEUR es un paquete de calculo desarrollado en lenguaje Fortran por uno de los equipos de MaX (Materials design at the Exascale), uno de los Centros de Excelencia Europeos para aplicaciones de HPC (computación de alto rendimiento) soportados por la Unión Europea. Este paquete se distribuye libremente bajo la licencia MIT y tiene una comunidad de usuarios en crecimiento. Actualmente, alrededor de 3000 usuarios registrados en la página web de FLEUR. Es aplicable a todos los elementos de la tabla periódica, el código se destaca particularmente en el campos de los materiales complejos de forma electrónica y

magnética, por ejemplo, los materiales que involucran metales de transición y elementos pesados y, por lo tanto, se usa frecuentemente para cálculos magnéticos o propiedades dependientes del espín en metales o materiales de óxidos complejos. [35]

FLEUR permite calcular las propiedades de los sólidos en el estado base y en el estado excitado. Se basa en el método de ondas planas linealizadas y aumentadas de potencial completo (FLAPW), un esquema bien establecido que a menudo se considera que proporciona los resultados de la DFT más precisos y se utiliza como referencia para otros métodos. FLEUR consta de varios códigos y módulos que permiten toda una variedad de comportamientos como: magnetismo no colineal, la determinación de los parámetros de intercambio, las propiedades relacionadas con la órbita de espín (aislamientos topológicos y de Chern, el efecto Rashba y Dresselhaus, las anisotropías magnéticas, la interacción Dzyaloshinskii-Moriya). Además se implementan una gran variedad de funciones de intercambio y correlación locales y semi-locales (GGA), incluido el enfoque LDA + U. [36]

Debido al gran numero de parámetros que posee el archivo de entrada *inp.xml*, el paquete cuenta con un generador de archivo de entrada el cual a su vez requiere de un archivo de parámetros pero mucho mas sencillo, lo llamaremos *inp_simple*. Por comodidad este archivo *inp_simple* lo podemos generar fácilmente utilizando el ambiente de simulación atómica ASE, a continuación se presenta un ejemplo sencillo del código en Python con las librerías de ASE empleado para generar el archivo *inp_simple* utilizado en el calculo de la estructura de bandas y densidad del hierro metálico de estructura cubica cuerpo centrada.

```

1 #Generador de entrada simple para el INPGEN de FLEUR
2
3 from ase.visualize import view          # Librería para la visualización de la estructura.
4 from ase.build import bulk             # La función bulk() es una de varias formas para
5                                       # crear las estructuras.
6 from ase.calculators.fleur import FLEUR # Librería de ASE para utilizar FLEUR().
7
8 #CELDA UNITARIA Fe
9 Fe = bulk('Fe' , 'bcc', a = 2.86)     # Se crea la celda unitaria de estructura bcc con
10                                       # parámetro de red a = 2.86 Å.
11
12 view(Fe)                               # Visualiza la estructura Fe.
13
14 calc = FLEUR(xc = 'PBE')              # Establece el motor de calculo a utilizar y se
15                                       # establece el tipo de función de intercambio.
16 calc.initialize_inp(Fe)                # Se crea el archivo inp_simple.

```

Ejecutando este código con Python3 podemos generar el archivo *inp_simple* que se encuentra a continuación, en el se definen los parámetros esenciales que describen el sistema, en la linea 1 destaca el interruptor `film=f` utilizado para calculo de estructuras bidimen-

sionales, existen otros interruptores que activan distintas características, luego tenemos la matriz de Bravais de la estructura, la línea 5 contiene el parámetro de red que en este caso se encuentra normalizado ya que la matriz contiene implícita esta información, en la línea 6 se encuentran factores de escala para los ejes coordenados, la línea 8 indica el número de elementos que se encuentran a continuación en este caso solo uno, por último la línea 9 comienza con el número atómico del elemento seguido de su coordenada. Este archivo puede contener muchos otros parámetros, a continuación se presenta un ejemplo en su versión más simple. Sobre este archivo se pueden realizar las modificaciones que se crean necesarias y a continuación se ejecuta el programa INPGEN que genera el archivo de entrada *inp.xml* para FLEUR.

Para ejecutar el INPGEN podemos utilizar el siguiente comando:

$$\$inpgen < inp_simple$$

Archivo *inp_simple* generado con ASE para la estructura bcc del hierro.

```

1 &input film=f /
2   -2.7023083599468074    2.7023083599468074    2.7023083599468074
3     2.7023083599468074   -2.7023083599468074    2.7023083599468074
4     2.7023083599468074    2.7023083599468074   -2.7023083599468074
5     1.0000000000000000
6     1.0000000000000000    1.0000000000000000    1.0000000000000000
7
8     1
9  26  0.0000000000000000    0.0000000000000000    0.0000000000000000
10 &end /

```

El programa INPGEN al crear el archivo de entrada *inp.xml* establece una serie de parámetros por defecto que en general suelen ser suficientes en la mayoría de los casos. Una lista completa de los parámetros disponibles para el archivo *inp_simple* la podemos encontrar directamente en esta referencia [37].

El formato .xml permite separar los distintos conjuntos de parámetros con distintas etiquetas. La estructura general de este archivo se puede apreciar a continuación.

Estructura general del archivo *inp.xml*.

```

1 <fleurInput >
2   <comment />
3   <calculationSetup>
4     <cutoffs />
5     <scfLoop />
6     <coreElectrons />
7     <magnetism />

```

```

8     <soc />
9     <nocoParams />
10    <geometryOptimization />
11    <ldaU />
12    <bzIntegration >
13      <kPointCount />
14    </bzIntegration>
15    <energyParameterLimits />
16  </calculationSetup>
17  <cell>
18    <bulkLattice >
19      <bravaisMatrix />
20    </bulkLattice>
21  </cell>
22  <xcFunctional />
23  <atomSpecies />
24  <atomGroups />
25  <output >
26    <densityOfStates />
27    <vacuumDOS />
28    <plotting />
29    <chargeDensitySlicing />
30    <specialOutput />
31  </output>
32 </fleurInput>

```

Una lista de todos los parámetros que involucran estas etiquetas las podemos encontrar directamente en esta referencia [38].

En total el paquete FLEUR incluye tres ejecutables:

- **inpgen**: El generador de entrada utilizado para construir el archivo inicial de FLEUR (*inp.xml*).
- **fleur**: Una versión en serie (es decir, no se puede usar el paralelismo de memoria distribuida MPI (Interfaz de Paso de Mensaje), pero si permite multi-hilos, para definir el numero de núcleos podemos utilizar la variable de entorno `$export OMP_NUM_THREADS=2`)
- **fleur_MPI**: Una versión paralela de FLEUR capaz de ejecutarse en múltiples nodos utilizando MPI.

En el apéndice A se puede encontrar los procedimientos de instalación de FLEUR para el sistema operativo Debian 9 así como los procedimientos para configurar el programa en una red de computadores para el calculo en paralelo.

2.1.5 Software auxiliares

Se utilizaron 5 programas auxiliares en el desarrollo del calculo en sistemas cristalinos, entre las necesidades que cubren estos destaca, la generación de los sistemas cristalinos así como su visualización, la generación de archivos de entrada para los motores de calculo y por ultimo la representación gráfica de los resultados obtenidos.

2.1.6 Ambiente de simulación atómica ASE

Este ambiente esta constituido por un conjunto de herramientas y módulos de Python para configurar, manipular, ejecutar, visualizar y analizar simulaciones atomísticas. El código está disponible gratuitamente bajo la licencia GNU LGPL (licencia publica general reducida). Este software se utilizó principalmente para la generación y manipulación de los sistemas cristalinos, la creación de archivos de entrada para FLEUR y cálculos de estructura de bandas y densidad de estados con GPAW, además cuenta con una interfaz gráfica que permite observar las estructuras atómicas con las que se trabaja. Este ambiente de simulación soporta un gran numero de motores de calculo además de los utilizados en este trabajo por lo que constituye una herramienta con mucho potencial, es relativamente fácil su instalación y la codificación de las simulaciones se hace en Python por lo que es mas simple de trabajar que con otros lenguajes. En el apéndice B se puede encontrar el procedimiento de instalación de ASE junto con el motor de calculo GPAW. [39]

2.1.7 FDAlin

El motor de computación FDA se basa en un procedimiento SCF (self-consistent field method también conocido como método Hartree–Fock) propuesto por Herman & Skillman (1963) escrito en C / C ++. Esta pequeña secuencia de comandos le permite calcular las energías, los orbitales y las densidad de probabilidad radial de átomos hasta $Z = 120$ para cualquier configuración electrónica. Este software fue utilizado para comprender los valores de radio MT utilizados en los cálculos de estructura de bandas y DOS, es una herramienta para visualizar las densidades de probabilidad radial de los orbitales en un átomos individual por lo que brinda una idea importante a la hora de escoger un radio a partir del cual se espera ocurra la mayor parte del solapamiento de los orbitales atómico.

Este programa esta diseñado especialmente para trabajar bajo Windows sin embargo funciona perfectamente en Debian 9 utilizando el emulador Wine. Este código se puede descargar libremente desde la pagina web de sus creadores. [40]

2.1.8 XCrySDen

Es un programa de visualización de estructuras moleculares y cristalinas que apunta a la visualización de isosuperficies y contornos, que se pueden superponer a las estructura cristalina y manipularla interactivamente. También posee algunas herramientas para el análisis de propiedades en el espacio recíproco. Se ejecuta fácilmente en entornos Linux, basta descargarlo de la pagina de sus creadores y ejecutarlo [41]. Este es el programa recomendado [35] para visualizar las estructuras atómicas generadas por FLEUR así como los gráficos de densidad de carga.

2.1.9 GNUplot

Este es el programa utilizado para construir los gráficos de estructuras de bandas y DOS con los resultados obtenidos en los cálculos Este programa se encuentra incluido en las instalaciones de GPAW y FLEUR.

A continuación se describen los principales comandos necesarios para obtener los gráficos a partir de los archivos generados por FLEUR:

- La estructura de bandas se puede obtener a partir del archivo *band.gnu*, modificándolo podemos alterar la visualización de las bandas de energías almacenadas en los archivos *band.1* y *band.2* de ser el caso. El siguiente comando permite obtener un *archivo.ps* mediante gnuplot.

```
$gnuplot < band.gnu > archivo.ps
```

- Para graficar la densidad de estado FLEUR no genera ningún archivo de configuración así que se debió realizar manualmente, para ello se inicia ejecutando el comando *\$gnuplot*, luego se debe configurar el tipo de datos para poder graficar los archivos *DOS.1* y *DOS.2* si es el caso.

```
> Set datafile fortran
```

```
> Plot 'DOS.1'
```

Para representar la densidad de estados se suele graficar los estados del Spin arriba sobre el eje coordenado y los estados Spin abajo reflejados bajo el eje coordenado, estos se encuentran representados en los archivos *DOS.1* y *DOS.2*. Se utilizo el

siguiente comando para obtener esta representación:

```
> plot "DOS.1" using 1:2, "DOS.2" using 1:(-($2))
```

Para obtener la descomposición de la densidad de estados por orbitales, el parámetro `using 1 : N` nos permite graficar la columna N en función de la columna 1 del archivo `DOS.1` que contiene la información.

2.1.10 Balls & Sticks

Es un programa diseñado para crear imágenes en 3D y animaciones de cristales. Lo podemos encontrar gratuitamente en la página de sus creadores. Está diseñado para trabajar bajo Windows y es posible utilizarlo sin problemas en Debian 9 con el emulador Wine. Su principal utilidad en este trabajo estuvo en la construcción y visualización de las distintas estructuras cristalinas utilizando las coordenadas atómicas, los parámetros de red y el grupo espacial, de este último cabe destacar su capacidad para definir casos especiales dentro de un grupo especial dado, en particular resultado de utilidad para representar la estructura monoclinica $I/2m$ que constituye un caso particular del grupo espacial 12. [42]

2.1.11 Maquina virtual

Para facilitar la portabilidad de programas como FLEUR se creó una máquina virtual de Debian con estos programas ya instalados y listos para utilizarse en cualquier sistema operativo de 64bit que pueda ejecutar la máquina virtual, esto constituye un aporte de este trabajo para facilitar y motivar el uso de estas herramientas.

2.1.12 El equipo computacional

En general no se requieren computadores muy especiales para hacer los cálculos de sistemas cristalinos pequeños y sencillos pero en la medida que se incrementa la complejidad de sistema en estudio aumenta la cantidad de recursos que se requieren del computador. Durante los cálculos iniciales de este proyecto se utilizó un computador portátil con procesador *i3* y 2Gb de memoria RAM obteniendo tiempos de cálculo que podían variar de algunos minutos a varias horas. Se pudo notar que al disminuir el número de simetrías del sistema cristalino incremento el tiempo de cálculo y por otro lado al aumentar el número de átomos en la celda base el requerimiento en memoria RAM también incremento, para la representación de sistemas antiferromagnéticos se requirió de súper celdas que contenían

alrededor de 54 átomos, esto constituyo una limitación al trabajar con el portátil por fortuna se pudo contar con otros dos computadores, con procesadores *i5* e *i7* con 4Gb y 8Gb de memoria RAM respectivamente. A pesar de esta importante capacidad de computo algunos de los cálculos mas grande tardaron varios días en llevarse a cabo y en otros casos la memoria RAM resultaba insuficiente desbordándola matando al proceso.

2.1.13 Cluster

En la búsqueda de incrementar la capacidad de calculo y aprovechar la versión paralelizable de FLEUR, se ensayo un cluster con los tres computadores disponibles. Consiguiendo distribuir el calculo entre barios computadores se puede conseguir una disminución importante en la cantidad de memoria RAM necesaria para un calculo determinado paralelizando la solución de los autovectores por lo que se puede incrementar el tamaño de las estructuras o también se puede obtener mayor velocidad de calculo paralelizando la solución para los puntos *k* cuando se tienen conjuntos muy grandes de puntos en el espacio reciproco para esto se debe escoger de forma adecuada el numero de nodos al ejecutar el calculo, este debe ser múltiplo del numero de puntos *k*. Finalmente se opto por utilizar los computadores por separado pudiendo realizar cálculos distintos en cada uno agilizando el proceso de ensayo de distintos parámetros.

Para ejecutar un calculo en el cluster se puede utilizar una instrucción como la siguiente:

```
$mpirun -n 3 -host client1, Master fleur_MPI
```

Esta instrucción ejecuta 3 procesos repartidos arbitrariamente en los nodos *client1* y *Master*. Es importante que la carpeta de trabajo se encuentre en la nube de directorios compartidos entre los computadores del cluster.

Se crearon scrips para la configuración del cluster para FLEUR, se pueden encontrar en el apéndice A

2.2 El proceso de calculo

Este proceso ha sido abordado de forma progresiva partiendo de ejemplos y estructuras sencillas, corroborando el correcto funcionamiento de los programas mediante la comparación con datos reportados en cálculos semejantes. También se avanzó progresivamente con los instrumentos de calculo, iniciando con GPAW que posee una configuración de parámetros mas sencilla pasando luego a FLEUR con un abordaje matemático superior

así como un mayor número de parámetros y un proceso de instalación complejo. Por otro lado se ha procedido de forma sistemática variando distintos parámetros y observando el resultado en los cálculos.

2.2.1 Implementación de las estructuras cristalinas

Existe toda una variedad de funciones disponibles en las librerías de ASE para generar las distintas estructuras cristalinas, escoger la más adecuada y sencilla para representar la estructura es uno de los primeros pasos antes de realizar algún tipo de cálculo, para esto se realizaron pruebas con las distintas funciones y observando los resultados mediante las librerías de visualización para estructuras cristalinas, pudiendo corroborar que los parámetros de red sean correctos. Las coordenadas atómicas y las constantes de red fueron obtenidas de distintos estudios de espectroscopia de rayos X o difracción de neutrones, el resultado de este paso consigue generar la matriz de Bravais para la estructura así como las coordenadas específicas de cada átomo. En particular para este trabajo se partió con la representación de estructuras cúbicas que poseen muchas simetrías, constituidas por un solo elemento, semiconductores como el Germanio y metálicos de transición como el Hierro por su importancia en las estructuras de sulfuros de Hierro de este trabajo, seguidamente se trabajó con la estructura hexagonal de la molibdenita, esta estructura se escogió por sus características semiconductoras, constituida por un sulfuro de Molibdeno lo que ya involucra dos elementos en la estructura, finalmente se estudió la estructura monoclinica del $FeCr_2Se_4$ ya que su estructura es del mismo tipo en los sulfuros mixtos de Hierro-Titanio y Hierro-Vanadio y cuenta con un cálculo de densidad de estados reportado. Estas estructuras monoclinicas presentan además características magnéticas particulares donde es recomendable la creación de súper estructuras para una mejor representación de los fenómenos.

- **Estructuras cúbicas:** Para las estructuras cúbicas se recomienda utilizar la función `bulk()` de las librerías de ASE ya que permite obtener directamente una celda unitaria. A continuación se presentan tres formas distintas de generar una estructura cúbica centrada en el cuerpo.

```

1 Fe_bulk = bulk('Fe', 'bcc', a=2.86)
2
3 Fe_Atmos = Atoms(symbols='Fe2',
4                 scaled_positions=[(0, 0, 0), (1/2, 1/2, 1/2)],
5                 cell=(2.86, 2.86, 2.86, 90, 90, 90))
6
7 Fe_bcc = BodyCenteredCubic(symbol='Fe', latticeconstant=2.86)

```

- **Estructura hexagonal:** esta estructura también se puede obtener de formas parecidas a las anteriores, a continuación se muestra otra forma de obtener la estructura a partir de su grupo espacial, en particular para el caso de la molibdenita.

```

1 a = 3.15
2 c = 12.30
3 Molibdenite = crystal(['Mo', 'S'], [(1/3, 2/3, 1/4), (1/3, 2/3, 0.621)],
4                       spacegroup=194, cellpar=[a, a, c, 90, 90, 120])

```

- **Estructura monoclinica I2/m:** Esta estructura es una variante de cuerpo centrado con vacancias en las capas metálicas. Para generar esta estructura se ensayaron distintas formas, encontrando la representación mas sencilla utilizando la función `crystal()` generando las vacancias necesarias posteriormente.

```

1 # Constantes de red.
2 a1 = 5.866
3 b1 = 3.311
4 c1 = 11.322
5 A1 = 90
6 B1 = 91.89
7 G1 = 90
8
9 FeV2S4 = crystal(['Fe', 'Fe', 'V', 'S', 'S'], [(0, 0, 0), (1/2, 1/2, 1/2),
10                                               (0, 0, 1/4), (1/3, 0, 3/8),
11                                               (1/3, 0, 7/8)], spacegroup=12,
12                                               setting=1, cellpar=[a1, b1, c1, A1, B1, G1])
13 #Se generan las vacancias.
14 del FeV2S4[1]
15 del FeV2S4[2]

```

Otro método utilizado para generar directamente la estructura fue creando una nueva clase `MonoclinicBodyCenter()` a partir de la clase triclinica.

```

1 class I2mFactory(TriclinicFactory):
2     "Una fabrica para la creación de estructuras I2/m (like Cr3S4)."
3
4     bravais_basis = [[0, 0, 0], [1/2, 1/2, 1/2], #M1
5                    [0, 0, 1/4], [0, 0, 3/4], [1/2, 1/2, 1/4], [1/2, 1/2, 3/4], #M2
6                    [1/3, 0, 3/8], [1/3, 0, 7/8], [2/3, 0, 5/8], [2/3, 0, 1/8],
7                    [5/6, 1/2, 3/8], [1/6, 1/2, 5/8], [5/6, 1/2, 7/8], [1/6, 1/2, 1/8]]#X
8
9     #(M1, M2, X) = (0, 1, 2) ; FeSe2Cr4 = MIXM2
10    element_basis = (0, 0, 1, 1, 1, 1, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2)
11
12    MonoclinicBodyCenter = I2m = I2mFactory()
13    #####
14    # Constantes de red.
15    a1 = 5.866
16    b1 = 3.311
17    c1 = 11.322
18    A1 = 90
19    B1 = 91.89

```

```

20 G1 = 90
21
22 FeCrSe = I2m( symbol = ('Fe', 'Cr', 'Se'), latticeconstant={ 'a': a1, 'b': b1, 'c': c1,
23                   'alpha': A1, 'beta': B1, 'gamma': G1 })

```

En la creación de súper celdas para la representación de estructuras antiferromagnéticas se utilizaron funciones específicas para esta tarea con las que cuenta ASE.

```

1 P=[[2,0,0],[0,1,0],[0,0,2]] #El vector P define el tamaño de la super celda.
2 Scell = make_supercell(FeCrSe,P) #Se genera la super estructura Scell.

