

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



---

**Maestría en Ciencias  
en Nanociencias**

---

**Conductividad eléctrica y conductancia cuántica del  
carbonitruro de renio en forma de monocapa bidimensional y  
como nanocinta**

Tesis

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

Presenta:

**Sergio Castillo Robles**

Ensenada, Baja California, México  
2019

Tesis defendida por  
**Sergio Castillo Robles**

y aprobada por el siguiente Comité

---

**Dr. Armando Reyes Serrato**

Director de tesis

Miembros del comité

**Dr. Fernando Rojas Iñiguez**

**M. en C. José Luis Briseño Cervantes**

**Dr. Jorge O. Sofo**



---

**Dr. Sergio Fuentes Moyado**  
Coordinador del Posgrado en Nanociencias

---

**Dra. Rufina Hernández Martínez**  
Directora de Estudios de Posgrado

*Sergio Castillo Robles © 2019*

*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 **Sergio Castillo Robles** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

### **Conductividad eléctrica y conductancia cuántica del carbonitruro de renio en forma de monocapa bidimensional y como nanocinta**

Resumen aprobado por:

---

Dr. Armando Reyes Serrato  
**Director de tesis**

La gran cantidad de información proporcionada por los estudios teóricos sobre diversos materiales, nos permite generar una descripción detallada sobre las propiedades físicas, químicas y estructurales de los mismos con enorme precisión. Dicha información puede, en un momento dado, llegar a ser utilizada por físicos experimentales con el objetivo de desarrollar nuevos materiales y/o mejorar las características de los ya existentes. Esto puede tener como consecuencia la fabricación de nuevos dispositivos o en su lugar, mejorar su rendimiento. Con el surgimiento de nuevas herramientas de cómputo que facilitan este tipo de estudio y con el creciente y constante interés por encontrar materiales con propiedades sobresalientes capaces de sustituir a los materiales utilizados actualmente, en este trabajo nos enfocamos en determinar la conductancia eléctrica en una cinta bidimensional de carbonitruro de Renio (ReCN), un material propuesto recientemente. Para ello, primero se elaboró la celda unitaria correspondiente a nuestro material con el programa de cómputo Wien2k, posteriormente, mediante la aplicación del software Wannier90 se generó el modelo de amarre fuerte mediante la obtención de las funciones de Wannier máximamente localizadas y finalmente, una vez obtenidos los valores de las energías de interacción entre los átomos dentro de la mencionada celda, se construyó una cinta bidimensional finita de ReCN implementado el paquete computacional Kwant, en donde se definieron las posiciones atómicas y se les asignaron sus correspondientes energías. Se obtuvo una gráfica descriptiva de la conductancia donde se puede apreciar el incremento en valores enteros del cuanto de conductancia, donde dicha propiedad de transporte tomo un valor máximo de  $30 e^2/h$  a una energía de  $E(t) = 2 eV$ . Valor que supera en gran medida al presentado por una cinta bidimensional de grafeno con las misas dimensiones, la cual toma un valor máximo de conductancia de  $18 e^2/h$  a  $E(t) = 2.7 eV$ .

Palabras clave: Conductancia, ReCN, materiales bidimensionales.

Abstract of the thesis presented by **Sergio Castillo Robles** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience.

**Electrical conductivity and quantum conductance of a two dimensional rhenium carbonitride in monolayer and nanoribbon forms**

Abstract approved by:

---

Dr. Armando Reyes Serrato  
**Thesis director**

The large amount of information provided by the theoretical studies on various materials, allows us to get a detailed description of the physical, chemical and structural properties of them with great precision. This information can, at a given time, be used by experimental physicists with the aim of developing new materials and / or improving the characteristics of existing ones. As a consequence, this could lead in the manufacture of new devices or, instead, in the improvement of their performance. With the emergence of new computing tools that facilitate this type of study and with the growing and constant interest in finding materials with outstanding properties capable of replacing the materials currently used, in this work we focus on determining the electrical conductance in a two-dimensional band of Rhenium Carbonitride (ReCN), a recently proposed material. First the unit cell corresponding to our material was designed and developed with the Wien2k software, later, through the application of Wannier90 code, the Tight Binding model was generated by obtaining the maximally localized Wannier functions and finally, once obtained the values of the interaction energies between the atoms within the aforementioned cell, a finite two-dimensional band of ReCN was built, implementing the computational Kwant package. Here, the atomic positions were defined and their corresponding energies were assigned. A descriptive graph of the conductance was obtained where the increase in steps of integer values of the conductance quantum can be appreciated. These results show a maximum value of  $30 e^2/h$  at an energy of  $E(t) = 2 eV$  for this property of electronic transport. Value that greatly exceeds that presented by a two-dimensional graphene ribbon with the same dimensions, which takes a maximum conductance value of  $18 e^2/h$  at an energy of  $E(t) = 2.7 eV$ .

Keywords: Conductance, ReCN, two-dimensional materials.

## Dedicatoria

A mi familia.

## Agradecimientos

Agradezco primeramente a mi director de tesis Armando Reyes por permitirme trabajar con él en uno de sus proyectos de investigación y por sus incontables consejos durante este periodo de tiempo.

Quisiera extender mi agradecimiento a los miembros que conforman mi comité de tesis, por sus acertadas contribuciones durante los periodos de evaluación y por compartir sus conocimientos que fomentaron el progreso de este trabajo.

Agradezco también a las instituciones CICESE y CNYN por acogerme en sus instalaciones y por prestarme el espacio y las herramientas que, sin duda alguna, me permitieron llevar a cabo esta etapa de estudios.

También quiero expresar un agradecimiento especial a Aldo Rodríguez por el apoyo técnico brindado durante el desarrollo de la investigación y por compartir sus conocimientos en el área de programación, elementos que fueron guía indiscutible durante el desarrollo del presente trabajo.

Además, agradezco al CONACYT por el apoyo económico brindado durante mis estudios, así como a los proyectos DGAPA-UNAM, PAPIIT IN112917 y LANCAD-UNAM-DGTIC-084.

## Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas.....	xii
<b>Capítulo 1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Conceptos.....	1
1.1.1. Materiales bidimensionales.....	1
1.1.2. Flujo electrónico.....	3
1.1.3. Conductividad eléctrica.....	5
1.1.4. Conductividad eléctrica en los metales.....	6
1.1.5. Modelo de Amarre Fuerte (Tight Binding Model).....	11
1.1.5.1. Formulación general.....	11
1.1.6. Funciones de Wannier.....	15
1.2. Antecedentes.....	17
1.2.1. Nitruros y carburos de metales de transición.....	17
1.2.2. Identificación del ReCN, un potencial compuesto súper duro.....	18
1.2.3. Estudio del ReCN como un nuevo material bidimensional.....	22
1.3. Justificación.....	25
1.4. Hipótesis.....	26
1.5. Objetivos.....	26
1.5.1. Objetivo general .....	26
1.5.2. Objetivos específicos.....	26
<b>Capítulo 2. Metodología</b>	<b>27</b>
2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer.....	28
2.2. Teoría del Funcional de la Densidad.....	29
2.3. Aproximación del Gradiente Generalizado.....	31

2.4. Método de ondas planas aumentadas y método de ondas planas aumentadas linealizadas.....	32
2.5. Paquete computacional Wien2k.....	35
2.5.1. Descripción general del paquete computacional Wien2k.....	35
2.5.2. Creación de la estructura bidimensional de ReCN.....	35
2.5.3. Inicialización del cálculo.....	36
2.5.4. Generación de la estructura de bandas.....	36
2.6. Programa de interfaz Wien2Wannier.....	37
2.6.1. Descripción general del programa de interfaz Wien2Wannier.....	37
2.6.2. Generación de los archivos de entrada para Wannier90.....	38
2.7. Código computacional Wannier90.....	39
2.7.1. Descripción general del código computacional Wannier90.....	39
2.7.2. Construcción y visualización de las funciones de Wannier máximamente localizadas.....	40
2.7.3. Ecuación de Boltzmann en la aproximación del tiempo de relajación.....	41
2.7.4. Cálculo de la conductividad eléctrica del ReCN bidimensional.....	42
2.8. Paquete para cálculos numéricos Kwant.....	43
2.8.1. Descripción general del paquete computacional Kwant.....	43
2.8.2. Diseño y construcción de la cinta bidimensional finita de ReCN.....	43
2.8.3. Cálculo de la conductancia eléctrica de la cinta bidimensional.....	44
<b>Capítulo 3. Resultados y discusiones</b>	<b>46</b>
3.1. Estructura del ReCN creada en Wien2k.....	46
3.2. Estructura de bandas construida en Wien2k.....	47
3.3. Funciones de Wannier Máximamente Localizadas.....	48
3.4. Estructura de bandas generada a partir de las MLWF.....	49
3.5. Conductividad eléctrica del ReCN bidimensional.....	50
3.6. Construcción de la nanocinta bidimensional finita de ReCN y obtención de las matrices de energías de interacción.....	51
3.6.1. Matriz Hamiltoniana de Amarre Fuerte.....	52
3.7. Conductancia eléctrica en la nanocinta de ReCN.....	55
<b>Capítulo 4. Conclusiones</b>	<b>58</b>
<b>Literatura citada.....</b>	<b>59</b>
<b>Apéndice A.....</b>	<b>63</b>



## Lista de figuras

Figura	Página
1. Construyendo heteroestructuras de van der Waals. Si se considera a los cristales bidimensionales como análogos a bloques Lego®, la construcción de una amplia variedad de estructuras es posible (Geim y Grigorieva 2013).....	2
2. Tanto el contacto “Fuente” como el contacto “sumidero” buscaran imponer su propio estado de equilibrio a la región de dispersión que funge como canal de transmisión para los electrones (Imagen modificada de Datta, 2005).....	4
3. Efecto de la temperatura sobre la resistividad eléctrica de ciertos metales (Tomada de Murray et al, 1993).....	6
4. Estructuras de $\text{ReN}_2$ propuestas con coordenadas y parámetros de red optimizados por cálculos de primeros principios (en notación Hermann-Mauguin) (Fan et al. 2015).....	18
5. Entalpías de formación calculadas como función de la presión para (a) $\text{ReN}_2$ y (b) $\text{ReC}_2$ . Las diferencias de entalpía son por unidad de fórmula (f. u.) (Fan et al. 2015).....	19
6. Estructuras propuestas para el compuesto ternario $\text{ReCN}$ incluyendo T, T-1, T-2 de la estructura P4/mmm del $\text{ReN}_2$ , HI, HI-1 y HI-2 de la estructura P63/mmc del $\text{ReN}_2$ , HII de la estructura P-6m2 y C-1, C-2, C-3 y C-4 de la estructura C2/m del $\text{ReN}_2$ (Fan et al. 2015).....	20
7. Entalpías de formación como función de la presión calculadas para las diferentes configuraciones propuestas (a) para $\text{ReCN}$ (b) y para las tres posibles fases mezcladas (Fan et al. 2015).....	21
8. (a) Energía total como función del parámetro de red para una monocapa de $\text{ReCN}$ . (b) Vista superior y lateral de una monocapa de $\text{ReCN}$ (Guerreo-Sánchez et al., 2017).	22
9. Densidad de estados de una monocapa de $\text{ReCN}$ . La energía de referencia fue colocada en el nivel de Fermi (Guerreo-Sánchez et al., 2017).....	23
10. Densidad de estados proyectada de una monocapa de $\text{ReCN}$ . El cero de energía se colocó en el nivel de Fermi (Guerreo-Sánchez et al., 2017).....	23
11. La división de “muffin-tin” del espacio en esferas, de radio $S$ , y regiones intersticiales. Esta es la base para representar funciones de onda en las diferentes regiones utilizadas en todas las formulaciones de ondas aumentadas. (El nombre tan pintoresco deriva del hecho de que la figura se asemeja a una charola para cocinar muffins)(Imagen tomada de Martin, 2004).....	32
12. Trayectoria descrita por los puntos de simetría seleccionados en la zona de Brillouin primitiva a través de los cuales se calculó la estructura de bandas.....	37

13.	Celda unitaria para la estructura en monocapa del ReCN bidimensional, las esferas color amarillo representan a los átomos de carbono, la esfera color gris representa al átomo de renio y las esferas color azul representan a los átomos de nitrógeno.....	46
14.	Estructura de bandas del ReCN bidimensional, el cero se ha colocado en el nivel de Fermi (los colores de las bandas no tienen propósito alguno más que el de proporcionar una mejor visualización de la estructura).....	47
15.	(De izquierda a derecha) Funciones de Wannier máximamente localizadas correspondientes a los orbitales $2p_x$ , $2p_y$ y $2p_z$ del átomo de carbono de la celda primitiva, el cual está representado por la esfera color amarillo.....	48
16.	(De izquierda a derecha) Funciones de Wannier máximamente localizadas correspondientes a los orbitales $2p_x$ , $2p_y$ y $2p_z$ del átomo de nitrógeno de la celda primitiva, el cual está representado por la esfera color azul.....	48
17.	(De izquierda a derecha, fila superior) Funciones de Wannier máximamente localizadas correspondientes a los orbitales $5d_{xy}$ , $5d_{xz}$ , $5d_{yz}$ y (De izquierda a derecha, fila inferior) funciones de Wannier máximamente localizadas correspondientes a los orbitales $5d_{x^2-y^2}$ , $5d_{z^2}$ y $6s$ del átomo de renio de la celda primitiva, el cual está representado por la esfera central color gris.....	49
18.	Comparación de las estructuras de bandas obtenidas. Las cruces purpuras representan la estructura de bandas construida a partir de cálculos usando DFT en Wien2k y las líneas continuas de color azul representan la estructura de bandas obtenidas utilizando las MLWF en Wannier90. El 0 se ha colocado en el nivel de Fermi.....	50
19.	Curva que describe la conductividad eléctrica del ReCN en forma de monocapa bidimensional infinita.....	51
20.	Imagen ilustrativa de la nanocinta bidimensional de ReCN diseñada con el código Kwant. Las esferas azules representan átomos de nitrógeno, debajo de ellas (aunque no visibles) se encuentran los átomos de carbono y las esferas grises representan a los átomos de renio. Las esferas rojas representan los contactos semi-infinitos acoplados a los laterales de la cinta.....	52
21.	A la izquierda, se observa la estructura de bandas calculada para la cinta bidimensional finita de ReCN de dimensiones $9 \times 9$ . A la derecha podemos observar el comportamiento de la conductancia eléctrica en función de la energía del electrón para una cinta bidimensional finita de ReCN.....	56
22.	(Parte superior) Nanocinta de grafeno con bordes tipo zigzag formada por 9 celdas unitarias con un ancho aproximado de $20 \text{ \AA}$ , el color rojo evanescente indica continuidad al infinito. (Parte inferior) Comportamiento de la conductancia eléctrica en la nanocinta de grafeno (Seel y Pandey, 2018).....	57
23.	Generador del archivo “.struct” en la interfaz web de Wien2k.....	63

24. Tras haber introducido la información correspondiente para cada uno de los átomos presentes en la celda unitaria, seleccionamos la opción “Save Structure” para continuar.....	64
25. Determinación de los radios de “muffin-tin” .....	65
26. Una vez introducida la información necesaria, seleccionamos la opción “Save file and clean up” para generar el archivo “.struct” y poder continuar con los cálculos correspondientes.....	65
27. Vista superior (izquierda) y vista frontal (derecho) de la celda unitaria creada en Wien2k y visualizada en XCrysDen.....	66
28. Pantalla que se muestra al seleccionar la opción “Initialize calc.”, en donde debemos introducir la información requerida en cada uno de los segmentos presentes.....	66
29. Aquí debemos seleccionar la opción NO, debido a que no se nos presentaron advertencias de posibles errores en la geometría y espaciado de la estructura.....	67
30. En el apartado “instgen_lapw” no cambiaremos nada, dejando la opción predeterminada (spin up) seleccionada.....	67
31. Tras haber elegido las opciones correspondientes en el apartado “x lstart”, Wien2k nos mostrará esta información, donde podemos apreciar claramente la separación de orbitales “core” y orbitales de valencia.....	68
32. El hecho de introducir el valor de 0 en el primer recuadro nos permite seleccionar por separado una combinación más conveniente de puntos k.....	68
33. Al elegir NO en esta opción, habremos terminado con la introducción de la información requerida.....	69
34. Dejamos que el ciclo se lleve a cabo con las opciones predeterminadas en Wien2k, este proceso de cálculo se repetirá 10 veces aproximadamente antes de finalizar.....	69
35. La opción para calcular la estructura de bandas se encuentra dentro de la sección “Tasks” .....	70
36. En esta figura podemos apreciar la trayectoria de puntos k en la celda de Brillouin a través de la cual se calculó la estructura de bandas correspondiente y la división total de puntos elegida.....	70
37. Al seleccionar la opción “x lapw1 –band” procederemos a resolver el problema de eigenvalores en el “k-path” seleccionado, este proceso puede llevar varios minutos...	71
38. En esta ventana podemos editar el archivo. Lo único que debemos modificar aquí es el valor de la energía de Fermi, que tendremos que copiar en la sección correspondiente.....	71
39. Estructura de bandas obtenida con Wien2k. Podemos modificar el rango de energías donde se dibuja la estructura de bandas modificando el segmento apropiado dentro del archivo “edit ReCN.insp” .....	72

