

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
en Nanociencias**

**Cálculo teórico de las propiedades electrónicas de la
escuterudita $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$ por el método de amarre fuerte Hückel
extendido**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

José Israel Paez Ornelas

Ensenada, Baja California, México
2017

Tesis defendida por
José Israel Paez Ornelas

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Donald Homero Galván Martínez
Director de tesis

Dr. Armando Reyes Serrato

Dr. Enrique Gómez Treviño



Dr. Sergio Fuentes Moyado
Coordinador del Posgrado en Nanociencias

Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

José Israel Paez Ornelas © 2017

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.

Resumen de la tesis que presenta **José Israel Paez Ornelas** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Cálculo Teórico de las Propiedades Electrónicas de la Escuterudita $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$ por el Método de Amarre Fuerte Hückel Extendido

Resumen aprobado por:

Dr. Donald Homero Galván Martínez
Director de tesis

Un cálculo teórico de las propiedades electrónicas de la escuterudita $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$ por el método de Hückel extendido es presentado en este trabajo, el cálculo de bandas de energía provee información sobre el carácter semimetálico de este compuesto, lo cual lo clasifica como un material no apto para aplicaciones termoeléctricas debido a la ausencia de un minigap cerca del nivel de Fermi (EF), sin embargo, el dopaje de este material con Cr o Ni en las posiciones de los Fe puede favorecer la apertura del mismo. Además, cerca del nivel de Fermi, la densidad de estados total y proyectada (pDOS) provee información sobre una fuerte hibridación entre los orbitales Yb-f's, Fe-d's y P-p's, también es posible inferir una masa efectiva grande de los diagramas de banda lo cual indica que este compuesto posee un comportamiento tipo fermión pesado. Se incluye también un análisis de la ocupación electrónica mediante análisis poblacional de Mülliken y como esta puede favorecer la aparición de una inestabilidad magnética mediante un COOHP (Crystal Orbital Overlap Hamiltonian Population).

Palabras clave: Escuterudita $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$, aplicaciones termoeléctricas, dopaje, fermión pesado, Método de Hückel extendido, inestabilidad magnética, hibridación.

Abstract of the thesis presented by **José Israel Paez Ornelas** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience.

Theoretical calculation of electronic properties of the skutterudite $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$ by the tight binding extended Hückel method.

Abstract approved by:

Dr. Donald Homero Galván Martínez
Thesis Director

A theoretical calculation of the electronic properties on $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$ filled skutterudite, by the extended Hückel method, is presented in this work, the calculation of energy bands yield indication of a semimetallic behavior of this compound, which classifies it as a material not suitable for thermoelectric applications, due to the absence of a minigap near the Fermi level (E_F), however, the doping of this material with Cr or Ni in the positions of the Fe can favor its opening. In addition, near the fermi level, the total and projected density of states (pDOS) provides support for the existence of a strong hybridization between the Yb-f's, Fe-d's and P-p's orbitals, it is also possible to infer a large effective mass of the diagrams of bands, which indicates that this compound has a heavy fermion type behavior. It also includes an analysis of the electronic occupation by Mülliken population analysis and how it can favor the appearance of a magnetic instability through a COOHP (Crystal Orbital Overlap Hamiltonian Population).

Keywords: Skutterudite $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$, thermoelectric applications, doping, heavy fermion, Extended Hückel Method, magnetic instability, hybridization.

Dedicatoria

A mis grandes motivadoras:

Mi esposa y mi hija.

Ana Gabriela y Elisa

A mis padres:

Israel y Blanca Estela

Pero especialmente:

para ti abuelo.

Agradecimientos

Durante estos dos años como estudiante de maestría son muchas las personas que han contribuido a mi formación, quisiera extender mi agradecimiento hacia ellos:

En primer lugar, quiero agradecer a la persona que inculco en mi desde muy pequeño el hábito del estudio, quien por las tardes me invitaba a pasar con él un momento de reflexión, en ocasiones, debo confesar muy en contra de mi voluntad de niño, pues yo lo que quería era salirme a jugar; Me enseñó matemáticas, inglés, historia y en fin, todo lo que fuera necesario, incluso me compró mi primer pizarrón de estudio, hoy, tengo mi propio pizarrón en casa, muchas gracias abuelo, por dedicarme ese tiempo.

A mi esposa y a mi hija, quienes han formado parte de esta aventura y en muchas ocasiones me dieron su apoyo incondicional en los momentos de desvelos y horas extendidas de trabajo.

Al Dr. Homero Galván por brindarme la oportunidad de trabajar con él y compartir conmigo su experiencia, por su visión de este campo que compartió, en donde la teoría se conjunta con la experimentación, por sus muchas explicaciones, consejos y motivación.

A los miembros del comité por los comentarios y observaciones recibidas, por el tiempo y la atención prestada durante la preparación de este trabajo.

A mis compañeros de generación por hacer que el tiempo de estudio fuera también un tiempo para construir grandes amistades.

A mis maestros de asignatura quienes me hicieron redescubrir el deseo por obtener conocimiento.

Al personal de CICESE-CNyN por su valioso apoyo durante esta etapa.

Al departamento de súper cómputo por las horas de servidor proporcionadas para la realización de este trabajo.

A CONACyT por la beca concedida para que esta etapa fuera posible.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatorias.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas.....	ix
Capítulo 1. Introducción.....	1
Capítulo 2. Antecedentes.....	7
Capítulo 3. Hipótesis y Objetivos.....	12
3.1 Hipótesis.....	12
3.2 Objetivos Generales.....	12
3.3 Objetivos Específicos.....	12
Capítulo 4. Teoría.....	13
4.1 Ecuación de Schrödinger.....	13
4.2 Función de Onda.....	14
4.3 Eigenvalores Característicos.....	16
4.4 Operador de Energía.....	17
4.5 Ecuación Secular.....	18
4.6 Método de Hückel Extendido.....	19
4.7 Aproximaciones.....	21
4.7.1 Electrón Independiente.....	21
4.7.2 Born-Oppenheimer.....	22
Capítulo 5. Metodología.....	23
5.1 YAeHMOP.....	23
5.1.1 Bind.....	23
5.1.2 Viewkel.....	24
5.2 Construcción de celda unitaria.....	24
5.3 Archivo de entrada.....	25

5.3.1	Geometry.....	25
5.3.2	Electrons.....	26
5.3.3	Parameters.....	27
5.3.4	Lattice.....	28
5.3.5	K points.....	28
5.3.6	Band.....	29
5.3.7	Average Propertis.....	30
5.3.8	DOS.....	30
5.3.9	COOP.....	31
5.3.10	Printing.....	32
5.4	Análisis de Simetría.....	34
5.5	Programas de Suavizado.....	35
5.6	Archivo de entrada para el sistema $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$	36
Capítulo 6. Resultados y Discusión.....		41
6.1	Propiedades Electrónicas.....	43
6.2	Densidad de Estados.....	45
6.3	Análisis Poblacional de Mülliken y Carga Neta.....	46
6.4	Crystal Orbital Overlap Hamiltonian Population (COOHP).....	47
6.5	Efectos del Dopaje.....	49
Capítulo 7. Conclusión.....		58
Literatura citada.....		59

Lista de figuras

Figura		Página
1	Ramas de la Ciencia.....	2
2	Consumo y Fuentes de energía	3
3	Coefficiente de Seebeck.....	8
4	Celda unidad $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$	41
5	Primera zona de Brillouin (FBZ).	43
6	Cálculo de Estructura de Bandas para $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$	44
7	Densidad de Estados Total (DOS) y Proyectada (pDOS).	45
8	Crystal Orbital Overlap Hamiltonian Population para el compuesto $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$	48
9	Estructuras de bandas dopadas con Cr	50
10	Densidad de Estados Total y Proyectada (dopajes con Cr)	51
11	Crystal Orbital Overlap Hamiltonian Population (dopajes con Cr).....	53
12	Estructuras de bandas dopadas con Ni	54
13	Densidad de Estados Total y Proyectada (dopajes con Ni)	55
14	Crystal Orbital Overlap Hamiltonian Population (dopajes con Ni).....	57

Lista de tablas

Tabla		Página
1	Contribuciones Orbitales (Conteo de Orbitales Atómicos).....	31
2	Parámetros atómicos utilizados para la escuterudita $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$	42
3	Análisis Poblacional de Mülliken $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$	47
4	Análisis Poblacional de Mülliken $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$ dopado con Cr	52
5	Análisis Poblacional de Mülliken $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$ dopado con Ni	56

Capítulo 1. Introducción

“Nothing exists except atoms and empty space; everything else is opinion”
Democritus (460-370B.C)

1.1 Introducción

Los antiguos griegos como Democritus y su mentor Leucippus figuraron la existencia de una entidad a la que llamaron átomo, la cual, existía en diferentes proporciones, era indestructible e invisible, por lo cual, su existencia no se podía verificar. Además, entre los antiguos pensadores griegos existía un firme código, el cual afirmaba que la naturaleza del universo podía ser descubierta únicamente por el pensamiento racional. Posteriormente, tras la inclusión del método científico, se han gestado eventos que se pueden denominar nexos de credibilidad, como la síntesis de Tropilio y Ciclopentadienilo, compuestos predichos como estables por el método de Hückel, las predicciones de cambios conformacionales realizadas por Walsh y el uso de la teoría de campo cristalino; para estos nexos, la teoría y la experimentación forman una relación simbiótica y el pensamiento racional aislado resulta insuficiente (Hoffmann, 1974).

Con el desarrollo del método científico y la tecnología, ha sido posible construir y ampliar nuestro conocimiento sobre la estructura de la materia. El concepto atómico de los griegos se ha visto enriquecido por los descubrimientos de otras partículas elementales, como el electrón, protón y neutrón. Abandonando la teoría atómica de Dalton para adentrarnos en una teoría atómica más exacta, mejor descrita por el modelo atómico de Bohr.

Gracias a los trabajos sobre cristalografía de rayos x realizados en 1913 por los científicos Bragg (Padre e Hijo) se marcó el inicio del estudio de la disposición de los átomos en los sólidos y se sentó la base para el estudio y clasificación de los mismos (Ashcroft & Mermin, 1976), la periodicidad presente en estas estructuras es definida bajo el concepto de red de Bravais, las cuales se presentan en catorce variaciones para tres dimensiones; dicha periodicidad constituye el fundamento de la física del estado sólido.

En la física del estado sólido la evolución de los sistemas computacionales, se ha convertido en una poderosa herramienta para la resolución de problemas complejos, como lo es el entendimiento del enlace químico, la distribución y estructura electrónica. En donde los sistemas se componen por muchos cuerpos, es decir, por arreglos periódicos de átomos. Son estos problemas los que se deben atacar en situaciones reales y para los cuales el uso de sistemas computacionales constituye una poderosa herramienta para la predicción.

La evolución de la ciencia en el día de hoy, no solo demuestra que se ha hecho necesario el uso de la experimentación como una parte fundamental del método científico, sino que además, durante los últimos años la computación científica ha emergido como una tercera rama de la ciencia, es común que el día de hoy muchos trabajos teóricos o experimentales incluyan cálculos computacionales (Johansson, 2016).

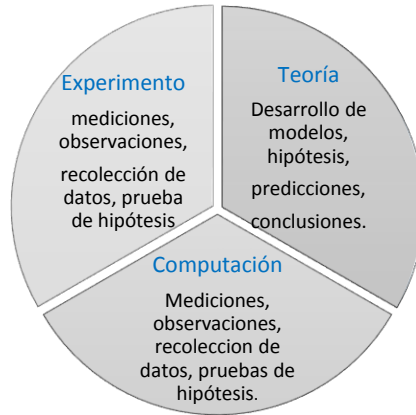


Figura 1. Ramas de la Ciencia. La Teoría, Experimentación y Computación son tratadas como un todo.

En esta época de desarrollo, la nanotecnología ha emergido como un área de la ciencia orientada hacia el diseño y funcionalización de nuevos materiales cuyas propiedades sean capaces de satisfacer las necesidades o demandas sociales, como lo es la demanda energética del futuro.

La humanidad enfrenta un enorme reto energético en el siglo XXI, debido a su dependencia y a la disminución de fuentes fósiles disponibles; además, las tecnologías basadas en combustibles fósiles, han dado como resultado el envenenamiento de nuestro planeta. El desarrollo de nuevos materiales será la clave para un futuro de energía limpia, segura y sustentable (García-Martínez, 2009).

Los investigadores están centrando sus esfuerzos en el desarrollo de nuevos materiales que puedan ser implementados en la obtención de energía, ya sea para energía renovable o no renovable. Por energía renovable se hace referencia a energía limpia, es decir, aquellos sistemas que obtienen su energía como resultado de un flujo natural, persistente y repetitivo, mientras que por no renovable, se hace referencia a energía obtenida de depósitos que permanecen estáticos hasta ser perturbados por la interacción humana; la energía obtenida de estos no obedece un flujo repetitivo (Twidell & Weir, 2015).

En la figura 2 se muestra la distribución de consumo energético entre los principales sectores, así como las fuentes utilizadas según un estudio reciente realizado por la administración de información de energía de estados unidos.

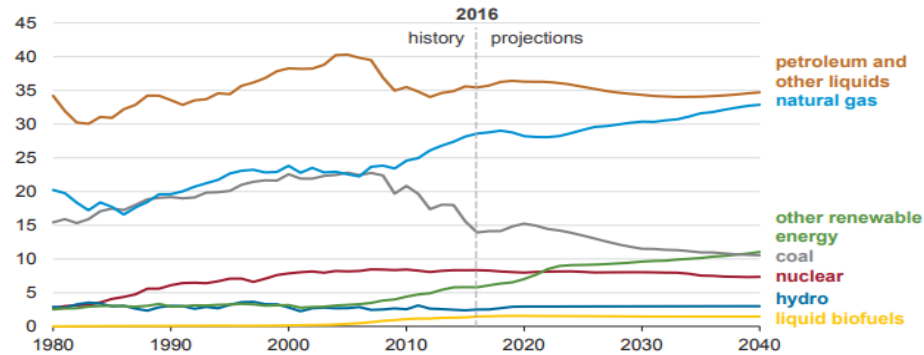


Figura 2. Consumo y Fuentes de energía. (a) Desglose del consumo de energía en marzo de 2016

Si bien existe un gran interés por lograr que los recursos renovables se conviertan en la primera fuente para la obtención de energía, el segundo reto concierne al desarrollo de dispositivos capaces de minimizar las pérdidas de energía. Es decir, dispositivos con una mayor eficiencia técnica, la cual se define como la cantidad de energía útil de salida como fracción de la energía de entrada. Las eficiencias para algunos dispositivos de uso común son: estaciones de poder (carbón y petróleo 35%, turbina de gas 45%, nuclear 30%), automóvil 10%, generador eléctrico 95%, panel fotovoltaico 17%, foco incandescente 2.5% y LEED 12% (Twidell & Weir, 2015).

Tales eficiencias son el resultado de la ineficiencia en los procesos de transformación, dando como resultado la generación de calor residual, debido a que la energía de entrada para un dispositivo de energía renovable no tiene costo, podría pensarse que no implica una pérdida económica, sin embargo, la cantidad de energía no utilizada representa un derrame económico.

Aproximadamente la tercera parte de la energía consumida por la industria manufacturera de los E.U.A. se desperdicia como calor residual y se descarga en la atmósfera. Se estima que el calor residual excede los 10 quads/año, una cantidad equivalente a 1.72 miles de millones de dólares de barriles de petróleo, aproximadamente 81.18 miles de millones de dólares, únicamente para este sector (Wright-Mark, 2017).

Los materiales denominados termoeléctricos, permiten la conversión de energía térmica a eléctrica o viceversa, a partir de la conversión de un gradiente de temperatura en electricidad (Efecto Seebeck) y viceversa (Efecto Peltier), por lo cual estos materiales pueden ser empleados principalmente como generadores termoeléctricos o refrigeradores. Situándolos como una alternativa para la generación de energía limpia (García-Martínez, 2009), además, debido al amplio espectro de aplicación de los generadores termoeléctricos (GTEs) se proyecta que estos se incluyan en aplicaciones industriales, automotrices, aéreas, espacial, de vestimenta tecnológica, etc.. (Aranguren, Araiz, Astrain, & Martínez, 2017).

El primer registro que se tiene sobre la implementación de estos materiales corresponde al uso de radios termoeléctricos usados durante la segunda guerra mundial, posterior a ello, en 1954 Chrysler reporta la instalación del primer sistema termoeléctrico para el control de clima en un automóvil, organizaciones como la “National Aeronautics and Space Administration” (NASA) utilizan dispositivos termoeléctricos como la principal fuente de poder para su uso en misiones espaciales, como las naves espaciales Voyager y Cassini las cuales emplean generadores termoeléctricos de radioisótopos como fuente de energía, haciendo uso de ^{238}Pu y SiGe como material termoeléctrico (García-Martínez, 2009).

El desempeño de un material como termoeléctrico queda caracterizado por su figura de mérito zT , al día de hoy los termoeléctricos que se encuentran en el mercado tiene valores que oscilan entre 1-2 por lo cual existe un gran interés en incrementar este valor (Zheng, 2011). De acuerdo con Han, Li, y Dou en orden de lograr desarrollar un dispositivo capaz de competir con eficiencias de conversión mayores a 40% es necesario valores para $ZT \sim 3$ (2014).