```

2.2.2 Generar los archivos de salida

En el caso de utilizar GPAW se pueden obtener los gráficos de estructura de banda y DOS directamente ejecutando un código Python como se señaló en 2.1.3, por su parte los cálculos con FLEUR pueden requerir de varios archivos de entrada hasta obtener el archivo *inp.xml* si no se configura directamente. Una vez obtenido el archivo de entrada *.xml* se realiza el ciclo de relajación de la estructura electrónica, este es un proceso iterativo de auto-consistencia, es la tarea que se toma más tiempo y recursos en la simulación, dependiendo de las características que se quieran representar en la estructura se pueden activar algunas banderas, por ejemplo *soc = "T"* (spin orbit coupling) en la etiqueta del mismo nombre permite activar el acople spin orbita, en la etiqueta *<magnetism />* podemos activar características del magnetismo en la estructura, por ejemplo *jspins="2"* define que la estructura será magnética y *swsp="T"* crea una densidad electrónica de spin polarizado a partir de una que no lo es, también es posible definir magnetismos no colineales. Un primer proceso de convergencia genera archivos *cdn1* para la última densidad electrónica generada y *cdnc* para las corazas nucleares así como archivos *broyd* en estructuras con magnetismo. A parte se tiene el archivo *out* donde se encuentra información detallada del cálculo por ejemplo podemos encontrar la energía de Fermi en cada iteración (podemos ejecutar en la consola `$grep -i Fermi out`)

Para generar los archivos de densidad de estados *DOS.1* y *DOS.2* en casos con magnetismo así como los de la estructura de bandas, *band.gnu*, *band.1* y *band.2*, debemos utilizar las banderas *dos="T"* *band="T"* de la etiqueta *<output />* a parte es importante configurar el camino de la zona de Brillouin para la estructura de bandas y los parámetros para la DOS en la etiqueta *<densityOfStates />*. La densidad electrónica la podemos obtener desactivando las banderas antes mencionadas y activando *iplot="T"* de la etiqueta *<plotting />* y un archivo *plot_inp* donde configuramos los planos de corte sobre los que se calcule la densidad electrónica. Este cálculo genera un archivo de salida

plot.xsf que podemos abrir fácilmente utilizando XCrySDen, con estos datos es posible obtener los gráficos de densidad de spin restando las contribuciones de spin up y down de la densidad electrónica. Un archivo *plot_inp* se genera por defecto si se ejecuta el cálculo en su ausencia, a continuación se presenta la estructura utilizada para este archivo.

```
1 2, xsf=T
2 &PLOT twodim=t, cartesian=t
3   vec1(1)=10.0  vec2(2)=10.0
4   filename='plot2D' /
5 &PLOT twodim=f, cartesian=t
6   vec1(1)=20.0  vec1(2)=0.0  vec1(3)=0.0
7   vec2(1)=0.0  vec2(2)=20.0  vec2(3)=0.0
8   vec3(1)=0.0  vec3(2)=0.0  vec3(3)=30.0
9   grid(1)=50   grid(2)=100   grid(3)=50
10  zero(1)=-0.5 zero(2)=-0.5 zero(3)=-0.5
11  filename = 'plot3D' /
```

CAPÍTULO III

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Cálculos en sistemas sencillos conocidos

A continuación trataremos cada uno de los sistemas cristalinos en los que se han desarrollado cálculos de estructura de bandas o densidad de estados. Se presentan los resultados de acuerdo a un orden progresivo respecto a la complejidad de estructuras y comportamientos magnéticos de distintos materiales. Este orden muestra un poco la metodología progresiva que sirvió en el proceso de aprendizaje en este trabajo.

3.1.1 Germanio

El Germanio es el elemento 32 de la tabla periódica en el grupo IV, es conocido por sus características semiconductoras las cuales se encuentran bien caracterizadas en la literatura. Consta de una estructura de tipo diamante que corresponde a un sistema cubico centrado en las caras. La estructura electrónica de este elemento $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^2$ le permite formar un tetra enlace con sus vecinos cercanos.

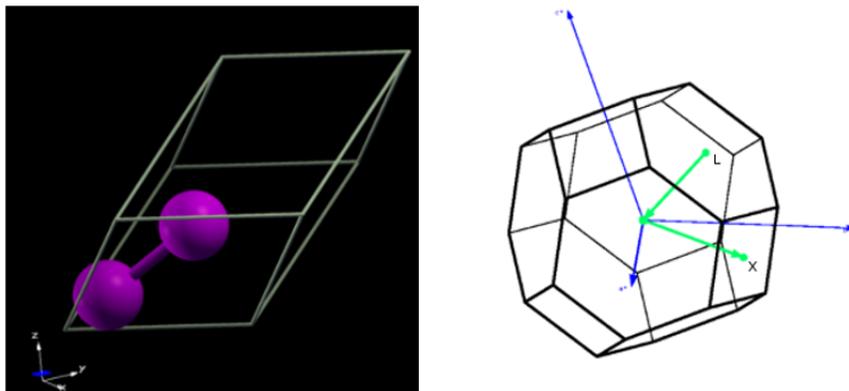


Figura 3.1. Celda primitiva de la estructura tipo diamante del germanio utilizada en los cálculos. Zona de Brillouin y recorrido de puntos de simetría para la estructura de bandas.

Se obtuvo el gráfico de orbitales atómicos del germanio por medio del programa *FDAlin*, con la finalidad de entender un parámetro de importancia como lo es el radio de *muffin-tin* en los cálculos de tipo FLAPW. Este gráfico nos muestra una función de probabilidad radial para cada uno de los orbitales en un átomo de germanio, con ello conseguimos entender a partir de que radio aproximadamente comenzaría a producirse el solapamiento con los orbitales vecinos. Observando el orbital *4p* representado en color morado en la gráfica 3.2 es razonable suponer que a partir de los 2 radios atómicos de Bohr se encuentre un solapamiento importante de los orbitales. El programa *FLEUR* propone valores por defecto para este parámetros basado en un razonamiento semejante, en la figura 3.3 se puede apreciar las distribuciones que utiliza para distintos conjuntos de elementos. En particular para el caso del germanio el valor propuesto fue de 2.2 radios atómicos de Bohr.

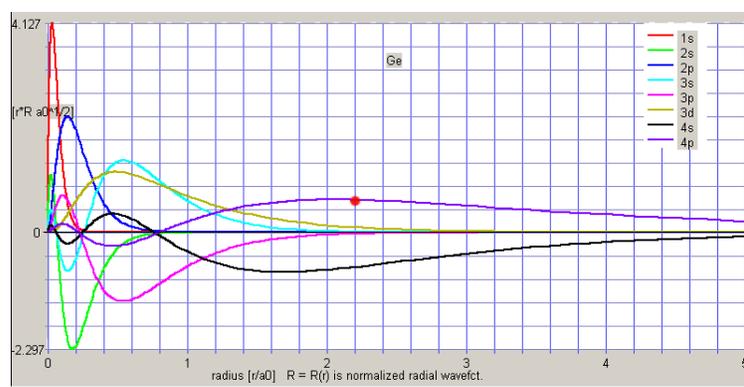


Figura 3.2. Orbitales atómicos del Germanio obtenidos con *FDAlin*. Es de utilidad para comprender el radio MT que propone el generador de entrada de *FLEUR*, en este caso alrededor de los 2.2 radios atómicos de Bohr indicado con el punto rojo.

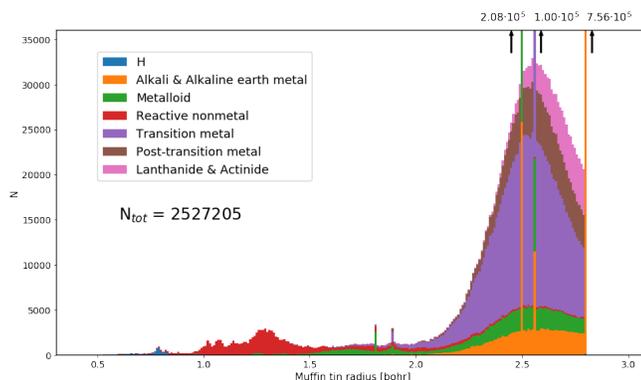


Figura 3.3. Esta gráfica presenta distintas distribuciones de los radios de MT para distintos grupos de elementos. Las propuestas de este parámetro que realiza el programa *FLEUR* están basadas en este gráfico. [43]

A continuación se pueden apreciar los gráficos 3.4 de la estructura de bandas y la densidad de estados para el germanio obtenidas con el motor GPAW, esta forma de presentar ambas gráficas es un esquema típico que permite correlacionarlas. Destaca la brecha de energía entre las bandas de valencia que se encuentran por debajo de la energía de Fermi (línea punteada) y las bandas de conducción por encima de ella, las bandas en esta disposición son características de un material semiconductor. Al ser la brecha de una fracción de electrón-voltio es posible para los electrones pasas entre bandas con un bajo estímulo. Por su parte la densidad de estados nos muestra como se distribuyen estos en torno a ciertos valores de energía, encontrándose la mayor población de estos por debajo de la energía de Fermi correspondiendo a los orbitales mas internos de los átomos en su banda de valencia, mostrando luego una abrupta caída en el número de estados accesibles, esta región es conocida como banda prohibida a continuación de la cual aparecen los estados en su mayoría vacantes, correspondientes a la banda de conducción.

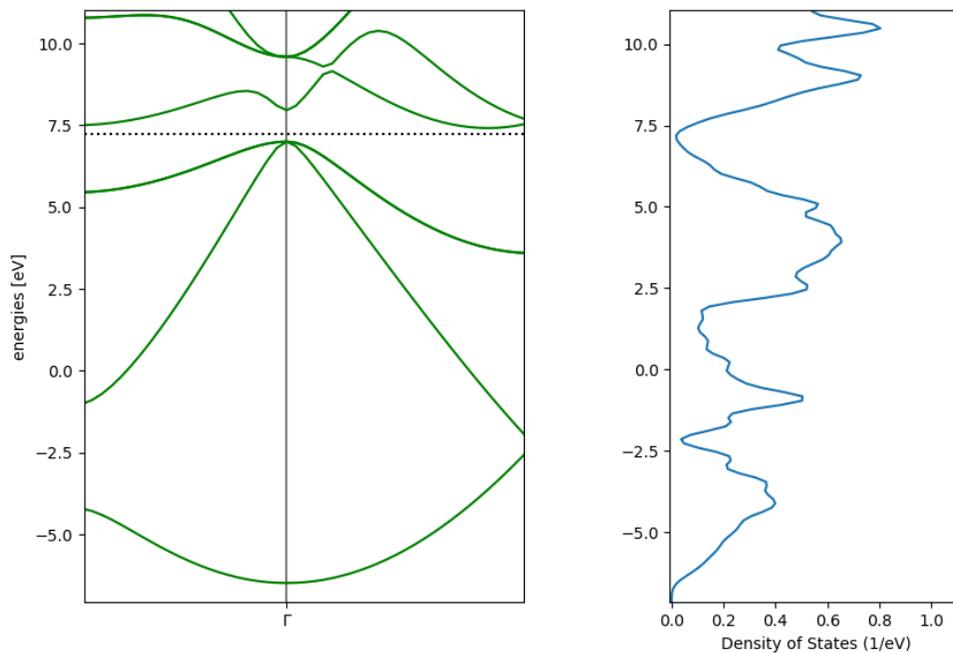


Figura 3.4. Estructura de bandas y densidad de estados obtenidas para el Germanio mediante GPAW. La línea punteada indica la energía de Fermi (6.1 eV)

En la figura 3.5 se presenta los resultados obtenidos para la misma estructura utilizando FLEUR, podemos comparar esta así como la anterior con la figura 3.6 correspondiente a

una publicación y encontraremos grandes similitudes entre ellas corroborando el correcto funcionamiento de los motores de calculo. En esta gráfica obtenida con FLEUR podemos notar que en la estructura de bandas, el eje de energías se encuentra representado en términos de energía menos energía de Fermi a diferencia del gráfico anterior donde se representa directamente la energía. Observando cualquiera de las estructuras de bandas podría parecer con un vistazo rápido que el germanio presenta un GAP directo sobre Γ sin embargo el punto de energía mas baja en la banda de conducción se encuentra sobre L mientras que el punto de máxima energía de la banda de valencia si esta ubicado en Γ por lo que el germanio presenta en realidad un GAP indirecto $\Gamma \rightarrow L$. La diferencia de energía obtenida entre estos puntos fue de 0.58 ev un valor cercano a los 0.66 ev que se encuentran en la literatura, esta diferencia radica en que para el calculo de un GAP indirecto se requiere tomar en cuenta no solo la diferencia de energía de las bandas, sino también la energía del phonon asociado a la diferencia de momentum del hueco en Γ y el electrón en L .

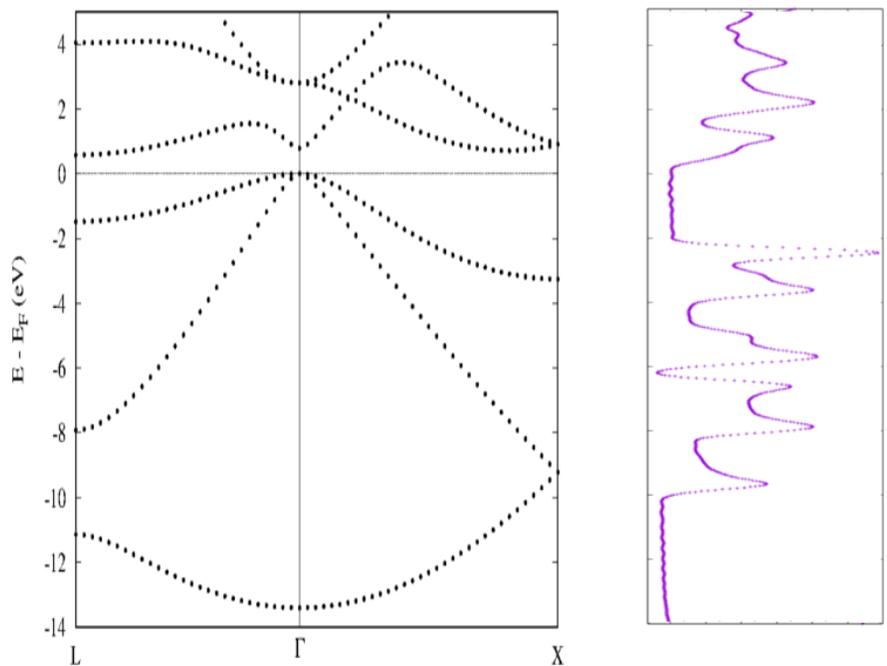


Figura 3.5. Estructura de bandas y densidad de estados obtenidas para el Germanio mediante FLEUR. Se encuentra representada en términos de la energía menos la energía de Fermi. Presenta un GAP de 0.58 ev.

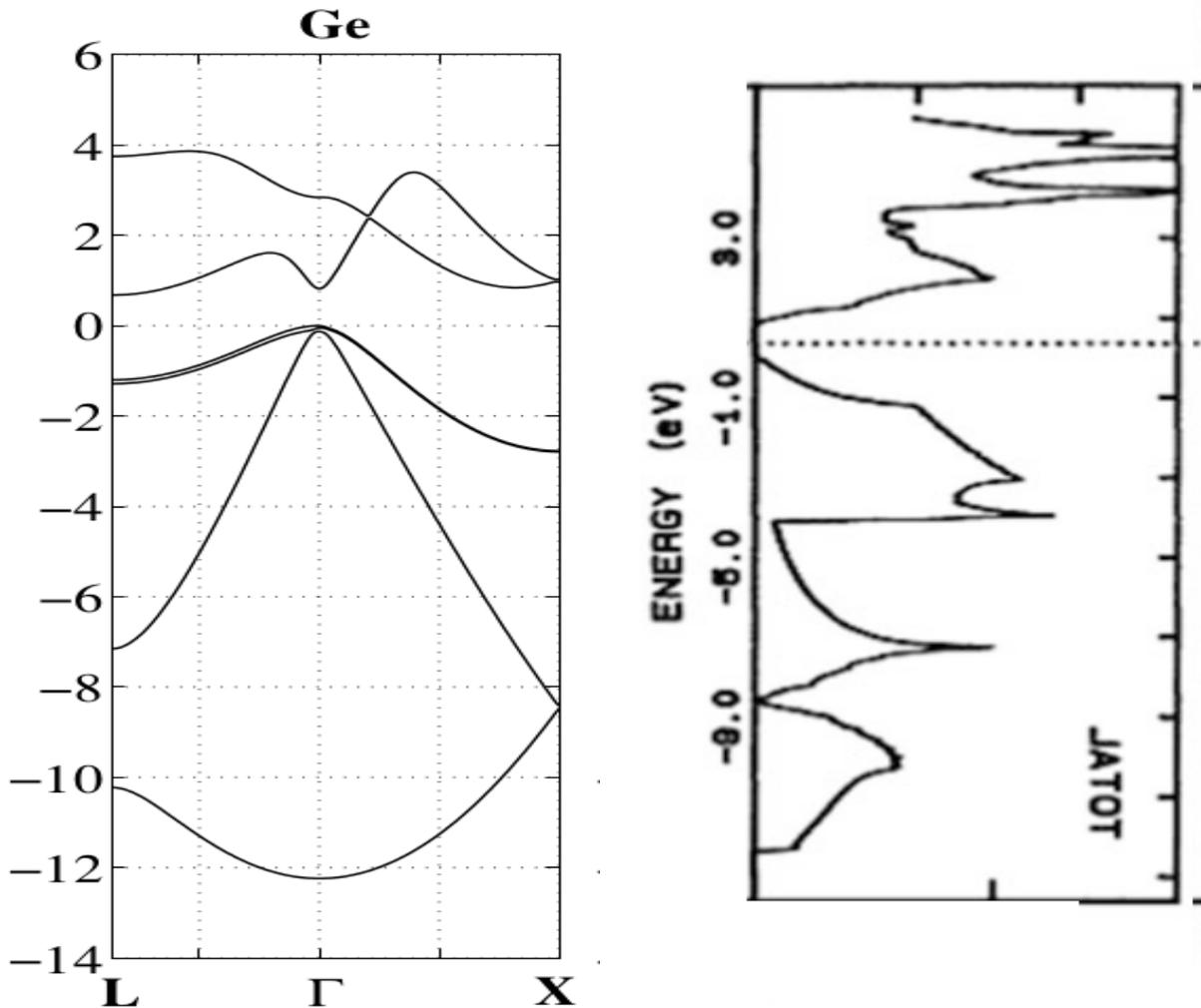


Figura 3.6. Estructura de bandas [44] y densidad de estados [45] para el Germanio. La energía se encuentra normalizada al nivel de Fermi.