40.	Bandas de energía enlistadas generadas con Wien2k. La columna al extremo derecho nos muestra el índice de ocupación de cada una de las bandas.....	72
41.	Para graficar la primera función de Wannier el archivo ReCNWANN.inwplot debe verse de esta manera (las demás funciones pueden graficarse cambiando el 1 por 2, 3,...).....	74
42.	Función de Wannier visualizada con XCrySDen.....	75
43.	Comparación de las estructuras de bandas obtenidas con Wannier90 (cruces rosas) y Wien2k (línea azul).....	75
44.	Lista con los valores de las energías de interacción existentes entre los elementos presentes en nuestra estructura (los números del 1 al 12 representan cada uno de los orbitales considerados desde un comienzo).....	84
45.	Con el apoyo de esta imagen explicativa, se consiguió determinar aquellos valores para las energías de interacción específicos para cada par de átomos interactuantes (imagen tomada de: <a href="http://susi.theochem.tuwien.ac.at/events/ws2017/notes/tutorial-Wannier.pdf">http://susi.theochem.tuwien.ac.at/events/ws2017/notes/tutorial-Wannier.pdf</a> .).....	84

## Lista de tablas

Tabla	Página
1. Posiciones atómicas relativas para los átomos que conforman la celda primitiva de la red cristalina bidimensional de ReCN.....	36
2. Matriz de energías de sitio para el carbono obtenida a partir de los cálculos realizados con Wannier90.....	53
3. Matriz de energías de sitio para el renio obtenida a partir de los cálculos realizados con Wannier90.....	53
4. Matriz de energías de sitio para el renio obtenida a partir de los cálculos realizados con Wannier90.....	53
5. Matriz de energías de sitio para el nitrógeno obtenida a partir de los cálculos realizados con Wannier90.....	54
6. Matriz de energías de “hopping” para la interacción carbono-nitrógeno obtenida a partir de los cálculos realizados con Wannier90.....	54
7. Matriz de energías de “hopping” para la interacción carbono-renio obtenida a partir de los cálculos realizados con Wannier90.....	54
8. Matriz de energías de “hopping” para la interacción nitrógeno-renio obtenida a partir de los cálculos realizados con Wannier90.....	54
9. Matriz de energías de “hopping” para la interacción nitrógeno-renio obtenida a partir de los cálculos realizados con Wannier90.....	55
10. Matriz Hamiltoniana de amarre fuerte obtenida a partir de las funciones de Wannier Máximamente Localizadas.....	85

# Capítulo 1. Introducción

---

## 1.1. Conceptos

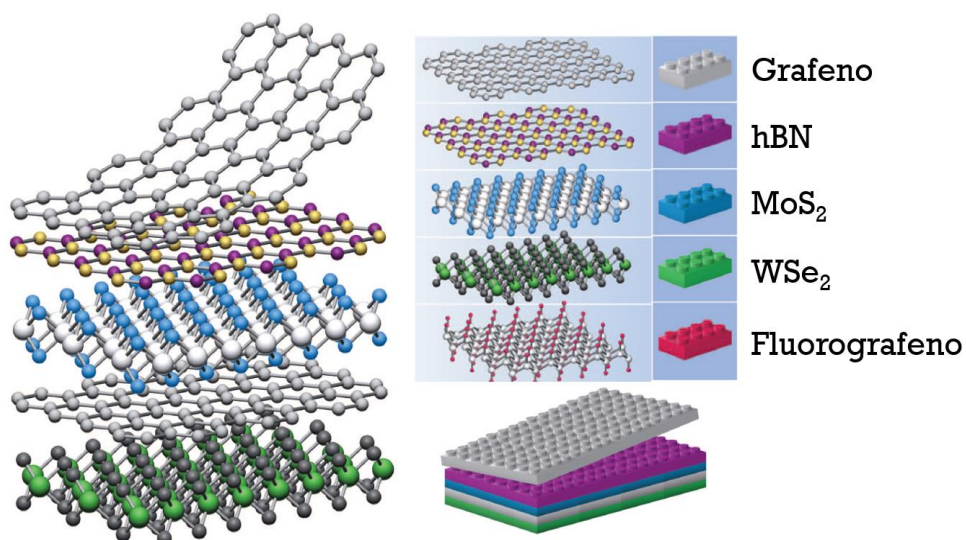
### 1.1.1. Materiales bidimensionales

Desde su surgimiento, la nanotecnología ha despertado un gran interés en todos los ámbitos de la ciencia debido a sus potenciales aplicaciones en múltiples campos de investigación y en diversas áreas del desarrollo tecnológico e industrial. Ejemplo claro de ello son la biotecnología, la electrónica, la fabricación de materiales, la industria energética y la medicina.

Los materiales nanoestructurados, objeto de estudio de la nanociencia y la nanotecnología, son aquellos que presentan alguna de sus dimensiones en el rango de la nanoescala (entre 1 y 100 nm) (Lue, 2004). Estos pueden presentar propiedades físicas y/o químicas nunca vistas anteriormente que pueden llegar a ser muy diferentes en comparación con las que presenta el material en su contraparte masiva. Esto ha generado la necesidad de realizar una investigación a profundidad de las diferentes familias de nanomateriales y dedicar, además, un esfuerzo por separado para su estudio. Un ejemplo claro de lo mencionado es el ya bien conocido y estudiado grafeno. Desde que Andre Geim y Kostya Novoselov publicaran su trabajo hace poco más de diez años en donde se dedicaron a describir la intrigante física de dicho material, la investigación en este progresó con gran rapidez. Los científicos de todo el mundo han revelado desde entonces una amplia gama de propiedades y han destacado el potencial del grafeno en una gran variedad de importantes aplicaciones que abarcan desde la electrónica hasta el almacenamiento de energía.

Estos resultados tan llamativos han llevado a los científicos a realizar la búsqueda de otros materiales bidimensionales (Nature Nanotechnology, 2014), considerando no únicamente las posibles propiedades que pueden presentar por separado, sino tomando en cuenta también todas las posibles combinaciones que pueden producirse al unir estructuras de este tipo con otras de la misma naturaleza. Esta peculiar característica, ilustrada en la Figura 1, que permite apilar los materiales bidimensionales sobre sí mismos e incluso intercalarlos, otorgará a quienes se dediquen a su estudio la posibilidad de crear una gran cantidad de nuevos compuestos, dando lugar así a las llamadas nanoestructuras heterogéneas. Lo anterior con la finalidad de magnificar las propiedades de cada uno de los materiales que conforman esta nueva estructura o con la finalidad de obtener características y funcionalidades nuevas que ninguno de los componentes por separado pudiera llegar a ofrecer (Iglesias, 2004).

Si bien el grafeno es un material con una amplia gama de potenciales aplicaciones en una gran variedad de campos del conocimiento científico y tecnológico, es sólo la “punta de lanza” de los llamados materiales bidimensionales. En la actualidad ya son considerados como una nueva generación de materiales que poseen propiedades tan únicas que prometen una revolución sin comparación en los futuros dispositivos informáticos, las comunicaciones inalámbricas, el campo de la energía, de la salud e incluso de la construcción (Iglesias, 2004).



**Figura 1.** Construyendo heteroestructuras de van der Waals. Si se considera a los cristales bidimensionales como análogos a bloques Lego®, la construcción de una amplia variedad de estructuras es posible (Geim y Grigorieva 2013).

Debido a todas las razones anteriormente mencionadas y en paralelo con los esfuerzos hechos en la investigación de los materiales de tipo grafeno, en los últimos años ha surgido un campo de investigación que ha ido ganando fuerza. Este campo está enfocado tanto en el estudio de las heteroestructuras como en los distintos dispositivos que pueden fabricarse apilando diferentes cristales bidimensionales uno encima del otro (Geim y Grigorieva, 2013). Esta naciente rama de la investigación, ha generado especial interés en el desarrollo de la tecnología de semiconductores, en donde las heteroestructuras surgieron con la finalidad de diseñar dispositivos en los que fuese posible tener un cierto control sobre sus propiedades ópticas y electrónicas, para así, en cierto modo, poder diseñar dispositivos electrónicos *a la carta* (Gómez, 2003). A partir de la aplicación de estos conocimientos, diodos emisores de luz, transistores bipolares, transistores de efecto campo, láseres de cascada, etc., han ido surgiendo, y junto a su creación, sus propiedades se han visto mejoradas debido a los incontables esfuerzos realizados en su investigación (Weisbuch y Vinter, 1991).

Es importante mencionar que las heteroestructuras no son solamente interesantes por su potencial aplicación en una gran diversidad de dispositivos. El hecho de ofrecernos la posibilidad de jugar con su dimensionalidad a la hora de confinar los portadores de carga en cero, una, y dos dimensiones, convierte a las heteroestructuras en una excelente opción para estudiar los más diversos e intrigantes fenómenos físicos que tienen lugar a esas escalas únicamente, como la superconductividad, la superdureza y las propiedades de los materiales conocidos como los aislantes topológicos (Challis, 2006).

Entre dichos fenómenos cabe mencionar los asociados al transporte electrónico y de entre ellos, destaca la conductividad eléctrica puesto que, además de su evidente importancia práctica, es también una de las pocas propiedades relevantes comercialmente hablando (Wilkes, 1973). Para ilustrar lo dicho anteriormente, imaginemos un cilindro sólido macroscópico. En él, la conductividad eléctrica está determinada por su sección transversal, su longitud y la resistencia eléctrica propia del material del que esté compuesto. Sin embargo, según reducimos las dimensiones del cilindro hasta escalas menores a 100 nm, esta relación ya no es aplicable y en contactos con tamaños tan pequeños como los formados por unos pocos átomos es innegablemente necesario recurrir a una descripción del movimiento electrónico que tome en cuenta varios fenómenos más, como la interferencia, la difracción y la dispersión que sufren los electrones al desplazarse en los espacios tan reducidos dentro del material nanométrico (Riquelme 2008).

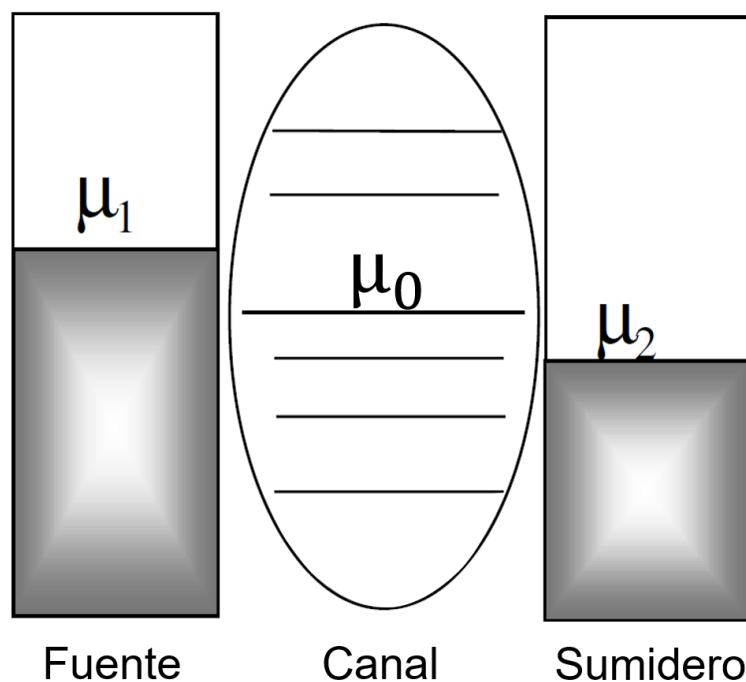
Antes de profundizar en la teoría del transporte electrónico y en los fenómenos mesoscópicos que se oponen a tal proceso, es conveniente contar con una descripción más ilustrativa del mismo, con el fin de esclarecer los objetivos y alcances de este trabajo de investigación.

### **1.1.2. Flujo electrónico**

En los metales, la alta conductividad o, lo que es lo mismo, la baja resistividad, surge a partir de la existencia de una banda de conducción parcialmente llena en el sólido. Esto da lugar a sitios a través de los cuales los electrones presentes en la banda de conducción son libres de moverse. Como consecuencia, si se les aplica un campo eléctrico, estos fluirán a través del sólido generando así una corriente eléctrica. En pocas palabras, lo que hemos dicho hasta este punto es que el comportamiento de la conducción electrónica en el material que fungirá como región de dispersión dependerá de la disponibilidad de estados en el mismo.



Si consideramos ahora que nuestro material con un potencial electroquímico  $\mu_0$  se encuentra acoplado a un par de contactos en sus extremos derecho e izquierdo (Figura 2) y hacemos que ambos se encuentren a distintos potenciales electroquímicos  $\mu_1$  y  $\mu_2$  siendo  $\mu_1 > \mu_0 > \mu_2$  conseguiremos entonces un flujo neto de electrones. Estos se desplazarán del contacto de mayor potencial al de menor potencial a través del canal de transporte electrónico, lo cual ocurrirá como consecuencia de la búsqueda del equilibrio de cada uno de los contactos con la región de dispersión. En otras palabras, mientras que el contacto con el mayor potencial provee de electrones a la región de dispersión (desempeñándose como una fuente de electrones) para alcanzar el equilibrio, el contacto de menor potencial electroquímico los extraerá de la región de dispersión con el objetivo de equilibrarla consigo mismo (desempeñándose como un sumidero de electrones). Esto forzará al canal, a través del cual se desplazan los electrones, a participar en un acto de balance entre dos reservorios de electrones que buscan su propio estado equilibrado. Es precisamente la facilidad con la que los electrones pasan a través de la región de dispersión durante este acto de balance lo que nos dedicaremos a determinar en este trabajo de tesis.



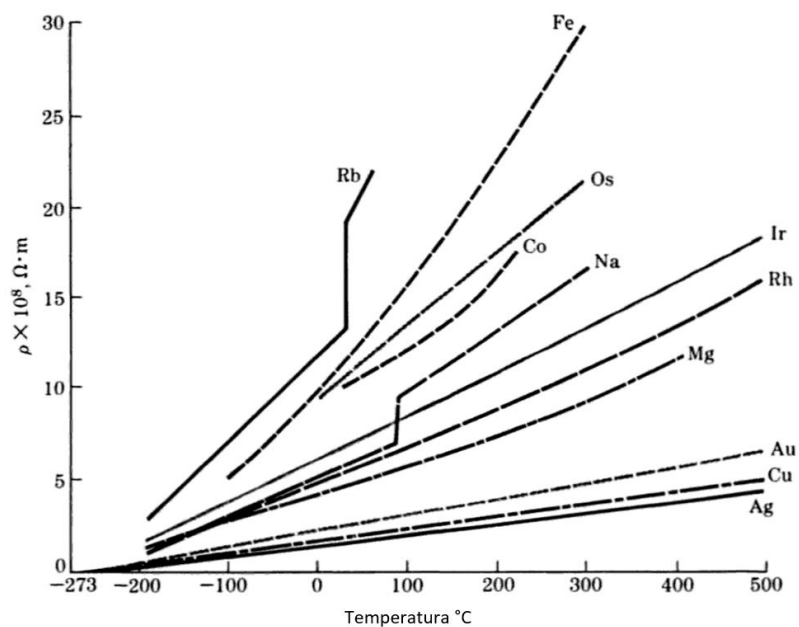
**Figura 2.** Tanto el contacto “Fuente” como el contacto “sumidero” buscarán imponer su propio estado de equilibrio a la región de dispersión que funge como canal de transmisión para los electrones (Imagen modificada de Datta, 2005).

### 1.1.3. Conductividad eléctrica

Hablando en términos muy generales y tomando en cuenta únicamente la facilidad con la que podemos hacer pasar una corriente eléctrica a través de ellos, podemos clasificar los materiales de la siguiente manera: si podemos pasar una corriente eléctrica a través del material podemos decir que se trata de un material conductor; por otro lado, si no podemos pasar una corriente, consideramos que se trata de un material aislante, y en medio de ellos se encuentran los materiales semiconductores los cuales, dependiendo de ciertas condiciones específicas, permitirán (o no) el paso de una corriente a través de ellos. La propiedad de los materiales que se utiliza para organizarlos de esta manera es la resistividad eléctrica o su inversa, la conductividad eléctrica. Si contáramos con piezas similares de diferentes materiales y aplicáramos un cierto voltaje a cada uno por separado, podríamos medir entonces la corriente que fluye a través de ellos. Notaremos que estas corrientes estarán en proporción directa a la conductividad de los materiales, en otras palabras, a mayor conductividad, mayor corriente.

Para los mejores aislantes, la resistividad llega a ser tan alta que puede incluso considerarse infinita, en cambio, para el extraño caso de los materiales denominados superconductores, la resistividad pasa estrictamente a tomar un valor de cero (Hall, 2014). En los metales puros, la conductividad eléctrica puede llegar a ser muy alta. Con una conductividad de  $6.30 \times 10^7$  S/m a temperatura ambiente (Griffiths, 1999), la plata es el elemento que posee el valor más alto, seguida de cerca por el cobre y el oro, con conductividades de  $5.96 \times 10^7$  S/m (Giancoli, 2009) y  $4.10 \times 10^7$  S/m (Serway, 1998) respectivamente. De entre todos ellos, y por obvias razones, únicamente los mejores (tomando en cuenta la relación calidad/precio) son utilizados con fines prácticos, como en la fabricación de contactos en circuitos semiconductores donde se utiliza oro, cobre y aluminio principalmente, en la fabricación del cableado telefónico donde usualmente se emplea cobre y en la elaboración de cables de transmisión de energía a larga distancia que generalmente se elaboran con aluminio (Hall, 2014).

Como ya se ha mencionado anteriormente, los electrones que se mueven dentro del sólido están sujetos a experimentar diversos fenómenos y a encontrarse con varios obstáculos que se opondrán a su circulación. Uno de estos eventos es conocido como dispersión. Esto impide el libre movimiento de los mismos y da lugar al surgimiento de una resistencia intrínseca del material. Esta dispersión se vuelve más severa conforme aumenta la temperatura ya que esta última incrementa la amplitud de las vibraciones de la red y con ello la resistencia intrínseca del material antes mencionada. Podemos decir, por lo tanto, que la resistividad de los metales incrementa con la temperatura (Hall, 2014). Dicho comportamiento se ilustra en la gráfica que podemos ver en la Figura 3.