Aunado a la búsqueda por elevar los valores de la figura de mérito, existe un interés por desarrollar materiales libres de plomo y telurio, que sean más baratos y requieran de elementos abundantes y menos tóxicos que puedan ser escalados fácilmente a nivel industrial. Esta búsqueda es actualmente motivada por una serie de programas puestos en marcha en la Unión Europa, como lo es “Waste from Electrical and Electronic Equipment (WEEE)” y “Restriction of Hazardous Substances (RoHS)” (Rull-Bravo, Moure, Fernández, & Martín-González, 2015).

De modo que el campo de investigación y desarrollo en materiales termoeléctricos es un tema de actualidad y en crecimiento, Slack propone una nueva estrategia en orden de lograr un aumento en la figura de mérito bajo en el concepto “Phonon Glass and Electron Crystal” (PGEC), esta clase de materiales

debe caracterizarse por conducir electricidad como un cristal y tener una baja conductividad térmica, estando ambos factores interrelacionados con la figura de mérito (1997).

Debido a que los vidrios no presentan estructuras cristalinas, es decir, son amorfos, sus estructuras carecen de periodicidad y obedecen más un carácter de disposición aleatoria de átomos, en tal disposición, los átomos actúan como dispersores de fonones, reduciendo el tiempo de propagación de los mismos. Slack propone la utilización de materiales de estructura abierta, por los cuales se hace referencia a sólidos cristalinos cuyas estructuras presenten cavidades que puedan ser ocupadas por átomos pesados que actúen como centros dispersores (Nolas, Morelli, & Tritt, 1999).

El material que cumple con estas características y se ha convertido en el material representativo de la PGEC es la escuterudita. El término escuterudita, se asocia al descubrimiento de un mineral en la región de Skuterud, Noruega. La extracción de este representaba una fuente de obtención de cobalto y níquel, desde su descubrimiento se ha empleado el término escuterudita para hacer referencia a compuestos con la misma estructura cristalina, también conocidos como esmaltitas (Rull-Bravo et al., 2015).

Presentan una estructura abierta cúbica con fórmula general TPn_3 y grupo espacial $Im\bar{3}$ (204), donde T representa un metal de transición y Pn es un elemento pnictógeno o nitrogenoide. La estructura presenta dos cavidades por celda unidad, las cuales pueden ser ocupadas por átomos con un radio iónico menor que la cavidad, para dar lugar a estructuras cerradas con fórmula general RT_4Pn_{12} , donde R puede ser un metal alcalino o alcalinotérreo.

La escuterudita llena posee dos fórmulas generales por celda unidad, con tres posiciones atómicas para la celda normalizada, la tierra rara ocupa la posición $(0,0,0)$, el metal de transición la posición $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ y el nitrogenoide $(0, y, z)$ las posiciones atómicas para los átomos restantes se generan con las operaciones de simetría asociadas al grupo espacial $Im\bar{3}$, al generarse la celda unidad es posible observar la conformación de subunidades octaédricas con fórmula TPn_6 en las cuales el metal de transición se localiza en el centro del octaedro (Sales, 2002), las tierras raras que residen en las cavidades se encuentran débilmente enlazadas al cristal por lo que vibran de forma independiente a los átomos de la estructura, favoreciendo la aparición de diversos fenómenos asociados con la hibridación entre los mismos, como superconductividad, ordenamiento magnético, comportamiento tipo fermión pesado, transiciones metal, aislante topológico (Pardo, Smith, & Pickett, 2012) y altos valores de ZT (Galván, 2011).

Debido a las altas presiones requeridas para la síntesis de escuteruditas, el uso de métodos computacionales se ha convertido en una herramienta que permite obtener información sobre la estructura electrónica de estas. En este trabajo se estudiarán las propiedades electrónicas presentadas en la estructura de bandas de la escuterudita llena $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$, así como los efectos del dopaje al aumentar o disminuir la concentración de portadores, utilizando el método de amarre fuerte Hückel extendido.

Capítulo 2. Antecedentes

"La ciencia es un cuadrúpedo que camina sobre la pata del empirismo hecho de datos, experimentación u observación, la pata de la racionalidad hecha de teorías lógicas, la pata de la verificación y la pata de la imaginación"

Edgar Morín.

Cantidades observables como lo es la figura de mérito (ZT) son el resultado de múltiples efectos físicos simultáneos, el hecho de realizar una medición de esta no provee información sobre los efectos individuales involucrados, sin embargo, al analizar la teoría detrás de una observable se hace posible distinguir entre las contribuciones individuales. La figura de mérito ZT ec. (1) interrelaciona diferentes efectos que deben coexistir en orden de dar origen a la termoelectricidad.

$$zT = S^2\sigma T/k \quad (1)$$

Donde S es el coeficiente de Seebeck, σ es la conductividad eléctrica, k es la conductividad térmica total compuesta por una contribución electrónica y otra fonónica ($k_{fon} + k_{ele}$) y T la temperatura de operación. En orden de lograr un incremento en la figura de mérito se debe maximizar el coeficiente de Seebeck y la conductividad eléctrica, o bien reducir la conductividad térmica, sin embargo, tal optimización no es un asunto trivial debido a que los términos en la ec. (1) se encuentran interrelacionados (Rull-Bravo et al., 2015).

La conductividad eléctrica σ se encuentra relacionada con k_{ele} por medio de la ley de Wiedemann-Franz, en donde esta relación toma valores constantes para una temperatura dada, mientras que el termino $S^2\sigma T$ conocido como factor de poder puede ser optimizado mediante la concentración de portadores para incrementar la conductividad (Tritt & Subramanian, 2006), el coeficiente de Seebeck, el cual es una propiedad intrínseca del material toma valores que oscilan entre $1 - 10 \frac{\mu V}{K}$ para metales y $10^2 - 10^3 \frac{\mu V}{K}$ para semiconductores (Bringuier, 2012).

A partir de un análisis de la estructura de bandas y la densidad de estados (DOS por sus siglas en ingles) de un material es posible realizar un análisis cualitativo de las propiedades involucradas en la termoelectricidad, para lo cual podemos establecer tres relaciones que deben monitorearse con el objetivo de determinar si un material presenta las características fundamentales a fin de ser empleado como TE, primero; en orden de lograr maximizar el factor de poder podemos inferir que el uso de semiconductores es de mayor interés, por lo que introducimos los parámetros Δ y n relacionados con el

gap y la concentración de portadores respectivamente. La conductividad se relaciona con n mediante la ec. (2).

$$\sigma = ne\mu \quad (2)$$

Donde n representa la concentración de portadores, e la carga del portador y μ la movilidad, de manera que la conductividad es directamente proporcional a la cantidad de portadores, el efecto de la adición de los mismos a través de dopajes en estructuras ha sido ampliamente estudiado, sin embargo la adición de portadores también a resultado en la disminución de la movilidad de los mismos (Han et al., 2014).

Segundo; el dopaje puede provocar un aumento en el coeficiente de Seebeck al provocar un incremento en la densidad de estados cerca de un rango de energía, según ha sido reportado en un estudio realizado por Mahan y Sofo tal incremento ocurre como resultado de la interacción entre las bandas de conducción o de valencia del semiconductor con estados localizados del huésped (1996). Como se muestra en la ec. (3) S presenta una dependencia con la masa efectiva (m^*) y con la concentración de portadores n . Donde k_B es la constante de Boltzmann, h la constante de Planck y e la carga del portador.

$$S = \frac{8\pi k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} \quad (3)$$

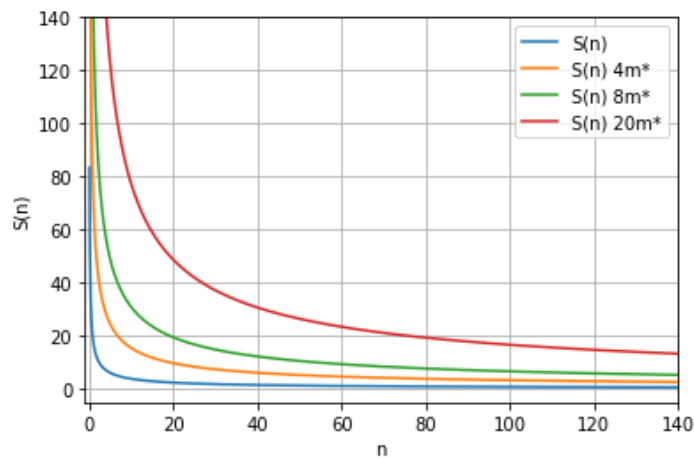


Figura 3. Coeficiente de Seebeck. Dependencia con la concentración de portadores (n) y masa efectiva (m^*)

Tercero; Haciendo uso de la dependencia anterior, la concavidad de las bandas de energía provee información sobre la magnitud de la masa efectiva de los electrones por medio de la ec. (4), donde \hbar representa la constante de planck, k el número de onda y E la función de energía. Por lo que mientras más plana sea una banda mayor masa efectiva se puede asociar a la misma.

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \quad (4)$$

Los términos anteriores están relacionados con el aumento de la figura de poder, por otra parte, para lograr una disminución en el denominador de la ec. (1) la inserción de tierras raras en estructuras abiertas según fue propuesto por Slack ha sido estudiado como un factor que favorece la disminución de la conductividad térmica (1997), Han et al. Reporta que el 90% del valor total de la conductividad térmica se atribuye a la contribucion k_{ph} (2014), Li y Mingo realizaron un estudio haciendo uso de métodos ab initio para determinar la reducción de la conductividad térmica en escuteruditas llenas, donde concluyen que esta es ocasionada por dos factores: modos vibracionales anarmónicos de las tierras raras débilmente enlazadas y una reducción en la velocidad de grupo, lo que ocasiona una disminución en el tiempo de vida de los fonones (2014). Slack y Tsoukala concuerdan al postular que su introducción no solo ocasiona un decremento de k si no que también contribuye al incremento de σ debido al carácter electropositivo de las tierras raras, aumentando la cantidad de portadores al sistema (1994). En un estudio realizado por Zheng, se reportan los valores involucrados en la figura de mérito S , σ , k para metales, semiconductores y aislantes, siendo la zona de máximo desempeño la de los semiconductores de brecha estrecha (2011).

En lo que respecta al estado del arte de los materiales termoeléctricos, la investigación de los mismos ha sido extensiva, iniciando entre metales, semiconductores conformados por elementos de los grupos III-V y IV-IV, calcogenuros del grupo IV y V, hasta materiales más actuales y complejos, como nanoalambres, puntos cuánticos, caltratos y escuteruditas (Rull-Bravo et al., 2015).

La primera escuterudita llena en ser sintetizada fue el sistema $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ (Jeitschko & Brown, 1977) para el cual es posible descomponer la unidad total en dos subunidades, usando la formula general $\text{RT}_4\text{Pn}_{12}$ el sistema puede ser visto como $\text{R}^{4+}[\text{T}_4\text{P}_{12}]^{4-}$, considerado como un compuesto Zintl, para el cual los pnícógenos forman un anillo enlazado covalentemente, donde la capa externa de cada T presenta una configuración (ns^2p^3) para lograr completar su octeto los dos pnícógenos adyacentes comparte un electrón cada uno, restando un electrón que es aportado por los dos metales de transición enlazados aportando $\frac{1}{2}$ cada uno. En esta conformación el metal alcanza la configuración (nd^6s^0) formando un complejo de coordinación octaédrico. Al realizarse el conteo electrónico con la adición de las tierras raras,

resulta en valencias fraccionarias para los metales de transición, lo cual favorece el comportamiento semiconductor entre fases Zintl y favorece la aparición de bandas parcialmente llenas cerca del nivel de fermi (Sales, 2002).

Además de esto, en un estudio realizado por Carlini et al. (2017) se establecen dos reglas para la formación de escuteruditas llenas, siendo la primera que entre las especies que conforman la estructura octaédrica debe existir una diferencia en electronegatividades mayor a .8 entre la nitrogeñoide con el objeto de que no exista una deslocalización del metal de transición lo que resulta en un aumento de k , la segunda establece una relación para el incremento en tamaño de los anillos conformados por los pnícógenos, aumentando a través de elementos de un mismo grupo.

Como resultado de la complejidad que se presenta en la síntesis de estos materiales, estudios teóricos sobre diferentes escuteruditas se han realizado en orden de obtener información sobre su estructura electrónica, Nordstrom y Singh realizaron cálculos sobre la estructura electrónica de los sistemas $CeFe_4Sb_{12}$ y $CeFe_4P_{12}$ utilizando DFT, en donde ambos presentaron un comportamiento tipo semiconductor de brecha estrecha, atribuido a la hibridación entre los niveles $4f$ del Ce $3d$ del Fe y los estados cerca del nivel de fermi del pnícógeno (1996).

Finalmente, estudios de propiedades electrónicas por el método de amarre fuerte Hückel extendido de estructuras tipo escuteruditas, han sido reportados por diferentes grupos. Galván et al. reportaron la estructura de bandas, densidad de estados total y proyectada, análisis poblacional de orbitales cristalinos (COOP por sus siglas en ingles) y análisis poblacional de Mülliken para las escuteruditas $YbFe_4Sb_{12}$ UFe_4P_{12} $ThFe_4P_{12}$, en donde se concluye que las escuteruditas $YbFe_4Sb_{12}$ UFe_4P_{12} presentan un comportamiento semimetálico mientras que $ThFe_4P_{12}$ metálico, en donde la transición entre un estado semimetálico a uno metálico es favorecido por la hibridación entre los orbitales $f's$ de los huéspedes cerca del nivel de fermi, donde estos presentan una mayor contribucion a la densidad de estados en el siguiente orden U, Th, Yb (2003). En un estudio posterior para la escuterudita $YbOs_4Sb_{12}$ se reporta un comportamiento semimetálico, en donde a partir de un análisis de densidad de estados (DOS por sus siglas en inglés) se detecta una fuerte hibridación entre los orbitales $Yb f's$ $Os d's$ $Sb p's$, como una indicación de un comportamiento tipo fermión pesado (2011). La estructura $EuRu_4As_{12}$ fue estudiada por medio de DFT, presentando un carácter semimetálico (Antúñez-García, Núñez-González, Galván, & Posada-Amarillas, 2015).

El carácter semimetálico de estas estructuras trae como resultado bajos valores en el coeficiente de Seebeck, el dopaje de estas como una forma de favorecer la transición a una fase semiconductor ha sido sugerido anteriormente (Carlini et al., 2017), existiendo la posibilidad de realizar dopajes en las cavidades ocupadas por tierras raras, o modificar el anillo conformado por los pnictógenos mediante la introducción de otros metales de transición, por lo anterior, consideramos importante estudiar los efectos que este segundo factor puede provocar en la estructura de bandas como una forma de realizar ingeniería de bandas.

Un cálculo teórico de las propiedades electrónicas de la escuterudita $YbFe_4P_{12}$ por el método de Hückel extendido es presentado en este trabajo, así como los efectos del dopaje en los mencionados anillos conformados con pnictógenos mediante la inserción de Ni o Cr en las posiciones de los Fe.

Capítulo 3. Hipótesis y Objetivos

“The real test of understanding is prediction”

R. Hoffmann

3.1 Hipótesis

Las propiedades electrónicas, de la escuterudita llena $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$ indican que esta posee un comportamiento tipo fermión pesado. Al ser dopada con Ni o Cr en las posiciones de los Fe se favorece su uso como material termoeléctrico.

3.2 Objetivos Generales

Aplicando cálculos extendidos de Hückel se calcularán y analizarán la estructura de bandas, densidad de estados total (DOS) y proyectada (pDOS), crystal orbital overlap hamiltonian population (COOHP) y análisis poblacional de Mülliken de la escuterudita $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$.

3.3 Objetivos Específicos

1. Determinar la presencia del pseudogap en la estructura de bandas.
2. Comprobar la existencia de hibridación cerca del nivel de fermi (E_F) entre los orbitales Yb f's, Fe d's y P p's.
3. Determinar la ocupación electrónica entre los orbitales híbridos y como esta es afectada por la polarización en la celda unitaria.
4. Correlacionar la presencia de ferromagnetismo en términos del enlace químico.
5. Comparar las propiedades electrónicas al dopar la escuterudita $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$ con Ni o Cr en las posiciones de los Fe.

Capítulo 4. Teoría

La evolución en los modelos atómicos en los últimos siglos ha permitido desarrollar un análisis cuantitativo y cualitativo de las propiedades presentes en el estado sólido (Ashcroft & Mermin, 1976). Siendo la teoría del estado sólido la de mayor desarrollo.

Para el estudio de las propiedades electrónicas en moléculas complejas y sólidos, se han desarrollado diferentes teorías en la búsqueda de la comprensión de los fenómenos que ocurren en la micro escala, donde la simplicidad y elegancia de la mecánica newtoniana es remplazada por la mecánica de probabilidades. En esta escala, el entendimiento que ahora tenemos del enlace químico, fenómenos espectrales, reactividad química y otras importantes propiedades se asocian al conocimiento que tenemos sobre el comportamiento electrónico (Lowe & Peterson, 2006). En esta nueva escala, las leyes que gobiernan son las de la mecánica cuántica (Yates, 1978).

4.1 Ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger desarrollada por Edwin Schrödinger en 1926 constituye la ecuación maestra, es una ecuación de autovalores, definida por:

$$H\Psi_{(r,t)} = E\Psi_{(r,t)} \quad (5)$$

Donde Ψ es una función matemática que contiene toda la información que describe al sistema de n partículas, que es función de las coordenadas espaciales y del tiempo; y H es el operador Hamiltoniano u operador de energía, en él se incluyen los términos para la energía cinética y potencial que tienen una contribución a la energía total del sistema.