3.1.2 Molibdenita

La Molibdenita está constituida por molibdeno y azufre distribuidos en una estructura hexagonal de forma tal que se obtiene una serie de capas de azufre intercaladas por capas de molibdeno. Este material posee características semiconductoras bien estudiadas. Podemos comparar la gráfica 3.9 obtenida mediante GPAW y la gráfica 3.10 realizada a partir de FLEUR, con cálculos de estructura de bandas para este material encontrados en la literatura como el que se presenta en 3.11. Se distingue en estas estructuras de bandas

una clara brecha de energía entre las bandas de valencia y las de conducción que sin embargo no supera un electrón voltio de energía entre los puntos máximos de la banda de valencia y mínimo de la de conducción, esto permite caracterizar a la Molibdenita como un semiconductor. La ubicación de los puntos máximo y mínimo de las bandas de valencia y conducción respectivamente, no se encuentran alineados sobre un mismo vector de onda por lo tanto se dice que el material cuenta con un GAP indirecto desde el punto de simetría Γ hasta un punto intermedio entre $\Gamma \rightarrow K$.

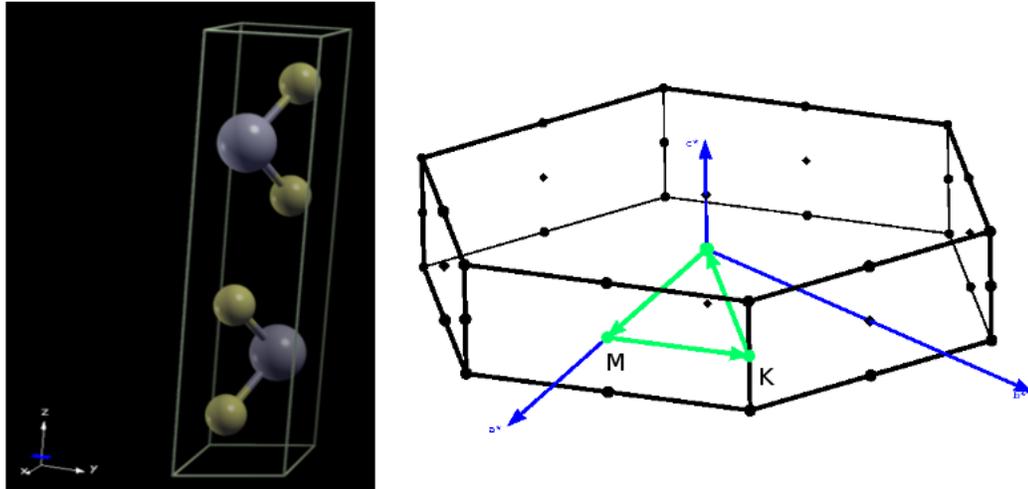


Figura 3.7. Celda primitiva de la estructura hexagonal de la Molibdenita utilizada en los cálculos. Zona de Brillouin y recorrido de puntos de simetría para la estructura de bandas.



Figura 3.8. Orbitales atómicos del Molibdeno obtenidos con FDAlin. Es de utilidad para comprender el radio MT que propone el generador de entrada de FLEUR, en este caso alrededor de los 2.5 radios atómicos de Bohr (señalado con el punto rojo).

Los resultados obtenidos lograron reproducir cálculos reportados de esta estructura. Debemos resaltar como el GAP obtenido mediante FLEUR (GAP = 0.74eV) y GPAW (GAP = 0.93eV) acotan los resultados del reportado (GAP = 0.88eV).

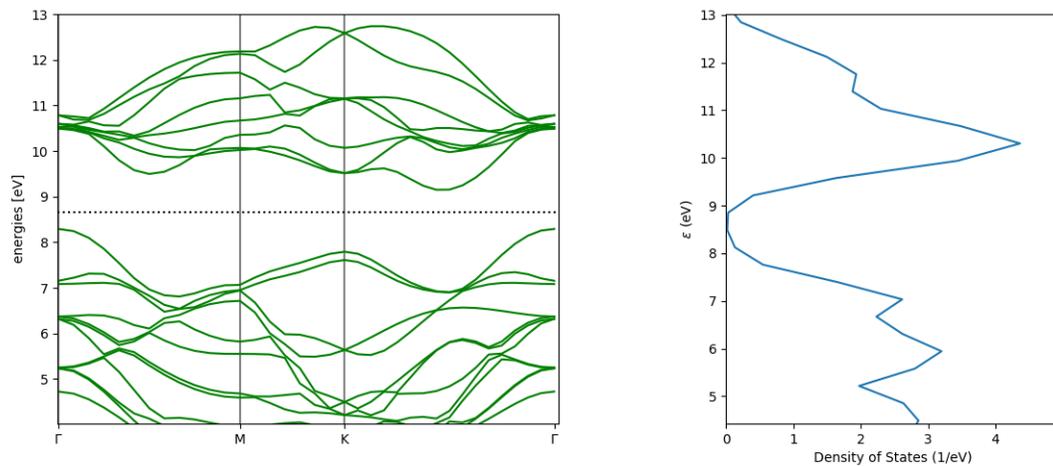


Figura 3.9. Estructura de bandas y densidad de estados obtenidas para la Molibdenita mediante GPAW con una función de correlación de intercambio de tipo PBA. El GAP observado fue de 0.93eV.

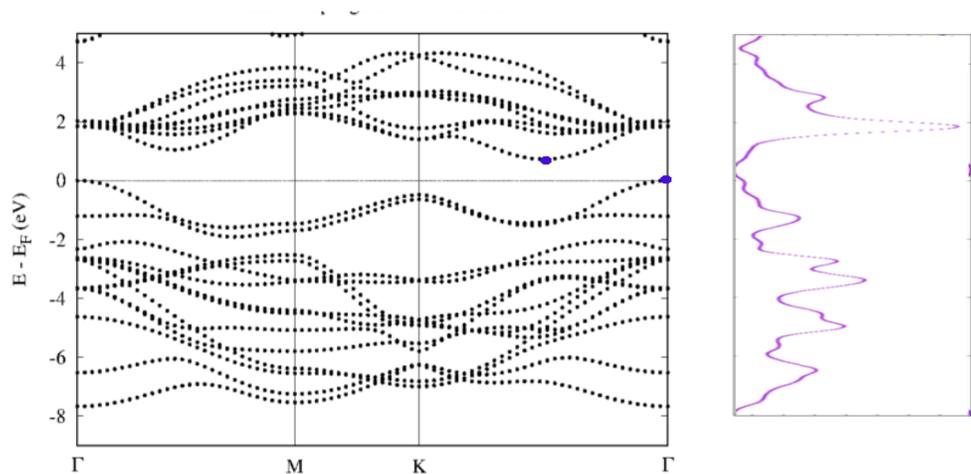


Figura 3.10. Estructura de bandas y densidad de estados obtenidas para la Molibdenita mediante FLEUR. Presenta un GAP de 0.74 eV entre los puntos señalados en azul.

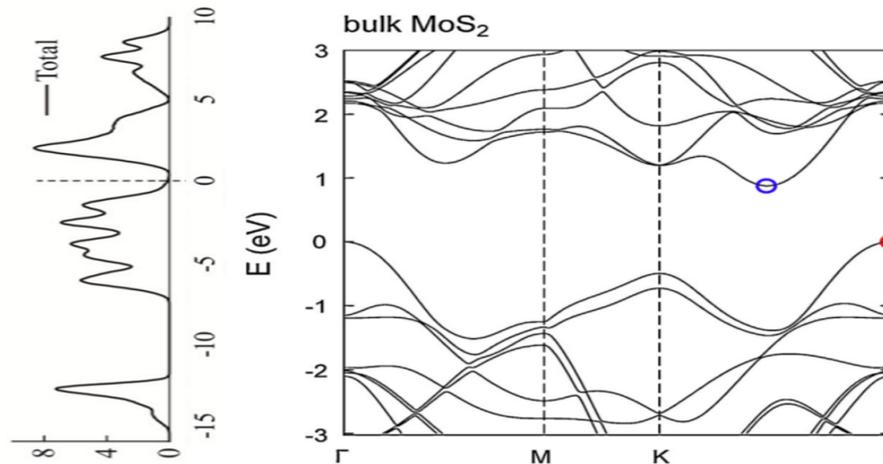


Figura 3.11. Estructura de bandas [46] y densidad de estados [47] reportadas en otros estudios. El GAP es de 0.88eV.

3.1.3 Cloruro de Sodio

El Cloruro de Sodio es un material cristalino de estructura cubica que podemos encontrar en cualquier hogar. Los resultados obtenidos muestran un claro GAP de energía entre las bandas de valencia y conducción, de varios electrón-voltios de separación 3.13, esto nos permite caracterizarlo como un material aislante debido a la dificultad para los electrones de poblar la banda de conducción.

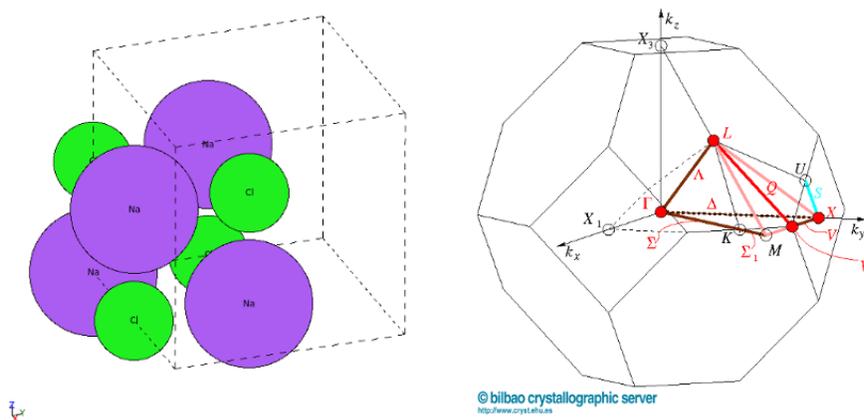


Figura 3.12. Celda primitiva de la estructura cubica del Cloruro de Sodio utilizada en los cálculos. Zona de Brillouin y recorrido de puntos de simetría para la estructura de bandas.

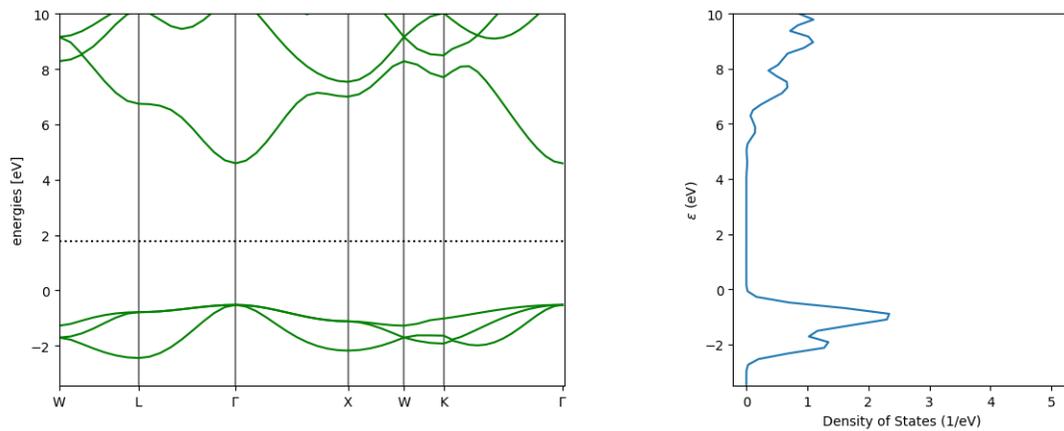


Figura 3.13. Estructura de bandas y densidad de estados obtenidas para el Cloruro de Sodio mediante GPAW.

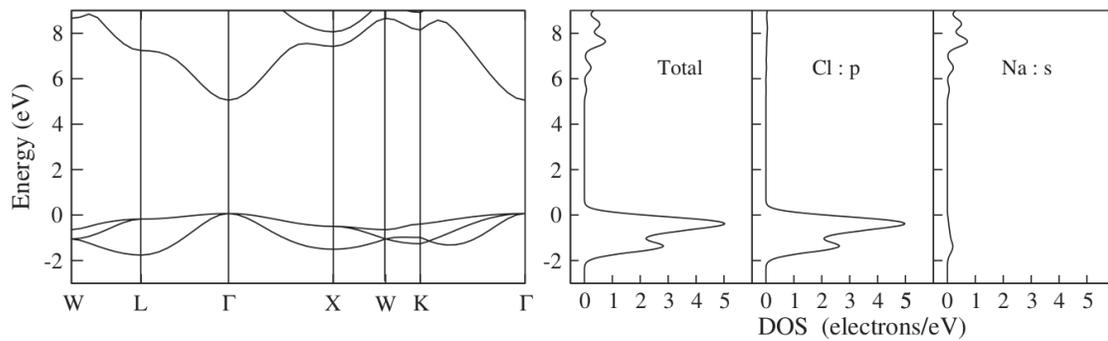


Figura 3.14. Estructura de bandas y densidad de estados [48] reportadas en otros estudios.

3.1.4 Cobre

El cobre presenta una estructura cubica centrada en las caras, y es ampliamente conocido por su excelente conductividad. El resultado 3.16 presentado a continuación muestran como la banda de conducción se sumerge por debajo de la energía de Fermi lo que permite caracterizarlo como un material conductor.

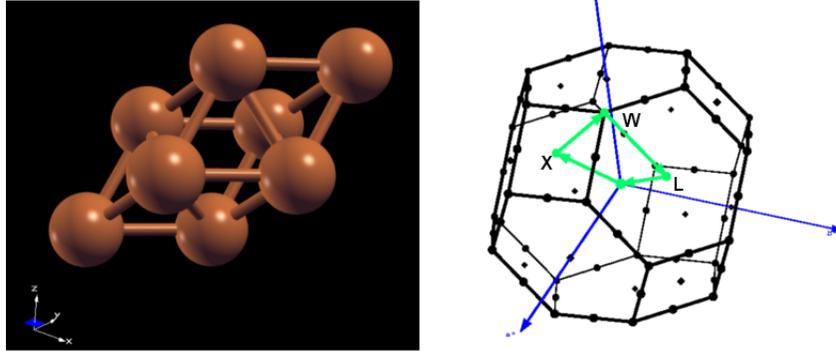


Figura 3.15. Celda primitiva de la estructura cubica centrada en las caras del Cobre utilizada en los cálculos. Zona de Brillouin y recorrido de puntos de simetría para la estructura de bandas.

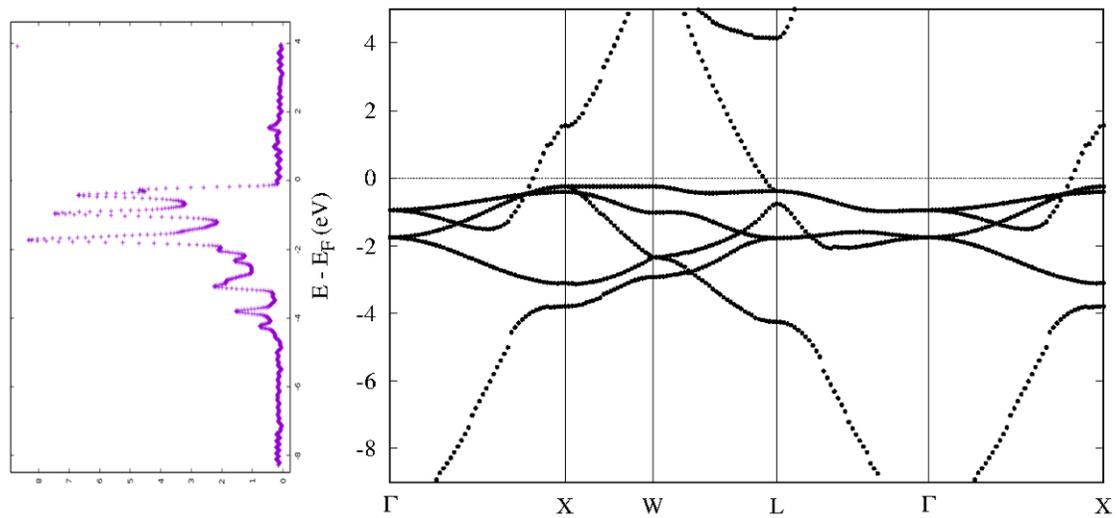


Figura 3.16. Estructura de bandas y densidad de estados obtenidas para el Cobre mediante FLEUR.

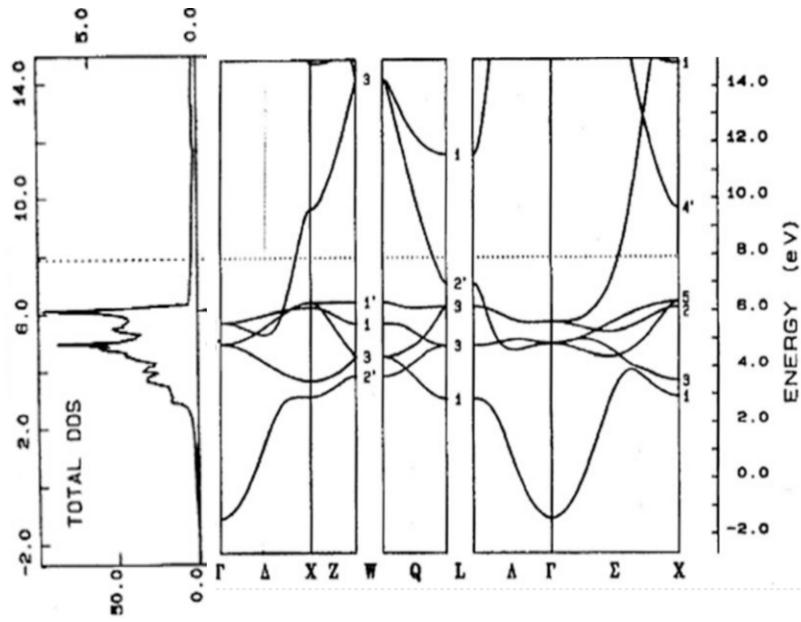


Figura 3.17. Estructura de bandas y densidad de estados [45] reportadas en otros estudios.