**Figura 3.** Efecto de la temperatura sobre la resistividad eléctrica de ciertos metales (Murray et al, 1993).

Antes de discutir a fondo el transporte electrónico, es importante recordar que, aun en su caso más simple, una descripción de la conductividad eléctrica dentro de la teoría del transporte cuántico presenta un problema sustancialmente más complicado que aquel descrito por el método de la ecuación de energía cinética (Monarkha y Kono, 2004).

#### 1.1.4. Conductividad eléctrica en los metales

Las redes cristalinas metálicas pueden visualizarse como un arreglo periódico de iones positivos que se encuentran incrustados en un mar de electrones libres donde, como ya mencionamos anteriormente, al menos un electrón de cada uno de los átomos que conforman el cristal es libre de moverse a través de él. Los electrones se caracterizan por poseer un número cuántico de espín con valor de  $\pm\frac{1}{2}$ , tienen además una energía cuantizada y obedecen el Principio de exclusión de Pauli, que establece que solamente un electrón puede ocupar un estado cuántico particular. Estos estados cuánticos, a su vez, están especificados tanto por el nivel de energía como por el espín del electrón, lo que significa que únicamente un máximo de dos electrones, uno con espín  $+\frac{1}{2}$  y otro con espín  $-\frac{1}{2}$  pueden ocupar cada nivel de energía.

Para tener una imagen más clara de la distribución electrónica en un material, podemos imaginar un metal a temperatura cero que ha sido despojado de todos sus electrones; si comenzamos a añadirseles, estos se moverán de par en par hacia los estados disponibles que posean menor energía y continuarán con este comportamiento hasta que todos hayan sido acomodados. El nivel energético más alto que llega a ser ocupado por estos electrones es llamado nivel de Fermi,  $E_F$ . Para un metal con  $n$  electrones por unidad de volumen,  $E_F = (\hbar^2/2m)\{3\pi^2n\}^{2/3}$ , donde  $\hbar$  es la constante de Planck reducida y  $m$  es la masa del electrón. Si consideramos ahora que nuestro metal se encuentra a temperatura finita, los electrones poseerán entonces algo de energía térmica. Como consecuencia, esto producirá que los electrones que se encuentren a no más de  $kT$  por debajo de la energía de Fermi, siendo  $k$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura, sean excitados hacia niveles por encima de dicho nivel y serán justamente estos electrones los que serán responsables de las propiedades térmicas y electrónicas del metal (Kent, 1993).

La teoría de la conducción electrónica debida a un gas de electrones degenerado trata la dispersión de los electrones como perturbaciones de la distribución de energía electrónica. Como ya mencionamos a finales del apartado anterior, el fenómeno de dispersión impide el movimiento del electrón y da lugar a lo que conocemos como la resistencia del metal. Si las perturbaciones son pequeñas, entonces solo los electrones no más allá de  $kT$  de la energía de Fermi necesitan ser considerados para describir el transporte electrónico, esto debido a que para cumplir con el principio de exclusión de Pauli, los electrones que se encuentran en estados muy por debajo del nivel de Fermi no pueden experimentar el fenómeno de dispersión, puesto que todos los estados cercanos a su energía inicial están completamente ocupados por otros electrones, en otras palabras, no hay estados disponibles hacia los cuales los electrones puedan ser dispersados.

La teoría de la conducción debida a un gas de electrones degenerado fue elaborada por Sommerfeld, y conduce a la siguiente expresión para la conductividad eléctrica:

$$\sigma = \frac{ne^2\bar{l}_F}{mv_f}. \quad (1)$$

Esta expresión, en la que  $e$  representa la carga del electrón, es similar en forma a la expresión clásica simple para la conductividad desarrollada por Drude, la cual establece que  $\sigma = ne^2l/mv$ , excepto que la velocidad térmica  $v$  es reemplazada con la velocidad de Fermi,  $v_F = (2E_F/m)^{1/2}$ , y el camino libre medio,  $\bar{l}_F$ , es aquel para los electrones cerca de la energía de Fermi (Kent, 1993).

Un componente básico de la teoría de la estructura electrónica de los sólidos son las soluciones al problema de la mecánica cuántica de un electrón dentro de un potencial periódico. Estas funciones se representan mediante ondas viajantes, mejor conocidas como ondas de Bloch y proporcionan la base física para describir el fenómeno de la conducción electrónica en los sólidos cristalinos. Un paquete de ondas compuesto de una superposición de ondas de Bloch puede, en principio, viajar libremente en un cristal ideal. Sin embargo, es bien sabido que ningún cristal es ideal y las imperfecciones existentes en el mismo dan lugar a la inevitable dispersión del paquete de ondas. Puesto que la interacción del electrón con el potencial generado por los iones de la red ya está tomada en cuenta dentro de las ondas de Bloch, podemos entonces concentrarnos en la descripción de los eventos de dispersión que ocurren en el cristal. Si consideramos además que el movimiento de los electrones entre los eventos de dispersión es, al menos en esencia, libre y que se encuentra sujeto únicamente a fuerzas aplicadas de forma externa, como pueden ser campos eléctricos o magnéticos, podemos simplificar enormemente la teoría del transporte electrónico. Con todo lo anterior en mente, podemos comenzar a trabajar en el desarrollo de una teoría en la que podamos relacionar cantidades macroscópica medibles, como la conductividad eléctrica o la movilidad electrónica, con los procesos microscópicos de dispersión.

Como principio en dicha teoría tendremos el concepto de *tiempo libre medio*  $\tau$ , el cual se define como el tiempo promedio que pasan los electrones entre eventos de dispersión. Es conocido también como el *tiempo de relajación* porque representa el tiempo que le tomará relajarse al momento ganado por un electrón cuando es sometido a un campo externo. Hay dos cantidades importantes de velocidad que deben ser distinguidas. La primera es la *velocidad media*  $u$  que, como su nombre lo indica, es la velocidad promedio que alcanzan los electrones al desplazarse dentro del material. En ciertos casos  $u$  llega a ser bastante grande, del orden de  $\sqrt{2E_F/m_e^*} \approx 10^6$  m/s para los electrones en un metal, donde  $E_F$  es la energía de Fermi del metal y  $m_e^*$  la masa efectiva del electrón (Kasap y Capper, 2006). De forma similar, la distancia promedio que un electrón viaja antes de sufrir un evento de dispersión es llamada *camino libre medio*  $l$ , donde  $l = u\tau$ . La segunda velocidad que debemos destacar es la *velocidad de deriva*  $v_d$  que es simplemente el vector que resulta como promedio de considerar todas las velocidades de los  $N$  electrones,

$$\mathbf{v}_d = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i. \quad (2)$$

Si a nuestro material no se le aplica ninguna fuerza externa, entonces el movimiento electrónico será completamente aleatorio y como consecuencia la *velocidad de deriva* tendrá un valor neto de cero.

Por el contrario, si el sólido en cuestión está sujeto a fuerzas como las generadas por un campo eléctrico, los electrones tenderán a moverse en la misma dirección que el campo y con ello una *velocidad de deriva* neta será adquirida, y es precisamente esta característica la que da lugar a la corriente eléctrica en un sólido.

Si la densidad de electrones es  $n$  entonces la densidad de corriente  $J_e$  es

$$J_e = -en\mathbf{v}_d, \quad (3)$$

donde  $e$  es la unidad fundamental de carga eléctrica.

Para el importante caso en el que un campo eléctrico  $\mathbf{E}$  es aplicado, las soluciones de las ecuaciones semiclásicas dan una *velocidad de deriva* que es proporcional a  $\mathbf{E}$ . Esa constante de proporcionalidad es la llamada *movilidad de deriva*  $\mu_e$

$$\mathbf{v}_d = -\mu_e\mathbf{E}. \quad (4)$$

Si tomamos en consideración que  $J_e = \sigma\mathbf{E}$ , la ley de Ohm puede definir la conductividad  $\sigma$  de un material a partir de una relación simple con la *movilidad de deriva*, de tal manera que

$$\sigma = en\mu_e. \quad (5)$$

A partir de este punto, cualquier intento de progresar y profundizar en la descripción de estas cantidades, requerirá de hacer uso de alguna teoría física que describa el fenómeno de la dispersión de los electrones, que se genera como consecuencia de las interacciones de las partículas a nivel atómico. Sin embargo, es posible crear un modelo útil que resulta de la simple suposición de que la dispersión convierte a la velocidad y al movimiento del electrón en algo aleatorio.

La ecuación de movimiento para la *velocidad de deriva* se reducirá entonces a una forma más simple

$$\frac{d\mathbf{v}_d}{dt} = \frac{\mathbf{F}(t)}{m_e^*} - \frac{\mathbf{v}_d}{\tau}, \quad (6)$$

donde  $\mathbf{F}(t)$  es la suma de todas las fuerzas externas actuando sobre los electrones.

El efecto de la dispersión es el de introducir un término friccional en lo que, de otra manera, sería solo la Ley de Newton. En el más simple de los casos, en el que un campo eléctrico constante es aplicado, la solución a este estado estacionario es trivial,

$$\mathbf{v}_d = \frac{-e\mathbf{E}\tau}{m_e^*}. \quad (7)$$

La conductividad y la *movilidad de deriva* pueden ahora relacionarse con el tiempo de dispersión como

$$\mu_e = \frac{e\tau}{m_e^*} \quad (8)$$

y

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e^*}. \quad (9)$$

Utilizar modelos más sofisticados para describir el fenómeno de la dispersión nos conducirían, obviamente, a resultados más precisos pero a cambio nos ofrecerán soluciones mucho más complicadas de manejar. Las expresiones expuestas anteriormente pueden usarse para explicar características cualitativas de la conducción en los materiales y dicha descripción es suficiente para comprender las propiedades básicas de la conducción. Es importante mencionar que, como veremos más adelante, el intentar desarrollar un enfoque más riguroso para la conductividad eléctrica implicaría resolver la ecuación de Boltzmann del transporte de carga en el sólido cristalino (Kasap y Capper, 2006).

### 1.1.5. Modelo de Amarre Fuerte (Tight Binding Model)

La aplicación de la aproximación del modelo de amarre fuerte es de gran utilidad principalmente en aquellos casos en los cuales el traslape entre las funciones de onda atómicas es de tal magnitud que se vuelve necesario hacer correcciones a las funciones que describirían a los átomos aislados, pero sin ser tantas como para que la descripción de estos últimos se convierta en algo completamente irrelevante. Cabe destacar que esta aproximación es mayormente útil para describir las bandas de energía que surgen a partir de orbitales  $d$  parcialmente llenos de los metales de transición (Ashcroft y Mermin, 1976).

#### 1.1.5.1. Formulación general

En las líneas siguientes, se mostrarán los aspectos más importantes que intervienen en el desarrollo del modelo de amarre fuerte de acuerdo a lo plasmado por Ashcroft y Mermin en el libro titulado *Solid State Physics*, que es, hasta hoy en día, una de las obras más citadas y recurridas en las que se presenta con mayor detalle la construcción de dicho modelo.

En el desarrollo del modelo de amarre fuerte se supone que, en la vecindad de cada punto de la red, el Hamiltoniano del cristal periódico,  $H$ , puede ser aproximado por el Hamiltoniano,  $H_{at}$ , que describe a un solo átomo que se encuentra localizado en un punto de la red. También suponemos que los niveles atómicos de energía están bien localizados; es decir, si  $\psi_n$  describe un nivel energético de  $H_{at}$  para un átomo en el origen,

$$H_{at}\psi_n = E_n\psi_n, \quad (10)$$

entonces será requerido que  $\psi_n(\mathbf{r})$  sea muy pequeña cuando  $\mathbf{r}$  exceda una distancia del orden de la constante de red, a la cual nos referiremos como el “rango” de  $\psi_n$ . Para calcular las correcciones mencionadas al comienzo de este apartado, primero escribimos el Hamiltoniano del cristal  $H$  como

$$H = H_{at} + \Delta U(\mathbf{r}), \quad (11)$$

donde  $\Delta U(\mathbf{r})$  contiene todas las correcciones requeridas para reproducir el potencial total del cristal.



Si  $\psi_n(\mathbf{r})$  satisface la ecuación de Schrödinger (10), entonces también satisfará la ecuación de Schrödinger del cristal (10), siempre que  $\Delta U(\mathbf{r})$  desaparezca donde  $\psi_n(\mathbf{r})$  no lo haga. Si este fuese sin duda el caso, entonces cada nivel atómico  $\psi_n(\mathbf{r})$  produciría  $N$  niveles en el potencial periódico, con funciones de onda  $\psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ , para cada uno de los  $N$  sitios  $\mathbf{R}$  en la red.

Para preservar la descripción de Bloch debemos encontrar las  $N$  combinaciones lineales de estas funciones de onda degeneradas que satisfagan la condición de Bloch:

$$\psi_n(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_n(\mathbf{r}). \quad (12)$$

Las  $N$  combinaciones lineales que requerimos son

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (13)$$

donde  $\mathbf{k}$  se extiende a través de los  $N$  valores en la primera zona de Brillouin consistente con las condiciones de frontera periódicas de Born-von Karman.

Las bandas de energía a las cuales se llega de esta manera, sin embargo, tienen poca estructura,  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$  siendo simplemente la energía de los niveles atómicos,  $E_n$ , independientemente del valor de  $\mathbf{k}$ . Para remediar esta deficiencia debemos reconocer que una suposición más realista es que  $\psi_n(\mathbf{r})$  se haga pequeña, pero no precisamente cero, antes de que  $\Delta U(\mathbf{r})$  se vuelva apreciable. Esto sugiere que busquemos una solución para la ecuación de Schrödinger del cristal completo que retenga la forma general de (13):

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (14)$$

donde ahora la función  $\phi(\mathbf{r})$  no es necesariamente una función de onda estacionaria de un estado atómico, sino una función que será determinada por cálculos adicionales posteriores.

Si el producto  $\Delta U(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r})$ , a pesar de no ser cero, arroja valores muy próximos a cero o extremadamente pequeños, podemos esperar entonces que la descripción dada por la función  $\phi(\mathbf{r})$  se aproxime bastante a la descripción dada por la función de onda atómica  $\psi_n(\mathbf{r})$  o, en su defecto, a las descripciones dadas por las funciones de onda con las que  $\psi_n(\mathbf{r})$  es degenerada. Basado en esta expectativa, uno busca una  $\phi(\mathbf{r})$  que pueda ser expandida en un relativamente pequeño número de funciones de onda atómicas localizadas:

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_n b_n \psi_n(\mathbf{r}). \quad (15)$$

Si multiplicamos la ecuación de Schrödinger del cristal

$$H\psi(\mathbf{r}) = (H_{at} + \Delta U(\mathbf{r}))\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{k})\psi(\mathbf{r}) \quad (16)$$

por la función de onda atómica  $\psi_m^*(\mathbf{r})$ , integramos sobre todas las  $\mathbf{r}$ , y usamos el hecho de que

$$\int \psi_m^*(\mathbf{r}) H_{at} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int (H_{at} \psi_m(\mathbf{r}))^* \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = E_m \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (17)$$

encontramos que

$$(\varepsilon(\mathbf{k}) - E_m) \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (18)$$

Sustituyendo las ecuaciones (14) y (15) dentro de la ecuación (18) y usando la ortonormalidad de las funciones de onda atómicas,

$$\int \psi_m^*(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{nm}, \quad (19)$$

llegamos a una ecuación de eigenvalores que determina los coeficientes  $b_n(\mathbf{k})$  y las energías de Bloch  $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ :

$$\begin{aligned}
 (\mathcal{E}(\mathbf{k}) - E_m)b_m &= -(\mathcal{E}(\mathbf{k}) - E_m) \sum_n \left( \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} d\mathbf{r} \right) b_n \\
 &+ \sum_n \left( \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) b_n \\
 &+ \sum_n \left( \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} d\mathbf{r} \right) b_n. \tag{20}
 \end{aligned}$$

El primer término a la derecha de la ecuación (20) contiene integrales de la forma

$$\int d\mathbf{r} \psi_m^*(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \tag{21}$$

Interpretamos nuestra suposición de que niveles atómicos bien localizados significa que (21) será pequeña comparada con la unidad. Suponemos que las integrales en el tercer término de la derecha de la ecuación (20) son pequeñas, ya que también contienen el producto de dos funciones de onda atómicas centradas en sitios diferentes. Finalmente, suponemos que el segundo término a la derecha de (20) es pequeño porque se espera que las funciones de onda atómicas se hagan pequeñas a distancias suficientemente grandes como para que el potencial periódico se desvíe del atómico de forma apreciable.