Al aplicarse H sobre una Ψ particular se obtiene un estado de energía permitido, por lo tanto, cada solución se asocia a un estado energético y cada estado se asocia a una Ψ dada; es decir un orbital atómico o molecular (AO o MO por sus siglas en inglés) especificado por los tres números cuánticos: n , l y m_l y sus coordenadas espaciales, de la forma:

$$\Psi_{nlm_l m_s}(r, \theta, \phi) = R_{n(r)}^l \Psi_{l(\theta, \phi)}^m S_{\pm \frac{1}{2}} \quad (6)$$

De la ec. (2) es posible realizar una separación de variables para la función de onda total, resultando en una parte temporal y otra espacial:

$$\Psi_{(r,t)} = \Psi_{(r)}\phi_{(t)} \quad (7)$$

El significado de tal separación, se basa en que, si las propiedades observables que se desean estudiar son invariantes con el tiempo, se puede manejar al sistema como estacionario y separar la parte temporal, tras realizar las operaciones algebraicas pertinentes se llega a la siguiente expresión independiente del tiempo no relativista.

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{(r)} \right] \Psi_{(r)} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_{(r)} \quad (8)$$

La ecuación resultante, es una ecuación de valores característicos, la cual se vuelve imposible de resolver para problemas de muchos cuerpos tales como los que debemos enfrentarnos en sistemas reales. Incluso la molécula más simple H_2^+ , requiere el uso de aproximaciones para llegar a la obtención de soluciones mecánico cuánticas.

La aproximación más simple y exacta, se conoce como el método Molecular Orbital de Hückel (HMO por sus siglas en inglés), de acuerdo con Yates, gracias a su simplicidad es fácil de entender y aplicar, incluso en sistemas complejos, además; los resultados obtenidos no difieren por mucho de aquellos que son más sofisticados y este método ha permitido correlacionar y explicar un gran rango de propiedades fisicoquímicas (1978).

4.2 Función de Onda

La función de onda del tipo (6) empleada en el cálculo debe cumplir con todas las propiedades establecidas en el primer postulado de la mecánica cuántica, siendo continua, su derivada continua, univaluada, etc.. para su construcción debemos recordar que en el sólido es posible diferenciar entre dos tipos de funciones de onda, las primeras asociadas a los electrones en la coraza metálica, los cuales se consideran como fuertemente amarrados al núcleo y consideradas como internas, y las segundas pertenecientes a los electrones externos o electrones de valencia. A pesar de la complejidad de las interacciones presentes en

el sólido como efecto de las interacciones de los electrones con el núcleo, es posible describir al sólido en su totalidad haciendo uso del modelo de potencial débil.

Para lograr llegar a la construcción de (6) se utiliza el método de amarre fuerte, el cual establece, que en la cercanía de un punto de la red, el Hamiltoniano puede ser aproximado por un H_{at} (Hamiltoniano atómico) que corresponde al Hamiltoniano de un átomo en el punto de la red, sin embargo a distancias alejadas del núcleo, el Hamiltoniano toma la forma de (10) donde $\Delta U_{(r)}$ es la corrección a la energía potencial.

$$H_{at}\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (9)$$

$$H = H_{at} + \Delta U_{(r)} \quad (10)$$

De esta forma, puede suponerse que, si los átomos en el sólido se encontraran aislados, quedarían caracterizados por sus respectivas funciones de onda para sus electrones, al acercarse cada vez más se considera un traslape entre las funciones electrónicas más externas, al cumplir con las condiciones del teorema de Bloch, las soluciones que se obtienen pueden expresarse como una combinación de las funciones de onda localizadas ec (11), es decir, la Ψ resultante del traslape queda descrita por las funciones de onda localizadas.

$$\Psi_{n\bar{k}(r)} = \sum_{\bar{R}} e^{i\bar{k}\cdot\bar{r}} \Psi_{n(r-\bar{R})} \quad (11)$$

La construcción de tales funciones orbitales moleculares se logra como una combinación lineal de funciones de onda atómicas ϕ_i (LCAO) las cuales conforman un conjunto base. Las funciones de onda moleculares a su vez conforman una función de onda de valencia para el sólido.

$$\Psi_j = \sum_{i=1}^n C_{ji} \phi_i \quad (12)$$

4.3 Eigenvalores Característicos

De acuerdo con el teorema de floquet's los eigenestados (Ψ) del hamiltoniano de un electrón, donde $U_{(r)}$ es un potencial periódico tienen la siguiente forma, en donde para una k dada pueden existir eigenestados independientes (Ashcroft & Mermin, 1976):

$$\Psi_{n\bar{k}(r)} = e^{i\bar{k}\cdot\bar{r}} U_{n\bar{k}(r)} \quad (13)$$

Haciendo uso de las condiciones a la frontera de Born-Von Karman para (13) la función obtenida puede ser expandida en un conjunto de ondas planas que satisfacen las condiciones a la frontera ec (14), la forma del potencial periódico contiene ondas planas con la periodicidad adyacente de la red ec (15) cuyos vectores de onda pertenecen a la red recíproca.

$$\Psi_{(\bar{r})} = \sum_q C_q e^{i\bar{q}\cdot\bar{r}} \quad (14)$$

$$U_{(\bar{r})} = \sum_k U_k e^{i\bar{k}\cdot\bar{r}} \quad (15)$$

Al introducir (14) y (15) en la ecuación de Schrödinger es posible obtener dos términos importantes para el análisis energético, el primero se asocia a la energía cinética ec (16) y el segundo a la potencial ec (17).

$$E_c = \sum_q \frac{C_q}{2m} \hbar^2 q^2 e^{i\bar{q}\cdot\bar{r}} \quad (16)$$

$$E_p = \sum_{kq} U_k C_{q-K} e^{i\bar{q}\cdot\bar{r}} \quad (17)$$

De (16) y (17) es posible obtener una expresión para la energía total, la cual se representa de la siguiente forma.

$$\sum_q e^{i\bar{q}\cdot\bar{r}} \left\{ \left(\frac{\hbar^2}{2m} q^2 - \varepsilon \right) C_q + \sum_k U_k C_{q-K} \right\} = 0 \quad (18)$$

La ecuación (18) no es más que una reestructuración de la ecuación de Schrödinger, la cual al constituir un conjunto ortogonal de ondas planas como resultado de la aplicación de las condiciones a la frontera, se reduce a la expresión entre llaves, el vector de onda q puede reescribirse de la forma $q = k - K$ para

situarnos dentro de la primera zona de Brillouin ec (19), en donde para una k fija se obtiene muchas soluciones a la ecuación de Schrödinger ec (20).

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}(k - K)^2\right) C_{k-K} + \sum U_{K'-K} C_{K'-K} = 0 \quad (19)$$

$$H_k U_{k(\vec{r})} = E_k U_{k(\vec{r})} \quad (20)$$

Debido a la periodicidad de $U_{k(\vec{r})}$, el problema se vuelve un problema de eigenvalores hermitianos. En el volumen finito que representa la primera zona de Brillouin se obtiene una familia infinita de solución con eigenvalores discretamente espaciados, dando como resultado que la energía varíe continuamente conforme k varia.

4.4 Operador de Energía

A toda observable de un sistema descrito por una Ψ se le asocia un operador lineal hermitiano, el operador Hamiltoniano, también conocido como operador de energía al ser aplicado sobre la función de onda proporciona los eigenvalores asociados a la energía, contiene la energía total del sistema, compuesta por una parte cinética y otra potencial.

$$\hat{H}_{Hückel} = \hat{H}_{nuc} + \hat{H}_{ele} + \hat{H}_{nuc-ele} + \hat{H}_{CEF} + \hat{H}_{L.S} \quad (21)$$

La separación del Hamiltoniano conlleva como consecuencia que las eigenfunciones totales sean a su vez productos de eigenfunciones de los subhamiltonianos, y los eigenvalores sean también a su vez, sumas de los subeigenvalores. (Lowe & Peterson, 2006). De modo que el Hamiltoniano total del sistema puede representarse como:

$$\hat{H}_{Hückel} = \sum_{i=1}^n H_{K_i} \quad (22)$$

Para el método semiempírico de Hückel se utiliza el método variacional en la búsqueda de la eigenfunción de menor energía presentada como la combinación lineal discutida en (12), tal función es obtenida mediante el valor de expectación para la energía presentado en la siguiente expresión.

$$\bar{E} = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi dv}{\int \phi^* \phi dv} \quad (23)$$

4.5 Ecuación Secular

Habiendo establecido la forma de los orbitales moleculares anteriormente es posible llegar a una ecuación secular (Lowe & Peterson, 2006) para la conformación de un sistema de ecuaciones lineales de la forma:

$$c_1 [\int \phi_1 \hat{H} \phi_1 dt - \bar{E} \int \phi_1 \phi_1 dt] + \dots + c_n [\int \phi_n \hat{H} \phi_n dt - \bar{E} \int \phi_n \phi_n dt] = 0 \quad (24)$$

Para la cual es conveniente introducir un cambio en la notación, donde:

$$H_{ij} = \int \phi_i \hat{H} \phi_j dt \quad (25)$$

$$S_{ij} = \int \phi_i \phi_j dt \quad (26)$$

Los términos que se describen a continuación son utilizados por el método de Hückel en su forma más simple, sin embargo, para el caso extendido de Hückel que se describirá posteriormente se reutilizarán las siguientes definiciones, la ec (25) es conocida como integral de enlace o resonancia, se le asigna un valor igual a β si los átomos i y j se encuentran enlazados directamente por medio de un enlace tipo σ y 0 en caso contrario, el segundo término presentado en ec (26) se conoce como integral de traslape y se asigna un valor igual a la unidad cuando $i = j$ y cero en caso contrario.

De tal forma que la ec (24) puede expresarse de forma compacta como:

$$\sum [H_{ij} - \epsilon_j S_{ij}] C_{ij} = 0 \quad (27)$$

La solución trivial a la ec (27) donde los coeficientes son iguales a cero no es de interés debido a la implicación que esta conlleva ($\Psi = 0$). De modo que las soluciones no triviales se obtienen a partir de la obtención del determinante de (27).

4.6 Método de Hückel Extendido

El método extendido de Hückel fue desarrollado por Hoffman como una extensión de su forma más simple, desarrollada en 1930 por Erich Hückel, este no se limita a considerar las interacciones entre primeros vecinos, sino que toma en cuenta las interacciones entre los electrones σ y π del sistema ec (28). Respecto a otros métodos más sofisticados que emplean la conformación de orbitales moleculares a partir de combinaciones lineales de orbitales atómicos, una de las fortalezas del método radica en las construcciones de tales OM al tomar en consideración las interacciones electrón-electrón a partir de los cálculos para los eigenvalores, tomando en cuenta los elementos matriciales fuera de la diagonal principal presentes en la ecuación de valores característicos.

$$E_{Total} = E_{\sigma} + E_{\pi} \quad (28)$$

Las implicaciones de esta ecuación establecen en primer lugar, que la suma de las energías es a su vez consistente con la combinación lineal de hamiltonianos:

$$\hat{H}_{Hückel} = \hat{H}_{\sigma} + \hat{H}_{\pi} \quad (29)$$

Sin embargo, esta ecuación no es válida, ya que rigurosamente se vuelve imposible considerar grupos diferentes de electrones en cuyos hamiltonianos, específicamente los términos repulsivos de ambos se verían afectados por la implicación de no existir una repulsión entre ambos grupos de electrones. Retomando la ec (27) para el método extendido de Hückel las integrales H_{ij} asociadas con las interacciones σ y π son evaluadas experimentalmente.

Debemos recordar que la ec (27) conlleva a la formación de un conjunto de ecuaciones simultaneas para el sólido, para el cual si los orbitales moleculares se componen de n funciones base se tiene:

$$\begin{aligned} (H_{11} - \varepsilon S_{11})C_1 + \cdots + (H_{1n} - \varepsilon S_{1n})C_n &= 0 \\ \vdots & \\ (H_{n1} - \varepsilon S_{n1})C_1 + \cdots + (H_{nn} - \varepsilon S_{nn})C_n &= 0 \end{aligned} \quad (30)$$

La representación matricial equivalente quedaría descrita por las siguientes expresiones, dando como resultado el planteamiento de la ec (32) como una diferencia de matrices:

$$\begin{pmatrix} H_{11} - ES_{11} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (31)$$

$$\begin{pmatrix} H_{11} & \cdots & H_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} & \cdots & H_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} S_{11} & \cdots & S_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{n1} & \cdots & S_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \quad (32)$$

De la expresión anterior se puede observar que el número de orbitales moleculares, es igual al conjunto de funciones base del sistema, generando i orbitales moleculares con sus respectivas energías, lo anterior puede reducirse a la siguiente expresión:

$$\mathbf{HC}_i = E_i \mathbf{SC}_i, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (33)$$

Utilizando la notación matricial es posible representar todas las energías en una sola ecuación.

$$\begin{pmatrix} H_{11} & \cdots & H_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} & \cdots & H_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{11} & \cdots & C_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{n1} & \cdots & C_{nn} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & \cdots & S_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{n1} & \cdots & S_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{11} & \cdots & C_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{n1} & \cdots & C_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & E_2 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & E_n \end{pmatrix} \quad (34)$$

O su expresión equivalente, donde \mathbf{E} representa la matriz diagonal de eigenvalores, \mathbf{C} la matriz de eigenvectores o coeficientes asociados a los orbitales atómicos, \mathbf{H} las integrales de energía electrónica (Ramachandran, Deepa, & Namboori, 2008):

$$\mathbf{HC} = \mathbf{SCE} \quad (35)$$

Los elementos diagonales de \mathbf{H} toman los valores espectroscópicos reportados como las energías de ionización de un electrón en el i ésimo orbital atómico del átomo aislado VSIP (Valence State Ionization Potential), los elementos fuera de la diagonal son evaluados de acuerdo con la relación de Wolfsberg-Helmholtz ec (36) donde K es un parámetro con un valor de 1.75 (Springborg, 2000).

$$H_{ij} = KS_{ij}(H_{ii} + H_{jj})/2 \quad (36)$$

4.7 Aproximaciones

A pesar de que la ecuación de Schrödinger constituye una poderosa herramienta para el cálculo de las propiedades energéticas de un sólido, el tratamiento de esta se vuelve imposible de sobrellevar con excepción de los sistemas más simples como partículas en una caja, el átomo de hidrogeno, el átomo de helio ionizado y la molécula de hidrogeno ionizada. En orden de lograr atacar sistemas más complejos se hace necesario el uso de algunas aproximaciones que permitan el tratamiento de las funciones de onda asociadas a los mismos (Ramachandran et al., 2008), a continuación se describen las utilizadas en el método de Hückel.

4.7.1 Electrón Independiente

Al considerar electrones libres e independientes que componen un sistema de N electrones, es posible realizar una simplificación en el tratamiento del problema, al considerar que el sistema en su totalidad se compone por N problemas independientes, para lo cual es posible considerar una ecuación de Schrödinger independiente para cada uno de los electrones presentes en el sólido, si bien tal aproximación no es válida para un caso real, su utilización se ve justificada por la aproximación del electrón independiente para la cual el valor del potencial presente en la ec. (8) contiene no solamente una contribución de los iones que componen la red sino también efectos periódicos ocasionados por los acoplamientos entre las funciones electrónicas individuales. Por lo que para conocer el valor asociado al potencial es necesario conocer las soluciones de las funciones involucradas, sin embargo para conocer las soluciones se debe conocer también el potencial, esta ecuación de valores característicos puede ser atacada mediante el uso de métodos autoconsistentes, en donde se propone un valor de prueba V_0 para el potencial con el que se obtienen las soluciones a las funciones, posteriormente con estas soluciones se recalcula el valor del potencial, hasta lograr que los valores converjan.

4.7.2 Aproximación de Born-Oppenheimer

Considerando la diferencia de masas entre los núcleos y los electrones que componen el sólido es adecuado considerar a los electrones desplazándose en un campo de núcleos fijos. Lo cual conlleva a la separación del Hamiltoniano total:

$$H\Psi_{(r)} = (H_{k,n} + H_{k,e} + H_{p,n-n} + H_{p,e-e} + H_{p,n-e})\Psi_{(r)} = E\Psi_{(r)} \quad (37)$$

La aproximación de Born-Oppenheimer conlleva a la reducción del Hamiltoniano como consecuencia del desprecio del término asociado a la energía cinética por parte de los núcleos al ser considerados como masivos.

La energía total del sistema puede ser calculada mediante la definición del Hamiltoniano electrónico:

$$E_e\Psi_{(r)} = (H_{k,e} + H_{p,e-e} + H_{p,n-e})\Psi_{(r)} \quad (38)$$

También descrita explícitamente para un sistema de n cuerpos como:

$$E_e\Psi_{(r)} = \left[-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|r_{i_1} - r_{i_2}|} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{zke^2}{|R_K - r_i|} \right] \Psi_{(r)} \quad (39)$$

Al considerar la interacción electrónica con los núcleos, como aquella generada por el movimiento de los primeros con el potencial creado por los núcleos, se debe considerar únicamente la contribución dada por:

$$V_{(r)} = \sum_{k=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{zke^2}{|R_K - r_i|} \quad (40)$$

Capítulo 5. Metodología

5.1 YAeHMOP

YAeHMOP por sus siglas (“Yet Another extended Hückel Molecular Orbital Package”) es un grupo de programas que permiten realizar cálculos de la estructura electrónica por el método de Hückel de moléculas o sólidos, en una dos o tres dimensiones. Originalmente YAeHMOP fue desarrollado con parámetros en donde no se incluían orbitales f, sin embargo, a partir de la adición de una subrutina para orbitales f en la versión 3.0, el método de Hückel adopta el nombre de Hückel-extendido.