3.1.5 Hierro

El Hierro presenta una estructura cubica centrada en el cuerpo con característica ferromagnética. Observando los resultados presentados en 3.20 y 3.21 salta a la vista como tenemos ahora un par de gráficos de estructura de bandas y sus respectivas densidades de estado, cada una correspondiendo al estado de Spin de los electrones. Al realizar cálculos que involucrasen magnetismo, fue necesario definir los momentos magnéticos de los átomos en la red. En el caso del Hierro se utilizó el valor reportado de $2.2 \mu_B$. Existe un corrimiento en energía entre los electrones que están con Spin abajo y Spin arriba, esto se refleja en una asimetría entre las densidades de estados. Se puede observar en 3.23 una representación típica para la densidad de estados en cálculos que incluyan magnetismo. Es fácil observar como se distribuyen las densidades de estado accesibles de forma asimétrica, con una mayor cantidad de estado por encima de la energía de Fermi para los electrones con un estado de Spin abajo.

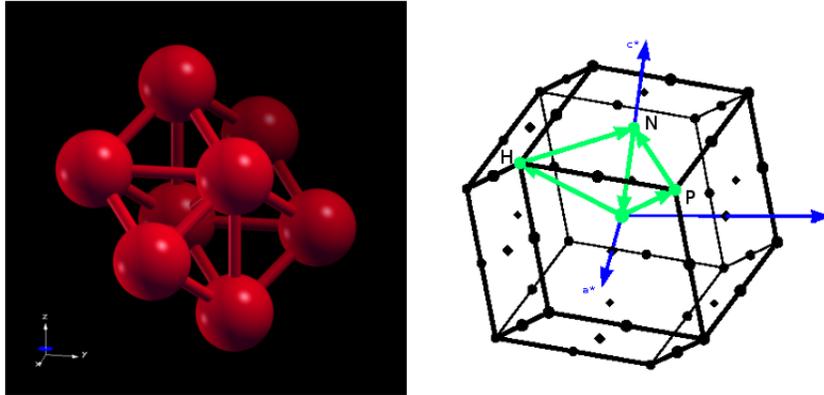


Figura 3.18. Celda primitiva de la estructura cubica centrada en el cuerpo del Hierro, utilizada en los cálculos. Zona de Brillouin y recorrido de puntos de simetría para la estructura de bandas.

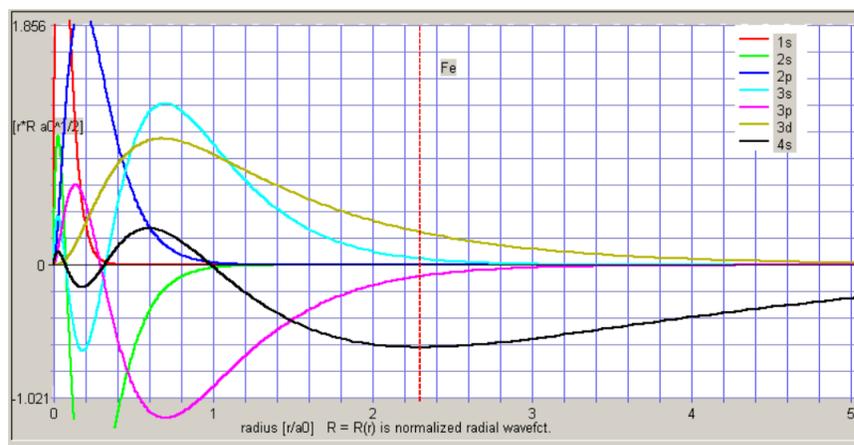


Figura 3.19. Orbitales atómicos del Hierro obtenidos con FDAlin. Es de utilidad para comprender el radio MT que propone el generador de entrada de FLEUR, en este caso alrededor de los 2.28 radios atómicos de Bohr (línea punteada).

En la estructura de bandas, el Hierro presenta características de conductor como es de esperarse para este conocido metal. Observe se como la banda de conducción se encuentra inmersa bajo la energía de Fermi, es decir no existe una brecha de energía inaccesible para los electrones entre las bandas de valencia y conducción.

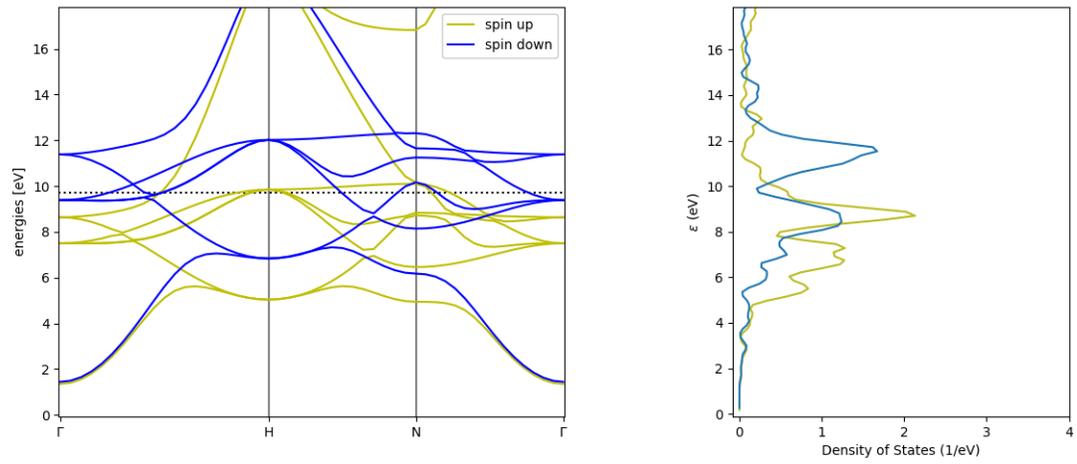


Figura 3.20. Estructura de bandas y densidad de estados obtenidas para el Hierro mediante GPAW. Se representan por separado las contribuciones de Spin arriba y bajo.

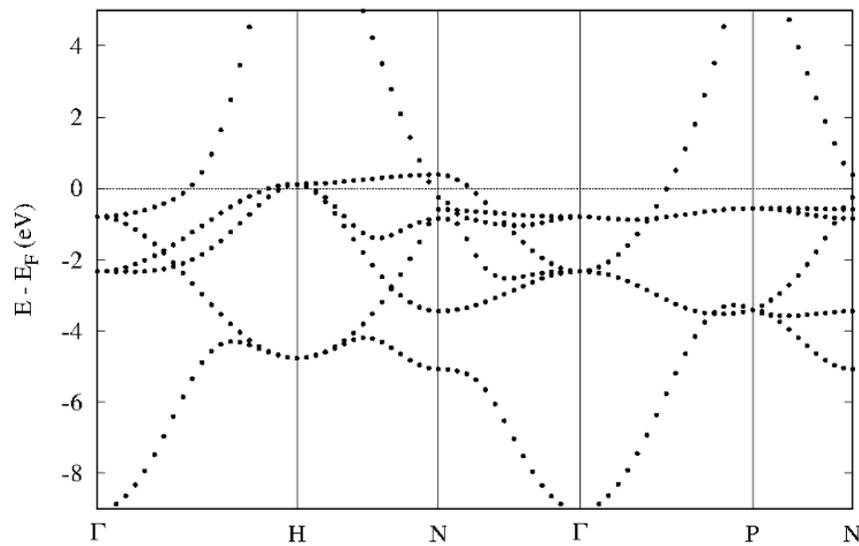


Figura 3.21. Estructura de bandas de espines arriba obtenida mediante el programa de calculo FLEUR.

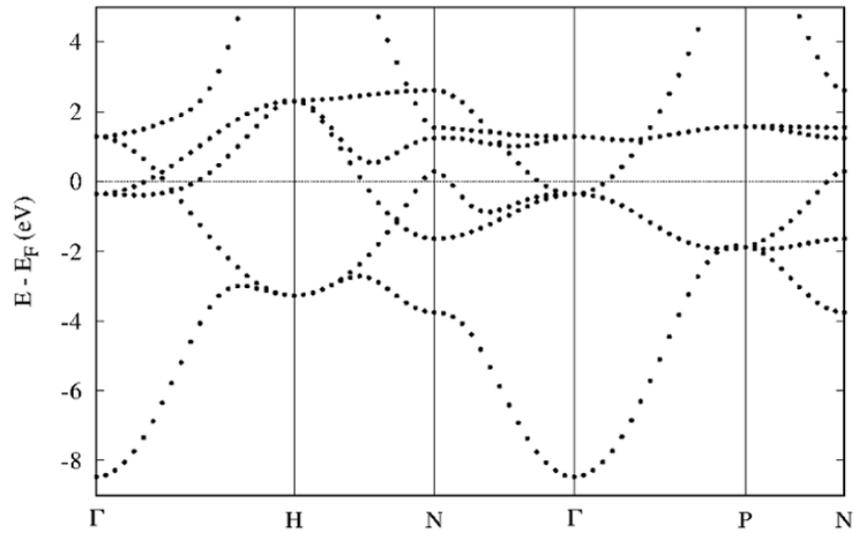


Figura 3.22. Estructura de bandas de espines abajo obtenida mediante el programa de calculo FLEUR.

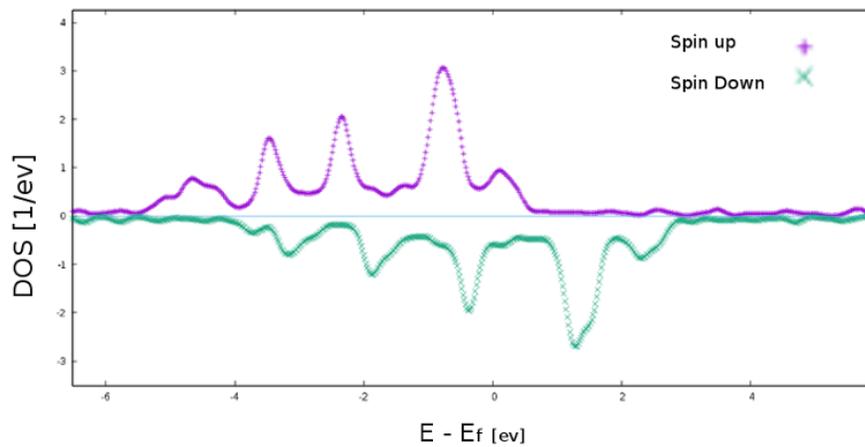


Figura 3.23. Densidad de estados obtenida mediante el programa de calculo FLEUR. Cabe resaltar que si bien se han representado los valores para el Spin abajo en el eje negativo, estas densidades son del todo positivas.

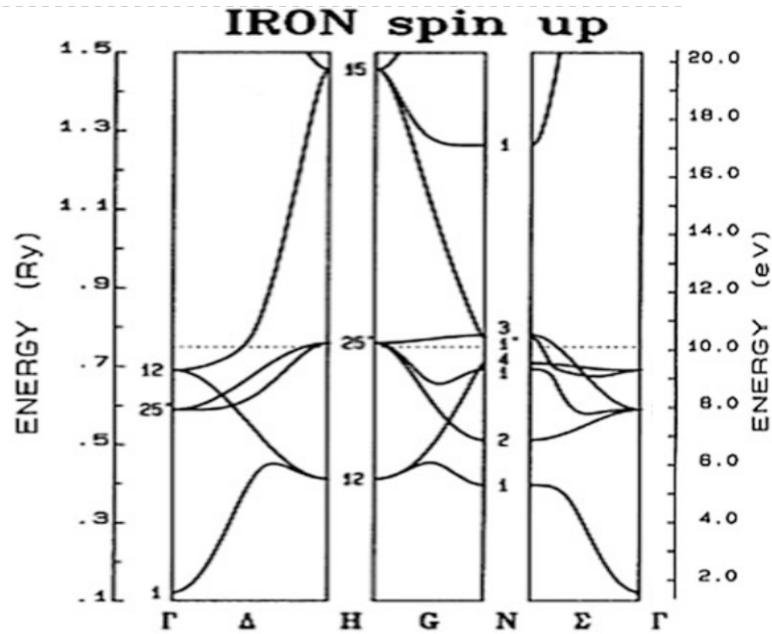


Figura 3.24. Estructura de bandas de espines arriba reportada para el hierro de estructura cubica centrada en el cuerpo [45].

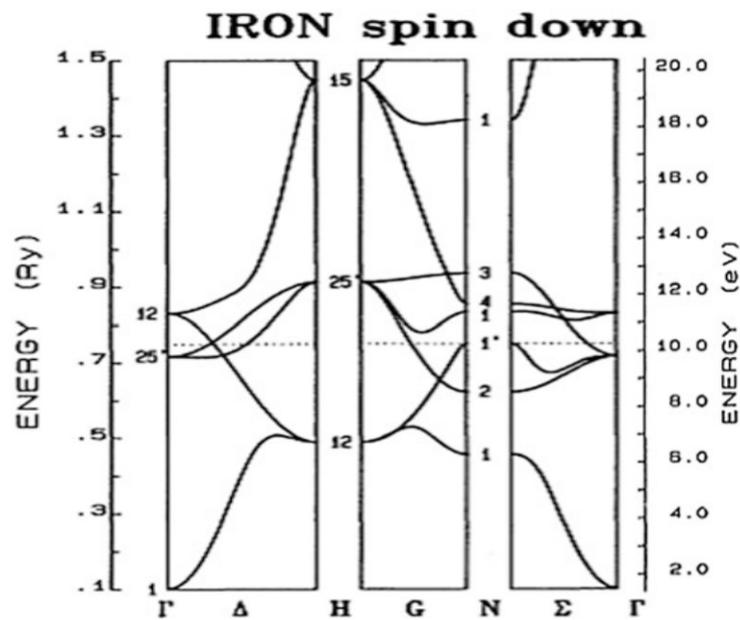


Figura 3.25. Estructura de bandas de espines abajo reportada para el hierro de estructura cubica centrada en el cuerpo [45].

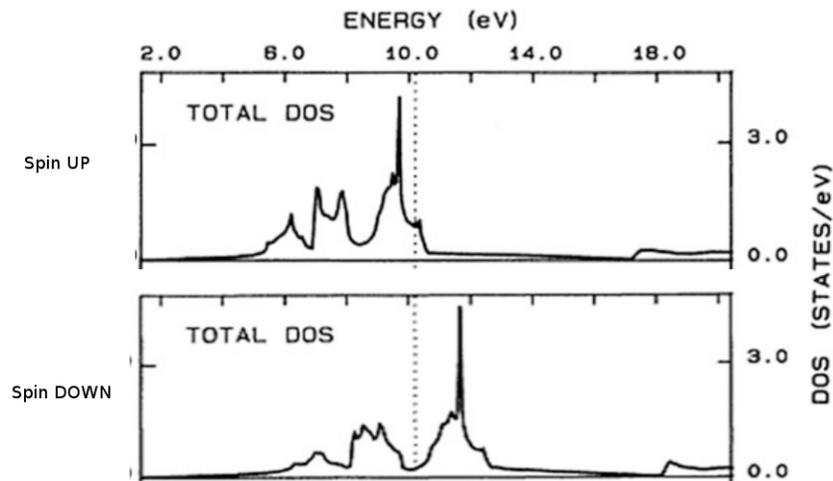


Figura 3.26. Densidad de estados reportada para el hierro [45].

3.1.6 Estructura $FeCr_2Se_4$ monoclnica de tipo $I\frac{2}{m}$

Se escogi reproducir la densidad de estados presentada en el trabajo de *B. I. Min et al* debido a las semejanzas estructurales y magnéticas con los compuestos en los que se centra este trabajo. La complejidad del magnetismo de este material requiri de la elaboraci de una súper estructura constituida por cuatro celdas primitivas como se observa en la figura 3.27, esto a fin de caracterizar correctamente su carácter antiferromagnético (AFM) de acuerdo con recomendaciones del trabajo antes mencionado. La estructura $FeCr_2Se_4$ presenta un acoplamiento AFM entre los átomos de Hierro y los de Cromo en las direcciones de Z y X mientras que en la direcci3n Y el comportamiento es ferromagnético, esta es la raz3n de crear una súper celda $2 \times 1 \times 2$.

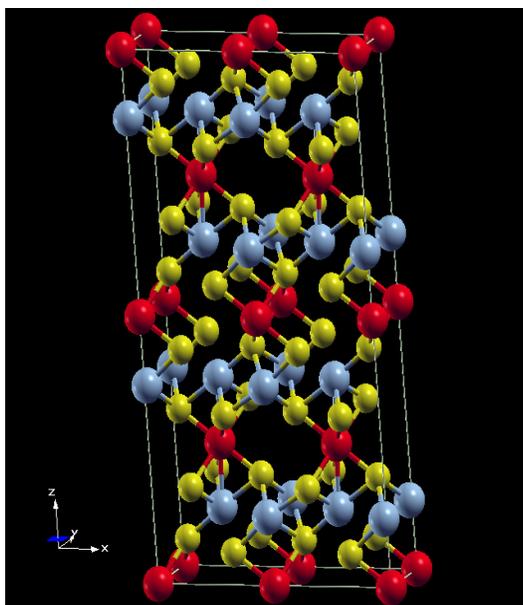


Figura 3.27. Súper celda $2 \times 1 \times 2$ de $FeCr_2Se_4$ formada por 56 átomos. Esta súper celda es recomendada para potenciar el carácter antiferromagnético (AFM) en el cálculo.

En 3.28 se puede apreciar la densidad de estados total así como las densidades parciales de los elementos, obtenida mediante FLEUR utilizando una función de relación de intercambio de tipo GGA. Comparando estos resultados con los presentados en el trabajo de *B. I. Min et al* 3.29 podemos distinguir similitudes importantes, en particular una pequeña brecha de energía un poco por delante de la energía de Fermi así como las correspondientes densidades parciales de los elementos constituyentes. Sin embargo destaca una clara diferencia en la simetría entre las densidades de Spin arriba y Spin abajo para la densidad de estados total, mientras que en 3.29 son perfectamente simétricas una con la otra.