Consecuentemente, el lado derecho de la ecuación (21) (y por lo tanto  $(\mathcal{E}(\mathbf{k}) - E_m)b_m$ ) es siempre pequeño. Esto es posible si  $\mathcal{E}(\mathbf{k}) - E_m$  es pequeño siempre que  $b_m$  no lo sea (y viceversa). Por lo tanto,  $\mathcal{E}(\mathbf{k})$  debe estar cerca de un nivel atómico, digamos  $E_0$ , y todos los  $b_m$ , excepto aquellos que van con ese nivel y los niveles degenerados con (o cerca de) él en energía deben ser pequeños:

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) \approx E_0, \quad b_m \approx 0 \text{ a menos que } E_m \approx E_0. \tag{22}$$

Si los estimados en (22) fueran igualdades estrictas, volveríamos al caso extremo en el que los niveles del cristal eran idénticos a los niveles atómicos. Ahora, sin embargo, podemos determinar los niveles en el cristal con mayor precisión, aprovechando (22) para estimar el lado derecho de la ecuación (20) dejando que la suma sobre  $n$  corra solo a través de aquellos niveles cuyas energías estén degeneradas con  $E_0$  o sean muy cercanas a ese valor. Si el nivel atómico 0 es no degenerado, es decir, un nivel  $s$ , entonces en esta aproximación (20) se reduce a una simple ecuación dando una expresión explícita para la energía de la banda que surge de este nivel  $s$  (referida generalmente como “banda  $s$ ”). Si estamos interesados en las bandas que surgen de un nivel atómico  $p$ , el cual es triple degenerado, entonces (20) nos daría un conjunto de tres ecuaciones homogéneas, cuyos eigenvalores nos darían las  $\mathcal{E}(\mathbf{k})$  para las tres bandas  $p$ , cuyas soluciones  $b(\mathbf{k})$  nos proporcionarían las combinaciones lineales apropiadas de niveles atómicos  $p$  que componen  $\phi$  en los diversos  $\mathbf{k}$  de la zona de Brillouin. En la práctica, por ejemplo, uno generalmente resuelve un problema secular  $6 \times 6$  que incluye tanto los niveles  $d$  como los niveles  $s$  en el cálculo de la estructura de bandas de los metales de transición, los cuales poseen, en su estado atómico, un orbital  $s$  en la parte más externa y un orbital  $d$  parcialmente lleno. Este procedimiento es conocido con el nombre de hibridación  $s-d$ .

Por lo regular, las funciones de onda atómica poseen un rango tan corto que únicamente es necesario retener, en la suma sobre  $\mathbf{R}$ , los términos que incluyen las interacciones con los vecinos más cercanos, lo cual simplifica en gran medida los análisis subsecuentes.

### 1.1.6. Funciones de Wannier

Las funciones  $\phi$  que juegan el rol de funciones de onda atómica son conocidas como *funciones de Wannier*. Tales funciones se pueden definir para cualquier banda, sin importar si están bien descritas por la aproximación del modelo de amarre fuerte o no; sin embargo, si la banda no es una banda estrecha perteneciente al modelo de amarre fuerte, las funciones de Wannier tendrán poca semejanza con cualquiera de las funciones de onda electrónicas del átomo aislado.

Para establecer que cualquier función de Bloch  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  puede ser escrita en la forma (13) (forma en la cual está basado el modelo de amarre fuerte), primero notamos que, considerada como una función de  $\mathbf{k}$  para una  $\mathbf{r}$  fija,  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  es periódica en la red recíproca. Por lo tanto, esta posee una expansión en series

de Fourier en ondas planas con vectores de onda en el recíproco de la red recíproca, es decir, en la red directa. Así, para cualquier  $\mathbf{r}$  fija podemos escribir

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k}}, \quad (23)$$

donde los coeficientes en la suma dependen de  $\mathbf{r}$  así como de los “vectores de onda”  $\mathbf{R}$ , ya que para cada  $\mathbf{r}$  una función de  $\mathbf{k}$  distinta es la que está siendo expandida. Los coeficientes de Fourier en (23) están dados por la fórmula de inversión

$$f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{1}{v_0} \int d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (24)$$

La ecuación (23) es de la forma (13), siempre que la función  $f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  dependa de  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{R}$  solo a través de su diferencia,  $\mathbf{r} - \mathbf{R}$ . Pero si  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{R}$  son desplazados por el vector de la red de Bravais  $\mathbf{R}_0$ , entonces  $f$  permanecerá sin cambiar, esto como consecuencia directa de (24) y del teorema de Bloch. En consecuencia  $f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  tendrá la forma:

$$f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (25)$$

A diferencia de las funciones de onda atómica del modelo de amarre fuerte  $\phi(\mathbf{r})$ , las funciones de Wannier  $\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  en diferentes sitios (o con diferentes índices de banda) son ortogonales. Puesto que el conjunto completo de funciones de Bloch se puede escribir como combinaciones lineales de las funciones de Wannier, las funciones de Wannier  $\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  para toda  $n$  y  $\mathbf{R}$  forman un conjunto ortogonal completo. Estas, por lo tanto, ofrecen una base alternativa para crear una descripción exacta de los niveles electrónicos en el potencial del cristal. La similitud en forma de las funciones de Wannier con aquellas del modelo de amarre fuerte lleva a uno a esperar que las funciones de Wannier también serán localizadas, es decir que cuando  $\mathbf{r}$  sea mucho más grande que alguna longitud en la escala atómica,  $\phi_n(\mathbf{r})$  será insignificanamente pequeña. En la medida en que esto pueda ser establecido, las funciones de Wannier ofrecen una herramienta ideal para discutir fenómenos en los cuales la localización espacial de los electrones juega un papel importante.

## 1.2. Antecedentes

### 1.2.1. Nitruros y carburos de metales de transición

Los nitruros de metales de transición ( $TN_x$ ) son de interés debido a su alto grado de dureza y resistencia al desgaste, así como por la formación de enlaces inusuales que resultan en propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas de naturaleza poco común. (Crowhurst et al., 2006; Haines et al., 2001; Grossman et al., 1999). Estos materiales son útiles para emplearse en herramientas de corte, como materiales abrasivos y en la aplicación de recubrimientos resistentes al desgaste (Veprek, 1999).

Recientemente un par de subnitruros hexagonales de renio  $Re_2N$  y  $Re_3N$  fueron sintetizados bajo condiciones de síntesis relativamente moderadas con presiones que van de 13 a 16 GPa y con temperaturas que varían entre los 1600 y 2400 K y se ha reportado que son materiales ultraincompresibles ya que presentan un módulo de compresibilidad de alrededor de 400 GPa (Friederich et al., 2010). Sin embargo, a pesar de ser ultraincompresibles, estos subnitruros poseen un módulo de corte substancialmente bajo (182 GPa para el  $Re_2N$  y 203 GPa para el  $Re_3N$ ) si los comparamos con materiales duros como el  $ReB_2$  y superduros como el *c*-BN que poseen módulos de corte de 274 GPa y 390 GPa respectivamente. Esto sugiere que podrían no ser materiales intrínsecamente súper duros (Zhang et al., 2011).

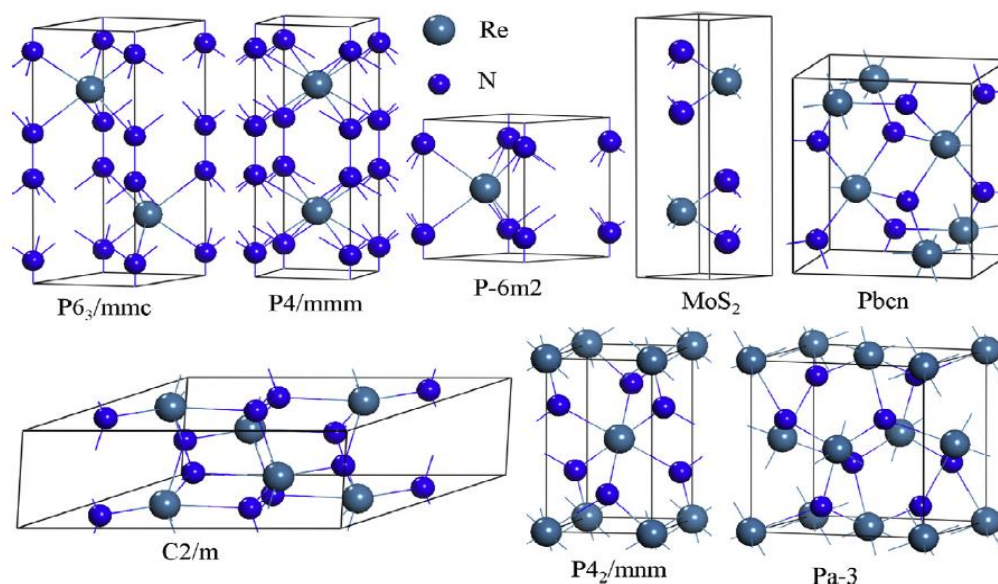
Se ha propuesto entonces que la dureza de los compuestos de  $ReN_x$  debería incrementar si se incrementa el contenido de nitrógeno en la estructura. En este contexto, el  $ReN_2$  es de particular interés y ha sido estudiado teóricamente y subsecuentemente sintetizado y caracterizado experimentalmente, reportando distintas estructuras posibles para este compuesto (Zhao y Wu, 2008; Soto 2012; Kawamura et al., 2012; Wang et al., 2013). De forma similar a los  $ReN_x$ , el  $ReC_x$  ha sido propuesto como un material duro. Se ha propuesto que el  $ReC_2$  posee una estructura hexagonal del tipo *P-6m2* y una dureza Vickers de 32.2 GPa (Zhang et al., 2012). Aunque se cree que esta fase es metaestable a presión ambiente.

Diversos estudios realizados sobre recubrimientos duros indican que las propiedades electrónicas y mecánicas de los nitruros y carburos de metales de transición son modificadas significativamente si se incorpora carbón o nitrógeno respectivamente en dichas estructuras (Hu et al., 2014; Silva et al., 2010; Houska et al., 2009; Vleugels et al., 2004; Aouadi et al., 2006). Lo que convierte a los carbonitruros de metales de transición en materiales duros potencialmente útiles. Sin embargo, relativamente poco se conoce acerca de los carbonitruros de renio.

### 1.2.2. Identificación del ReCN, un potencial compuesto súper duro

En el año 2015, Fan y colaboradores realizaron un estudio a fondo sobre los compuestos de  $\text{ReN}_2$  y el  $\text{ReC}_2$  enfocándose en analizar su estabilidad estructural tomando en cuenta reglas de formación de enlaces. Utilizando cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés) y el método de Onda Plana Aumentada (PAW por sus siglas en inglés), ambos implementados en el paquete de simulación de Ab initio de Vienna (VASP por sus siglas en inglés) consiguieron obtener las estructuras mostradas en la Figura 4 para el compuesto  $\text{ReN}_2$ , las cuales coinciden con las estructuras previamente propuestas en la literatura. Estas estructuras se propusieron basándose en la idea de que el nitrógeno se incorpora en los sitios intersticiales del renio sólido. Por otro lado, las estructuras propuestas para el compuesto de  $\text{ReC}_2$  fueron construidas de forma similar (Fan et al. 2015).

Para explorar la estabilidad de las estructuras propuestas se calcularon sus constantes de elasticidad, sus módulos de compresibilidad, módulos de corte y sus módulos de dureza. Además, para calcular la estabilidad termodinámica de estas estructuras (información fundamental para su síntesis experimental), se determinó su entalpía de formación en función de la presión, para determinar en qué forma sería más probable hallar estos compuestos. Todo esto con las estructuras previamente optimizadas en donde se alcanzaron fuerzas residuales de menos de  $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$  (Fan et al. 2015).

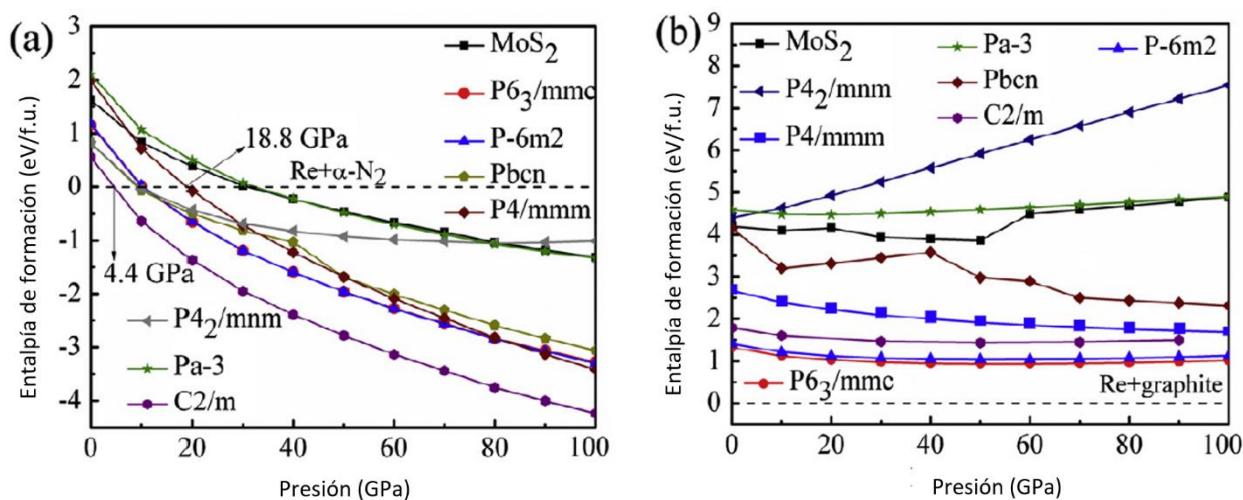


**Figura 4.** Estructuras de  $\text{ReN}_2$  propuestas con coordenadas y parámetros de red optimizados por cálculos de primeros principios (en notación Hermann-Mauguin) (Fan et al. 2015).

En la Figura 5 podemos apreciar los resultados obtenidos del cálculo de las entalpías de formación de las diferentes estructuras. A partir de esta información, ellos concluyeron que para el compuesto  $\text{ReN}_2$  tanto la estructura  $C2/m$  como la estructura  $P4_2/mnm$  son las más estables entre todas las estructuras investigadas, con entalpías de formación de 0.185 eV/átomo y de 0.272 eV/átomo respectivamente, lo cual corresponde a lo reportado en la literatura (Li y Zeng, 2009; Zhao y Wu, 2008).

Por otro lado, para el compuesto  $\text{ReC}_2$ , las entalpías de formación calculadas demuestran que la estructura  $P6_3/mmc$  y la estructura  $P-6m2$  son más estables que las otras estructuras estudiadas, lo que también es consistente con resultados previamente reportados por Zhang y colaboradores. Además notaron que para el  $\text{ReN}_2$  la estructura  $P4/mmm$  se estabiliza a 18.8 GPa y a partir de los 33.3GPa se vuelve más estable que la estructura  $P4_2/mnm$  y que la  $Pbcn$  que en un principio eran más estables a presiones más bajas (Zhang et al., 2012).

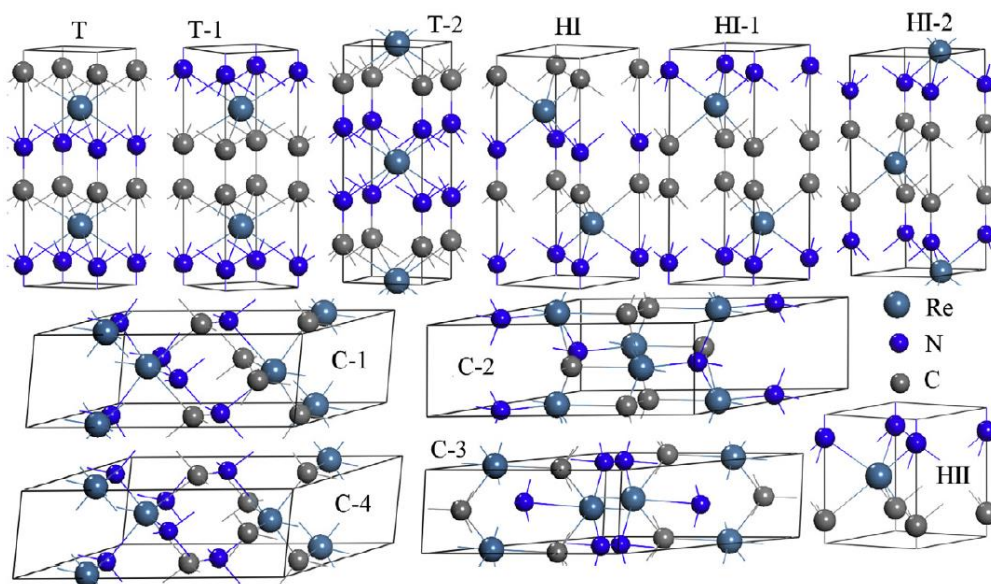
También se realizaron los cálculos para las entalpías de formación hasta altas presiones tanto para el  $\text{ReN}_2$  como para el  $\text{ReC}_2$  utilizando las estructuras ambientales elementales como referencias, que incluyen al  $\alpha\text{-N}_2$  sólido, grafito y renio sólido. Estos resultados comprobaron nuevamente que el  $\text{ReN}_2$  es más probable que se presente con la estructura  $C2/m$  y que el  $\text{ReC}_2$  es más probable que se presente en la forma  $P6_3/mmc$  seguida de muy cerca por la estructura  $P-6m2$  (Fan et al. 2015).



**Figura 5.** Entalpías de formación calculadas como función de la presión para (a)  $\text{ReN}_2$  y (b)  $\text{ReC}_2$ . Las diferencias de entalpía son por unidad de fórmula (f. u.) (Fan et al. 2015).



Considerando los datos obtenidos, notaron que en las estructuras  $P4/mmm$ ,  $P6_3/mmc$  y  $P-6m2$ , tres de las estructuras más estables en las que pueden formarse el  $\text{ReN}_2$  y el  $\text{ReC}_2$ , la formación de enlaces N-N es aparente. Así mismo, notaron que la estructura  $C2/m$  presenta subestructuras de  $\text{N}_2$  o  $\text{C}_2$ , enlazadas a los átomos metálicos. Esto les permitió realizar algunas estimaciones para construir posibles estructuras para el  $\text{ReCN}$ , específicamente estructuras basadas en la formación de enlaces C-N, que son enlaces que ocurren de forma común y que a menudo resultan ser muy estables y rígidos (Fan et al. 2015). Con esto en mente, Fan y colaboradores construyeron varias estructuras para el compuesto ternario de  $\text{ReCN}$ , las cuales se muestran en la Figura 6.