Aunado a esto, YAeHMOP permite analizar y visualizar resultados mediante el uso de los programas bind y viewkel, los cuales forman el núcleo de YAeHMOP. (Greg Landrum & Glassey, 2001)

YAeHMOP ha sido desarrollado por Greg Landrum durante su estancia en la universidad de Cornell como parte del grupo de trabajo de Roald Hoffmann.

5.1.1 Bind

Bind es el programa encargado de ejecutar el archivo de entrada proporcionado por el usuario, es decir, es quien se encarga de hacer los cálculos, es un programa desarrollado casi enteramente en C que utiliza memoria dinámica para la realización del cálculo, por lo cual, en teoría no debería existir restricción alguna en el número de átomos, puntos k, u orbitales que se incluyan, siendo la única limitante real la cantidad de memoria disponible en la computadora.

Los archivos de entrada se componen de una sintaxis basada en palabras restringidas, las cuales indican a bind que debe proceder a analizar el bloque de datos entre palabras restringidas para producir una salida.

Algunas características importantes de bind son:

1. Construido en parámetros para cada elemento.
2. Las coordenadas para entradas admiten matrices Z, Cartesianas o Cristalográficas.
3. Generación automática de puntos a lo largo de una coordenada de reacción.
4. Es posible monitorear piezas de información.

5. Generación automática de puntos K para estructuras de bandas.
6. Determinación de los elementos de simetría del sistema independientemente de la orientación.
7. Los datos de los análisis DOS y COOP se encuentran en formato ASCII.

5.1.2 Viewkel

Viewkel es el programa encargado de permitir la visualización de los resultados obtenidos por bind y a su vez interactuar con los mismos, la función de viewkel es la de actuar como una terminal X, es decir, una terminal para un usuario externo, en este caso quien ejecute algún código en el servidor, permitiendo que el usuario sea capaz de visualizar sin importar el sistema operativo en el que trabaje.

Algunas características importantes de viewkel son:

1. Manipulación interactiva 3D de estructuras moleculares.
2. Soporte para sistemas extendidos.
3. Salidas postscript.
4. Habilidad para agrupar gráficas en la misma pantalla.
5. Visualización de moléculas y superficies.

5.2 Construcción de celda unitaria

Para la construcción de la celda unitaria se realizó un script en Python para generar las coordenadas espaciales de los diferentes átomos, en donde como valores de entrada se ingresó el parámetro de red junto con las coordenadas y z. Los valores de entrada fueron tomados de un estudio de difracción de rayos x para la escuterudita $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$ con grupo espacial 204 (Shirota, Hayashi, Takeda, Nakada, & Ohishi, 2006).

Las posiciones atómicas para este grupo espacial, correspondieron al átomo de Yb en la posición (2a), los Fe en la posición (8c) y P en las posiciones (24g). Correspondiendo a una red de Bravais cubica centrada en el cuerpo (BCC) con vector convencional de 7.787240 Å y vectores primitivos: $a_1 = \frac{1}{2}a(-x + y + z)$, $a_2 = \frac{1}{2}a(x - y + z)$, $a_3 = \frac{1}{2}a(x + y - z)$.

5.3 Archivo de entrada

Como se mencionó anteriormente, el flujo de ejecución en bind es controlado por palabras restringidas, esto permite que la entrada pueda descomponerse en bloques lógicos, lo cual permite que el formato para la construcción de una entrada no sea algo muy rígido.

Las palabras claves no distinguen entre el uso de mayúsculas y minúsculas, es decir, es equivalente el escribir ELECTRONS, electrons o Electrons. También es posible comentar el código con el uso de un punto y coma, cada una de las líneas que comienzan con este signo es ignorada. Los espacios en blanco también son ignorados.

El código da inicio con la instrucción: NotNew3! en la primera línea. Bajo esta se especifica un título para el trabajo. Las líneas subsiguientes generan el cuerpo del programa, componiéndose de palabras restringidas seguidas de algunos bloques de instrucciones adicionales.

Existe una variedad de palabras claves, las cuales ofrecen diversos análisis, sin embargo, a continuación, se da una descripción de las palabras claves utilizadas en el archivo de entrada para este caso de estudio.

5.3.1 Geometry

La palabra Geometry especifica el tipo de sistema coordinado en el que se define la entrada, pudiendo ser una matriz Z, definida como *Geometry Z Matrix*, coordenadas cristalográficas, definidas por *Geometry Crystallographic*, o Cartesianas si la palabra clave *Geometry* aparece sola.

La siguiente línea especifica el número de átomos contenidos ya sea en la celda unitaria o en la molécula.

Las líneas siguientes contienen el tipo de átomo y su respectiva coordenada; Para una entrada cartesiana el formato es el siguiente:

Geometry

Número de átomos

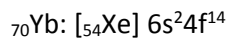
Número	Símbolo	X	Y	Z
1	*	1.946810	1.946810	1.946810
2	Fe	1.946810	5840430	5.840430

Al asignarse el símbolo del átomo se pueden usar como máximo dos caracteres, si el símbolo (*) aparece en esta sección, significa que este es un tipo de átomo personalizado para el cual posteriormente se deberán definir unos parámetros adicionales en la sección Parameters, la definición se realiza una sola vez para cada tipo de átomo empleado en el cálculo.

5.3.2 Electrons

La palabra Electrons debe venir seguida del número de electrones de valencia en la molécula o en la celda unitaria.

A partir de las configuraciones electrónicas de los elementos de la subunidad YbFe₄P₁₂ es posible determinar el número de electrones de valencia para la escuterudita.



Para el Yb se consideran los dos electrones en el subnivel 6s, ya que los electrones del subnivel 4f son tratados como fuertemente amarrados al núcleo.

Cada Fe contribuye con ocho electrones, seis en el subnivel 3d y dos en el 4s dando un total de treinta y dos electrones por los cuatro Fe.

Los P contribuyen cada uno con cinco electrones, dos en el subnivel 3s y tres en el 3p, para un total de sesenta electrones entre los doce P.

Dando un total de noventa y cuatro electrones de valencia.

Electrons

Numero de electrones en el sistema

5.3.3 Parameters

La palabra Parameters siempre se coloca debajo de Geometry y es aquí donde se definen los parámetros para los átomos personalizados. Cada átomo debe definirse en una línea separada y debe respetarse el orden en el cual se definieron en la sección Geometry.

El formato es el siguiente:

Símbolo Número_Atómico Número_electrones_val $n_s \xi_s$ IP_s $n_p \xi_p$ IP_p $n_d \xi_d$ IP_d c1 ξ_d c2

El símbolo ξ representa los exponentes radiales para orbitales tipo Slater y los valores IP_i son los potenciales de ionización para los orbitales de valencia y n_i indica el nivel energético para el orbital dado siendo $i=s,p,d$ o f . Para la adición de orbitales f se agrega al final del código anterior:

$n_f \xi_{1f}$ IP_f c1 ξ_{2f} c2

A continuación, se muestra la definición de los parámetros para los elementos presentes en la escuterudita:

Parameters

Fe 26 8 4 1.90 -9.10 4 1.90 -5.32 3 5.35 -12.6 0.5505 2.0 0.6260

P 15 5 3 1.75 -18.6 3 1.30 -14.0 0.00 0.00 0.0000 0.000 0.0000

Yb 70 2 6 1.54 -5.4 6 1.54 -5.4 5 2.8 -5.2 .70 1.21 .48 4 8.6 -13.8 .74 3.2 .45

5.3.4 Lattice

La palabra Lattice se coloca debajo de Geometry y es necesaria su definición para sistemas extendidos, es aquí donde se definen los parámetros de red. En la segunda línea se especifica la dimensionalidad del sistema. En la tercera se especifican el número de traslapes considerados a lo largo de cada dirección. En las líneas siguientes se definen los vectores de red, de la forma:

átomo1 átomo2, donde átomo1 es el origen del vector encontrándose dentro de la celda unidad y átomo2 es la punta del vector y se encuentra fuera de la celda unidad.

Los átomos que se utilizan para definir las puntas de los vectores debes ser los últimos en definirse en la sección Geometry.

Lattice

Dimensionalidad

Número de traslapes en cada dirección

Vectores de red

5.3.5 K points

La adición de puntos k en el archivo, es un prerequisite, para la generación de un análisis de las propiedades promedio del sistema, el cual se explicará más adelante.

La palabra K points debe venir seguida del número de puntos k utilizados para el cálculo.

En la siguiente línea se colocan las coordenadas y el peso dado a cada punto.

K points

Número de puntos K

a	b	c	Peso
0.00000000	0.00000000	0.00000000	8

5.3.6 Band

La palabra Band indica a bind la generación de una estructura de bandas, en la segunda línea se coloca el número de puntos K que se utilizaran a lo largo de cada línea de simetría.

La tercera línea contiene el número de puntos especiales a ser usados y debajo de esta se definen los nombres y coordenadas para cada uno de los mismos, de la forma: Nombre x y z.

Band

23

5

Gamma 0.0000 0.0000 0.0000

H 0.0000 0.5000 0.0000

N 0.2500 0.2500 0.0000

Gamma 0.0000 0.0000 0.0000

P 0.2500 0.2500 0.2500

El programa genera automáticamente líneas de simetría que conecten los puntos especiales en el orden el cual fueron definidos. La generación de estas líneas conlleva a la generación de nuevos puntos K a lo largo de las mismas.

El archivo de salida que contiene la estructura de banda se genera con el nombre de entrada más la terminación .band

5.3.7 Average Propertis

La palabra Average Propertis indica el cálculo de las propiedades promedio del sistema, consiste en lo siguiente:

1. Generación de una curva de Densidad de Estados (DOS).
2. Localización de la energía de Fermi (E_f).
3. Determinación de la población de traslape promedio y matrices reducidas de población de traslape dentro de la celda unidad.
4. Determinación de ocupación orbital promedio y carga neta.
5. Reportar los valores promedio del COOHP.

5.3.8 Projected DOS

La Densidad de Estados Total y proyectada es generada a través de la palabra restringida Projected DOS, en la siguiente línea se define el número de diferentes proyecciones, para cada proyección es posible definir más de una contribución.

En las líneas posteriores se define el tipo de contribución y el peso que se le asigna a la misma. Los tipos de contribución pueden ser ORBITAL, ATOM o FMO (Fragment Molecular Orbital), para una sola proyección es posible definir más de una contribución, únicamente se debe separar la contribución y el peso con una coma, el formato es el siguiente:

Projected DOS

Numero de proyecciones

Tipo Contrib1 Peso1, Contrib2 Peso2, Contrib3 Peso3, ...

ORBITAL 94 1.0, 95 1.0, 96 1.0, 97 1.0

Para desarrollar un análisis posterior de cada contribución en una energía en particular es posible sumar las mismas, para ello el peso que se le asigna a cada una debe ser 1.0.

El parámetro Contribn se define mediante un número asociado a un orbital en particular para un átomo del sistema, a continuación, se muestran las contribuciones definidas para el sistema de estudio. Las contribuciones se numeran en base a las energías de los subniveles electrónicos reportadas en las tablas de parámetros para cálculos extendidos de Hückel, elaboradas por Santiago Álvarez (Álvarez, 1993).

Tabla 1 Contribuciones Orbitales (Cuento de Orbitales Atómicos). Asignación de Contribución para los diferentes orbitales de los elementos Yb Fe P.

Átomo	ns	nP			nd					nf							
Fe	4s	4P _x	4P _y	4P _z	3d _{x²-y²}	3d _{z²}	3d _{xy}	3d _{yz}	3d _{zx}								
contrib	1	2	3	4	5	6	7	8	9								
P	3s	3P _x	3P _y	3P _z													
contrib	37	38	39	40													
Yb	6s	6P _x	6P _y	6P _z	5d _{x²-y²}	5d _{z²}	5d _{xy}	5d _{yz}	5d _{zx}	4f _{zxy}	4f _x	4f _y	4f _z	4f _{x'}	4f _{y'}	4f _{z'}	
contrib	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	

Se asignan a los cuatro Fe presentes los orbitales 1-36, para los doce P los orbitales 37-84 y finalmente para el Yb los orbitales 85-100, por lo que para la proyección anterior se estarían utilizando los orbitales 4f_{zxy}, 4f_x, 4f_y y 4f_z del Yb.

5.3.9 COOP

El Crystal Orbital Overlap Population (COOP) o Crystal Orbital Overlap Hamiltonian Population (COOHP) es realizado a través de la palabra COOP.

La siguiente línea después de esta palabra debe contener el número de COOPs.

En las líneas posteriores se define el tipo, quienes contribuyen y la dirección de la medición, el formato es el siguiente:

COOP

2

Type which contrib1 contri2 a b c

Atom 1 17 1 0 0 0

Atom 1 1 17 0 1 0

Los tipos de COOP pueden ser ATOM, ORBITAL o FMO para indicar si la proyección se realiza entre átomos, orbitales o fragmento de MO.

Anteponiendo H- al tipo de COOP resulta en la generación del COOHP.

Which indica el número de COOP, si se definen múltiples COOP con el mismo valor de which resulta en la generación de un COOP promedio.

El COOP se genera entre contrib1 en la celda unidad y contrib2 en una celda diferente definida por el vector (a b c).

El código del ejemplo anterior generaría un COOP promediado de tipo atómico entre los átomos 1 y 17, correspondientes a Fe e Yb dentro de la celda unidad y en la celda adyacente en la dirección b.

5.3.10 Printing

La impresión de la información generada en el archivo de salida es controlada por la palabra restringida Print. Es decir, todo lo que necesite ser calculado debe definirse bajo esta palabra.

Esta palabra restringida se caracteriza por estar seguida únicamente de palabras restringidas, de esta manera se garantiza que cualquier palabra que siga de Print controle todo lo que se genere en la salida.

La manera de indicar a bind que se ha terminado de calcular las salidas es colocando la palabra restringida End_Print.

Cada una de las palabras restringidas que se pueden definir bajo Print son:

1. Distance: Imprime la matriz de distancia.
2. Overlap Population: Imprime la matriz de población de traslape de Mülliken.
3. Reduced Overlap Population: Imprime la matriz reducida de población de traslape de Mülliken.
4. Charge Matrix: Imprime la matriz de carga.
5. Wave Functions: Imprime las funciones de onda.
6. Net Charges: Imprime las cargas netas de los átomos, como se determina usando el análisis poblacional de Mülliken.
7. Overlap: Imprime la matriz de traslape.
8. Hamil: Imprime la matriz Hamiltoniano.
9. Electrostatic: Imprime las contribuciones electrostáticas a la energía total.
10. Fermi: Imprime la energía de Fermi.
11. Orbital Energy: Permite la impresión de la energía de un orbital particular.
12. Orbital Coeff: Permite la impresión del coeficiente asociado a un orbital particular.
13. Orbital Mapping: Genera el esquema usado para numerar los orbitales atómicos individuales.

Cada una de las palabras definidas controla la impresión en cada punto K. El cálculo de cada uno de los parámetros anteriores dará como resultado la generación de un archivo de salida muy grande, lo que podría dar como resultado un error en la salida.

Por esta razón es recomendable limitar el número de palabras restringidas que generan la impresión de salidas.

El formato es el siguiente:

Print

Distance

Overlap Population

Charge Matrix

Fermi

End_Print

5.4 Análisis de Simetría

El análisis de simetría realizado por bind es relativamente extenso y flexible. El programa no realiza un análisis exhaustivo de todos los elementos de simetría característicos de la molécula, sin embargo, proporciona información sobre muchos de ellos.

En busca de un análisis de simetría que sea lo más flexible posible, el centro de masa de la molécula es desplazado al centro del marco de referencia. Esto permite que aquellas moléculas que no se encuentran localizadas exactamente en el origen o alineadas con los ejes cartesianos puedan ser correctamente analizadas.

El marco de referencia base está conformado por los ejes principales que pueden definirse mediante la palabra restringida Principal Axes, si esta palabra no ha sido especificada por el usuario son tomados los valores de la sección Geometry.

El programa es capaz de realizar los siguientes análisis de simetría:

1. Centro de inversión.
2. Ejes de rotación desde C_2 hasta C_8 sobre los tres ejes cartesianos.
3. Ejes de rotaciones impropias desde S_3 hasta S_8 sobre los tres ejes cartesianos.
4. Planos espejo perpendiculares a los ejes cartesianos.

Todos los elementos encontrados se imprimen en el archivo de salida con la terminación .out

5.5 Programas de Suavizado

Para la obtención de las curvas de Densidad de Estados (DOS) y Población de Traslape de Orbitales Cristalinos (COOP) es necesario el suavizado de los datos generados por bin.

El suavizado más sencillo de generar a las curvas, consiste en la colocación de una gaussiana en cada uno de los puntos de datos, entonces, se suman las contribuciones entre cada una de estas en los puntos adyacentes, para de esta forma generar las curvas que se obtiene en las salidas.