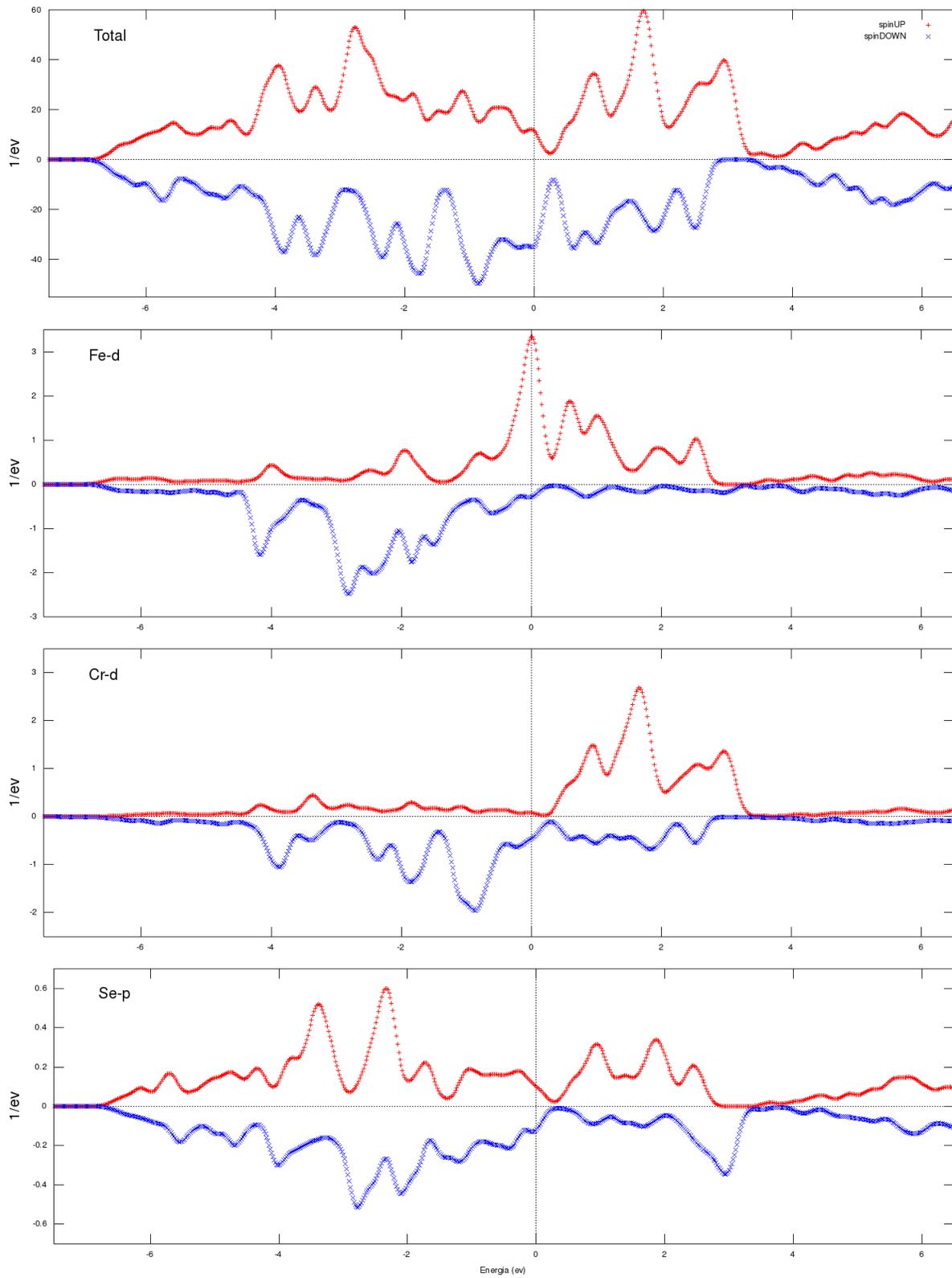


Figura 3.28. Densidad de estados obtenida con FLEUR para la súper estructura $2 \times 1 \times 2$ AFM del $FeCr_2Se_4$

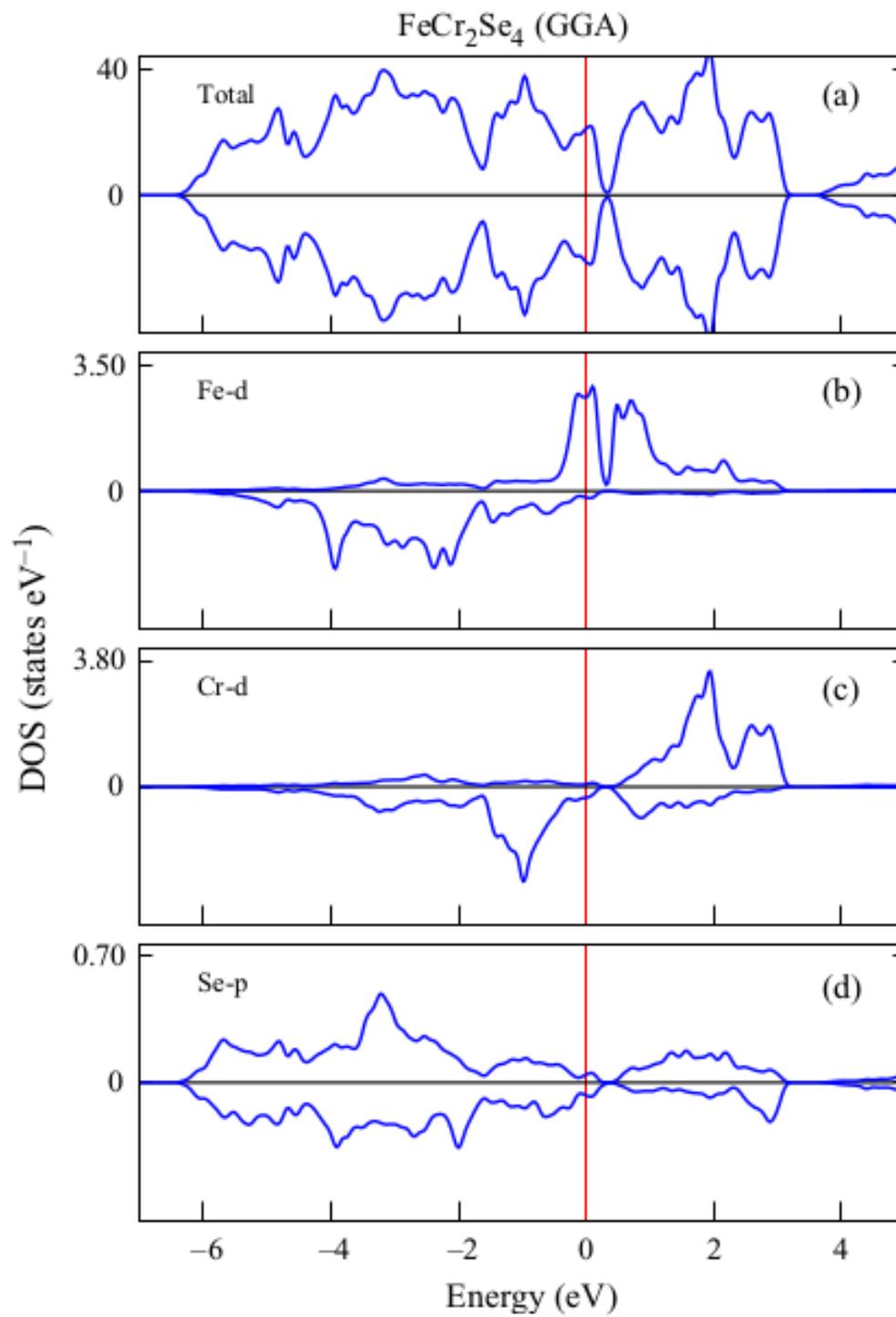


Figura 3.29. Densidad de estados para FeCr_2Se_4 obtenidas en el trabajo de *B. I. Min et al* [31]

Cabe mencionar que en conjunto las densidades de Spin arriba y abajo muestra una forma general mas parecida a la publicada, esto se puede apreciar en 3.30 donde las densidades totales obtenidas se muestran sobrepuestas a la densidad total de la publicación.

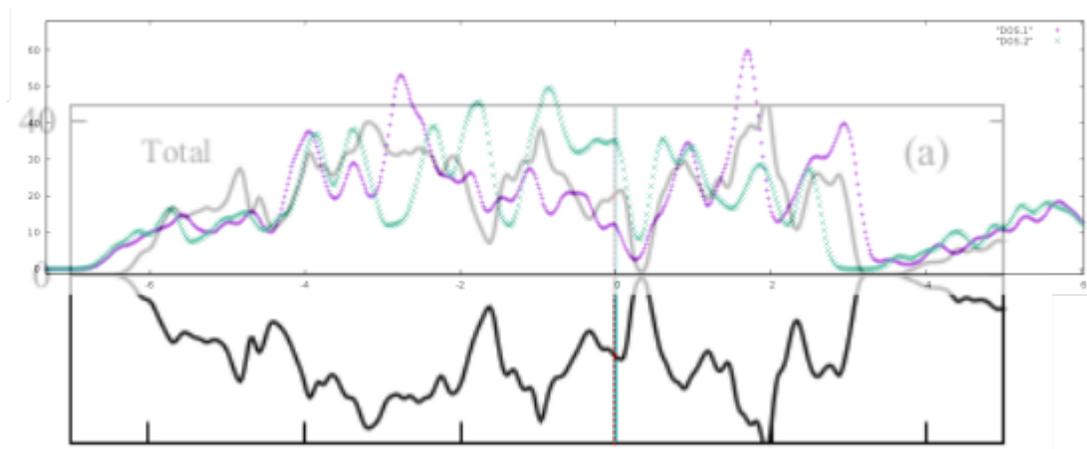


Figura 3.30. Comparacion entre las densidades de estados para $FeCr_2Se_4$ obtenidas y las del trabajo de *Min et al.* Se han superpuesto los resultados obtenidos con los publicados. Se pueden apreciar correspondencias en la forma general, destaca en particular el pequeño GAP cercano a la energía de Fermi.

Se presentan como aporte las estructuras de bandas 3.31 y 3.32. El numero de puntos se ha reducido en estas gráficas debido a la gran cantidad de recursos computacionales que consumen estos sistemas con una gran cantidad de átomos. Se puede distinguir la pequeña brecha de energía entre las bandas de valencia y de conducción, cabe destacar como la banda de valencia rebasa por sobre la energía de Fermi por lo que es de esperar que la conducción en este material se de principalmente por medio de los agujeros en la banda de valencia como portadores mayoritarios. Esto nos permite caracterizarlo como un semiconductor de tipo p. Sin embargo se debe resaltar que de acuerdo con el trabajo de *Min et al* este resultado obtenido a partir de la aproximación de tipo GGA no se corresponde del todo con las observaciones experimentales, en dicho trabajo se muestra como una aproximación de tipo GGA+U es mas efectiva para describir efectos magnéticos específicos, permitiendo resultados que se adaptan mejor a los datos experimentales. Así estos resultados constituyen una primera aproximación en la descripción de este sistema.

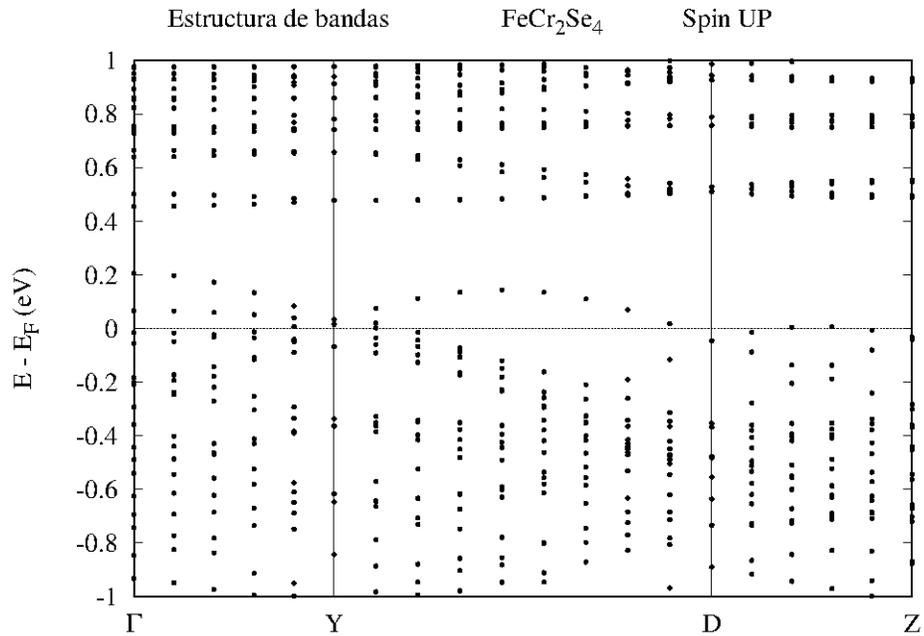


Figura 3.31. Estructura de bandas de energía Spin arriba para $FeCr_2Se_4$, obtenidas en este trabajo mediante FLEUR utilizando GGA.

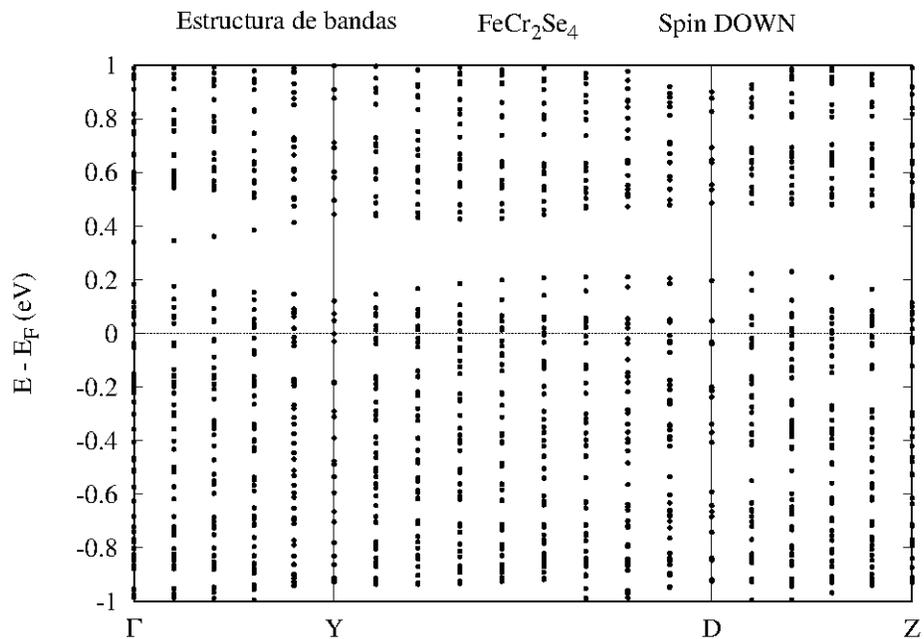


Figura 3.32. Estructura de bandas de energía Spin abajo para $FeCr_2Se_4$, obtenidas en este trabajo mediante FLEUR utilizando GGA.

3.2 Cálculos en Sulfuros de Hierro-Titanio y Hierro-Vanadio

A continuación trataremos los sistemas cristalinos de tipo monoclinico I_m^2 : $FeTi_2S_4$ y FeV_2S_4 . Expondremos las estructuras de bandas y densidad de estados obtenidas para las posiciones ideales sugeridas en la estructura así como para la estructura real con las desviaciones observadas mediante difracción de rayos X con refinamiento Ritvel en el trabajo de *Embaid et al* [22] utilizando los datos mostrados en 1.2 y 1.3. Se ha utilizado un calculo semejante al de la estructura $FeCr_2Se_4$.

3.2.1 $FeTi_2S_4$

En 3.33 b) se puede apreciar como las posiciones atómicas con una mayor alteración son las que conforman las capas de Titanio en los sitios MII 1.10.

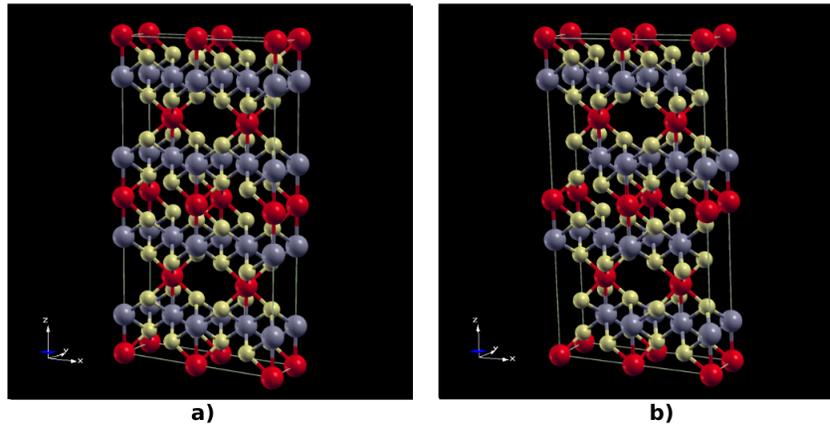


Figura 3.33. Súper celdas 2x1x2 de $FeTi_2S_4$ en sus formas a) ideal b) desplazada.

El $FeTi_2S_4$ tiene características ferrimagnéticas, como se menciona en 1.3.4. Los cálculos de bandas y densidad de estados realizados con FLEUR se configuraron para un magnetismo del hierro con un momento magnético de $2.2 \mu_B$. La densidades obtenidas para las súper celdas se presentan en 3.34, combinando los resultados en la estructura ideal (azul) y la real (rojo). Se muestran las densidades de estados totales y parciales de los elementos. Observando la densidad total se puede apreciar como aparece una pequeña brecha de energía, en especial para el caso ideal con Spin arriba. En general se puede decir que es un material conductor y que la densidad de estados apenas difiere de una estructura a otra, notando que las pequeñas diferencias están dadas por la contribución del titanio lo que concuerda con el hecho de ser este elemento el que presenta desplazamientos.