**Figura 6.** Estructuras propuestas para el compuesto ternario  $\text{ReCN}$  incluyendo T, T-1, T-2 de la estructura  $P4/mmm$  del  $\text{ReN}_2$ , HI, HI-1 y HI-2 de la estructura  $P6_3/mmc$  del  $\text{ReN}_2$ , HII de la estructura  $P-6m2$  y C-1, C-2, C-3 y C-4 de la estructura  $C2/m$  del  $\text{ReN}_2$  (Fan et al. 2015).

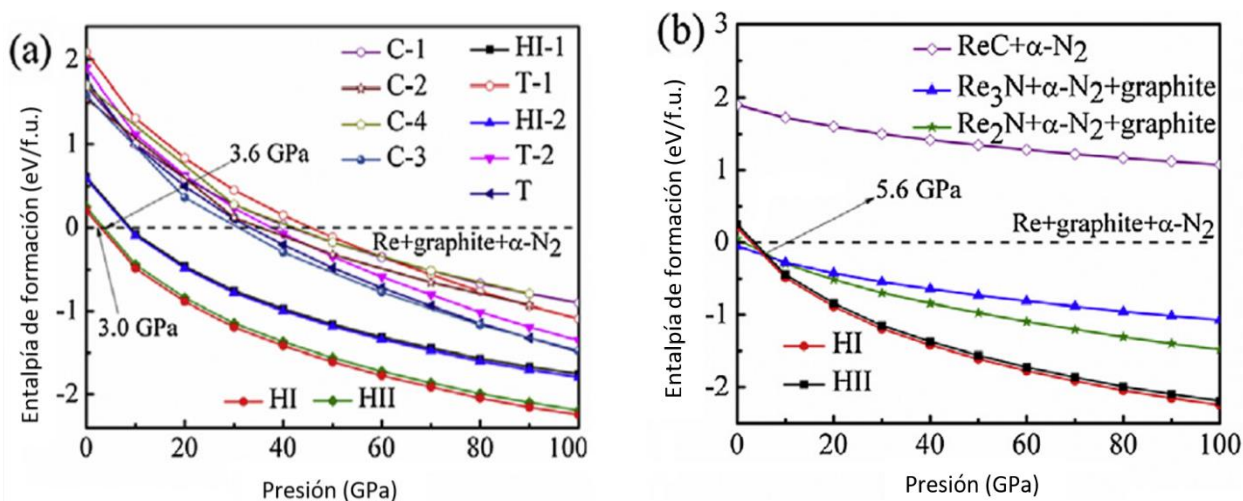
Para la fase  $P4/mmm$ , se elaboraron tres configuraciones distintas, llamadas T, T-1 y T-2. Tres tipos de enlaces, Re-N, Re-C y C-N, están presentes en las estructuras T y T-2. A su vez, la estructura T-1 contiene cuatro tipos de enlaces Re-C, Re-N, C-C y N-N. Similarmente, para la fase  $P6_3/mmc$  tres estructuras fueron construidas y nombradas como HI, HI-1 y HI-2 respectivamente. Únicamente una estructura llamada HII fue construida basándose en la fase  $P-6m2$ , mientras que para la fase  $C2/m$ , cuatro alternativas básicas fueron empleadas para construir posibles estructuras de  $\text{ReCN}$ , estas nuevas configuraciones fueron llamadas C-1, C-2, C-3 y C-4. Las configuraciones C-2 y C-3 tienen el mismo grupo espacial  $C2/m$ . En la configuración C-2, cada átomo de carbono tiene tres renios vecinos (tres enlaces Re-C) y un átomo de

carbono (un enlace C-C), mientras que cada átomo de nitrógeno está unido de forma cuádruple al renio (cuatro enlaces Re-N). En la configuración C-3, las posiciones del carbón y del nitrógeno están al revés. Las posiciones de los átomos de carbono y de nitrógeno en la estructura C-1 y en la C-4 están invertidas una respecto a la otra. En ambas fases hay enlaces C-N, Re-N y Re-C (Fan et al. 2015).

Para determinar la viabilidad de las diferentes estructuras propuestas se llevó a cabo el cálculo de las entalpías de formación para cada una de ellas, estos resultados se muestran en la Figura 7a. A partir de estos, se determinó que las estructuras HI y HII son más estables que las otras configuraciones, y por lo tanto, existe una mayor probabilidad de que el ReCN se presente con esta estructura (Fan et al. 2015).

Con el fin de considerar la posibilidad de la separación de fases durante el proceso de síntesis, Fan y colaboradores consideraron todas las fases separadas posibles que podrían formarse en lugar del ReCN, incluyendo la mezcla de ReC y  $\alpha$ -N<sub>2</sub>, la mezcla de Re<sub>3</sub>N,  $\alpha$ -N<sub>2</sub> y grafito y la mezcla de Re<sub>2</sub>N,  $\alpha$ -N<sub>2</sub> y grafito, debido a que el ReC, Re<sub>3</sub>N y el Re<sub>2</sub>N son muy estables y ya han sido sintetizados experimentalmente (Friederich et al., 2010; Popoya, 1975).

Como se muestra en la Figura 7b, las fases mezcladas con Re<sub>3</sub>N y las mezcladas con Re<sub>2</sub>N son más estables que el ReCN para presiones menores a 5.6 GP. A presiones por encima de los 5.6 GPa el ReCN con estructuras HI y HII puede formarse debido a que presenta mayor estabilidad que las otras posibilidades consideradas.

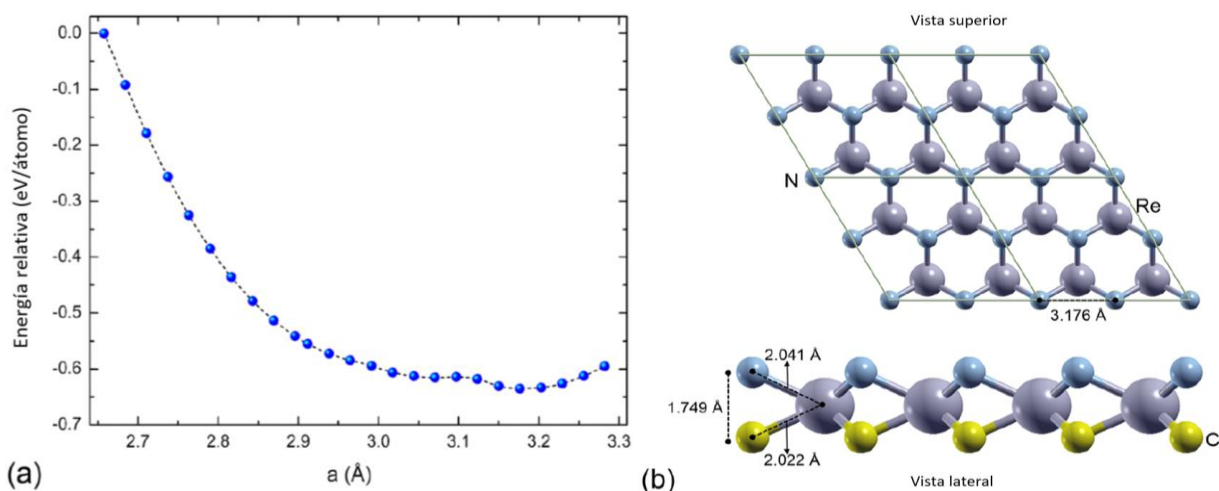


**Figura 7.** Entalpías de formación como función de la presión calculadas para las diferentes configuraciones propuestas (a) para ReCN (b) y para las tres posibles fases mezcladas (Fan et al. 2015).

### 1.2.3. Estudio del ReCN como un nuevo material bidimensional

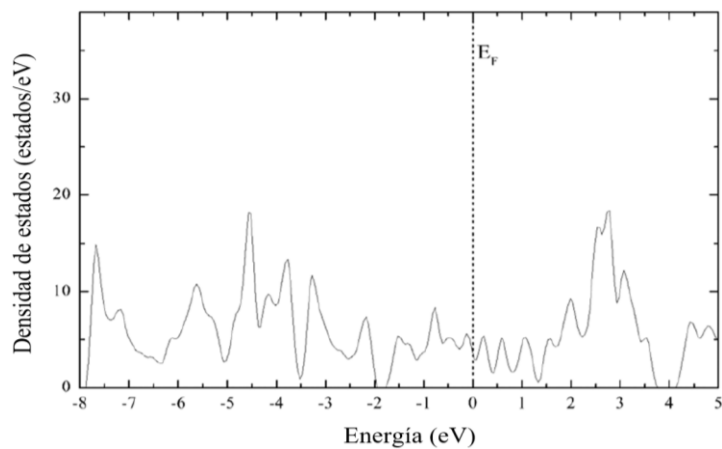
En el año 2017, Guerrero-Sánchez y colaboradores, mediante el cálculo de primeros principios, describieron la estructura en bulto del ReCN y la formación de monocapas y bicapas del mismo compuesto. Dichos cálculos se llevaron a cabo utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés) implementada en el paquete del software Quantum ESPRESSO. La monocapa fue simulada tomando únicamente una unidad de Re-C-N con un espacio vacío suficientemente amplio que permitiera considerar solamente efectos en el sistema bidimensional y así eliminar interacciones indeseadas entre monocapas adyacentes (Guerrero-Sánchez et al., 2017).

Para el estudio de las propiedades de una monocapa de ReCN fue necesario optimizar la estructura atómica de la misma, debido a que efectos sobre la superficie pueden ocasionar cambios estructurales. Al graficar la energía de interacción como función del parámetro de red (Fig. 8a), pudieron observar que la estructura es más estable cuando  $a = 3.176 \text{ \AA}$ , valor que es 9.67% más grande que el parámetro de red en la estructura en bulto. Con esta modificación en el valor de la constante, las distancias atómicas también cambiaron. Los enlaces Re-C y Re-N decrecieron por  $0.1 \text{ \AA}$  y  $0.05 \text{ \AA}$  respectivamente (Fig. 8b). Esta variación redujo la distancia entre los planos de C y N a  $1.748 \text{ \AA}$ , distancia a la cual los átomos de carbono y nitrógeno pueden formar enlaces, lo que conduciría a una fuerte estabilidad electrónica en la monocapa (Guerrero-Sánchez et al., 2017).

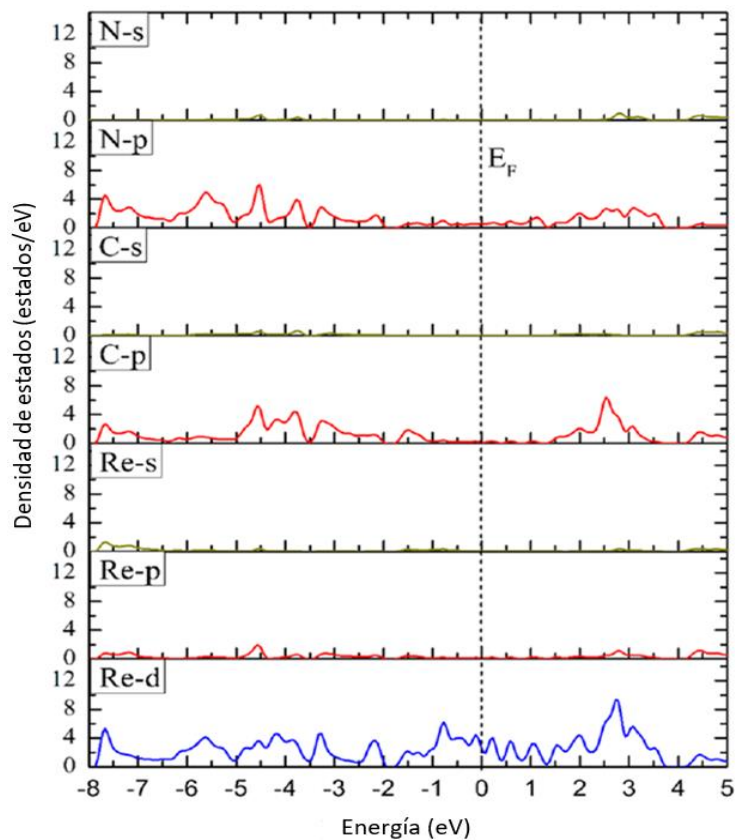


**Figura 8.** (a) Energía total como función del parámetro de red para una monocapa de ReCN. (b) Vista superior y lateral de una monocapa de ReCN (Guerrero-Sánchez et al., 2017).

Para caracterizar las propiedades electrónicas de la monocapa de ReCN, se calculó la densidad de estados (Fig. 9) y la densidad de estados proyectada (Fig. 10) de la misma.



**Figura 9.** Densidad de estados de una monocapa de ReCN. La energía de referencia fue colocada en el nivel de Fermi (Guerreo-Sánchez et al., 2017).



**Figura 10.** Densidad de estados proyectada de una monocapa de ReCN. El cero de energía se colocó en el nivel de Fermi (Guerreo-Sánchez et al., 2017).

A partir de los resultados obtenidos para la densidad de estados de la monocapa de ReCN, Guerrero-Sánchez y colaboradores notaron que en las proximidades del nivel de Fermi existe una población de estados relativamente alta. Esta característica, sin embargo, es una propiedad que poseen aquellos materiales que presentan un comportamiento metálico, hecho que contrasta con las características que presenta el ReCN en su estructura en bulto, puesto que, en dicha configuración, este material presenta el comportamiento de un material semiconductor. Este cambio tan radical en su conducta, se le ha atribuido a la reducción de su dimensionalidad, es decir, que al pasar de una estructura en bulto a una estructura en monocapa, el ReCN pasa de comportarse como un material semiconductor a comportarse como un material conductor (Guerrero-Sánchez et al., 2017).

Con el propósito de obtener información más detallada sobre el origen de este comportamiento, estos investigadores se enfocaron en determinar qué orbitales son los responsables de generar el comportamiento metálico del ReCN en monocapa. Para ello, procedieron a obtener la densidad de estados proyectada de dicha estructura. Tras analizar con detenimiento estos resultados, no fue tan difícil darse cuenta de que los orbitales  $d$  del Renio, en comparación con los demás orbitales calculados, son los que realizan la contribución más importante a la densidad de estados que se encuentran en las proximidades de la energía de Fermi. Es por ello por lo que Guerrero-Sánchez y colaboradores les considera, a los orbitales  $d$  del Renio, el factor principal que ocasiona el comportamiento metálico en este material en monocapa.

De igual manera, aunque no de forma tan evidente ni con la misma intensidad con la que resaltaban los orbitales  $d$  del Renio, los orbitales  $p$  del Carbono, los orbitales  $p$  del Nitrógeno y el orbital  $s$  del Renio tienen una pequeña contribución a la densidad de estados en las cercanías del nivel de Fermi. Dicha contribución, a pesar de ser pequeña, es suficiente como para no ser despreciable si se planea construir una descripción del transporte electrónico de una monocapa de ReCN.

Es por esta razón por la que tanto los orbitales  $d$  y  $s$  del Renio como los orbitales  $p$  del Carbono y los orbitales  $p$  del Nitrógeno, serán considerados en los cálculos posteriores que se llevarán a cabo en este trabajo de tesis, de esta manera se pretende obtener una descripción precisa de la conductividad y de la conductancia eléctricas en una monocapa de ReCN.

### 1.3. Justificación

Si bien, el lograr describir la correlación electrónica en sólidos es un problema de gran interés, puesto que nos permite explicar una amplia variedad de fenómenos en los materiales, también es un problema de suma complejidad. La interacción del electrón con un gran número de iones y con el resto de los electrones que forman el cristal convierte la tarea de hallar las funciones de onda y los eigenvalores para un electrón en un cristal en un problema sumamente difícil de resolver. Para simplificar este problema, el uso de teorías y aproximaciones se ha convertido en una labor imprescindible.

Como vimos anteriormente, los estudios teóricos sobre materiales permiten aportar información sobre sus propiedades estructurales y electrónicas que, en un momento dado, puede ser utilizada por los físicos experimentales para el desarrollo de nuevos materiales, lo que puede repercutir en la fabricación de nuevos dispositivos o en el rediseño de los ya existentes para ofrecer un mejor rendimiento (Molina y López, 2011). Así mismo, en un estudio elaborado por Gianluca Fiori y colaboradores en el año 2014 se menciona que la evolución de la electrónica basada en el grafeno unida al estudio de materiales bidimensionales en capas podrían, en un futuro cercano, permitir la creación de materiales y dispositivos que sustituyan a los componentes electrónicos basados en silicio, que en la actualidad representan la gran mayoría de componentes fabricados a nivel mundial tanto en aplicaciones digitales como analógicas, aprovechando el espesor final de estos materiales y su excelente movilidad electrónica.

La investigación sobre materiales bidimensionales es intensa y es muy probable que siga siendo uno de los temas principales en la física de la materia condensada y la ciencia de los materiales durante muchos años más (Geim y Grigorieva, 2013). Son estas razones precisamente, por las que en este trabajo nos enfocamos en determinar la conductividad y la conductancia eléctrica del ReCN en su forma de monocapa bidimensional, propiedades que son de especial interés por su relevancia práctica y comercial. Para ello se llevaron a cabo la construcción de una celda unitaria de ReCN bidimensional sobre la cual una serie de cálculos teóricos computacionales se llevaron a cabo. En primer lugar, sobre una monocapa bidimensional infinita y posteriormente en una nanocinta bidimensional de dimensiones finitas arbitrarias del material en cuestión, todo esto con ayuda de diversas herramientas de software especializadas en el cálculo de este tipo de propiedades. Este proceso lo veremos con detalle en capítulos posteriores.