La parte de YAeHMOP que realiza este suavizado es el programa fit, para obtener la densidad de estados se llama a fit_DOS y para la población de traslape de orbitales cristalinos fit_COOP, el archivo de salida generado tras la invocación de fit contiene la terminación de su argumento.

Es importante mencionar que el suavizado solo puede realizarse después de la ejecución del archivo de entrada por parte del programa bind, bind compila el archivo de entrada con la instrucción tbind seguida del nombre del archivo.

El formato es el siguiente:

```
tbind ybfep
```

```
fit_DOS ybfep
```

```
Enter E min: -25.0
```

```
Enter E max: 70.0
```

```
Enter broadening: 10.0
```

```
Enter Energy Step: 0.5
```

El parámetro broadening toma el valor de entrada para el exponente de la función gaussiana, mientras este tome valores mayores dará como resultado líneas más agudas.

5.6 Archivo de Entrada Para el Sistema YbFe₄P₁₂

Not New3!

;Title

Calculo de bandas YbFeP(Space Group:204 Im-3)

;Geometry Specifications

Geometry

;No. of atoms in the unit cell+dimensionality

20

;atomic positions

1 * 1.946810 1.946810 1.946810
 2 Fe 1.946810 5.840430 5.840430
 3 Fe 5.840430 1.946810 5.840430
 4 Fe 5.840430 5.840430 1.946810
 5 * 0.000000 1.146281 2.743444
 6 P 0.000000 -1.146281 2.743444
 7 P 0.000000 1.146281 -2.743444
 8 P 0.000000 -1.146281 -2.743444
 9 P 2.743444 0.000000 1.146281
 10 P 2.743444 0.000000 -1.146281
 11 P -2.743444 0.000000 1.146281
 12 P -2.743444 0.000000 -1.146281
 13 P 1.146281 2.743444 0.000000
 14 P -1.146281 2.743444 0.000000
 15 P 1.146281 -2.743444 0.000000
 16 P -1.146281 -2.743444 0.000000
 17 * 0.000000 0.000000 0.000000
 18 Yb 7.787240 0.000000 0.000000

19 Yb 0.000000 7.787240 0.000000

20 Yb 0.000000 0.000000 7.787240

;Electron/unit cell

Electrons

94

;parameter keyword

Parameters

Fe 26 8 4 1.90 -9.10 4 1.90 -5.32 3 5.35 -12.6 0.5505 2.0 0.6260

P 15 5 3 1.75 -18.6 3 1.30 -14.0 0.00 0.00 0.0000 0.000 0.0000

Yb 70 2 6 1.54 -5.4 6 1.54 -5.4 5 2.8 -5.2 .70 1.21 .48 4 8.6 -13.8 .74 3.2 .45

;lattice

Lattice

;Dimensionality

3

;No. of overlaps in each direction

3 3 3

;lattice vectors

17 18

17 19

17 20

;k points

K points

51

0.00000000 0.00000000 0.00000000 8

0.10000000 0.00000000 0.00000000 24

0.20000000 0.00000000 0.00000000 24

0.30000000 0.00000000 0.00000000 24

0.40000000 0.00000000 0.00000000 24

0.50000000 0.00000000 0.00000000 24

0.50000000 0.10000000 0.00000000 48

0.50000000 0.20000000 0.00000000 48

0.50000000 0.30000000 0.00000000 48

0.50000000 0.40000000 0.00000000 48

0.50000000 0.50000000 0.00000000 48
0.50000000 0.50000000 0.10000000 24
0.50000000 0.50000000 0.20000000 24
0.50000000 0.50000000 0.30000000 24
0.50000000 0.50000000 0.40000000 24
0.50000000 0.50000000 0.50000000 8
0.45000000 0.45000000 0.45000000 8
0.45000000 0.45000000 0.35000000 24
0.45000000 0.45000000 0.25000000 24
0.45000000 0.45000000 0.15000000 24
0.45000000 0.45000000 0.05000000 24
0.35000000 0.45000000 0.35000000 24
0.35000000 0.45000000 0.25000000 48
0.35000000 0.45000000 0.15000000 48
0.35000000 0.45000000 0.05000000 48
0.25000000 0.45000000 0.25000000 24
0.25000000 0.45000000 0.15000000 24
0.25000000 0.45000000 0.05000000 24
0.15000000 0.45000000 0.15000000 24
0.15000000 0.45000000 0.05000000 48
0.05000000 0.45000000 0.05000000 24
0.35000000 0.35000000 0.35000000 8
0.35000000 0.35000000 0.25000000 24
0.35000000 0.35000000 0.15000000 24
0.35000000 0.35000000 0.05000000 24
0.25000000 0.35000000 0.25000000 24
0.25000000 0.35000000 0.15000000 24
0.25000000 0.35000000 0.05000000 48
0.15000000 0.35000000 0.15000000 24
0.15000000 0.35000000 0.05000000 48
0.05000000 0.35000000 0.05000000 24
0.25000000 0.25000000 0.25000000 8
0.25000000 0.25000000 0.15000000 24
0.25000000 0.25000000 0.05000000 24


```

0.15000000 0.25000000 0.15000000 24
0.15000000 0.25000000 0.05000000 24
0.05000000 0.25000000 0.05000000 24
0.15000000 0.15000000 0.15000000 8
0.15000000 0.15000000 0.05000000 24
0.05000000 0.15000000 0.05000000 24
0.05000000 0.05000000 0.05000000 8
;band
Band
;points per line
23
;No. of special points
5
;Special points
Gamma 0.0000 0.0000 0.0000
H      0.0000 0.5000 0.0000
N      0.2500 0.2500 0.0000
Gamma 0.0000 0.0000 0.0000
P      0.2500 0.2500 0.2500
;Average properties
Average Propertis
;Projected DOS
Projected DOS
;number of different projections
7
;type of contrib1 weight1,.....,contribn weightn
;yb17, f's
ORBITALS 94 1.0,95 1.0,96 1.0,97 1.0,98 1.0,99 1.0,100 1.0
;fe1-2, d's
ORBITALS 5 1.0,6 1.0,7 1.0,8 1.0,9 1.0,14 1.0,15 1.0,16 1.0,17 1.0,18 1.0
;fe3-4, d's
ORBITALS 23 1.0,24 1.0,25 1.0,26 1.0,27 1.0,32 1.0,33 1.0,34 1.0,35 1.0,36 1.0
;p5-7, p's
ORBITALS 38 1.0,39 1.0,40 1.0,42 1.0,43 1.0,44 1.0,46 1.0,47 1.0,48 1.0

```

;p8-10, p's

ORBITALS 50 1.0,51 1.0,52 1.0,54 1.0,55 1.0,56 1.0,58 1.0,59 1.0,60 1.0

;p11-13,p's

ORBITALS 62 1.0,63 1.0,64 1.0,66 1.0,67 1.0,68 1.0,70 1.0,71 1.0,72 1.0

;p14-16,p's

ORBITALS 74 1.0,75 1.0,76 1.0,78 1.0,79 1.0,80 1.0,82 1.0,83 1.0,84 1.0

;coop

COOP

;the total number of lines

2

;type which contrib1 contrib2 a b c

Atom 1 17 1 0 0 0

Atom 1 1 17 0 1 0

;print

Print

Distance

Overlap Population

Charge Matrix

Fermi

end_print

Capítulo 6. Resultados y Discusión

La celda unidad (Figura 4) contiene dos fórmulas generales $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$, donde los Yb presentan una multiplicidad igual a 2, los Fe presentan multiplicidad igual a 8 y los P multiplicidad 24. Como resultado de la interacción entre el ion metálico Fe con los ligandos P es posible observar la conformación de una configuración octaédrica entre estos, para la cual seis ligandos se colocan en torno al Fe.

Basados en la teoría del campo cristalino (CEF por sus siglas en inglés) la conformación de tal configuración, trae como resultado un rompimiento en la degeneración de los orbitales d del Fe. Tal rompimiento trae como resultado la conformación de dos grupos de orbitales con diferentes energías, siendo los de mayor energía, los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} conformando el grupo e_g y los de menor energía los orbitales d_{xy} , d_{yz} y d_{xz} conformando el grupo t_{2g} .

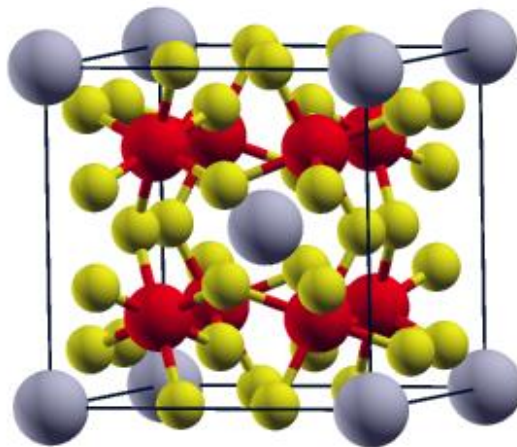


Figura 4. Celda unidad $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$. La escuterudita llena $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$, los Yb están representados por las esferas grises, las esferas rojas representan los Fe y las amarillas los P.

Como se mencionó anteriormente la modificación de los anillos pnictógenos mediante la sustitución de los metales de transición que se encuentran en los centros, ha sido sugerida como una estrategia para favorecer la transición de fase metálica a semiconductor, por lo cual se presentan los efectos de tal sustitución en las propiedades electrónicas de la estructura presentada, la cual está caracterizada por el grupo espacial No. 204 (Im-3-T_h), con vector primitivo $a = 7.7873 \text{ \AA}$ con el átomo de Yb localizado en la posición (2a) 0 0 0, Cuatro Fe localizados en la posición (8c) $1/4 \ 1/4 \ 1/4, 3/4 \ 3/4 \ 1/4, 3/4 \ 1/4 \ 3/4,$

$1/4, 3/4, 1/4$ y doce P con posición (24g) $0yz, 0-yz, 0y-z, 0-y-z, z0y, z0-y, -z0y, -z0-y, yz0, -yz0, y-z0, -y-z0$ con $y = 1.146281$ y $z = 2.743444$.

Los parámetros atómicos utilizados para el cálculo por el método de amarre fuerte Hückel extendido se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Parámetros atómicos utilizados para la escuterudita $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$. Donde H_{ii} (eV) y ζ representan los potenciales de ionización para orbitales de valencia y exponentes para orbitales tipo Slater respectivamente. Los orbitales d del Fe e Yb están dados por una combinación lineal de dos orbitales tipo Slater. Cada exponente está acompañado por un coeficiente de peso entre paréntesis.

Átomo	Orbital	H_{ii}	ζ_{i1}	C_1	ζ_{i2}	C_2
Ni	4s	-9.17	1.825			
	4p	-5.15	1.125			
	3d	-13.49	5.75	(.5683)	2.00	(.6229)
Cr	4s	-8.66	1.70			
	4p	-5.24	1.70			
	3d	-11.22	4.95	(.5060)	1.80	(.6750)
Fe	4s	-9.10	1.90			
	4p	-5.32	1.90			
	3d	-12.60	5.35	(0.5505)	2.00	(.6260)
P	3s	-18.60	1.75			
	3p	-14.00	1.30			
Yb	6s	-5.35	1.54			
	6p	-5.35	1.54			
	5d	-5.21	2.810	(0.7063)	1.216	(.4834)
	4f	-13.86	8.629	(0.7460)	3.198	(.4564)

Basados en el razonamiento presentado por Jung, Whangbo y Álvarez en su trabajo sobre la importancia de los anillos pnícógenos presentes en escuteruditas (1990) los átomos de Fe (Ni y Cr) que se encuentran

en los centros de los anillos pnícógenos en la escuterudita de fórmula general $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$ se encuentran rodeados por seis anillos P_4 en una estructura descrita por un cubo. Cada cara del cubo contiene un cuarto de un anillo, con el centro del anillo localizado a su vez en la esquina del cubo. Por lo que el complejo octaédrico del Fe se conforma con seis subunidades de P_4 . La celda unidad (figura 4) se alcanza al ensamblar ocho de los cubos descritos.

6.1 Propiedades Electrónicas.

Para el cálculo de la estructura de bandas de todas las estructuras se utilizaron 51 puntos k para la realización de un barrido en la primera zona de Brillouin (FBZ) conformada por un dodecaedro rómbico (figura 5). Los puntos representativos seleccionados fueron $\Gamma(0\ 0\ 0)$, $H(0\ \pi/2a\ 0)$, $N(\pi/4a\ \pi/4a\ 0)$, $\Gamma(0\ 0\ 0)$, $P(\pi/4a\ \pi/4a\ \pi/4a)$.

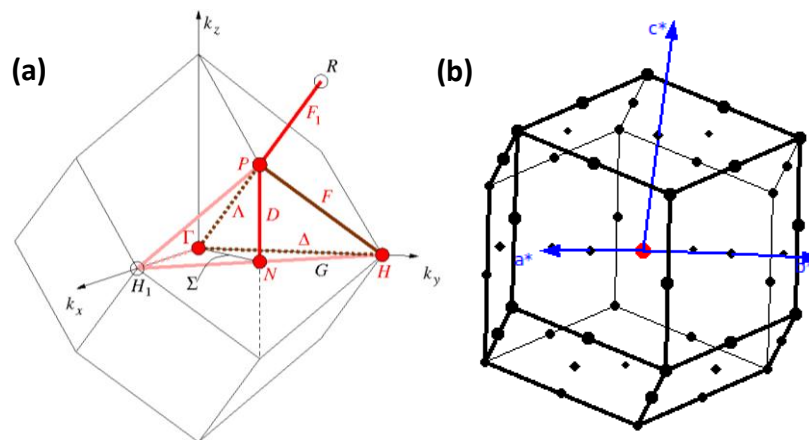


Figura 5. Primera zona de Brillouin (FBZ). Primera zona de Brillouin para una celda con configuración BCC. En donde en (a) se muestran los puntos representativos que generan la red tridimensional y en (b) se muestra la misma estructura para la obtención del arreglo de puntos k .

La característica de mayor importancia a monitorearse en la estructura de bandas corresponde a la presencia de un minigap cerca del nivel de Fermi, dicho minigap es considerado como una creencia generalizada en compuestos que presentan un comportamiento tipo fermión pesado, resultado de la hibridación entre los estados localizados asociados con los electrones f' s y los electrones de conducción (Flude, 2003).

Es de esperarse que la interacción de los estados localizados asociados con los orbitales f' s del Yb cercanos al nivel de Fermi ocasionen una repulsión entre los estados localizados asociados con los orbitales p 's que cruzan el nivel de Fermi promoviendo la apertura del minigap (Galván, 2011).

Sin embargo, en la estructura de bandas presentada (figura 6) se muestra la localización del nivel de Fermi dentro de un conjunto de bandas múltiplemente degeneradas, indicando un comportamiento tipo semimetálico con la ausencia de un minigap entre la banda de valencia y la banda de conducción.

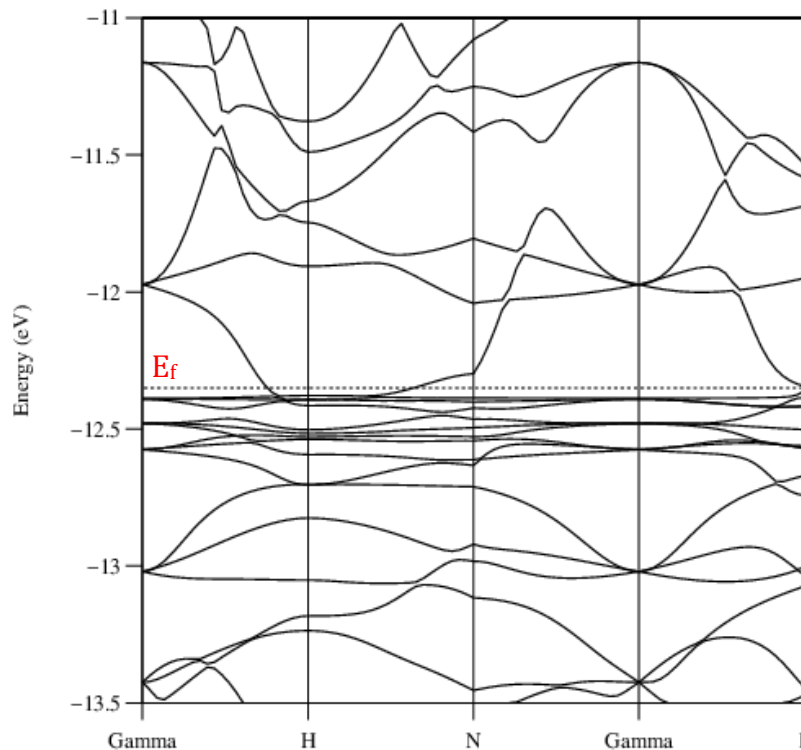


Figura 6. Cálculo de Estructura de Bandas para YbFe₄P₁₂. La energía de Fermi se indica con línea punteada (E_f)

Debido a los resultados presentados, la escuterudita YbFe₄P₁₂ carece de un comportamiento adecuado para ser empleado como un material termoeléctrico, además, a partir de un estudio más detallado de su estructura de bandas se puede observar cerca del nivel de Fermi la existencia de un conjunto de bandas múltiplemente degeneradas asociadas con la presencia de hibridación entre los estados localizados.

También si se observa el comportamiento de las bandas al cruzar el punto Γ se puede percibir un comportamiento parabólico, lo cual implica una masa efectiva comparable con la masa de electrones libres.