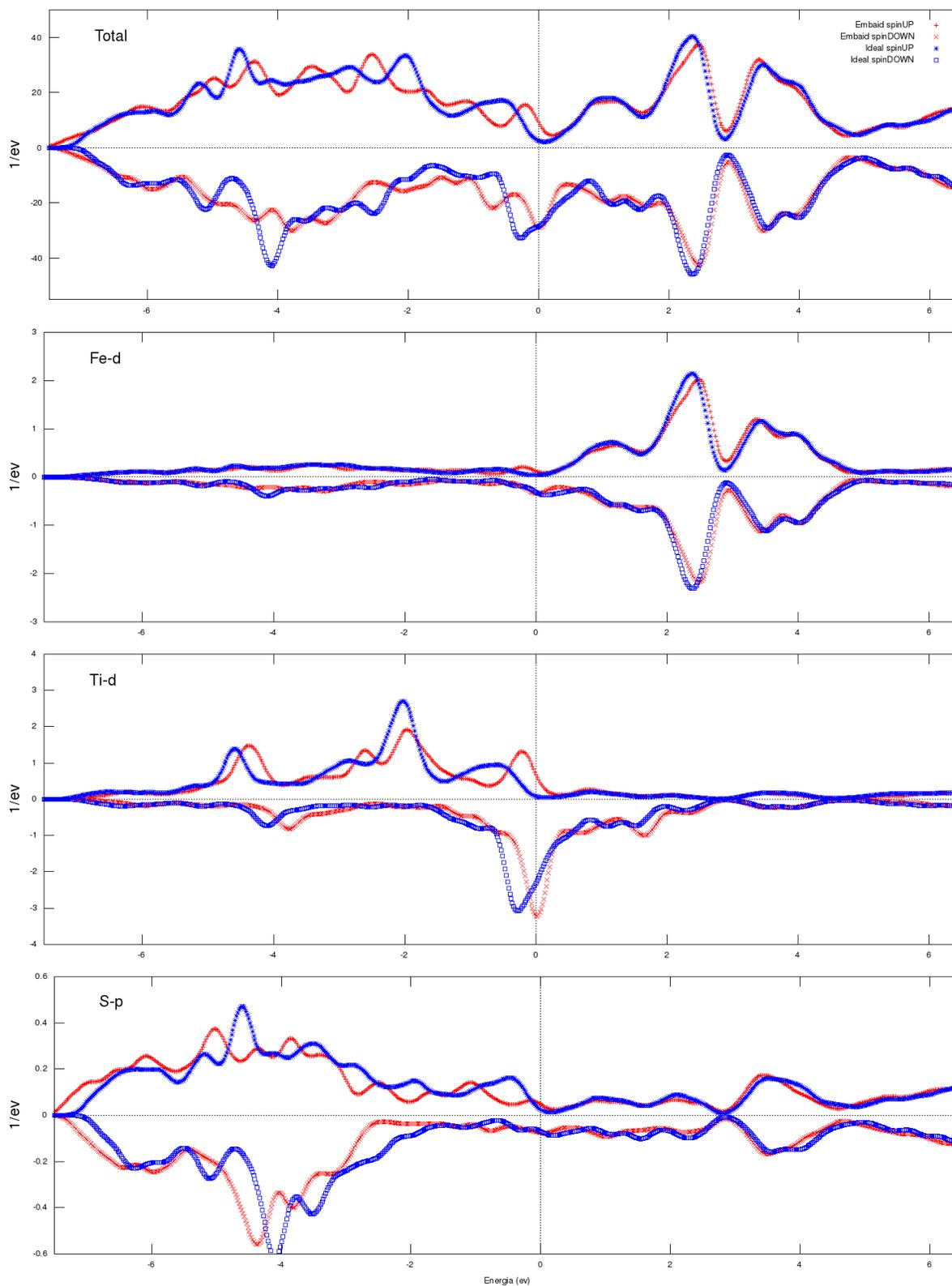


Figura 3.34. Densidades de estados total y parcial para los orbitales exteriores de los elementos, obtenidas mediante FLEUR para la súper celdas $2 \times 1 \times 2$ de $FeTi_2S_4$ en sus formas ideal (azul) y desplazada (rojo).

A continuación se encuentran las estructuras de bandas para Spin arriba y abajo de la estructura ideal 3.35 y real 3.36. Se puede distinguir en el caso ideal la pequeña brecha de energía antes mencionada, ubicándose cerca de 1ev por encima de la energía de Fermi y con un ancho cercano a los 0.5ev. Sin embargo este comportamiento solo aparece en la banda de los electrones con Spin arriba.

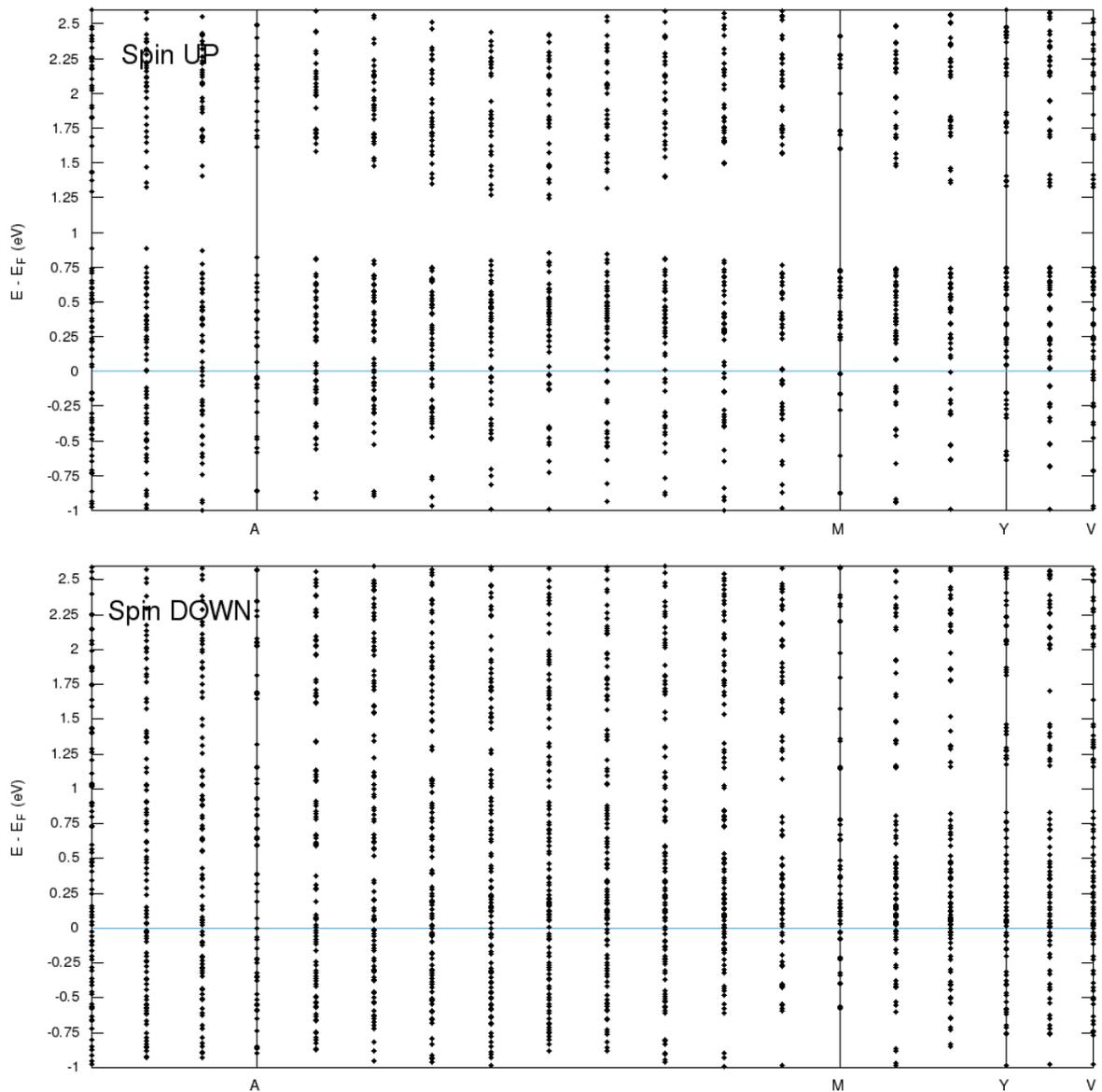


Figura 3.35. Estructuras de banda para la estructura ideal de $FeTi_2S_4$

En el caso de la estructura que hemos llamado real, se observó como la brecha para los electrones con Spin arriba disminuye. Sin embargo aparece una pequeña brecha justo sobre la energía de Fermi entre los vectores de onda $A \rightarrow M \rightarrow Y$. Para el Spin abajo la pequeña brecha desaparece.

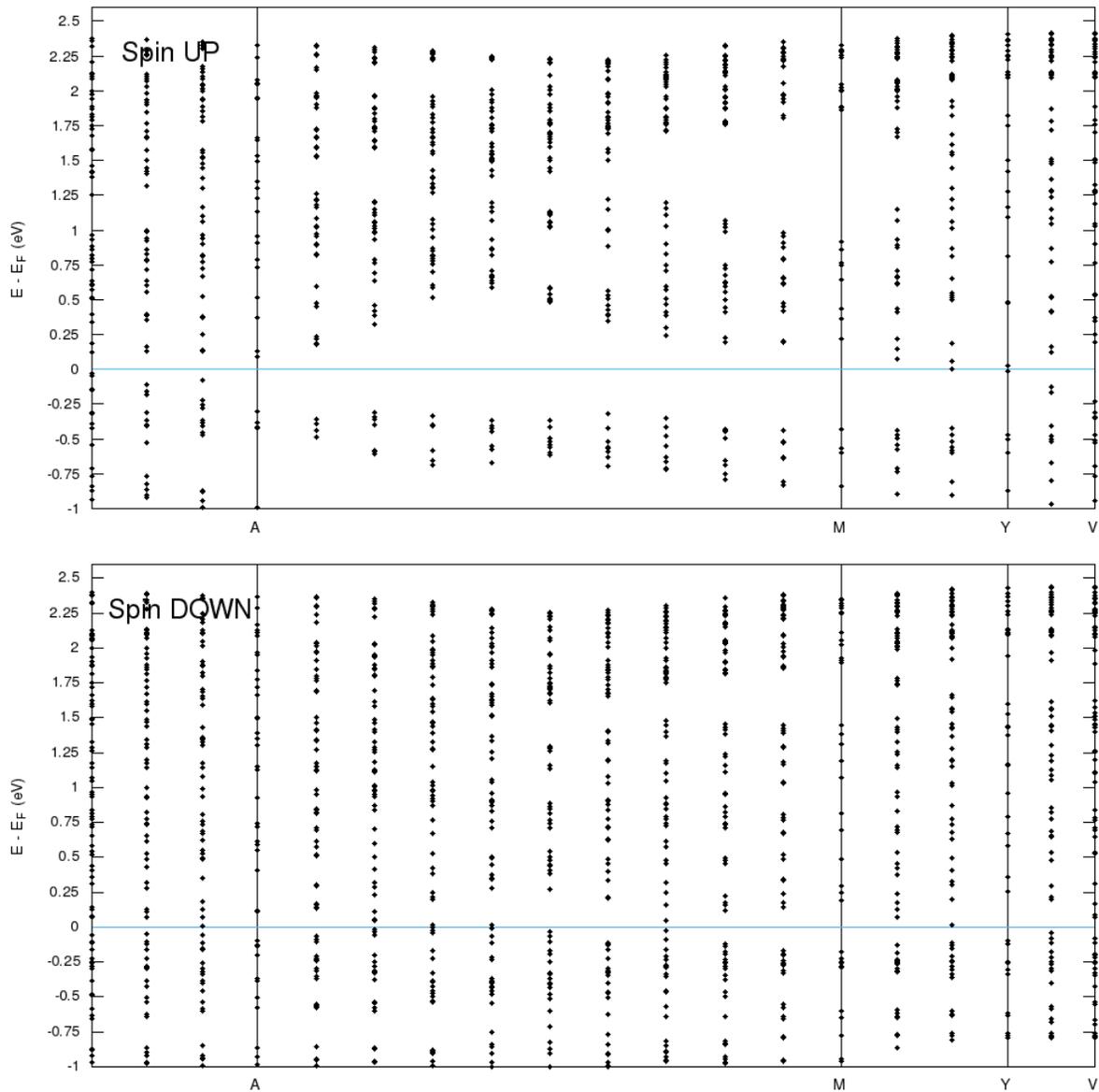


Figura 3.36. Estructuras de banda para las desviaciones reportada de $FeTi_2S_4$

3.2.2 FeV_2S_4

Para el caso de la estructura del FeV_2S_4 también se aprecia un corrimiento en los sitios MII en este caso ocupados por el Vanadio. Se aprecia la formación de escaleras en los planos (101) con una separación entre planos de alrededor de 4\AA .

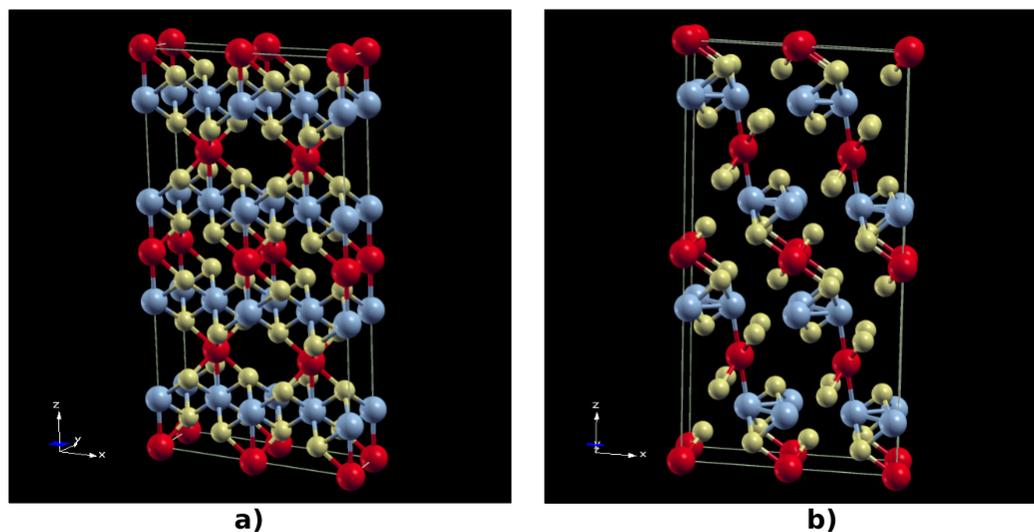


Figura 3.37. Súper celdas $2 \times 1 \times 2$ de FeV_2S_4 en sus formas a) ideal b) desplazada.

A diferencia del sistema anterior con Titanio, esta estructura esta caracterizada como antiferromagnética 1.3.4 por lo que en la configuración de los parámetros de entrada para el calculo de estructura de bandas y densidad de estados, se empleo el mismo esquema usado para $FeCr_2Se_4$ utilizando un momento magnético de $2.2 \mu_B$ en los elementos hierro y vanadio.

Las densidades de estados obtenidas tanto para la estructura ideal (azul) como la real (rojo), se pueden comparar en la gráfica 3.38. Como en el caso anterior, se observa una disminución en los estados accesibles de los electrones con Spin arriba, a continuación de la energía de Fermi. Este comportamiento es mas suave para la estructura ideal mientras que para la estructura real aparece un pico justo sobre dicha energía. En el caso de las densidades con Spin abajo no existe ningún tipo de brecha energética que deban salvar los electrones para alcanzar estados por encima de la energía de Fermi. En este caso si se pudo distinguir una variación importante entre las densidades de la estructura real e ideal, especialmente las densidades parciales de los orbitales d para el Hierro y el Vanadio. Podemos decir que los orbitales d del Vanadio tienen la contribución principal de estados accesible sobre la energía de Fermi para Spin arriba.

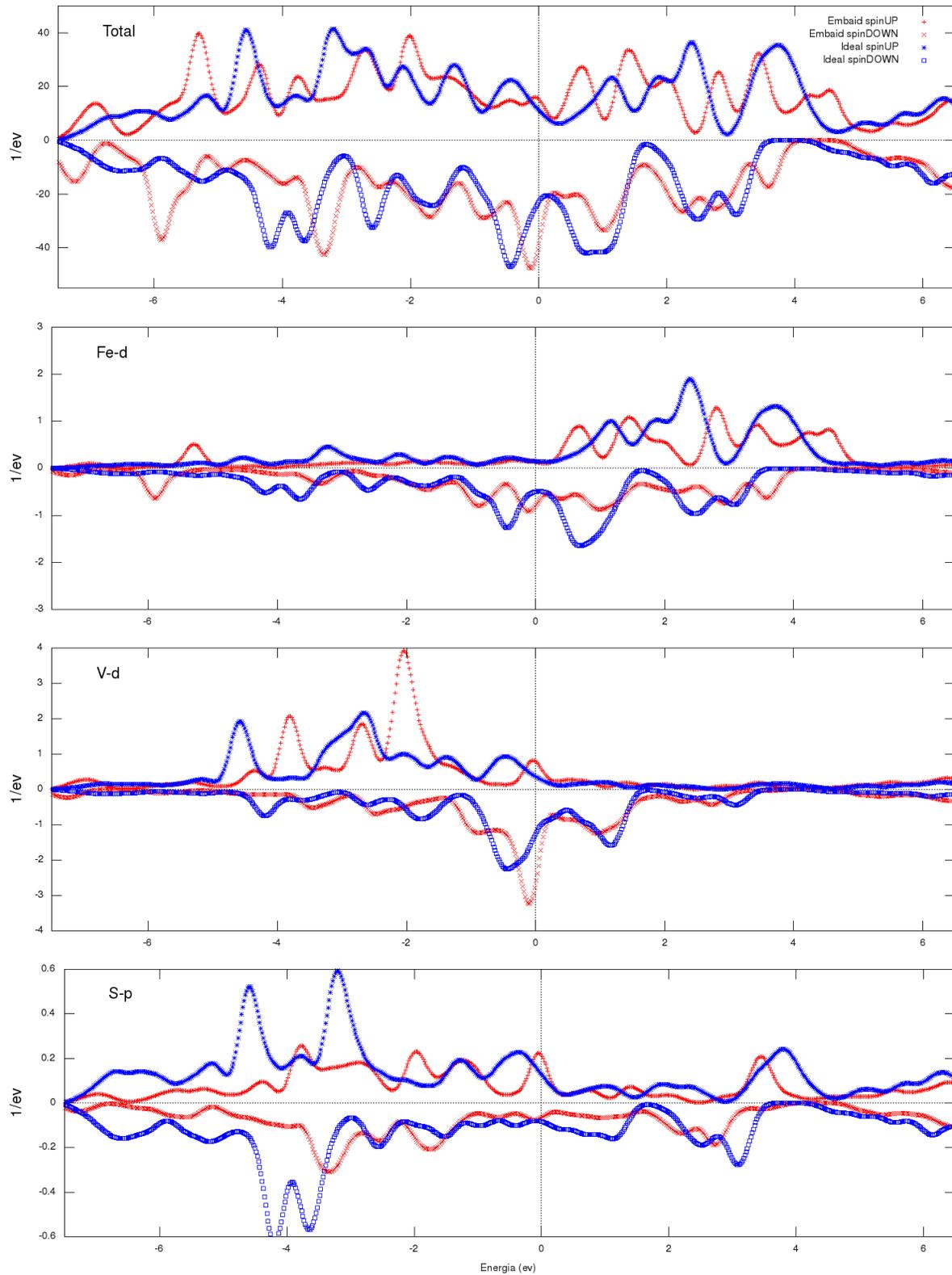


Figura 3.38. Densidades de estados total y parcial para los orbitales exteriores de los elementos obtenidas mediante FLEUR para la súper celdas 2x1x2 de FeV_2S_4 en sus formas ideal (azul) y desplazada (rojo).

El vector K_{ss} corresponde al vector de onda en la red recíproca asociado a los planos (101) de la red real de acuerdo a sus índices de Miller (hkl). Para su obtención se utilizó la siguiente relación [49]:

$$\mathbf{K} = \mathbf{G}(hkl) = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

Donde los vectores de la red recíproca fueron obtenidos mediante el entorno ASE con el comando `get_reciprocal_cell()` obteniendo:

$$\mathbf{a}^* = [8.52 \cdot 10^{-2}, \quad 0.00, \quad 2.81 \cdot 10^{-3}]$$

$$\mathbf{b}^* = [0.00, \quad 3.02 \cdot 10^{-1}, \quad 0.00]$$

$$\mathbf{c}^* = [-1.73 \cdot 10^{-18}, \quad 0.00, \quad 4.42 \cdot 10^{-2}]$$

Obteniendo $K_{ss} = [0.085, \quad 0.0, \quad 0.047]$

Podemos observar en 3.39 que no existe ningún tipo de brecha de energía entorno a K_{ss} en esta estructura de bandas para el caso ideal, lo que es de esperar ya que las separaciones entre los planos asociados a este vector es pequeña, así el paso de portadores de carga a través de esta dirección no presenta ninguna dificultad. No ocurre lo mismo en el caso real donde la separación de estos planos "escalera" es considerable y en 3.40 se puede distinguir como existe cierta limitación de los portadores de carga para transitar por esta dirección si poseen Spin arriba. Podemos decir entonces que para la estructura real existe cierta anisotropía en la conductividad de portadores con Spin arriba en la dirección de K_{ss} .