## 1.4. Hipótesis

Es posible obtener el comportamiento cuántico de la conductancia eléctrica en una nanocinta bidimensional de dimensiones nanométricas finitas de carbonitruro de renio.

## 1.5. Objetivos

### 1.5.1 Objetivo general

Determinar la conductividad eléctrica de una monocapa bidimensional infinita de carbonitruro de renio y determinar la conductancia eléctrica de una cinta bidimensional de dimensiones finitas arbitrarias de carbonitruro de renio.

### 1.5.2. Objetivos específicos

1. Definir geoméricamente la estructura de una monocapa bidimensional de ReCN, la cual consiste de tres monocapas atómicas superpuestas de carbono, renio y nitrógeno apiladas en la secuencia C-Re-N.
2. Obtener el Hamiltoniano de amarre fuerte en la base de las Funciones de Wannier Máximamente Localizadas de la estructura de ReCN definida previamente.
3. Definir geoméricamente la estructura de una cinta bidimensional finita de ReCN, la cual consiste de tres monocapas atómicas superpuestas de carbono, renio y nitrógeno apiladas en la secuencia C-Re-N, con dimensiones de ancho y largo arbitrarias.
4. Resolver numéricamente el Hamiltoniano obtenido anteriormente.
5. Análisis de los resultados para determinar la conductividad eléctrica del ReCN bidimensional y la conductancia eléctrica de la nanocinta de ReCN.

## Capítulo 2. Metodología

---

Para el cálculo de las propiedades de transporte electrónico de una monocapa bidimensional de ReCN, objetivo principal del presente trabajo, se utilizaron principalmente cuatro herramientas de software: el paquete computacional Wien2k, el programa de interfaz Wien2Wannier, el programa computacional Wannier90 y finalmente el paquete para cálculos numéricos Kwant. Con ayuda del primero, y utilizando los parámetros de red previamente reportados por Guerrero-Sánchez y colaboradores en 2017 y por Fan y colaboradores en 2015, se construyó la celda unitaria correspondiente al ReCN bidimensional. Posteriormente, con esta misma herramienta, se obtuvieron las funciones base de la celda unitaria y a partir de ellas se construyó la estructura de bandas que describe nuestro material. El siguiente paso consistió en calcular la conductividad eléctrica del ReCN bidimensional. Para llevar a cabo dicha tarea, utilizamos el programa computacional Wannier90, el cual nos permitió, mediante el uso de la ecuación de Boltzmann en la aproximación del tiempo de relajación, obtener una descripción de dicha propiedad de transporte electrónico. Sin embargo, la aplicación del software Wannier90 al conjunto de funciones base de Wien2k no es un proceso sencillo. Para lidiar con ello hicimos uso del paquete computacional Wien2Wannier, el cual fungió como una interfaz capaz de generar, a partir de los archivos de salida del Wien2k, los archivos de entrada que requirió Wannier90.

Para llevar a cabo la última etapa de los cálculos requeridos, esto es, el cálculo de la conductividad eléctrica del ReCN en una cinta bidimensional finita, se utilizó nuevamente una de las funciones de Wannier90. Este programa, además de generar un conjunto de funciones de Wannier Máximamente Localizadas a partir de la estructura de bandas obtenida en Wien2k, construye la matriz Hamiltoniana de eigenvalores del modelo de amarre fuerte utilizando como base dichas funciones. Se determinó entonces el conjunto de datos necesarios presentes en la matriz, necesarios para construir las matrices de energías de sitio y las matrices de energías de hopping que describían las interacciones que ocurrían dentro de la celda unitaria del ReCN bidimensional. Utilizando estas matrices y las funciones especializadas del paquete para cálculos numéricos Kwant, se escribió un código en Python a partir del cual fue posible calcular la conductancia eléctrica de la estructura en cuestión.

En las líneas siguientes se describirá con mayor detalle el procedimiento realizado durante este trabajo de investigación, desde las teorías, métodos y aproximaciones que hacen funcionar a nuestro software de trabajo hasta el conjunto de datos utilizado como información de entrada requerida en cada uno de ellos.



## 2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

Cualquier descripción teórica tiene que comenzar con la completa definición del sistema bajo consideración así como con una determinación de todas las interacciones fundamentales presentes en el mismo. Toda esta información está contenida dentro del Hamiltoniano del sistema, el cual es la cantidad central con la que debemos lidiar si lo que deseamos es aplicarle un tratamiento cuántico. Todas las propiedades físicas y químicas de cualquier sistema pueden derivarse a partir del Hamiltoniano utilizado para su descripción (Groß, 2009), y puesto que estamos interesados en conocer el comportamiento de las partículas microscópicas llamadas electrones, una descripción acorde será dada únicamente mediante la aplicación de las leyes y teorías desarrolladas en el campo de la mecánica cuántica. Esto requerirá necesariamente de una solución a la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, sin el uso de teorías y métodos de aproximación en conjunto con software especializado en este tipo de cálculos, lo anterior sería una tarea totalmente imposible.

Si bien la ecuación de Schrödinger para un átomo de hidrógeno se puede resolver en forma exacta, no es posible obtener una solución de la misma índole para cualquier molécula, ya que la más simple de ellas está formada por tres partículas (dos núcleos y un electrón) y esto implicaría buscar la solución de un problema de múltiples cuerpos.

Una aproximación que convierte a la solución de la ecuación de Schrödinger en algo manejable es el desacople del movimiento electrónico y nuclear. Esta aproximación recibe el nombre de aproximación de Born-Oppenheimer y según esta, los núcleos, siendo mucho más pesados y masivos que los electrones, se desplazan con velocidades mucho menores que las de estos últimos. Por el contrario, los electrones se desplazan en su campo con velocidades mucho muy superiores, por lo tanto, y para fines prácticos, podemos entonces considerar al núcleo fijo en una ubicación arbitraria y resolver así la ecuación de Schrödinger para la función de onda de los electrones únicamente. Esta aproximación es adecuada para describir moléculas que se encuentren en su estado fundamental; según los cálculos, mientras que los núcleos de  $H_2$  se desplazan solo 1 pm, los electrones se desplazan 1000 pm, por lo que el suponer que el núcleo se encuentra fijo respecto a los electrones es una aseveración razonable, tomando en cuenta además que el error será pequeño (Atkins y de Paula, 2008).

Como ya vimos anteriormente, la aproximación de Born-Oppenheimer nos permite separar la ecuación de Schrödinger en una parte electrónica y una nuclear y nos permite analizar el movimiento de los electrones de manera independiente. Sin embargo, aunque apliquemos esta aproximación, una

solución exacta para la ecuación de Schrödinger permanece aún inalcanzable, al menos para sistemas con más de un electrón. Si tomamos en cuenta que las teorías enfocadas en describir la estructura electrónica molecular parten de la misma simplificación, es coherente pensar en separar los demás parámetros considerados en el Hamiltoniano del sistema, realizar el cálculo correspondiente y así obtener una solución aproximada.

## 2.2. Teoría del Funcional de la Densidad

Con el fin de hacer predicciones confiables sobre las propiedades de los materiales, es necesario trabajar con teorías que no contengan parámetro alguno que deba ser añadido a partir de la experimentación, es decir, el cálculo debería hacerse a partir de primeros principios con el menor número de aproximaciones posibles.

El avance teórico clave que contempla estos condicionantes llegó con el desarrollo de la *teoría del funcional de la densidad* (DFT por sus siglas en inglés). Los cálculos realizados con esta nueva teoría ofrecen soluciones casi exactas a la ecuación de Schrödinger para el material, pero a cambio requieren que se efectúen cantidades masivas de cálculos numéricos. A esto debemos añadir el hecho de que los problemas que nos interesa resolver se encuentran casi siempre en el límite de lo que una supercomputadora puede hacer en tiempo razonable. Debido a ello no fue sino hasta finales de los años 70 que el poder computacional alcanzó el grado suficiente como para permitir aprovechar esta teoría.

En 1964 Hohenberg y Kohn probaron el siguiente teorema: *Todos* los aspectos de la estructura electrónica de un sistema de *electrones interactuantes*, en el *estado base*, en un potencial externo  $v(\mathbf{r})$ , están completamente determinados por la densidad de carga electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  (Sutton, 1993). En términos más sencillos, lo que dicho teorema nos dice es que todo lo que necesitamos saber para conocer las propiedades del estado base del sistema de interés es la densidad de carga electrónica del mismo. Entonces, si lo que deseamos es describir el sistema, la densidad de carga se convierte en la cantidad central que debemos encontrar en lugar de una función de onda que contenga las interacciones entre varios electrones.

En 1965, Hohenberg y Kohn también probaron que la energía del estado base del gas de electrones interactuantes es un funcional único de  $\rho(\mathbf{r})$  y que el funcional exacto para dicha energía podía escribirse de la forma

$$E_G[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})V_N(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r})V_H(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (26)$$

donde el término  $T[\rho(\mathbf{r})]$  representa la energía cinética de los electrones,  $V_H(\mathbf{r})$  corresponde al potencial de Hartree,  $V_N(\mathbf{r})$  es el potencial electrostático debido a los núcleos y  $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$  es la energía de intercambio, que es la corrección a la energía que surge del hueco de correlación-intercambio. La minimización de esta energía, sujeta a la restricción de la conservación de la carga

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N, \quad (27)$$

nos lleva a las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 \Psi_j(\mathbf{r}) + V_{eff}(\mathbf{r})\Psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j^{KS} \Psi_j(\mathbf{r}), \quad (28)$$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_N(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}), \quad (29)$$

y

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j \text{ ocupado}} \Psi_j(\mathbf{r})\Psi_j^*(\mathbf{r}), \quad (30)$$

donde  $V_{XC}(\mathbf{r})$  es el potencial de correlación-intercambio. Estas ecuaciones deben resolverse iterativamente hasta que la auto-consistencia sea alcanzada entre las densidades de carga de entrada y salida.

Las ecuaciones de Kohn-Sham ofrecen una solución exacta para el problema del electrón interactuante. El único inconveniente que se presenta es que el funcional de la energía de correlación-intercambio,  $E_{XC}$ , no es conocido para aquellas densidades de carga que no son uniformes y como es bien sabido, en un sólido la densidad de carga es una función variable con la posición. Para poder aplicar esta

$E_{XC}$  a una densidad electrónica que no es uniforme hacemos uso de algo llamado *aproximación de la densidad local* (Sutton, 1993).

La *aproximación de la densidad local* o (LDA por sus siglas en inglés) consiste, a grandes rasgos, en tomar un elemento de volumen dentro del sólido y medir la densidad de carga en ese punto. La energía de correlación-intercambio que asignamos a este elemento de volumen es entonces considerada como la energía de correlación-intercambio de un elemento de volumen en un gas de electrones uniforme que posee, en principio, la misma densidad en cualquier punto del mismo. Sin embargo, esta no deja de ser una aproximación puesto que ignora por completo el hecho de que la densidad de carga no es uniforme en el sólido considerado, sino que, por el contrario, es variante entre un elemento de volumen y otro.

A pesar de que por sí sola, la aproximación de la densidad local no ofrece una representación válida del comportamiento electrónico en los materiales, esta se construye, al menos virtualmente, en todos los cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad. Sin embargo, para no perder información imprescindible de la estructura electrónica del material, esta aproximación se utiliza en conjunto con otros métodos de aproximación que, al complementarse mutuamente, ofrecen resultados de gran precisión.

### 2.3. Aproximación del Gradiente Generalizado

La primera extensión exitosa para la LDA fue desarrollada a principios de los 80s. Esta modificación consistía básicamente en complementar la densidad  $\rho(\mathbf{r})$  en un punto particular  $\mathbf{r}$  con información correspondiente a su gradiente de densidad electrónica, de esta forma ya se estaba tomando en consideración el hecho de que la densidad de electrones no es homogénea en todo el sólido en cuestión otorgando así mayor fidelidad a este modelo. A esta nueva forma del funcional se le llamó aproximación de expansión del gradiente (GEA).

Puesto que la LDA fue interpretada como el primer término de una expansión de Taylor de la densidad uniforme, se esperaba obtener mejores aproximaciones del funcional de correlación-intercambio si se extendían las series y se tomaban en cuenta una mayor cantidad de términos de las mismas. Sin embargo, en la práctica, la inclusión de correcciones de bajo orden al gradiente no mejora en casi nada a la LDA, y en algunos casos incluso la empeora y, por otro lado, las correcciones de alto orden son excesivamente difíciles de calcular y además poco se conoce sobre ellas (Koch y Holthausen, 2002).

Un avance enorme tuvo lugar a principios de los 80s cuando se dieron cuenta de que, en lugar de utilizar expansiones sistemáticas del gradiente en la forma de series de potencias, se podía experimentar con funciones más generales de  $\rho(\mathbf{r})$  y de  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ .

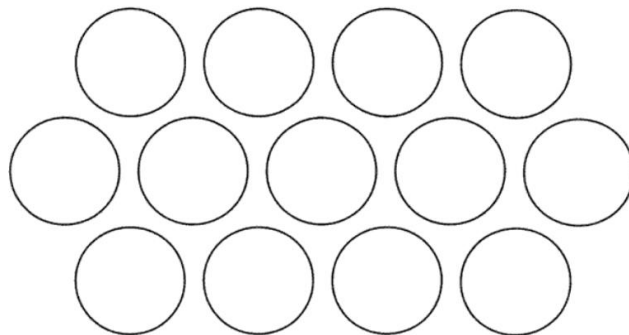
Tales funcionales, de la forma general

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int d^3\mathbf{r} f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta), \quad (31)$$

fueron llamados *aproximaciones de gradiente generalizado* (GGAs por sus siglas en inglés), y son precisamente estos funcionales los que hacen funcionar la teoría del funcional de la densidad (Evarestov, 2007).

## 2.4. Método de ondas planas aumentadas y método de ondas planas aumentadas linealizadas.

El método de ondas planas aumentadas (APW) fue introducido por Slater en el año de 1937. Este método consiste en la expansión de los eigenestados de la ecuación de Schrödinger en términos de funciones base. Dichas funciones se dividen en dos tipos y cada una de ellas es representada de forma diferente dependiendo de la región característica a la cual estén asociadas (Fig. 11).



**Figura 11.** La división de “muffin-tin” del espacio en esferas, de radio  $S$ , y regiones intersticiales. Esta es la base para representar funciones de onda en las diferentes regiones utilizadas en todas las formulaciones de ondas aumentadas. (El nombre tan pintoresco deriva del hecho de que la figura se asemeja a una charola para cocinar muffins)(Martin, 2004).

En la región intersticial entre los átomos, la función de onda está representada en una forma apropiada a las variaciones suaves que acoplan las regiones atómicas, aquí son utilizadas ondas planas que resuelven la ecuación de Schrödinger en un potencial constante. Por otro lado, en la región que conforma los “muffin-tins”, el potencial es similar al del átomo y una descripción adecuada estará dada por una combinación de armónicos esféricos y una función radial que surge de la solución a la ecuación de Schrödinger en un potencial esférico.

De acuerdo a lo descrito por Al-Zubi (2010), las funciones de onda para una sola partícula  $\psi_{l,k}(r)$  son expandidas en términos de las siguientes funciones base:

$$\varphi_G(k, r) = \begin{cases} e^{i(G+k)\cdot r} & \text{región intersticial} \\ \sum_{lm} A_L^{\mu G}(k) u_l(r|E_l) Y_L(\hat{r}) & \text{esfera de "muffin - tin"} \end{cases} \quad (32)$$

donde  $k$  es el vector de Bloch,  $G$  es un vector de la red recíproca,  $L$  abrevia los números cuánticos  $l$  y  $m$  y  $u_l$  es la solución regular de la ecuación de Schrödinger radial para la energía,  $E_l$  es el parámetro de energía que corresponde al eigenvalor de la función de onda descrita con estas funciones base y los coeficientes  $A_L^{\mu G}(k)$  son incluidos por el requerimiento de que los valores de las funciones de onda deben ser continuos en las fronteras de las esferas del “muffin-tin”.

Desafortunadamente, resultó que, las bases construidas a partir de APWs no ofrecen suficiente libertad variacional. Debido a que una descripción acertada de nuestro sistema puede alcanzarse solamente si estas funciones son acopladas a las bandas de energía correspondiente, sería necesario que las  $E_l$  sean iguales a las bandas de energía, lo cual no puede determinarse por una simple diagonalización de la matriz Hamiltoniana convirtiendo a nuestro problema en uno no lineal, que, desde el punto de vista computacional, es mucho más demandante que un problema secular.

Para resolver este problema, se introdujo un término a las funciones base que describen la región interna de las esferas de “muffin-tin”. Dando lugar así a un método llamado *ondas planas aumentadas linealizadas* (LAPW por sus siglas en inglés). Con ello, se añadió una mayor libertad variacional a la base y, como consecuencia, el hacer que  $E_l$  sea igual a la banda de energía ya no es un proceso necesario. El término que se incluyó dentro de las funciones base corresponde a la derivada de la solución radial de la

ecuación de Schrödinger con respecto a la energía. Su construcción, entonces, puede considerarse como una linealización del método de APW, de ahí el nombre.

Las funciones base del método LAPW son de la forma

$$\varphi_{\mathbf{G}}(k, r) = \begin{cases} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} & \text{región intersticial} \\ \sum_L [A_L^{\mu\mathbf{G}}(k)u_l(r) + B_L^{\mu\mathbf{G}}(k)\dot{u}_l(r)]Y_L(\hat{r}) & \text{esfera de "muffin - tin"} \end{cases} \quad (33)$$

donde puede notarse claramente el termino extra  $B_L^{\mu\mathbf{G}}\dot{u}_l(r)Y_L(\hat{r})$  si lo comparamos con el método APW, donde  $\dot{u}_l(r)$  denota la derivada respecto a la energía de  $u_l$ ,  $\partial u_l(\epsilon, r)/\partial \epsilon$ .