Además de esto, al observar la primera banda desocupada se puede percibir que la concavidad de la curva es menor a la anterior, por lo que se puede relacionar una masa efectiva menor que la anterior. La presencia de estas dos clases de bandas en la vecindad del nivel de Fermi es una indicación de que la escuterudita $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$ no es un buen material termoeléctrico.

Finalmente, al observar la dispersión de las bandas que cruzan el nivel de Fermi en una variedad de direcciones es posible concluir que el material presenta un comportamiento anisotrópico.

6.2 Densidad de Estados.

En orden de lograr obtener información sobre la hibridación de orbitales cerca del nivel de Fermi se realizó una proyección de la densidad de estados total (DOS) y parcial (pDOS) para cada uno de los orbitales de los átomos presentes en la celda unidad (figura 7). Donde la energía se muestra en el eje vertical contra % de contribución en el eje horizontal, la línea sólida representa la densidad de estados total, mientras que la línea punteada que encierran las áreas sombreadas representan las pDOS. El pico más alto ha sido tomado como el 100% de contribución mientras que los demás se escalan respecto a este.

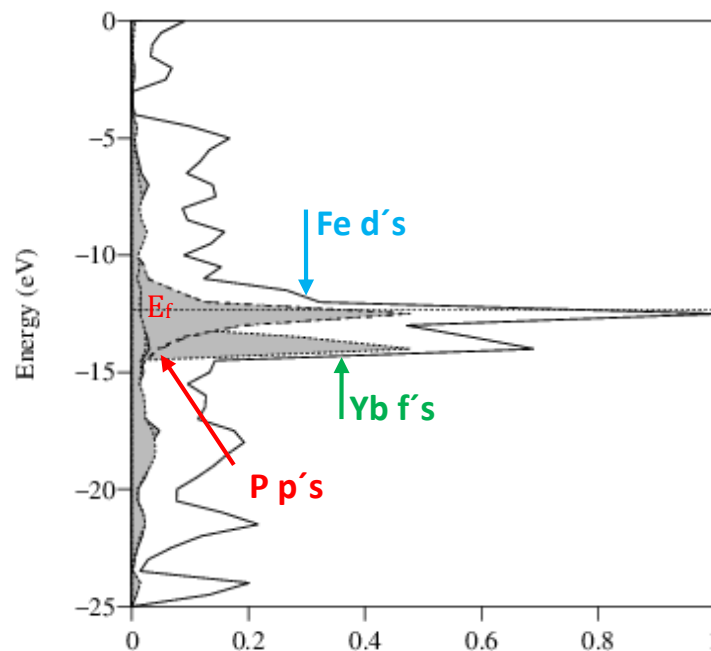


Figura 7. Densidad de Estados Total (DOS) y Proyectoada (pDOS). Contribución de los orbitales Yb f's, Fe d's y P p's indicados respectivamente, el nivel de Fermi se encuentra denotado por la línea punteada.

A partir de las pDOS se puede confirmar que cerca del nivel de Fermi las bandas asociadas con la hibridación corresponden a los estados localizados del Yb f 's, Fe d 's y P p 's. los cuales contribuyen de la siguiente manera, Yb con 2%, Fe con 30% y P con 3%, formando un conjunto de orbitales débilmente hibridados, en acorde con lo reportado para la escuterudita $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ (Dordevic, Basov, Dilley, Bauer, & Maple, 2001).

Además de la ausencia del minigap cerca del nivel de Fermi, la hibridación presentada no es favorable para afirmar que el compuesto presenta un comportamiento tipo fermión pesado, sin embargo, suponemos que al dopar el material en alguna dirección se puede favorecer la aparición de ambos factores.

6.3 Análisis Poblacional de Mülliken y Carga Neta.

El análisis poblacional de Mülliken provee información sobre la localización de carga alrededor de un átomo y su naturaleza de enlace o antienlace (Hoffmann, 1988). En orden de facilitar el análisis del compuesto se realiza una descomposición del mismo en las subunidades Yb^{3+} y $(\text{Fe}_4\text{P}_{12})^{3-}$. Considerando el estado de oxidación de Yb^{3+} y P^{-1} resulta en una valencia fraccionaria para el $\text{Fe}^{+2.25}$. Como resultado de la conformación octaédrica del P entorno al Fe, y como consecuencia del CEF los orbitales d 's del Fe se desdoblan en dos bandas simétricas (t_{2g} y e_g) con la banda t_{2g} debajo de la banda e_g debido a la menor energía de la misma, por lo que es de esperarse que el llenado electrónico favorezca esta configuración.

Los resultados del análisis poblacional de Mülliken se muestran en la tabla 3, donde es posible observar el llenado de los diferentes orbitales atómicos. Siendo 2 el número máximo de ocupación electrónica, se observa que el llenado se favorece para los orbitales d_{xz} (1.5758), d_{yz} (1.5600), d_{xy} (1.5135).

A partir de la tabla de ocupación es posible observar también que el desdoblamiento en energía entre los orbitales t_{2g} y los e_g existe, pero es muy cercano, por lo que el P se clasifica como un ligando de campo débil repercutiendo en el llenado de los orbitales d del Fe y creando un complejo de alto espín.

Tabla 3. Análisis Poblacional de Mülliken YbFe₄P₁₂. Ocupación electrónica para los diferentes orbitales atómicos.

Átomo	Orbital	Ocupación	Átomo	Orbital	Ocupación	Átomo	Orbital	Ocupación
Yb	fz ³	1.9949	Fe	dx ² -y ²	1.4207	P	px	.9929
	fxz ²	1.9971		dz ²	1.4446		py	.9170
	fyz ²	1.9885		dxy	1.5135		pz	.8141
	Fxyz	1.9950		dxz	1.5758			
	fz(x ² -y ²)	1.9920		dyz	1.5600			
	fx(x ² -3y ²)	1.9903						
	fy(3x ² -y ³)	1.9949						

El hecho de que algunos orbitales de átomos específicos en la celda unidad se encuentren más llenos que otros es una indicación de la existencia de polarización entre los átomos que la conforman. En orden de proveer mayor información sobre este aspecto, se realizó un análisis de la migración de carga neta. Resultando en una migración de la subunidad (Fe₄P₁₂)³⁻ hacia el ion Yb (-11.8528).

6.4 Crystal Orbital Overlap Hamiltonian Population (COOHP).

Otro importante factor para ser reportado a partir del análisis realizado, es la posibilidad de la presencia de ordenamiento magnético en la escuterudita YbFe₄P₁₂. En orden de realizar este análisis, se aplicará una técnica desarrollada por Landrum y Dronskowski, en la cual se muestra que la presencia estados de antienlace M-M (Metal) en el nivel de Fermi, puede utilizarse como una huella para indicar la posibilidad de la existencia de inestabilidades ferromagnéticas (2000).

Landrum reporta la utilización de Crystal Orbital Overlap Hamiltonian Population (COOHP) el cual puede considerarse equivalente a Crystal Orbital Overlap Population (COOP) utilizado en la teoría de Hückel. El análisis COOHP es un particionamiento de la estructura de bandas en términos de contribuciones pares-orbitales (GA Landrum & Dronskowski, 2000). La técnica provee medidas cuantitativas de la fuerza de enlace mientras que el COOP provee información asociada con el traslape de orbitales, relacionada con el orden de enlace (Hoffmann, 1988).

Las regiones positivas se asocian a contribuciones de enlace, mientras que las negativas a contribuciones de antienlace. La amplitud de las curvas depende del número de estados presentes en el intervalo considerado, magnitud del traslape y valor de los coeficientes en los orbitales moleculares bajo consideración.

La figura 8 muestra un análisis para la interacción existente entre $\text{Fe}_1\text{-Yb}_{17}$ sobre el eje vertical se muestra la energía (eV) contra % de contribución, se considera el pico más alto como el 100%. Debe resaltarse que en la región cercana al nivel de Fermi se observa la presencia de un estado de antienlace del orden de ~ 0.025 , como un indicador de la existencia de una fuerza capaz de propiciar una inestabilidad magnética.

Aunado a lo anterior, considerando un modelo iónico Yb^{3+} se asocia al mismo un valor de $L = 3$, $S = 1/2$ y $J = 7/2$ donde L es el operador de momento angular total, S el operador de espín total y J el operador de momento total, de acuerdo con la regla de Hund's, el estado base será $^2F_{7/2}$ el cual predice un estado base doblete, lo cual implica la posibilidad de la existencia de una transición magnética de acuerdo con nuestros resultados.

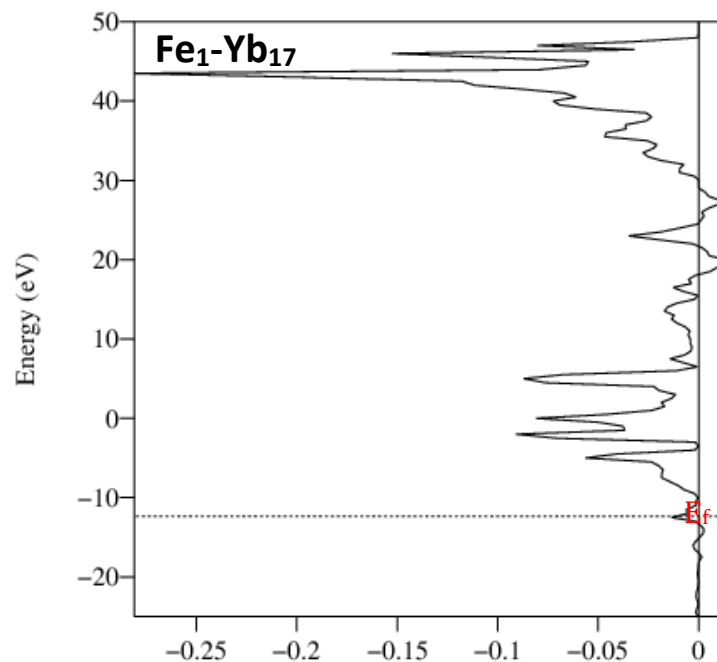


Figura 8. Crystal Orbital Overlap Hamiltonian Population para el compuesto $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$. Estados de antienlace a la izquierda asociados con valores negativos, estados de enlace a la derecha.

6.5 Efectos del Dopaje.

La siguiente parte del estudio consiste en la inserción 1-1 de metales de transición como sustitutos a los centros de los octaedros conformados por metales de transición, para el primer caso de estudio reportado anteriormente los Fe, en esta segunda etapa se realizaron sustituciones en ambas direcciones, es decir, mediante la inserción de huecos al dopar con Cr y la inserción de electrones al dopar con Ni. Los dopajes se realizaron desde uno a tres, dando lugar a tres escuteruditas dopadas con Ni y tres más con Cr.

En la búsqueda por lograr una transición de una fase semimetálica a una semiconductor se realizaron cálculos de estructura de banda, para el monitoreo de la hibridación de los orbitales cerca del nivel de Fermi y determinar si el material presenta un comportamiento tipo fermión pesado se realizaron estudios de densidad de estados total (DOS) y proyectada (pDOS), mediante el análisis poblacional de Mülliken y carga neta promedio se monitoreo el desdoblamiento de los orbitales d 's asociados a los metales de transición insertados en la estructura, esto como una medida indirecta de mantener el grupo espacial.

A partir de las estructuras de bandas obtenidas (figura 9) se puede observar que la inserción de un Cr (figura 9a) en la escuterudita promueve el desdoblamiento de las bandas en la vecindad del nivel de Fermi, como efecto de la repulsión asociada con los orbitales d 's del Cr. Sin embargo la presencia de un minigap aun no es detectable. De la concavidad de las curvas en los puntos de máxima simetría se puede inferir una baja masa efectiva comparable a la de electrones libres. Conforme el dopaje aumenta (figura 9b y 9c) se observa que la concavidad de las bandas es cada vez menor, asociadas con masas efectivas mayores y de mayor interés para el caso de estudio.

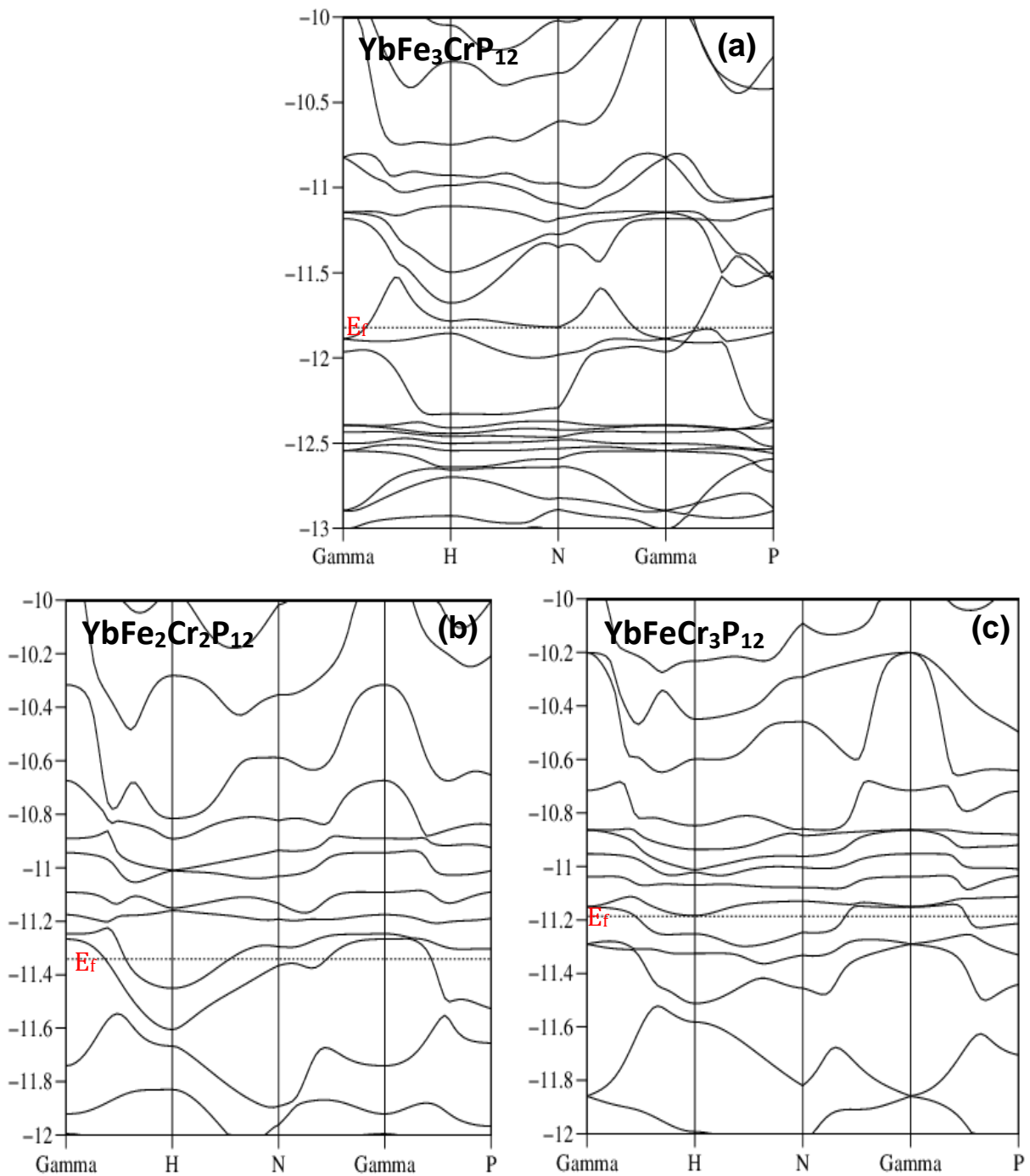


Figura 9. Estructuras de bandas dopadas con Cr. $\text{YbFe}_3\text{CrP}_{12}$ (a), $\text{YbFe}_2\text{Cr}_2\text{P}_{12}$ (b) e $\text{YbFeCr}_3\text{P}_{12}$ (c). La energía de Fermi es denotada por la línea punteada.

A pesar de ser detectable la presencia de un minigap en ambas estructuras (figuras 9b y 9c) este se encuentra en una región más cercana al nivel de Fermi, pero por encima del mismo. En la estructura $\text{YbFeCr}_3\text{P}_{12}$ este se encuentra a 0.1 eV del mismo.

En orden de lograr identificar las bandas responsables de la hibridación cerca del nivel de Fermi, se realizó una pDOS para las estructuras dopadas, puede observarse (figura 10) la contribución de los orbitales d's del Cr, debido a la presencia de un pico por encima del nivel de Fermi, las contribuciones restantes corresponden a los orbitales d's del Fe, f's del Yb y P's del P.