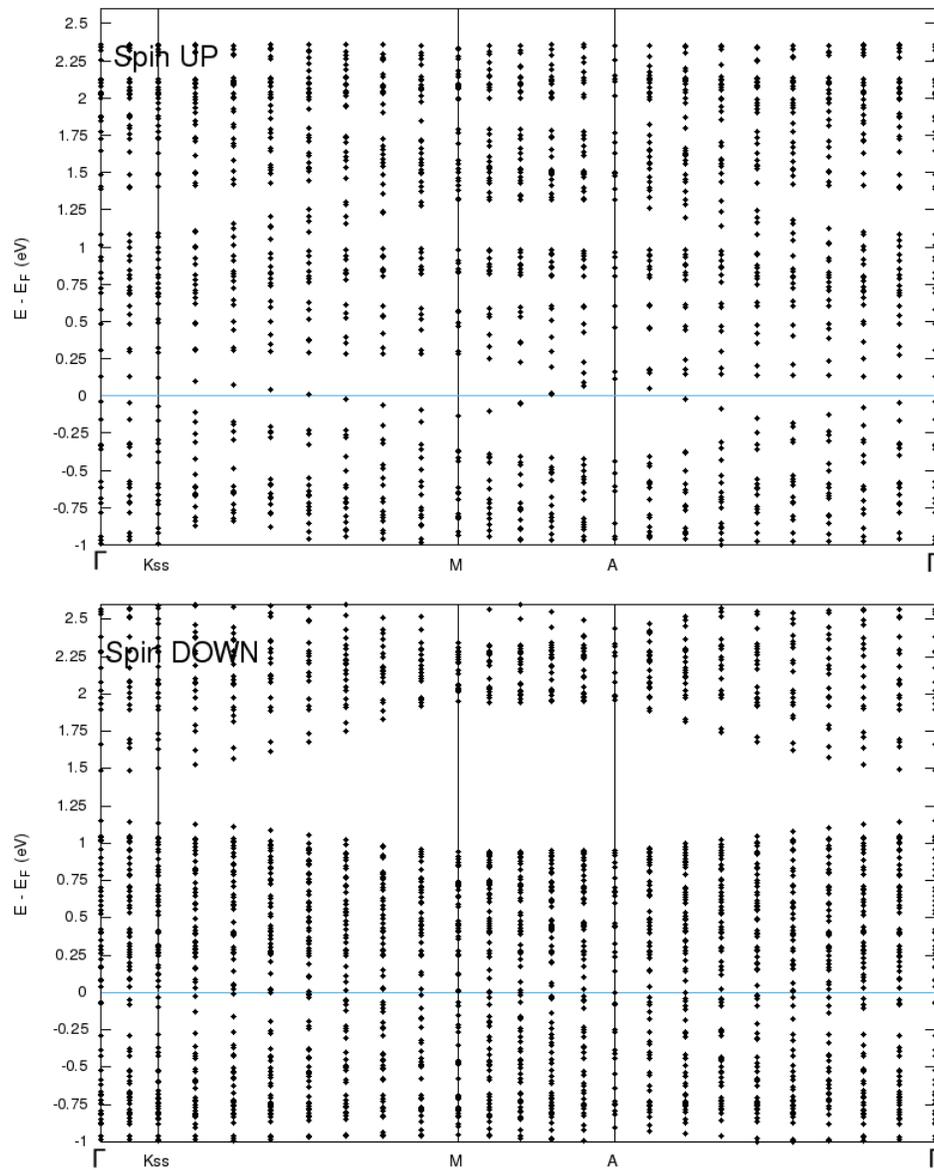


Figura 3.39. Estructuras de banda para la estructura ideal de FeV_2S_4

La estructura de bandas para el caso real presentada en 3.40, muestra una brecha de energía entre $\Gamma \rightarrow M$ pasando por el vector K_{ss} presentando un ancho menor a 0.25eV. Por su parte en la banda para Spin abajo desaparece casi por completo cualquier brecha sobre la energía de Fermi salvo algo muy pequeño entorno a M .

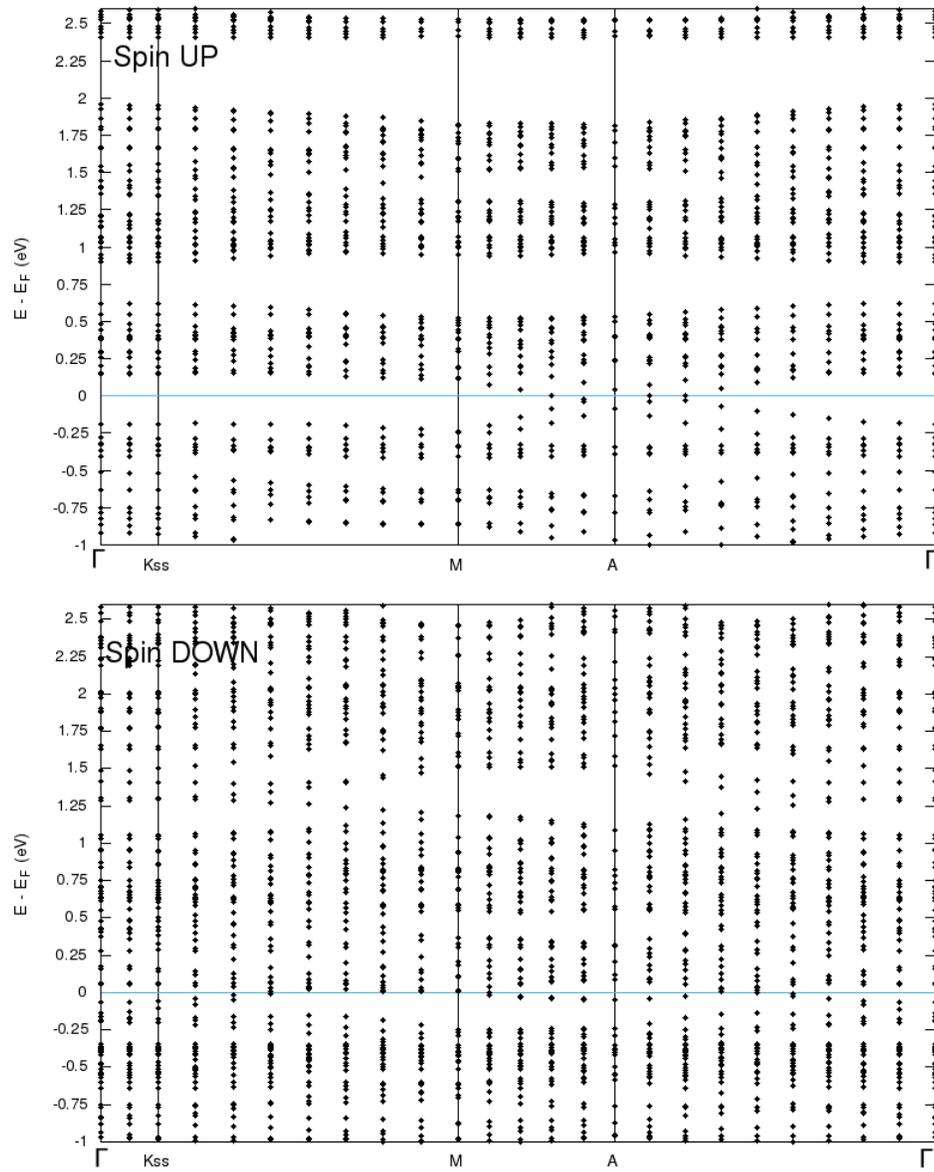


Figura 3.40. Estructuras de banda para las desviaciones reportada de FeV_2S_4

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se consiguió comparar el efecto del desplazamiento en las posiciones atómicas, sobre las densidades de estados de las estructuras monoclinica del $FeTi_2S_4$ y FeV_2S_4 . Sin embargo como se demostró en la experiencia con la estructura del mismo grupo espacial $FeCr_2Se_4$, sus comportamientos magnéticos son complejos y por ello requieren una configuración mas detallada en algunos de sus parámetros en el archivo de entrada o la activación de interacciones como en el efecto Janh-Teller que permita una aproximación mas cercana al problema real. El aporte en estas estructuras complejas y poco estudiadas puede ser considerada como una aproximación básica en el entendimiento de su comportamiento electrónico, que podría ser mejorada implementando características avanzadas del programa FLEUR.

Se consiguió profundizar el conocimiento en tópicos de la física del estado solido como los modelos de la teoría de bandas y la teoría del funcional de densidad. Parte de este aprendizaje se encuentra plasmado en el marco teórico como un capitulo para introducirse en el tema y poder profundizarlo mediante una nutrida bibliografía. Una aporte mas lo constituye la investigación en el uso y configuración de toda una serie de programas empleados en la resolución y tratamiento de los cálculos cuánticos, que se encuentra resumida en el capitulo de métodos así como las guías creadas para facilitar la instalación en sistemas operativos basados en Linux. También se creo un laboratorio que reúne todo el software en una maquina virtual que podemos ejecutar en otros sistemas operativos. Todo esto permite configurar de manera eficiente una serie de computadores para cálculos de gran volumen, esto fue posible experimentarlo a pequeña escala con tres computadores.

El funcionamiento de los dos motores de cálculos empleados en este trabajo, FLEUR y GPAW, fue comprendido de manera paulatina ensayando una variedad de materiales muy conocidos y comprobando los resultados obtenidos con los de la literatura. Se encontró que el programa GPAW es una herramienta potente y fácil de utilizar para una gran variedad de estructuras pasando por materiales aislantes, semiconductores y conductores con magnetismos sencillos como el hierro, pero deficiente en la solución de las estructuras

mas complejas de este trabajo. Por su parte, el código FLEUR demostró una mayor resolución y rapidez a la hora de resolver los sistemas mas complicados lo que era de esperar de acuerdo con el método de calculo que implementa. Se espera que los aportes relacionados con el uso de estos programas facilite trabajos posteriores y reduzcan el tiempo en su aprendizaje. Es recomendable profundizar en el análisis de los resultados en su correlación con las características magnéticas y utilizar parámetros que permiten obtener gráficos de densidad de Spin. Otra característica interesante que debe explorarse en el programa FLEUR es el calculo de espectros de pérdida de energía de electrones (EELS Electron Energy Loss Spectroscopy) con la cual se podrían obtener espectros que se relacionan directamente con datos experimentales. También estudios de espectroscopia de fotoelectrones (PES Photoelectron spectroscopy), que utilizan el efecto fotoeléctrico para determinar características sobre la estructura electrónica del material de muestra, serviría para conseguir una retroalimentación de los cálculos obtenidos, con datos experimentales.

APÉNDICE A

A.1 Scripts de tipo *bash* creados para facilitar la instalacion guiada del motor de calculo FLEUR

Para hacer uso de este conjunto de instrucciones debemos copiar su contenido en un archivo de texto plano y guardarlo con extencion *.sh* luego lo ejecutamos desde la consola de comandos utilizando la instruccion *bash NombreArchivo.sh*.

Nota: A la hora de copiar el codigo desde este pdf puede tener inconvenientes con los espacios, se recomienda obtenerlos desde la referencia a continuacion: FLEUR [50].

Scrip de instalacion para FLEUR

```

1  #!/bin/bash
2
3  #                               Configuracion para debian 9 stretch en 64bit
4  #   Librerias necesarias para la correcta instalacion de FLEUR y FLEUR_MPI
5  #
6  #
7  #   Diego C. Espina – UCV-Ciencias – Escuela de fisica – Laboratorio de magnetismo
8  #
9  # 8/diciembre/2018
10 #
11 #####
12 clear
13 echo "                               FLEUR y FLEUR_MPI "
14 echo "          INSTALACION DE LIBRERIAS Y AJUSTES NECESARIOS"
15 echo "          Para Debian 9 stretch en 64 bit"
16 echo "          "
17 echo "          "
18 echo "   DESCARGA el paquete FLEUR MaX Release 3 of Version 0.27 de la web www.flapw.de"
19 echo ""
20 echo "          "
21 echo -n "Presiona ENTER ... "
22 read
23 echo "          "
24
25 firefox --new-window www.flapw.de/pm/index.php?n=FLEUR.Downloads
26
27 echo "   DESCOMPRIMA Y GUARDE la carpeta < fleur > donde se hubica setup.sh"

```

```

28 echo "      "
29 echo -n "Presiona ENTER ... "
30 read
31 echo "      "
32
33 nautilus --browser . &
34
35 echo -e "\r "
36
37 echo "      "
38 echo "      IMPORTANTE: Para configurar en cluster es aconsejable haber creado un "
39 echo "      usuario mpiuser en cada computador, puede usar otro nombre de usuario "
40 echo "      pero debe ser el mismo en casa maquina a fin de evitar errores molestos. "
41 echo "      "
42 echo "      Para crear un nuevo usuario utilice el comando $ adduser mpiuser "
43 echo "      Luego puede ingresar desde la consola con el comando $ su -nombreusuario"
44 echo "      "
45 echo "      "
46
47
48 #####
49 echo "      "
50 echo -n "Introduzca su nombre de usuario (usuario@host): "
51 read USUARIO
52 echo "      "
53 #####
54 echo "A continuacion se pedira la clave del root y debera modificar luego"
55 echo " el archivo sources.list "
56 echo "Comente las lineas que inician con -> deb cdrom: colocando un "
57 echo " numeral -> #deb cdrom: "
58 echo "  Guarde con CTRL+X . "
59 #####
60 echo "      "
61 echo -n "Presiona ENTER para continuar o cancela con CTRL+Z..."
62 read
63 echo "      "
64 #####
65 echo -n "Clave del root"
66 echo "      "
67 su -c "apt-get install sudo && echo \"\$USUARIO ALL=(ALL:ALL) ALL\" >> /etc/sudoers" root
68
69 sudo nano /etc/apt/sources.list
70 echo "      "
71 echo "      Actualizando repositorios "
72 echo "      "
73 sudo apt-get update
74 echo "      "
75 echo "      Instalando CMAKE "
76 echo "      "
77 sudo apt-get install -y cmake
78 echo "      "
79 echo "      Instalando GFORTRAN "
80 echo "      "
81 sudo apt-get install -y gfortran
82 echo "      "

```

```

83 echo " Instalando LIBXML2 "
84 echo " "
85 sudo apt-get install -y libxml2
86 sudo apt-get install -y libxml2-dev
87 echo " "
88 echo " Instalando LIBBLAS "
89 echo " "
90 sudo apt-get install -y libblas-dev
91 echo " "
92 echo " Instalando LIBLAPACK "
93 echo " "
94 sudo apt-get install -y liblapack-dev
95 echo " "
96 echo " Instalando GNUPLOT "
97 echo " "
98 sudo apt-get install -y gnuplot
99 echo " "
100 echo " Instalando OPENMPI "
101 echo " "
102 sudo apt-get install -y libopenmpi-dev
103 echo " "
104 echo " Instalando SCALAPACK "
105 echo " "
106 sudo apt-get install -y libscalapack-mpi-dev
107 echo " "
108 echo " Instalando openssh-server "
109 echo " "
110 sudo apt-get install -y openssh-server
111 echo " "
112 echo " Instalando openssh-client "
113 echo " "
114 sudo apt-get install -y openssh-client
115 echo " "
116 echo " Instalando NFS "
117 echo " "
118 sudo apt-get install -y nfs-kernel-server
119 sudo apt-get install -y nfs-common
120 sudo apt-get install -y portmap
121
122
123 echo " "
124 echo " Configuracion e instalacion de FLEUR y FLEUR_MPI "
125 echo " Machine: GITLAB "
126
127 cd fleur
128 ./configure.sh -m GITLAB && cd build && make -j && ctest && sudo make install
129 #####

```

Scrip de configuracion de usuario maestro para uso de fleur_MPI.