Con la construcción de la base del método LAPW, las dificultades computacionales del método APW son resueltas a pesar de perder un poco de precisión. Debido a que ya no es necesario igualar los parámetros de energía con las energías de las bandas, estas últimas pueden determinarse mediante una sola diagonalización de la matriz Hamiltoniana (Al-Zubi, 2010). Al igual que en el método APW, en el método LAPW las funciones base en la región intersticial son representadas por ondas planas y su acoplamiento y continuidad con las funciones dentro de las esferas de "muffin-tin" se logra mediante el uso de condiciones de frontera.

Como pudimos contemplar, hasta este punto se han ofrecido descripciones de métodos, teorías y aproximaciones desarrolladas a lo largo de muchos años cuya finalidad es la de permitirnos recrear en comportamiento de los electrones dentro de un sólido. Estas formulaciones, si bien son descripciones simplificadas de los fenómenos que tienen lugar a escalas atómicas, implican la realización de una gran cantidad de cálculos que requieren obligadamente del empleo de herramientas computacionales especializadas en ello.

En las secciones siguientes, se describirán con detalle las herramientas de software utilizadas para llevar a cabo este trabajo de investigación, así como los datos de entrada utilizados para su inicialización y la manera en que fueron configurados durante su operación. Para ello, primero se presenta una breve introducción descriptiva de la herramienta computacional utilizada, posteriormente se detallan los valores utilizados como información de entrada y finalmente la conexión de los archivos de salida generados con las demás herramientas que harán uso de ellos.

## 2.5. Paquete computacional Wien2k

### 2.5.1. Descripción general del paquete computacional Wien2k

En el kit de herramientas de un teórico del estado sólido, los algoritmos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) representan la columna vertebral de los programas diseñados para realizar cálculos computacionales. Uno de los programas más populares es el Wien2k, un paquete computacional desarrollado en Viena, Austria, en el año 1990 y que, al menos hasta el momento en el que se escribieron estas líneas, continúa recibiendo soporte y actualizaciones por parte de sus desarrolladores. Este programa se basa en dividir la celda unitaria del espacio real en esferas de “muffin-tin”, centradas en los núcleos iónicos, y una región intersticial. En la primera, se emplean funciones base que poseen algunas características atómicas, mientras que funciones de onda planas son utilizadas en la segunda región.

Dentro del código del paquete computacional Wien2k, están programadas algunas de las teorías más aceptadas y algunos de los métodos más precisos para la descripción y cálculo de propiedades físicas y químicas de los sólidos cristalinos en la actualidad y que han sido descritos en secciones anteriores. Esta herramienta aplica la teoría del funcional de la densidad (DFT) así como la aproximación del gradiente generalizado (GGA) sobre funciones base creadas a partir del método de ondas planas aumentadas linealizadas (LAPW) para obtener un conjunto de datos descriptivo de la estructura en cuestión. A partir de estos procedimientos, Wien2k realiza una gran cantidad de cálculos con el objetivo único de determinar las propiedades estructurales y electrónicas del material a estudiar, como su densidad de estados, su espectro de rayos X, su estructura de bandas y/o su densidad electrónica, entre otras.

### 2.5.2. Creación de la estructura bidimensional de ReCN

Para crear la estructura en monocapa del ReCN bidimensional, se utilizó la interfaz w2web del paquete computacional Wien2k en su versión 17.1 en estaciones de trabajo portátiles proporcionadas por el CNYN de la UNAM. La disposición de los átomos de la celda primitiva de ReCN se hizo de manera acorde a lo reportado por Fan et al. en el año 2015 y a lo reportado por Guerrero-Sánchez et al. en el año 2017. De esta manera, el grupo espacial utilizado para crear la estructura en monocapa del ReCN fue el 156-P3m1, y los parámetros de red se definieron como:  $a = b = 3.176 \text{ \AA}$  y  $c = 17.49 \text{ \AA}$ , con  $\alpha = \beta = 90^\circ$  y  $\gamma = 120^\circ$ . El parámetro  $c$  se definió así con el objetivo de evitar la posible interacción de la celda con sus



semejantes en la parte superior e inferior de la misma, consiguiendo de esta manera una descripción fiel de una monocapa aislada. Las posiciones de los átomos que conforman la celda primitiva de la red cristalina se presentan en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Posiciones atómicas relativas para los átomos que conforman la celda primitiva de la red cristalina bidimensional de ReCN

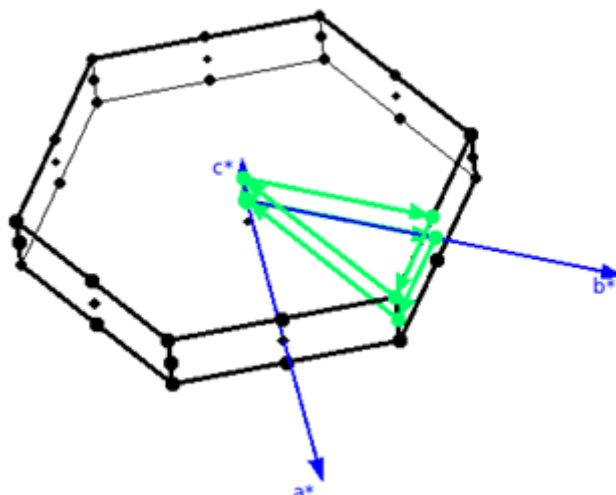
Átomo	Posiciones relativas		
	x	y	z
C	0.0000	0.0000	0.5000
Re	1/3	2/3	0.5500
N	0.0000	0.0000	0.6000

### 2.5.3. Inicialización del cálculo

Los valores de RMT utilizados para los átomos de carbono, renio y nitrógeno fueron 1.55, 2.04 y 1.63 respectivamente. Para generar las densidades atómicas necesarias para iniciar los cálculos en el ciclo SCF se eligió la GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof 96, separando además los estados “core” de los estados de valencia a partir de una energía de -6.5 Ry. Los puntos  $k$  utilizados se definieron por separado como 10, 10 y 1 para cada vector de la red recíproca. Las funciones de onda en la región intersticial se expandieron en ondas planas hasta un valor de corte de  $K_{max} * R_{mt} = 7$ . Finalmente, el criterio de convergencia seleccionado para realizar los ciclos SCF fue el de energía, con un valor de  $\Delta E = 0.1$  mRy.

### 2.5.4. Generación de la estructura de bandas

Para la generación de la estructura de bandas correspondiente a nuestro material bidimensional se decidió hacerlo empleando el software XCrySDen (cabe destacar que la opción para elegir este programa para seleccionar y visualizar los puntos de simetría dentro de la zona de Brillouin es una función que ya se encuentra implementada en el propio Wien2k). Los puntos de simetría seleccionados a través de los cuales se resolvió el problema de eigenvalores y se calculó la estructura de bandas fueron  $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$ -A-L-H-A en ese orden, trazando la ruta que se muestra en la Figura 12.



**Figura 12.** Trayectoria descrita por los puntos de simetría seleccionados en la zona de Brillouin primitiva a través de los cuales se calculó la estructura de bandas.

Una vez resuelto el problema de eigenvalores en el “k-path” y obtenida la estructura de bandas, el siguiente objetivo consistió en obtener un conjunto de funciones de Wannier capaces de describir la estructura de bandas con la mayor fidelidad posible utilizando el programa Wannier90. Será a partir de estas funciones que podremos realizar cálculos posteriores.

El conjunto de datos correspondiente a las funciones base obtenidas a partir de los cálculos de Wien2k da lugar a los archivos de entrada que necesitamos para ejecutar el programa Wannier90. Desafortunadamente, la aplicación de Wannier90 al conjunto de funciones base de LAPW obtenido en Wien2k no es un procedimiento trivial. Para ello utilizaremos el programa interfaz Wien2Wannier.

## 2.6. Programa de interfaz Wien2Wannier

### 2.6.1. Descripción general del programa de interfaz Wien2wannier

El software Wien2Wannier es un programa que funciona como interfaz entre los programas Wien2k y Wannier90 para poder obtener funciones de Wannier máximamente localizadas a partir de cálculos realizados con la herramienta Wien2k (Kunes et al. 2010).

La función principal de la interfaz es la de proveer los archivos de entrada para el Wannier90 dado un archivo de salida del Wien2k, mediante el cómputo de las matrices de traslape

$$M_{mn}^{(k,b)} = \langle \psi_{mk} | e^{-ib \cdot r} | \psi_{nk+b} \rangle \quad (34)$$

a partir de las funciones base  $\psi_{nk}(\mathbf{r})$  de la celda unitaria.

### 2.6.2. Generación de los archivos de entrada para Wannier90

Con la aplicación de esta interfaz en su versión 2.0, nos fue posible generar los archivos de entrada necesarios para comenzar a utilizar el paquete computacional Wannier90. Para utilizar esta interfaz, fue necesario identificar previamente las bandas a tomar en cuenta y conocer el carácter principal de las mismas (por ejemplo: bandas  $d$  del átomo 2).

Para nuestro caso en particular, del total de bandas generadas con Wien2k se seleccionaron únicamente aquellas que se encontraban dentro de un intervalo de energía de interés, en otras palabras, en las cercanías del nivel de Fermi. Estas fueron las bandas comprendidas entre la banda número 14 y la banda número 25. A cada una de las 12 bandas se le designó un orbital atómico para su descripción, en concordancia con los 12 orbitales que se consideró que influían en mayor medida al fenómeno del transporte electrónico en el ReCN bidimensional (a partir de su densidad de estados proyectada). Las bandas quedaron descritas de la siguiente manera: de la banda 14 a la banda 16 se les asignaron los orbitales  $2p_x$ ,  $2p_y$  y  $2p_z$  del carbono en ese orden, de la banda 17 a la banda 22 se les asignaron los orbitales  $5d_{xy}$ ,  $5d_{xz}$ ,  $5d_{yz}$ ,  $5d_{x^2-y^2}$ ,  $5d_{z^2}$  y  $6s$  del renio en ese mismo orden y finalmente, de la banda 23 a la banda 25 se les asignaron los orbitales  $2p_x$ ,  $2p_y$  y  $2p_z$  del nitrógeno en ese orden.

## 2.7. Código computacional Wannier90

### 2.7.1. Descripción general del código computacional Wannier90

Mientras que en Wien2k una representación de las funciones de onda en el espacio  $k$  es conveniente, existen muchas otras aplicaciones donde es preferible contar con una descripción en el espacio real del sistema en cuestión. Un ejemplo claro reside en los casos en los que se desee determinar las propiedades de transporte de un material, es decir, obtener los parámetros de energías de sitio y los parámetros de hopping que describan las interacciones de sus electrones o en los casos donde la visualización sea un requerimiento, por mencionar algunos ejemplos.

Una forma de conseguir que un conjunto de estados de Bloch  $\psi_{nk}(\mathbf{r})$ , obtenidos a partir de un cálculo DFT, sean representados en el espacio real, es haciendo una transformación de Fourier de dichos estados, produciendo así:

$$\omega_{m\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \left( \sum_n U_{nm}^{(k)} \psi_{nk}(\mathbf{r}) \right). \quad (35)$$

Las funciones resultantes  $\omega_{m\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ , parametrizadas por un vector de la red directa  $\mathbf{R}$ , son conocidas como funciones de Wannier, aquí  $V$  representa el volumen de la celda unitaria,  $BZ$  indica que la integral es sobre toda la zona de Brillouin y  $U_{nm}^{(k)}$  representa una matriz unitaria que mezcla los estados de Bloch en cada  $\mathbf{k}$ . Debido a los diferentes valores que puede tomar  $U_{nm}^{(k)}$ , de los cuales todos producen funciones de Wannier válidas, hay una considerable ambigüedad en la elección del conjunto base del espacio real. Esto puede simplificarse si se eligen orbitales de Wannier  $\omega_{m\mathbf{R}}(\mathbf{r})$  que posean un alcance mínimo dentro del espacio real, es decir, funciones con mínima dispersión  $\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle$ . Estas funciones son conocidas como *funciones de Wannier máximamente localizadas* (MLWF por sus siglas en inglés) (Mostofi et al, 2014).

En la actualidad, Wannier90 es uno de los programas más populares para el cálculo de dichas funciones. Este programa es capaz de computar funciones de Wannier máximamente localizadas (MLWF), siguiendo el método de Marzari y Vanderbilt (MV) (Marzari y Vanderbilt, 1997), a partir de un conjunto de estados de Bloch dados.

Sin embargo, previo a la ejecución de este programa computacional requerimos de dos “ingredientes” esenciales que debemos obtener a partir de un cálculo previo sobre la estructura electrónica en la que se trabaja. Estos “ingredientes” son:

1. El traslape entre la parte periódica de la celda de los estados de Bloch  $|u_{nk}\rangle$

$$M_{mn}^{(k,b)} = \langle u_{mk} | u_{nk+b} \rangle, \quad (36)$$

2. Como suposición inicial, la proyección de los estados de Bloch  $|\psi_{nk}\rangle$  sobre orbitales de prueba localizados  $|g_n\rangle$

$$A_{mn}^{(k)} = \langle \psi_{mk} | g_n \rangle. \quad (37)$$

Notemos que  $M_{mn}^{(k,b)}$ ,  $A_{mn}^{(k)}$  y  $U_{nm}^{(k)}$  son todas matrices pequeñas de  $N \times N$  que son independientes del conjunto base usado para obtener los estados de Bloch originales (Mostofi et al, 2014).

### 2.7.2. Construcción y visualización de las Funciones de Wannier máximamente localizadas

Habiendo generado previamente los archivos de entrada con Wien2Wannier, se utilizó la versión 2.1 del programa computacional Wannier90 para obtener las funciones de Wannier máximamente localizadas. Para verificar que las MLWF ofrecen una descripción correspondiente con aquella dada a partir de estados de Bloch, se generó una estructura de bandas a partir de este nuevo conjunto de funciones y se comparó con aquella obtenida con Wien2k. Una vez comprobada la consistencia entre ambas estructuras, se procedió a convertir los archivos de salida en uno compatible con XCrysDEN para su visualización. Además de generar las MLWF que describen a nuestra estructura, Wannier90 es capaz de calcular algunos coeficientes de transporte utilizando la ecuación de transporte de Boltzmann en la aproximación del tiempo de relajación. Siendo específicos, los coeficientes de transporte que son calculados son: la conductividad eléctrica  $\sigma$ , el coeficiente Seebeck  $S$  y el coeficiente  $K$  (ingrediente principal de la conductividad térmica).

### 2.7.3. Ecuación de Boltzmann en la aproximación del tiempo de relajación

La teoría detallada sobre el cálculo del transporte electrónico usando las ecuaciones de transporte de Boltzmann puede encontrarse en el trabajo de Pizzi et al. 2014. Sin embargo, en la guía de usuario de Wannier90 elaborada por Mastofi y colaboradores en 2017 se resumen brevemente los resultados principales, expuestos en las líneas siguientes:

La densidad de corriente  $J$  y la corriente de calor (o densidad de flujo de energía)  $J_Q$  pueden escribirse, respectivamente, como

$$J = \sigma(E - S\nabla T) \quad (38)$$

y como

$$J_Q = T\sigma SE - K\nabla T, \quad (39)$$

donde la conductividad eléctrica  $\sigma$ , el coeficiente Seebeck  $S$  y el coeficiente  $K$  son, en general, tensores  $3 \times 3$ . La conductividad térmica  $\kappa$  (en realidad, la parte electrónica de la conductividad térmica), la cual se define como la corriente de calor por unidad de gradiente de temperatura en experimentos de circuito abierto no es precisamente  $K$ , sino  $\kappa = K - S\sigma ST$ . La conductividad térmica  $\kappa$  puede entonces ser calculada a partir de los tensores  $\sigma$ ,  $S$  y  $K$  generados por el código.

Estas tres cantidades dependen del valor del potencial químico  $\mu$  y de la temperatura  $T$ , y pueden calcularse de la siguiente manera:

$$[\sigma]_{ij}(\mu, T) = e^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \left( -\frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} \right) \sum_{ij}(\varepsilon), \quad (40)$$

$$[\sigma S]_{ij}(\mu, T) = \frac{e}{T} \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \left( -\frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu) \sum_{ij}(\varepsilon), \quad (41)$$

y

$$[\mathbf{K}]_{ij}(\mu, T) = \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \left( -\frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu)^2 \sum_{ij}(\varepsilon), \quad (42)$$

donde  $[\boldsymbol{\sigma}\mathbf{S}]$  denota el producto de los dos tensores  $\boldsymbol{\sigma}$  y  $\mathbf{S}$ ,  $f(\varepsilon, \mu, T)$  es la distribución de Fermi-Dirac

$$f(\varepsilon, \mu, T) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1} \quad (43)$$

y  $\sum_{ij}(\varepsilon)$  es el tensor de la Función de Distribución de Transporte (TDF), definida como:

$$\sum_{ij}(\varepsilon) = \frac{1}{V} \sum_{n, \mathbf{k}} v_i(n, \mathbf{k}) v_j(n, \mathbf{k}) \tau(n, \mathbf{k}) \delta(\varepsilon - E_{n, \mathbf{k}}). \quad (44)$$

En la fórmula anterior, la suma es sobre todas la bandas  $n$  y todos los estados  $\mathbf{k}$  (incluyendo espín, aun si el índice de espín no está explícitamente escrito).  $E_{n, \mathbf{k}}$  es la energía de la  $n$ -ésima banda en  $\mathbf{k}$ ,  $v_i(n, \mathbf{k})$  es el  $i$ -ésimo componente de la velocidad de banda en  $(n, \mathbf{k})$ ,  $\delta$  es la función delta de Dirac,  $V$  es el volumen de la celda, y finalmente  $\tau$  se supone constante, esto es, que es independiente de  $n$  y de  $\mathbf{k}$  y su valor (en fs) es leído de una variable de entrada requerida.