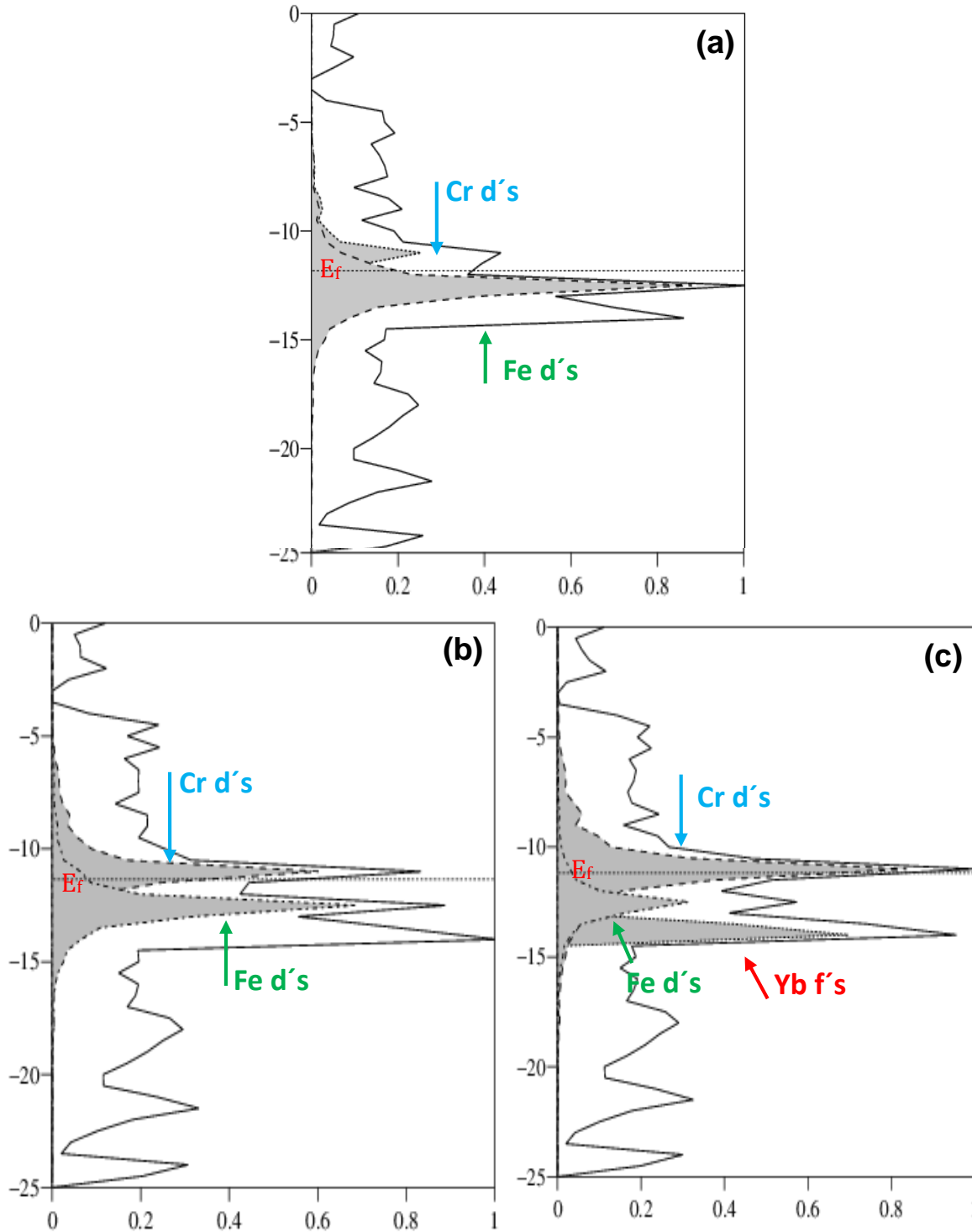


Figura 10. Densidad de Estados Total y Proyectada (dopajes con Cr) Contribuciones totales (DOS) y proyectadas (pDOS) para las estructuras: $\text{YbFe}_3\text{CrP}_{12}$ (a), $\text{YbFe}_2\text{Cr}_2\text{P}_{12}$ (b) e $\text{YbFeCr}_3\text{P}_{12}$ (c).

La intensidad de este pico y por lo tanto su contribución aumentan conforme la concentración de Cr aumenta. La contribución de estos estados localizados toma valores de: 10%, 30% y 80% respectivamente, favoreciéndose la hibridación conforme el dopaje aumenta, al aumentar la hibridación en el sólido el comportamiento tipo fermión pesado es más evidente.

El análisis población de Mülliken (Tabla 4) para estas estructuras muestra que el desdoblamiento entre los grupos de orbitales t_{2g} y los e_g aún se mantiene, observándose el siguiente llenado para los orbitales d's del Fe: d_{xz} (1.7011), d_{yz} (1.7024), d_{xy} (1.6610) con la adición de un Cr, d_{xz} (1.8057), d_{yz} (1.7875), d_{xy} (1.7852) con dos Cr y finalmente d_{xz} (1.8310), d_{yz} (1.8061), d_{xy} (1.8201) con tres Cr. Lo anterior nos permite asegurar que el grupo espacial para la escuterudita aun después de los dopajes introducidos se mantiene.

Tabla 4. Análisis Poblacional de Mülliken YbFe₄P₁₂ dopado con Cr. Ocupación electrónica para los diferentes orbitales atómicos.

YbCrFe ₃ P ₁₂			YbCr ₂ Fe ₂ P ₁₂			YbCr ₃ FeP ₁₂		
Átomo	Orbital	Ocupación	Átomo	Orbital	Ocupación	Átomo	Orbital	Ocupación
Fe	dx^2-y^2	1.5699	Fe	dx^2-y^2	1.7044	Fe	dx^2-y^2	1.7896
	dz^2	1.6125		dz^2	1.7310		dz^2	1.7597
	dxy	1.6610		dxy	1.7852		dxy	1.8201
	dxz	1.7011		dxz	1.8057		dxz	1.8310
	dyz	1.7024		dyz	1.7875		dyz	1.8061

Debido a los valores obtenidos en los llenados para los orbitales e_g observamos también que el desdoblamiento es pequeño, por lo que estas estructuras deben comportarse también como complejos de alto espín.

En un análisis de la interacción existente entre $\text{Cr}_1\text{-Yb}_{17}$ en las estructuras dopadas, debe resaltarse la presencia de la aparición de estados de antienlace para todas las estructuras, con valores del orden de ≈ -0.01 , ≈ -0.018 y ≈ -0.022 los cuales aumentan conforme el dopaje aumenta, esta característica es un indicador de que en todas las estructuras existe una fuerza capaz de propiciar una inestabilidad magnética.

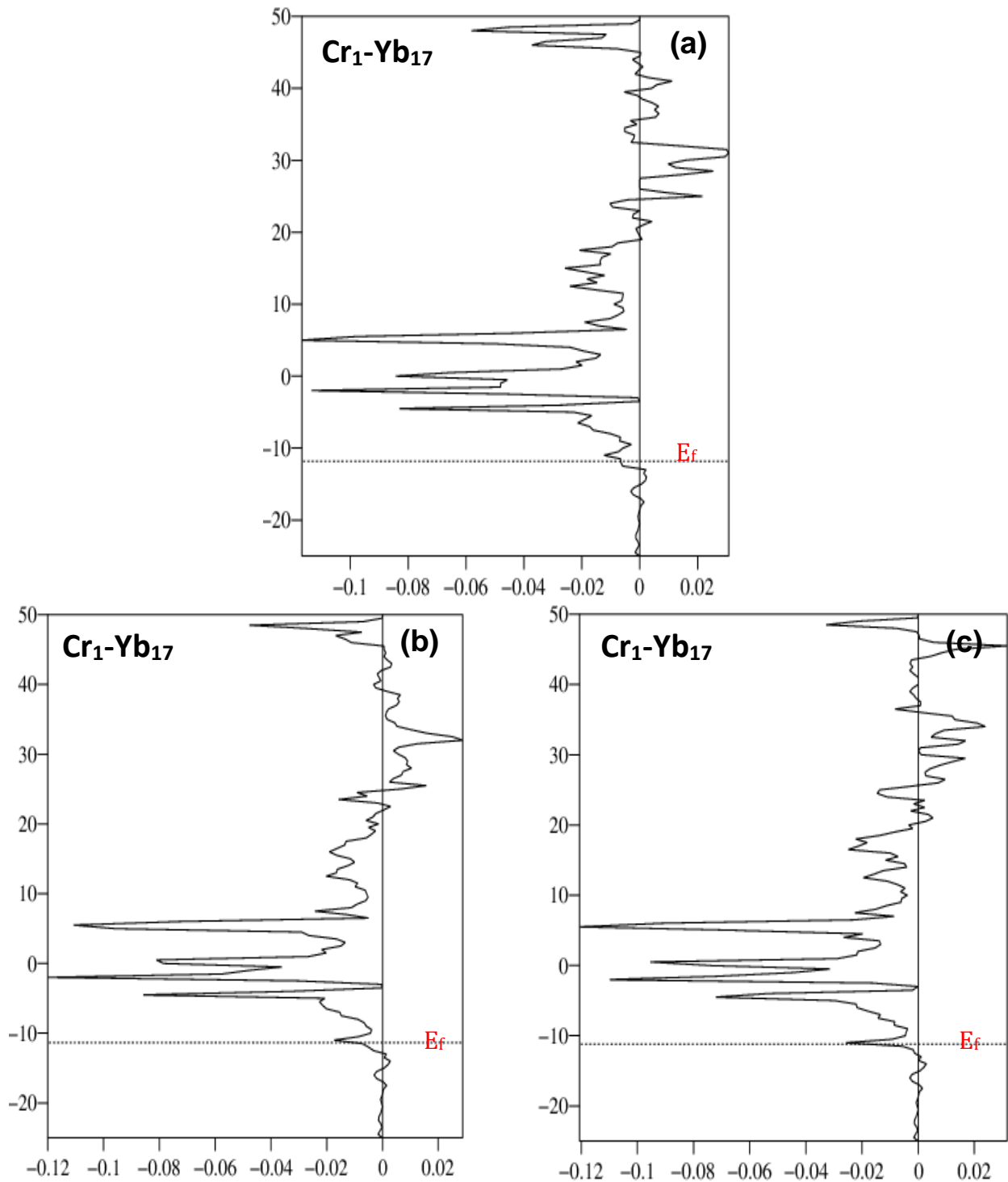


Figura 11. Crystal Orbital Overlap Hamiltonian Population (dopajes con Cr). Crystal Orbital Overlap Hamiltonian Population para: $\text{YbFe}_3\text{CrP}_{12}$ (a), $\text{YbFe}_2\text{Cr}_2\text{P}_{12}$ (b) e $\text{YbFeCr}_3\text{P}_{12}$ (c).

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para el dopaje de la escuterudita con Ni, la primera estructura de bandas obtenida (figura 12a) proporciona información sobre el desdoblamiento de un conjunto de bandas cerca del nivel de Fermi, en este caso como consecuencia de la repulsión asociada con los estados localizados del Ni.

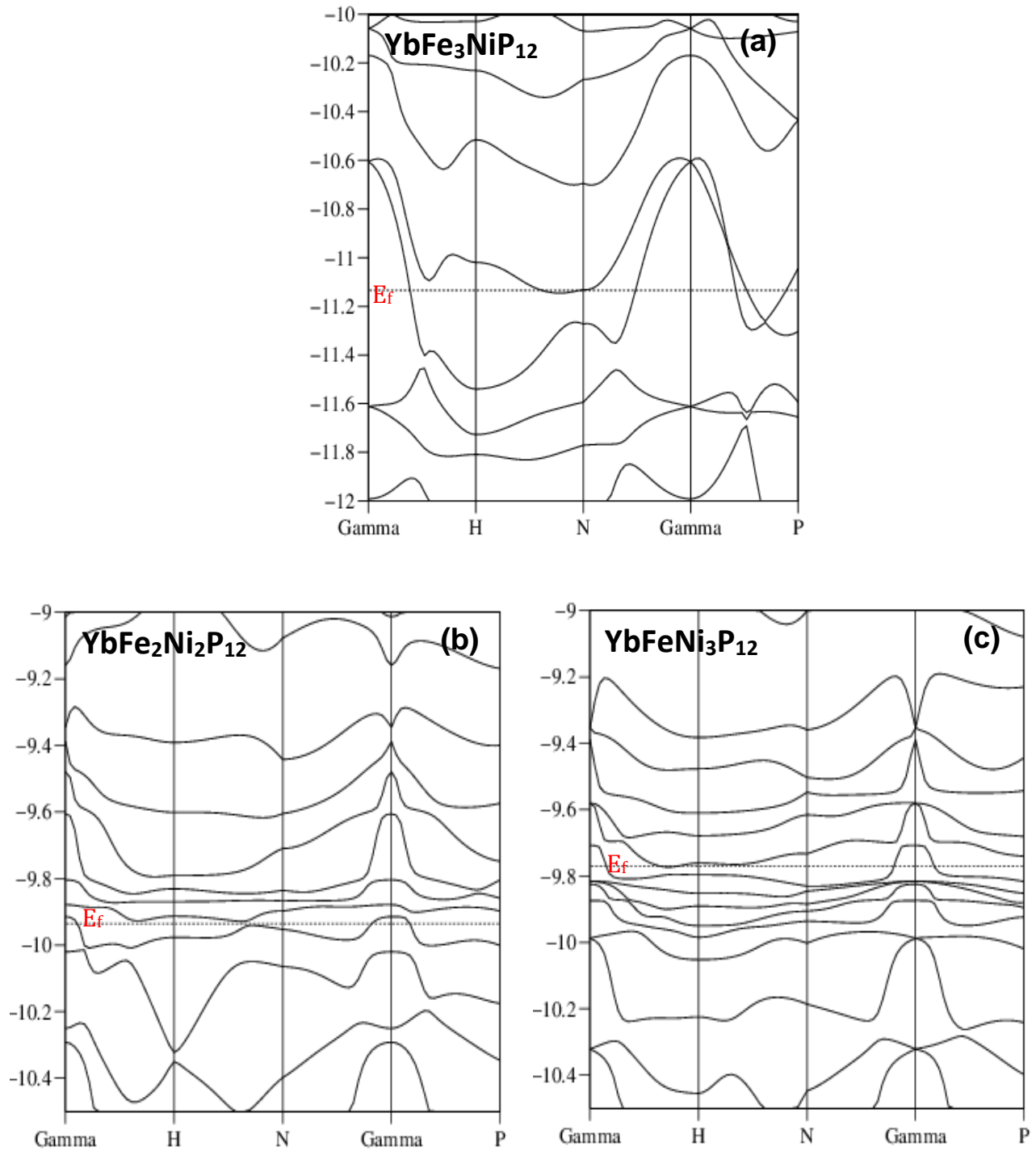


Figura 12. Estructuras de bandas dopadas con Ni. Diagramas de bandas para: $\text{YbFe}_3\text{NiP}_{12}$ (a), $\text{YbFe}_2\text{Ni}_2\text{P}_{12}$ (b) y $\text{YbFeNi}_3\text{P}_{12}$ (c) La energía de Fermi es denotada por la línea punteada.

Para esta primera estructura la apertura en el minigap no es detectable, sin embargo, de la concavidad de las curvas en los puntos de máxima simetría se infiere una masa efectiva comparable a la de electrones libres. Al igual que con los dopajes anteriores, mientras este aumenta (figura 12b y 12c) la concavidad de las bandas disminuye, a tales bandas se asocian masas efectivas altas. Además de esto, la apertura de un minigap es detectable en la región superior al nivel de Fermi tanto para la escuterudita $\text{YbFe}_2\text{Ni}_2\text{P}_{12}$ como para $\text{YbFeNi}_3\text{P}_{12}$.

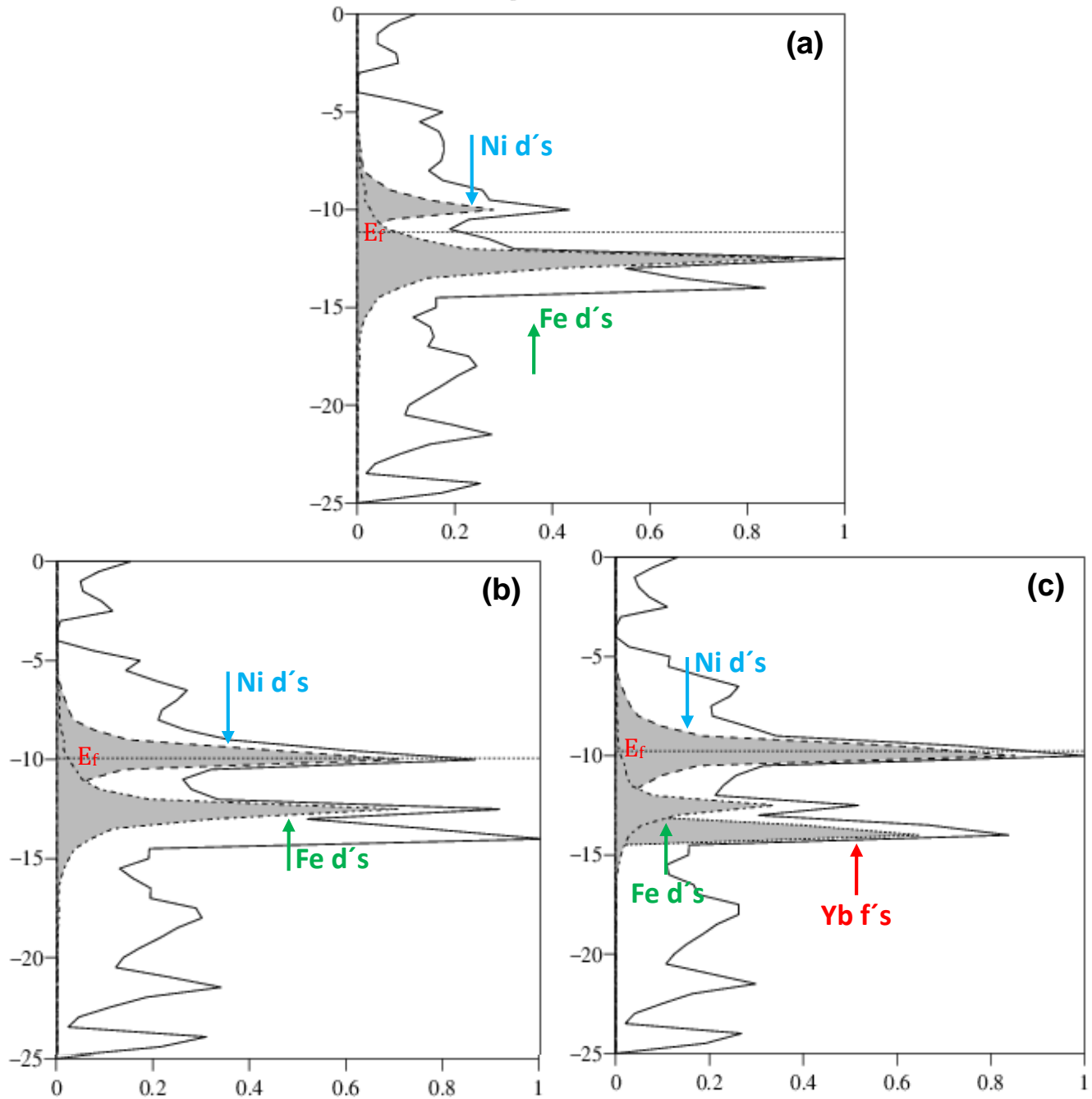


Figura 13. Densidad de Estados Total y Proyectada (dopajes con Ni). Contribuciones totales (DOS) y proyectadas (pDOS) para las estructuras Total and projected Density of States (DOS) para: $\text{YbFe}_3\text{NiP}_{12}$ (a), $\text{YbFe}_2\text{Ni}_2\text{P}_{12}$ (b) and $\text{YbFeNi}_3\text{P}_{12}$ (c).