El uso eficiente de FLEUR en las supercomputadoras modernas está garantizado por la paralelización híbrida MPI / OpenMP. [35] Para conseguir un mayor provecho de esta

heramienta en posible distribuir el calculo entre una red de computadores interconectados que es conocida como cluster. Fleur cuenta con una version paralelizable fleur_MPI. En el script a continuacion se encuentra el procedimiento de configuracion para el computador maestro del cluster.

```

1 #!/bin/bash
2
3 #           Configuracion para debian 9 stretch en 64bit
4 #           CLUSTER
5 #
6 #
7 #           Diego C. Espina – UCV-Ciencias – Escuela de fisica – Laboratorio de magnetismo
8 #
9 # 8/diciembre/2018
10 #
11 #####
12 clear
13 echo "                CLUSTER MASTER"
14 echo "                INSTALACION DE LIBRERIAS Y AJUSTES NECESARIOS"
15 echo "                Para Debian 9 stretch en 64 bit"
16 echo " "
17 echo " "
18 echo " "
19 echo " IMPORTANTE: Para configurar en cluster es aconsejable haber creado un "
20 echo " usuario mpiuser en cada computador, puede usar otro nombre de usuario "
21 echo " pero debe ser el mismo en casa maquina a fin de evitar errores molestos. "
22 echo " "
23 echo " Para crear un nuevo usuario utilice el comando $ adduser mpiuser "
24 echo " Luego puede ingresar desde la consola con el comando $ su -nombreusuario"
25 echo " "
26 echo " "
27 #####
28 echo " "
29 echo -n "Preciona ENTER para continuar o cancela con CTRL+Z..."
30 read
31 echo " "
32 #####
33 su -c "apt-get install sudo && echo \"mpiuser ALL=(ALL:ALL) ALL\" >> /etc/sudoers" root
34 echo " "
35 echo " Actualizando repositorios "
36 echo " "
37 sudo apt-get update
38 echo " "
39 echo " Instalando servicio SSH cliente "
40 echo " "
41 sudo apt-get install -y openssh-client
42 echo " "
43 echo " Instalando servicio SSH servidor "
44 echo " "
45 sudo apt-get install -y openssh-server
46 echo " "
47 #####
48 echo " "
49 echo " A continuacion se creara la clave para el acceso automatico entre nodos"

```

```

50 echo "      La recomendacion es dejar todo por defecto y la frase vacia asi obtendremos"
51 echo "      una clave tipo rsa."
52 echo "      "
53 echo -n "Preciona ENTER para continuar o cancela con CTRL+Z..."
54 read
55 echo "      "
56 #####
57 echo "      "
58 echo "      Configurando clave para SSH      "
59 echo "      "
60 ssh-keygen
61 #####
62 echo "      "
63 echo "      Debemos generar una clave rsa en cada nodo del cluster y tener configurado"
64 echo "      el archivo /etc/host del mismo modo. Se deben configurar      "
65 echo "      direcciones ip fijas en cada maquina."
66 echo "      Ejemplo:"
67 echo "      #CLUSTER"
68 echo "      192.168.1.1          master"
69 echo "      192.168.1.2          client1"
70 echo "      192.168.1.3          client2"
71 echo "      .                    .      "
72 echo "      .                    .      "
73 echo "      "
74 echo -n "Preciona ENTER para continuar o cancela con CTRL+Z..."
75 read
76 echo "      "
77 sudo gedit /etc/hosts
78 #####
79 echo "      "
80 echo "      En este punto debe poder ingresar a cualquiera de sus nodos con el comando:"
81 echo "      $ ssh user@host"
82 echo "      "
83 echo "      Ejemplo"
84 echo "      $ ssh mpiuser@master"
85 echo "      $ ssh mpiuser@client1"
86 echo "      "
87 echo "      Pero aun se le solicitara la clave del usuario remoto."
88 echo "      Debe compartir la clave entre nodos utilizando el comando:"
89 echo "      $ ssh-copy-id -i ~/.ssh/id_rsa.pub user@host"
90 echo "      "
91 echo "      Y agregamos la clave privada en cada nodo con el comando:"
92 echo "      $ ssh-add ~/.ssh/id_rsa"
93 echo "      "
94 echo "      Finalmente reiniciamos el servicio con:"
95 echo "      $ ssh-agent"
96 echo "      "
97 echo "      En este punto podrá ingresar entre nodos sin que se requiera la clave."
98 echo "      "
99 echo -n "Preciona ENTER para continuar o cancela con CTRL+Z..."
100 read
101 echo "      "
102 #####
103 echo "      "
104 echo "      Instalando NFS (Network File System)"

```

```

105 echo "      "
106 sudo apt-get install -y nfs-kernel-server
107 sudo apt-get install -y nfs-common
108 sudo apt-get install -y portmap
109 #####
110 echo "      "
111 echo "      "
112 echo "      "
113 echo "      ESTE PASO SOLO LO DEBE EJECUTAR SI SE ENCUENTRA EN EL MASTER "
114 echo "      "
115 echo "      A continuacion se creara una carpeta /Cloud en este usuario."
116 echo "      Esta carpeta compartida permite el intercambio entre nodos."
117 echo "      "
118 echo "      "
119 echo "      _____"
120 echo "      client1 corresponde al nombre asignado a la ip de uno de los nodos, debe haber"
121 echo "      una linea como esta para cada nodo del cluster."
122 echo "      Se abraira el archivo /etc/exports modifiquelo con una linea paraecida a esta:"
123 echo "Ejemplo:      "
124 echo "      /home/mpiuser/Cloud      client1(rw, sync, no_root_squash, no_subtree_check)"
125 echo "      _____"
126 echo "      "
127 echo -n "Preciona ENTER para continuar o cancela con CTRL+Z..."
128 read
129 echo "      "
130 mkdir ~/Cloud && cd ~/ && chmod ugo+wx Cloud && sudo gedit /etc/exports
131 sudo exportfs -a && sudo systemctl restart nfs-kernel-server
132 echo "      "
133 echo "      "
134 echo "      LISTO ! ! ! "
135 echo "      "
136 echo "      "
137 #####

```

Scrip de configuracion de nodo para uso de fleur_MPI.

```

1  #!/bin/bash
2  #          Configuracion para debian 9 stretch en 64bit
3  #          CLUSTER
4  #
5  #
6  #          Diego C. Espina - UCV-Ciencias - Escuela de fisica - Laboratorio de magnetismo
7  #
8  # 8/diciembre/2018
9  #
10 #####
11 clear
12 echo "          CLUSTER CLIENT"
13 echo "          INSTALACION DE LIBRERIAS Y AJUSTES NECESARIOS"
14 echo "          Para Debian 9 stretch en 64 bit"
15 echo "      "
16 echo "      "
17 echo "      "

```

```

18 echo "      IMPORTANTE: Para configurar en cluster es aconsejable haber creado un "
19 echo "      usuario mpiuser en cada computador, puede usar otro nombre de usuario "
20 echo "      pero debe ser el mismo en casa maquina a fin de evitar errores molestos. "
21 echo "      "
22 echo "      Para crear un nuevo usuario utilice el comando $ adduser mpiuser "
23 echo "      Luego puede ingresar desde la consola con el comando $ su -nombreusuario"
24 echo "      "
25 echo "      "
26 #####
27 echo "      "
28 echo -n "Preciona ENTER para continuar o cancela con CTRL+Z..."
29 read
30 echo "      "
31 #####
32 su -c "apt-get install sudo && echo \"mpiuser ALL=(ALL:ALL) ALL\" >> /etc/sudoers" root
33 echo "      "
34 echo "      Actualizando repositorios "
35 echo "      "
36 sudo apt-get update
37 echo "      "
38 echo "      Instalando servicio SSH cliente "
39 echo "      "
40 sudo apt-get install -y openssh-client
41 echo "      "
42 echo "      Instalando servicio SSH servidor "
43 echo "      "
44 sudo apt-get install -y openssh-server
45 echo "      "
46 #####
47 echo "      "
48 echo "      A continuacion se creara la clave para el acceso automatico entre nodos"
49 echo "      La recomendacion es dejar todo por defecto y la frase vacia asi obtendremos"
50 echo "      una clave tipo rsa."
51 echo "      "
52 echo -n "Preciona ENTER para continuar o cancela con CTRL+Z..."
53 read
54 echo "      "
55 #####
56 echo "      "
57 echo "      Configurando clave para SSH "
58 echo "      "
59 ssh-keygen
60 #####
61 echo "      "
62 echo "      Debemos generar una clave rsa en cada nodo del cluster y tener configurado"
63 echo "      el archivo /etc/host del mismo modo. Es claro que se deben configurar "
64 echo "      direcciones ip fijas en cada maquina."
65 echo "      Ejemplo:"
66 echo "      #CLUSTER"
67 echo "      192.168.1.1          master"
68 echo "      192.168.1.2          client1"
69 echo "      192.168.1.3          client2"
70 echo "      Â·                  Â·"
71 echo "      Â·                  Â·"
72 echo "      "

```

```

73 echo -n "Preciona ENTER para continuar o cancela con CTRL+Z..."
74 read
75 echo " "
76 sudo gedit /etc/hosts
77 #####
78 echo " "
79 echo " En este punto debe poder ingresar a cualquiera de sus nodos con el comando:"
80 echo " $ ssh user@host"
81 echo " "
82 echo " Ejemplo"
83 echo " $ ssh mpiuser@master"
84 echo " $ ssh mpiuser@client1"
85 echo " "
86 echo " Pero aun se le solicitara la clave del usuario remoto."
87 echo " Debe compartir la clave entre nodos utilizando el comando:"
88 echo " $ ssh-copy-id -i ~/.ssh/id_rsa.pub user@host"
89 echo " "
90 echo " Y agregamos la clave privada en cada nodo con el comando:"
91 echo " $ ssh-add ~/.ssh/id_rsa"
92 echo " "
93 echo " Finalmente reiniciamos el servicio con:"
94 echo " $ ssh-agent"
95 echo " "
96 echo " En este punto podrá ingresar entre nodos sin que se requiera la clave."
97 echo " "
98 echo -n "Preciona ENTER para continuar o cancela con CTRL+Z..."
99 read
100 echo " "
101 #####
102 echo " "
103 echo " Instalando NFS (Network File System)"
104 echo " "
105 sudo apt-get install -y nfs-kernel-server
106 sudo apt-get install -y nfs-common
107 sudo apt-get install -y portmap
108
109 #####
110 echo " "
111 echo " "
112 echo " "
113 echo " ESTE PASO SOLO LO DEBE EJECUTAR SI SE ENCUENTRA EN UN NODO"
114 echo " "
115 echo " A continuacion se creara una carpeta /Cloud en este usuario."
116 echo " Esta carpeta compartida permite el intercambio entre nodos."
117 echo " "
118 echo " "
119 echo -n "Preciona ENTER para continuar o cancela con CTRL+Z..."
120 read
121 echo " "
122 mkdir ~/Cloud && cd ~/ && chmod ugo+wx Cloud
123 echo " "
124 echo " Montamos la carpeta que debe tener compartida nuestro master"
125 echo " "
126 echo " "
127 sudo mount -t nfs master:/home/mpiuser/Cloud /home/mpiuser/Cloud

```

```
128 df -h
129 echo "      "
130 echo "      Si todo esta bien debemos ver nuestra carpeta montada."
131 echo "      "
132 echo "      "
133 echo "              LISTO ! ! !      "
134 echo "      "
135 echo "      "
136 #####
```

APÉNDICE B

B.1 Scripts de tipo *bash* creados para facilitar la instalacion guiada del entorno ASE y el motor de calculo GPAW

Para hacer uso de este conjunto de instrucciones debemos copiar su contenido en un archivo de texto plano y guardarlo con extencion *.sh* luego lo ejecutamos desde la consola de comandos utilizando la instruccion *bash NombreArchivo.sh*.

Nota: A la hora de copiar el codigo desde este pdf puede tener inconvenientes con los espacios, se recomienda obtenerlos desde la referencia a continuacion: FLEUR [50].

Scrip de instalacion para ASE y GPAW

```

1 #!/bin/bash
2 #####
3
4 #           Configuracion para debian 9 stretch en 64bit
5 #   Librerias nesesarias para la corecta instalacion de ASE y GPAW
6 #
7 #
8 #   Diego C. Espina – UCV–Ciencias – Escuela de fisica – Laboratorio de magnetismo
9 #
10 # Mayo/2019
11 #
12 #####
13 clear
14 echo " "
15 echo "           INSTALACION DE LIBRERIAS Y AJUSTES NECESARIOS"
16 echo "           Entorno de simulacion atomica ASE y motor de calculo GPAW "
17 echo "           Para Debian 9 stretch en 64 bit"
18 echo " "
19 echo " "
20 #####
21 echo " "
22 echo -n "Introduce tu nombre de usuario (usuario@host): "
23 read USUARIO
24 echo " "
25 echo " Introduzca la clave del root. "
26 echo " "
27 #####

```

```

28 su -c "apt-get install sudo && echo \"\$USUARIO ALL=(ALL:ALL) ALL\" >> /etc/sudoers" root
29 sudo apt-get update
30 echo " "
31 echo " Python "
32 echo " "
33 sudo apt-get install -y python-dev
34 sudo apt-get install -y python3-dev
35 echo " "
36 echo " Instalando GNUPLOT "
37 echo " "
38 sudo apt-get install -y gnuplot
39 echo " "
40 echo " Librerias "
41 echo " "
42 sudo apt-get install -y python3-numpy
43 sudo apt-get install -y python3-scipy
44 sudo apt-get install -y python3-matplotlib
45 sudo apt-get install -y python3-ase
46 sudo apt-get install -y python-ase
47 sudo apt-get install -y libcanberra-gtk-module
48 sudo apt-get install -y python3-pip
49 sudo apt-get install -y python-pip
50
51 echo " Instalando LIBBLAS "
52 echo " "
53 sudo apt-get install -y libblas-dev
54 echo " "
55 echo " Instalando LIBLAPACK "
56 echo " "
57 sudo apt-get install -y liblapack-dev
58 echo " "
59
60 sudo apt-get install -y libxc-dev
61
62 sudo apt-get install -y gcc
63
64 echo " "
65 echo " ASE "
66 echo " "
67 python3 -m pip install ase
68
69 echo " "
70 echo " GPAW "
71 echo " "
72 python3 -m pip install gpaw
73 sudo apt-get install -y gpaw gpaw-data
74 #####

```

REFERENCIAS

- [1] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Jonh Wiley & Sons, Inc, eighth edición, 2005.
- [2] Giuseppe Pastori Parravicini Giuseppe Grosso. *Solid State Physics*. Academic Press, 2013.
- [3] Adrian E. Feiguin title =.
- [4] Wikipedia contributors. Density functional theory — Wikipedia, the free encyclopedia. https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Density_functional_theory&oldid=890459412, 2019. [Online; accessed 30-April-2019].
- [5] Weitao Yang Robert G. Parr. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. OXFORD UNIVERSITY PRESS, 1989.
- [6] Lars Nordstrom David J. Singh. *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*. Springer, second edición, 2006.
- [7] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Physical Review*, 50-24, 1994.
- [8] Carsten Rostgaard. The projector augmented-wave method. *arXiv.org*, arXiv:0910.1921v2 [cond-mat.mtrl-sci], 2009.
- [9] Xinzheng Li. All-electron $G_0 W_0$ code based on FP-(L)APW+lo and applications. *Physics Department of Freie Universität Berlin*, Ph.D thesis, 2008.
- [10] Hans Lüth Harald Ibach. *Solid-State Physics - An Introduction to Principles of Materials Science*. Springer, fourth edición, 2009.
- [11] Prof. Stephen A. Nelson. Introduction and symmetry operations. <https://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/introsymmetry.htm>, Tulane University. [This page last updated on 27-Aug-2013;].
- [12] Prof. Stephen A. Nelson. External symmetry of crystals, 32 crystal classes. <https://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/32crystalclass.htm>, Tulane University. [This page last updated on 20-Aug-2013;].

- [13] N. David Mermin Neil W. Ashcroft. *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers, 1976.
- [14] Bilbao Crystallographic Server. The k-vector types of space group $c2/m$ (12) [unique axis c]. <http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs/nph-kv-list?gnum=12&fig=f2omc&from=b&what=data>. [Updated on 15-May-2019;].
- [15] Leo K. Lamontagne. Band structures and the meaning of the wave vector k]. https://www.mrl.ucsb.edu/~seshadri/2018_218/Bands-k-space.pdf. [Updated on 16-May-2019;].
- [16] Published by Millicent Stone title =.
- [17] Ju Hong Kang y Sam Jin Kim. Neutron and mössbauer studies of $FeCr_2Se_4$. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2177412>, 2006.
- [18] I. KAWADA y H. WADA. Neutron tof diffraction studies of FeV_2S_4 and Fe_2VS_4 . *North-Holland Publishing Company, Physica* 105B:22.3-229, 1981.
- [19] Shigetoshi MURANAKA. Growth and electrical properties of $FeMe_2X_4$ ($Me = Ti, V$; $X = S, Se$) single crystals. <http://hdl.handle.net/2433/76503>, 1973.
- [20] B.P. Embaid F. Gonzalez-Jimenez, C.E. Scott. Unsupported fe-v mixed sulfides: Characterization and voep hydrodeporphyrinization. *Applied Catalysis A, General* 287:75–82, 2005.
- [21] B.P. Embaid F. Gonzalez-Jimenez. Spin density wave in $(Fe_xV_{3-x})S_4$ and the coexistence of normal and condensate states: A mössbauer study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 300:134-140, 2013.
- [22] B.P. Embaid O.M. Barrios, M.V. Bello. Blocking of iron magnetic moments and spin density wave in $FeTi_2S_4$ and Fe_2TiS_4 . <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165285>, 2019.
- [23] H. Hirai H. Wada H. Nakazawa, K. Tsukimura. Metal ordering in $(Fe, V)_3S_4$. *Acta Crystallographica*, B 39:532, 1983.
- [24] Hiroshi Nozaki y Hiroaki Wada. Magnetic properties of $Fe_xV_{3-x}S_4$ ($0 \leq x \leq 2$). *Journal of Solid State Chemistry*, 47:69-80, 1983.
- [25] G. Villers A. Marais y R. Vautier. Magnetic properties of the dichalcogenide $FeTi_2S_4$. *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, MAG-17, NO. 6, 1981.

- [26] E. M. Sherokalova N. V. Baranov. Magnetic order, field-induced phase transitions and magnetoresistance in the intercalated compound $Fe_{0.5}TiS_2$. *JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER*, 25, 2013.
- [27] O. YAMADA T. TAKAHASHI. Crystallographic and magnetic properties of the $Cd(OH)_2$, layer structure compound TiS_2 , containing extra iron. *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY*, 7:25-30, 1972.
- [28] F. JELLINEK. The structures of the chromium sulphides. *Acta Cryst*, 620:10, 1957.
- [29] Eisberg & Resnick. *Física Cuantica*. Limusa Wiley, 2011.
- [30] Stanislav Šimkovič Jozef Drga, Jozef Chovanec. Density of states and magnetic properties of Al_2O_3 , Cr_2O_3 and CrO_2 . https://www.researchgate.net/publication/279524787_DENSITY_OF_STATES_AND_MAGNETIC_PROPERTIES_OF_AL2O3_Cr2O3_AND_CrO2, 2015.
- [31] H C Choi S K Kwon B I Min, Seung Su Baik y J-S Kang. Electronic structures of magnetic semiconductors $FeCr_2Se_4$ and $Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2Se_4$. *New Journal of Physics*, 10, 2008.
- [32] Debian Project homepage. <https://www.debian.org>.
- [33] GPAW developers. <https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/index.html>.
- [34] GPAW developers . Doing a paw calculation. <https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/documentation/manual.html#doing-a-paw-calculation>.
- [35] . Fleur site. <https://www.flapw.de/site/>.
- [36] MaX Centre of Excellence. Fleur. <http://www.max-centre.eu/fleur/>. [Updated on May-2019].
- [37] . The fleur input generator. <https://www.flapw.de/site/inpgen/>.
- [38] . Xml based input file. <https://www.flapw.de/site/xml-inp/#xml-based-input-file>.
- [39] ASE-developers. tomic simulation environment. <https://wiki.fysik.dtu.dk/ase/index.html>.
- [40] Chemsoft. Chemsoft's guis for quantum chemistry. <https://www.chemsoft.ch/quachem.html>.

- [41] Anton Kokalj. Xcrysden. <http://www.xcrysden.org/Description.html>.
- [42] Sung J. Kang & Tadashi C. Ozawa . Balls & sticks. <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/toycrate/bs/index.html>.
- [43] FLEUR Documentation. all rmts. <https://aiida-fleur.readthedocs.io/en/develop/>.
- [44] Zoran Ikonić Pairot Moontragoon y Paul Harrison. Band structure calculations of *Si-Ge-Sn* alloys: achieving direct band gap materials. <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/22/7/012>, 2007.
- [45] Dimitris A. Papaconstantopoulos. *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids*. Springer, second edición, 2015.
- [46] Oleg V. Yazyev y Andras Kis. *MoS₂* and semiconductors in the flatland. *Materials Today*, 18, 2015.
- [47] Jiao Fen Zeng Jinming Qin Wenqing, Wu Jiajia. Mechanism study on flotation separation of molybdenite from chalcocite using thioglycollic acid as depressant. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijmst.2017.06.011>, 2017.
- [48] Jiao Fen Zeng Jinming Qin Wenqing, Wu Jiajia. Density functional theory study of flat and stepped *NaCl*(001). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.76.075401>, 2007.
- [49] Gwo-Ching Wang, Toh-Ming Lu title =.
- [50] Diegoclimbing - Scrip para la instalacion de FLEUR. <https://diegoclimbing.wordpress.com/2019/05/23/fleur-el-motor-de-calculo-con-codigo-abierto-mas-poderoso-para-aplicar-la-dft/>.