A partir del análisis de la pDOS se observa la introducción de estados localizados asociados al Ni en la región del nivel de Fermi, la intensidad de este pico y su contribución aumentan conforme la concentración de Ni aumenta. Los valores que se obtienen para las contribuciones de los diferentes dopajes (ordenados de menor a mayor) son los siguientes valores: 2%, 70% y 90% respectivamente, promoviendo el comportamiento tipo fermión pesado mientras el dopaje aumenta.

Del análisis poblacional de Mülliken (Tabla 5) se observa, al igual que con los dopajes anteriores la no ruptura del grupo espacial mediante el monitoreo de los grupos de orbitales t_{2g} y e_g , observándose el siguiente llenado para los orbitales d's del Fe: d_{xz} (1.8201), d_{yz} (1.8349), d_{xy} (1.8623) con la adición de un Ni, d_{xz} (1.8864), d_{yz} (1.9108), d_{xy} (1.9075) con dos Ni y finalmente d_{xz} (1.9013), d_{yz} (1.9058), d_{xy} (1.9110) con tres Ni. Lo anterior nos permite observar que a partir de la inserción de dos Ni en la estructura el llenado de los orbitales no se cumple según lo planteado por la teoría del CEF, sin embargo, al observar los llenados de todos los orbitales y considerando los resultados anteriores en donde podemos asegurar que el P es un ligando de campo débil, suponemos que al aumentar la polarización de la celda unidad el llenado de los orbitales no favorece a los orbitales de menor energía, observándose este tipo de llenados.

Las polarizaciones encontradas para estas celdas son las siguientes, conforme el dopaje aumenta existe una migración de carga mayor hacia el Yb con valores de -11.9850, -12.2044 y -12.2095.

Tabla 5. Análisis Poblacional de Mülliken YbFe₄P₁₂ dopado con Ni. Ocupación electrónica para los diferentes orbitales atómicos.

YbNiFe ₃ P ₁₂			YbNi ₂ Fe ₂ P ₁₂			YbNi ₃ FeP ₁₂		
Átomo	Orbital	Ocupación	Átomo	Orbital	Ocupación	Átomo	Orbital	Ocupación
Fe	dx^2-y^2	1.7800	Fe	dx^2-y^2	1.8949	Fe	dx^2-y^2	1.9106
	dz^2	1.7579		dz^2	1.8988		dz^2	1.8962
	dxy	1.8623		dxy	1.9075		dxy	1.9110
	dxz	1.8201		dxz	1.8864		dxz	1.9013
	dyz	1.8349		dyz	1.9108		dyz	1.9058

El análisis de la interacción existente entre $\text{Ni}_1\text{-Yb}_{17}$ en las estructuras dopadas, muestra la presencia de estados de antienlace para todas las estructuras, con valores del orden de ≈ -0.006 , ≈ -0.01 y ≈ -0.015 los cuales aumentan conforme el dopaje aumenta, presentándose también en estas estructuras la existencia de una fuerza capaz de propiciar una inestabilidad magnética.

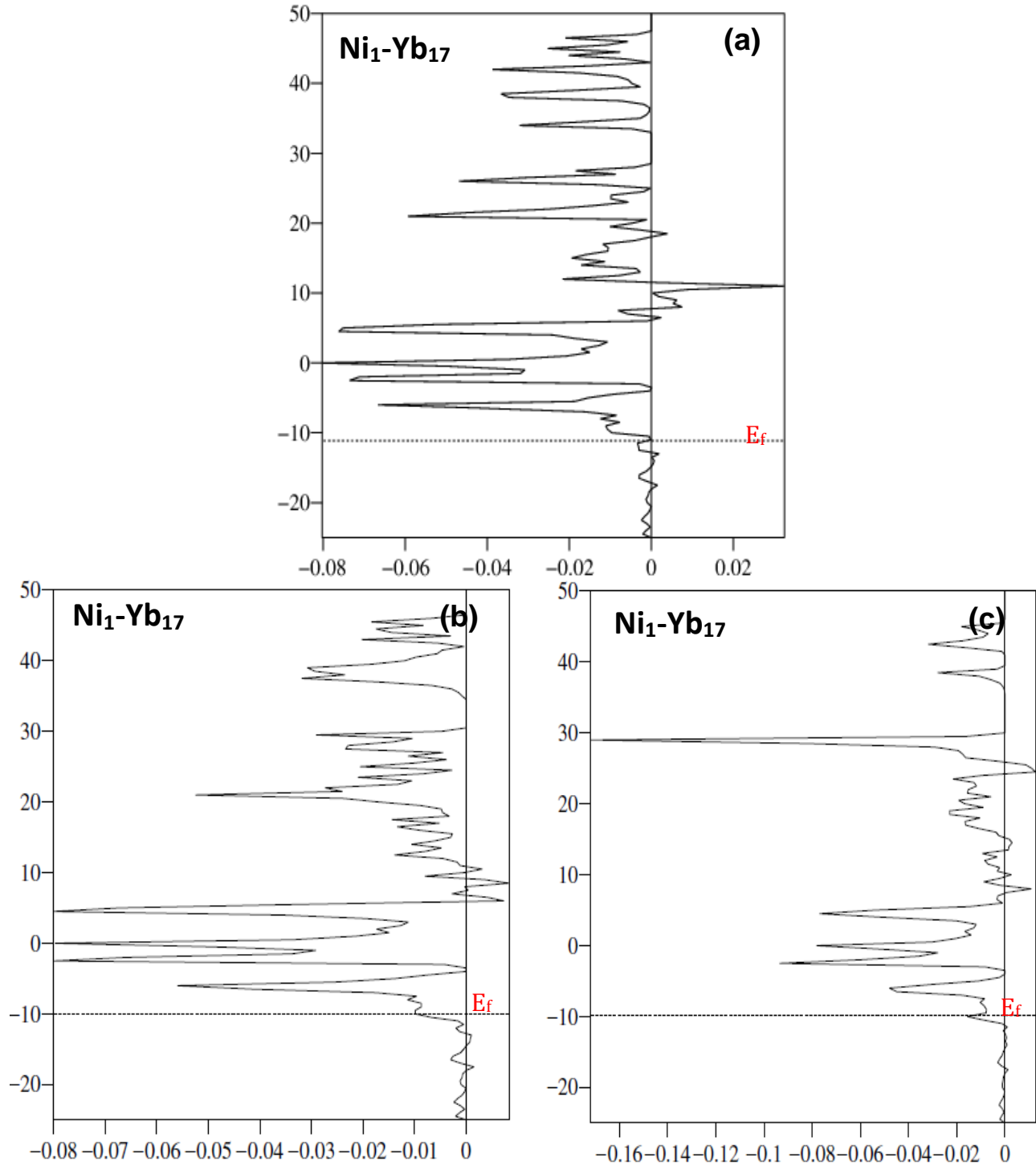


Figura 14. Crystal Orbital Overlap Hamiltonian Population (dopajes con Cr). Crystal Orbital Overlap Hamiltonian Population para: $\text{YbFe}_3\text{NiP}_{12}$ (a), $\text{YbFe}_2\text{Ni}_2\text{P}_{12}$ (b) e $\text{YbFeNi}_3\text{P}_{12}$ (c).

Capítulo 7. Conclusión

El cálculo de la estructura de bandas de la escuterudita $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$ indica que este compuesto posee un comportamiento semimetálico con la ausencia de un minigap cerca del nivel de Fermi, situándolo como un material no apto para ser empleado en aplicaciones termoeléctricas.

A partir de la proyección de densidad de estados, se establece la presencia de una débil hibridación asociada con un comportamiento tipo fermión pesado entre los orbitales Yb f's, Fe d's y P p's cerca del nivel de Fermi para la estructura sin dopar.

El dopaje de la estructura favorece la apertura del minigap en una región cercana al nivel de Fermi, debido a la presencia de estados localizados asociados con los orbitales Yb f's, Fe d's, Ni d's, Cr d's y P p's. Mientras estos se encuentran más cercanos al nivel de Fermi, la hibridación es favorecida y el comportamiento tipo fermión pesado aumenta, resultando en bandas planas.

A partir de los análisis poblacionales de Mülliken se puede concluir que el P constituye un ligando de campo débil, causa de un pequeño desdoblamiento entre los grupos orbitales t_{2g} y e_g , asociado a este desdoblamiento la escuterudita obtiene un comportamiento tipo complejo de alto espín.

A partir de los COOHP se observa la presencia de estados de antienlace en todas las estructuras, esto es evidencia de la tendencia a presentar una inestabilidad magnética de acuerdo con el estado base del sistema $^2F_{7/2}$, la tendencia aumenta conforme el dopaje aumenta.

Finalmente se puede atribuir un comportamiento iónico a este compuesto, donde existe una migración de carga de la subunidad (Fe_4P_{12}) hacia el ion Yb.

Se concluye que tres estructuras son de particular interés, las dopadas con Cr: $\text{YbFe}_2\text{Cr}_2\text{P}_{12}$, $\text{YbFeCr}_3\text{P}_{12}$ y la dopada con Ni: $\text{YbFe}_2\text{Ni}_2\text{P}_{12}$ debido a la presencia de un minigap por encima del nivel de Fermi, el llenado de orbitales en la configuración octaédrica y la concavidad de las bandas.

Literatura citada

- Alvarez, S. (1993). Tables of Parameters for Extended Hückel Calculations. In *Universitat de Barcelona* (p. 16).
- Antúnez-García, J., Núñez-González, R., Galván, D. H., & Posada-Amarillas, A. (2015). Electronic Properties of EuRu₄P₁₂ Skutterudite. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, *91*(1), 17–23. <https://doi.org/10.1007/s10948-015-3017-6>
- Aranguren, P., Araiz, M., Astrain, D., & Martínez, A. (2017). Thermoelectric generators for waste heat harvesting: A computational and experimental approach. *Energy Conversion and Management*, *148*(680–691).
- Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics*. *Solid State Physics* (Vol. 2). [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(66\)90069-4](https://doi.org/10.1016/0038-1101(66)90069-4)
- Bringuier, S. (2012). *A Primer On Phonon Glass Electrical Crystal Material*. *Material Science and Engineering*.
- Carlini, R., Fanciulli, C., Boulet, P., Record, M. C., Romaka, V. V., Rogl, P. F., ... Romaka, V. V. (2017). *Skutterudites for Thermoelectric Applications: Properties, Synthesis and Modelling* To cite this version :
- Dordevic, S. V., Basov, D. N., Dilley, N. R., Bauer, E. D., & Maple, M. B. (2001). Hybridization Gap in Heavy Fermion Compounds. *Physical Review Letters*, *86*(4–22), 684. <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.684>
- Flude, P. (2003). *Electron Correlations in Molecules & Solids* (3rd ed.). Springer.
- Galvan, D. H. (2011). YbOs₄Sb₁₂ Filled Skutterudite: Its Electronic Properties. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, *24*(6), 1957–1962. <https://doi.org/10.1007/s10948-011-1152-2>
- Galván, D. H., Dilley, N. R., Maple, M. B., Posada-Amarillas, A., Reyes-Serrato, A., & Samaniego Reyna, J. C. (2003). Extended Huckel tight-binding calculations of the electronic structure of YbFe₄Sb₁₂, UFe₄P₁₂ and ThFe₄P₁₂. *Physical Review B*, *68*(11), 115110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.115110>
- García-Martínez, J. (2009). *Nanotechnology for the Energy Challenge* (1a ed.). Spain: Wiley-VCH.
- Han, C., Li, Z., & Dou, S. X. (2014). Recent progress in thermoelectric materials. *Chinese Science Bulletin*, *59*(18)(2073–2091).
- Hoffmann, R. (1974). Theory in Chemistry. *Chemistry and Engineering News*.

- Hoffmann, R. (1988). *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*. VCH Publishers.
- Jeitschko, W., & Brown, D. J. (1977). *LaFe₄P₁₂ with filled CoAs₃-type structure and isotypic lanthanoid transition metal poliphosphides*.
- Johansson, R. (2016). *Introduction to Scientific Computing in Python*.
- Jung, D., Whangbo, M. H., & Alvarez, S. (1990). Importance of the X₄ ring orbitals for the semiconducting, metallic, or superconducting properties of skutterudites MX₃ and RM₄X₁₂. *Inorganic Chemistry*, 29(12), 2252–2255. <https://doi.org/10.1021/ic00337a015>
- Landrum, G., & Dronskowski, R. (2000). The Orbital Origins of Magnetism: From Atoms to Molecules to Ferromagnetic Alloys. *Angewandte Chemie*, 39(9), 1560–1585.
- Landrum, G., & Glassey, W. (2001). *Yet Another extended Hückel Molecular Orbital Package*.
- Li, W., & Mingo, N. (2014). Thermal conductivity of fully filled skutterudites: Role of the filler. *Physical Review B*, 89(184304). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.184304>
- Lowe, J. P., & Peterson, K. A. (2006). *Quantum Chemistry* (Third). El Sevier.
- Mahan, G. D., & Sofo, J. O. (1996). The best thermoelectric. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 93(7436–7439).
- Nolas, G. S., Morelli, D. T., & Tritt, T. M. (1999). SKUTTERUDITES: A Phonon-Glass-Electron Crystal Approach to Advanced Thermoelectric Energy Conversion Applications. *Annual Review of Materials Science*, 29(1), 89–116. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.29.1.89>
- Nordstrom, L., & Singh, D. J. (1996). Electronic structure of Ce-filled skutterudites. *Physical Review B*, 53(3).
- Pardo, V., Smith, J. C., & Pickett, W. E. (2012). Linear bands, zero-momentum Weyl semimetal, and topological transition in skutterudite-structure pnictides. *Phys. Rev. B*, 85(214531).
- Ramachandran, K. I., Deepa, G., & Namboori, K. (2008). *Computational Chemistry and Molecular Modeling* (first). Coimbatore India: H, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Rull-Bravo, M., Moure, A., Fernández, F., & Martín-González, M. (2015). Skutterudites as thermoelectric materials: revisited. *Royal Society of Chemistry*, 5(41653–41667). <https://doi.org/10.1039/c5ra03942h>
- Sales, B. C. (2002). Filled Skutterudites. In *Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths* (p. 49).

- Shirotani, I., Hayashi, J., Takeda, K., Nakada, R., & Ohishi, Y. (2006). X-ray study with synchrotron radiation for filled skutterudite YbFe₄P₁₂ at ambient and high pressures. *Physica B: Condensed Matter*, 382(1–2), 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.01.500>
- Slack, G. A. (1997). Design concepts for improved thermoelectric materials. *MRS Online Proceedings Library*, 478.
- Slack, G. A., & Tsoukala, V. G. (1994). Some properties of semiconducting IrSb₃. *Applied Physics*, 76(1665–1671).
- Springborg, M. (2000). *Methods of Electronic Structure Calculations: from molecules to solids*. England: Jhon Wiley and Sons.
- Tritt, T. M., & Subramanian, M. A. (2006). Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View. *Materials Research Society*, 31.
- Twidell, J., & Weir, T. (2015). *Renewable Energy Resources* (3th. ed). Routledge.
- Wright-Mark, S. (n.d.). Evident Thermoelectrics. Retrieved July 28, 2017, from <http://evidentthermo.com>.
- Yates, K. (1978). *Hückel Molecular Orbital Theory* (United Kin). New York: Academic Press.
- Zheng, J.-C. (2011). Recent advances on thermoelectric materials. *Frontiers of Physics in China*, 3(3), 12. <https://doi.org/10.1007/s11467-008-0028-9>