#### 2.7.4. Cálculo de la conductividad eléctrica del ReCN bidimensional

El segmento de código, ya implementado dentro de Wannier90, que utiliza la teoría arriba mencionada es llamado BoltzWann. Para poder hacer uso de este apartado, fue necesario definir los parámetros y restricciones a partir de los cuales BoltzWann basaría sus cálculos. Esta información se introdujo en el archivo principal de entrada que lee este programa. En él, primeramente se indicó  $z$  como la dirección en la que nuestra estructura no era periódica (esta es la manera en la que se indica que nuestro sistema se trata de uno bidimensional). Después se definió un tiempo de relajación constante de 100 fs y la división de la malla de puntos  $\mathbf{k}$  fue implementada con la forma: 500 500 10. El rango de temperaturas

sobre las que se describió la conductividad abarcó desde 50 K hasta 500 K con un incremento constante de 0.5 K. Una vez introducidos los datos anteriores, se procedió a calcular la conductividad eléctrica en una monocapa bidimensional infinita de ReCN.

De forma adicional a la creación de las funciones de Wannier máximamente localizadas, Wannier90 genera, como archivo de salida, los elementos de la matriz de eigenvalores del Hamiltoniano de amarre fuerte creado a partir de dichas funciones. Esto nos otorgó la posibilidad de diseñar, a partir de este conjunto de datos, una descripción de nuestra estructura basada en el modelo de amarre fuerte y con ello la oportunidad de implementarla en software especializado en otro tipo de cálculos, como en el paquete computacional Kwant.

## 2.8. Paquete para cálculos numéricos Kwant

### 2.8.1. Descripción general del paquete computacional Kwant

Kwant es un paquete de Python que permite realizar cálculos numéricos que se enfoquen en describir el transporte cuántico en sistemas físicos de cualquier dimensionalidad y geometría. Sin embargo, debe ser posible describirlos con un modelo de amarre fuerte. Kwant ha sido diseñado de tal manera que los conceptos naturales de la teoría del transporte cuántico (redes, simetrías, electrodos, orbitales) sean expuestos de manera simple. Ofrece, además, soporte directo para el cálculo de propiedades de transporte (conductancia, matriz de dispersión), relaciones de dispersión, modos, funciones de onda, varias funciones de Green, así como cantidades locales fuera de equilibrio (Groth et al, 2014).

### 2.8.2. Diseño y construcción de la cinta bidimensional finita de ReCN

Dentro de su código, Kwant contiene varios módulos y sub-paquetes que facilitan la construcción de las estructuras sobre las que se desea trabajar. Para generar la región de dispersión de nuestro caso en particular, primero se definieron los vectores primitivos de nuestra red bidimensional de la siguiente manera:  $\vec{a} = (3.176, 0, 0)$ ,  $\vec{b} = (1.588, 2.7504, 0)$  y  $\vec{c} = (0, 0, 17.49)$ , luego se definieron las



coordenadas de los átomos que forman la base: el carbono se colocó en la posición  $(0, 0, 0)$ , el renio en la posición  $(1.588, 0.9168, 0.8745)$  y el nitrógeno en la posición  $(0, 0, 1.749)$  y, posteriormente, a cada uno de los átomos se le especificó el número de orbitales que influyen en mayor medida al fenómeno de transporte electrónico en el ReCN de acuerdo a su densidad de estados proyectada, estos fueron 3 para el C, 6 para el Re y 3 para el N.

Entre algunas de las ventajas que nos proporcionó el hecho de utilizar el paquete computacional Kwant, esta aquella que nos permitió definir una región de dispersión de dimensiones arbitrarias con relativa facilidad, además de ofrecernos la posibilidad de modificar sus dimensiones a lo largo y ancho en cualquier momento. Debido a la geometría de la celda unitaria del ReCN, la nanocinta generada a partir de ella toma una forma romboidal.

Para el desarrollo de este trabajo de investigación, el ancho de la cinta bidimensional se estableció de tal manera que el borde de la nanocinta quedara delimitado por un total de 9 celdas primitivas, que, aproximadamente, ocuparon 25 Å. El largo de la cinta bidimensional se estableció de manera similar, en donde se buscó que 9 celdas primitivas se encargaran de llenar este espacio, resultando en una longitud aproximada de 27 Å. Posteriormente se acoplaron a la estructura los contactos en los bordes izquierdo y derecho de la estructura creada, haciendo uso de uno de los módulos contenidos en el paquete Kwant especializado en la definición de los mismos.

### **2.8.3. Cálculo de la conductancia eléctrica de la cinta bidimensional**

Para llevar a cabo cualquier tipo de cálculo en Kwant, es necesario contar con los valores de energías de sitio y las energías de “hopping” para cada uno de los átomos presentes en la celda primitiva y sus interacciones. Debido a que necesitamos una descripción en términos del modelo de amarre fuerte de dichas interacciones, hicimos uso de los elementos de la matriz Hamiltoniana generada con Wannier90.

De entre la totalidad de datos que forman la matriz, además de las energías de sitio pertenecientes a cada uno de los 12 orbitales considerados, elegimos también las energías de “hopping” resultantes de las interacciones entre los átomos que se encuentran únicamente dentro de la celda primitiva tomada como origen. Para describir las energías de sitio de los orbitales del carbono se construyó una matriz  $3 \times 3$ , para las energías de los orbitales del renio se construyó una matriz  $6 \times 6$  y para describir las energías

de sitio de los orbitales del nitrógeno se construyó una matriz  $3 \times 3$  (acorde al número de orbitales definidos para cada átomo en la celda). Para caracterizar las interacciones que tiene lugar dentro de la celda primitiva se construyó una matriz de  $3 \times 3$  para la interacción carbono-nitrógeno, una matriz de  $3 \times 6$  para la interacción carbono-renio y una matriz  $6 \times 3$  para la interacción renio-nitrógeno. Lo anterior tomando en cuenta únicamente interacciones dentro de la celda primitiva del ReCN.

Una vez creadas las matrices con todas las energías de sitio y los “hoppings” de nuestra celda y habiéndolas asignado a los átomos e interacciones correspondientes, el último paso consistió en escribir un programa en Python utilizando las funciones del paquete Kwant y sus módulos para calcular la conductancia eléctrica.

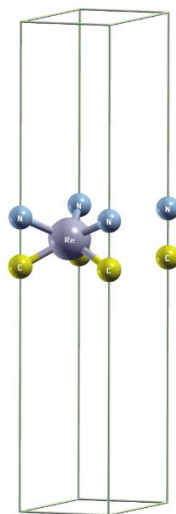
## Capítulo 3. Resultados y discusiones

---

En este trabajo de tesis se realizó un estudio teórico sobre las propiedades de transporte electrónico del ReCN en forma de monocapa bidimensional infinita y en forma de cinta bidimensional finita. Para los parámetros calculados no se presenta comparación alguna con datos experimentales y/o teóricos debido a que, hasta el momento, no hay evidencia de trabajos de investigación enfocados en estudiar este material con esta forma estructural en particular.

### 3.1. Estructura del ReCN creada en Wien2k

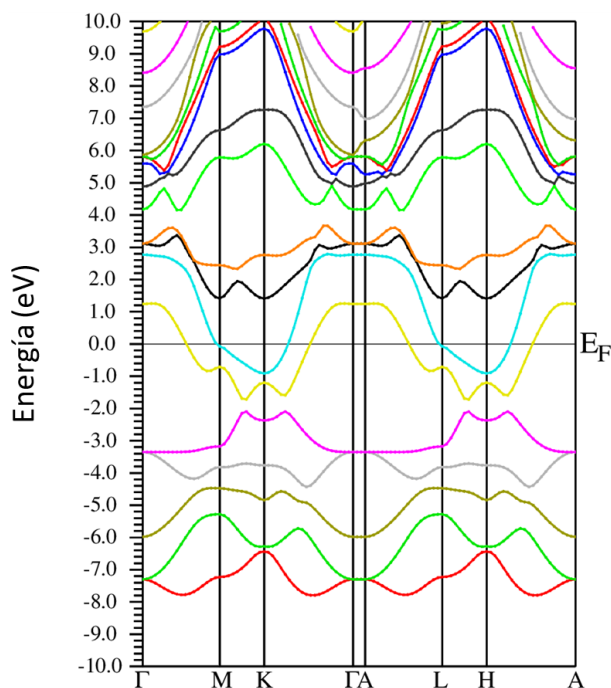
La celda unitaria creada en Wien2k está conformada por cuatro átomos de carbono, un átomo de renio y cuatro átomos de nitrógeno, dispuestos en forma de tres capas apiladas en la dirección del vector  $z$ . En la Figura 13 puede notarse que la longitud del vector  $c$  de la celda unitaria es mucho mayor en comparación con la longitud de los vectores  $a$  y  $b$  de la misma, esto se hizo con el objetivo de evitar posibles interacciones de nuestra estructura con capas superiores e inferiores y de este modo simular una monocapa aislada.



**Figura 13.** Celda unitaria para la estructura en monocapa del ReCN bidimensional, las esferas color amarillo representan a los átomos de carbono, la esfera color gris representa al átomo de renio y las esferas color azul representan a los átomos de nitrógeno.

### 3.2. Estructura de bandas construida en Wien2k

En la Figura 14 se puede observar la estructura de bandas calculada que corresponde al compuesto ReCN en forma de monocapa bidimensional, empleando para ello el método de DFT. Para determinar dicha estructura de bandas, los cálculos se realizaron en la primera zona de Brillouin de la celda, siguiendo el trayecto  $\Gamma - M - K - \Gamma - A - L - H - A$  de puntos de simetría en ese orden.

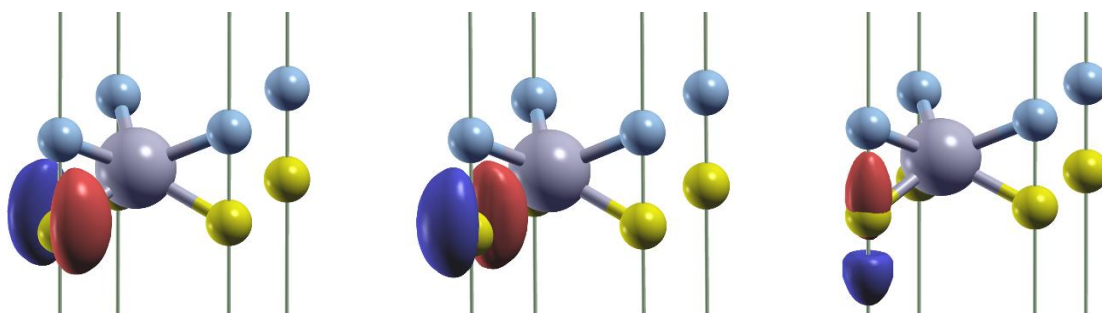


**Figura 14.** Estructura de bandas del ReCN bidimensional, el cero se ha colocado en el nivel de Fermi (los colores de las bandas no tienen propósito alguno más que el de proporcionar una mejor visualización de la estructura).

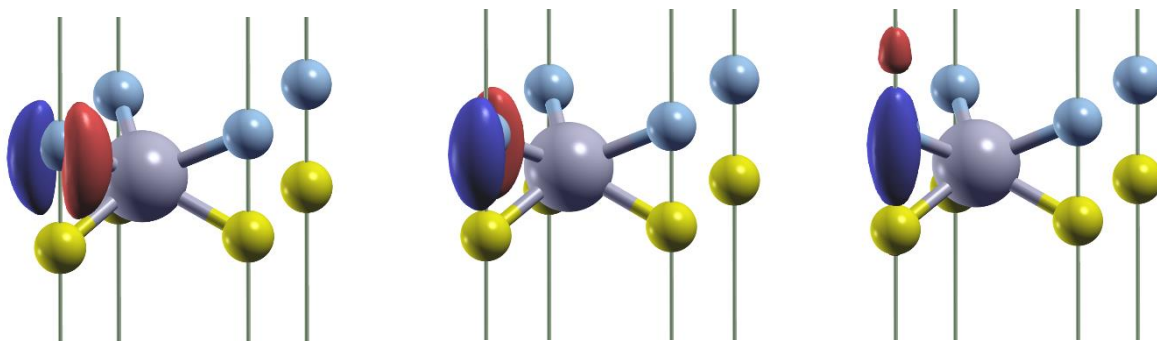
Puede comprobarse claramente el comportamiento metálico del ReCN si tomamos en cuenta la presencia de bandas de energía pasando a través del nivel de Fermi. Podemos notar además, que la estructura de bandas trazada en la trayectoria  $\overline{\Gamma MK\Gamma}$  es idéntica a la trazada en la trayectoria  $\overline{ALHA}$ , esto debido a que ambas trayectorias describían la misma ruta una encima de la otra separadas únicamente por la sección comprendida entre los puntos  $\Gamma - A$ , que al ser muy reducida es entendible el hecho de que las bandas sean iguales en estos dos segmentos.

### 3.3. Funciones de Wannier Máximamente Localizadas

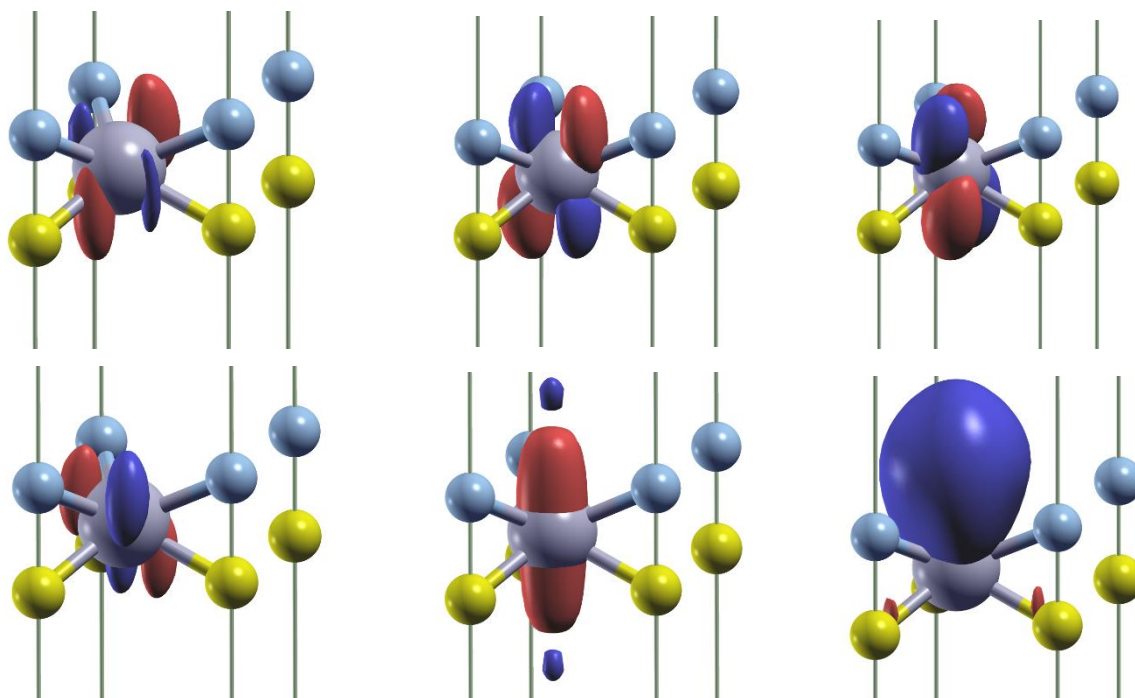
Habiendo generado la estructura de bandas para el compuesto ReCN con Wien2k, se prosiguió a obtener un conjunto de funciones de Wannier máximamente localizadas a partir de las cuales pudiéramos generar una estructura de bandas idéntica o, en su defecto, una muy similar a la obtenida mediante cálculos basados en DFT en Wien2k. Utilizando el software Wannier90, obtuvimos las 12 MLWF que describen cada uno de los 12 orbitales que contribuían en mayor medida al transporte electrónico en nuestro material. Estos son los orbitales  $2p_x$ ,  $2p_y$  y  $2p_z$  del carbono, los orbitales  $5d_{xy}$ ,  $5d_{xz}$ ,  $5d_{yz}$ ,  $5d_{x^2-y^2}$ ,  $5d_{z^2}$  y  $6s$  del renio y los orbitales  $2p_x$ ,  $2p_y$  y  $2p_z$  del nitrógeno. En las figuras 15, 16 y 17 podemos apreciar una representación gráfica de la forma que toman dichas funciones, así mismo podemos ver que están localizadas en las proximidades de los átomos a los que corresponde el orbital descrito, tal como es de esperarse de las MLWF.



**Figura 15.** (De izquierda a derecha) Funciones de Wannier máximamente localizadas correspondientes a los orbitales  $2p_x$ ,  $2p_y$  y  $2p_z$  del átomo de carbono de la celda primitiva, el cual está representado por la esfera color amarillo.



**Figura 16.** (De izquierda a derecha) Funciones de Wannier máximamente localizadas correspondientes a los orbitales  $2p_x$ ,  $2p_y$  y  $2p_z$  del átomo de nitrógeno de la celda primitiva, el cual está representado por la esfera color azul.



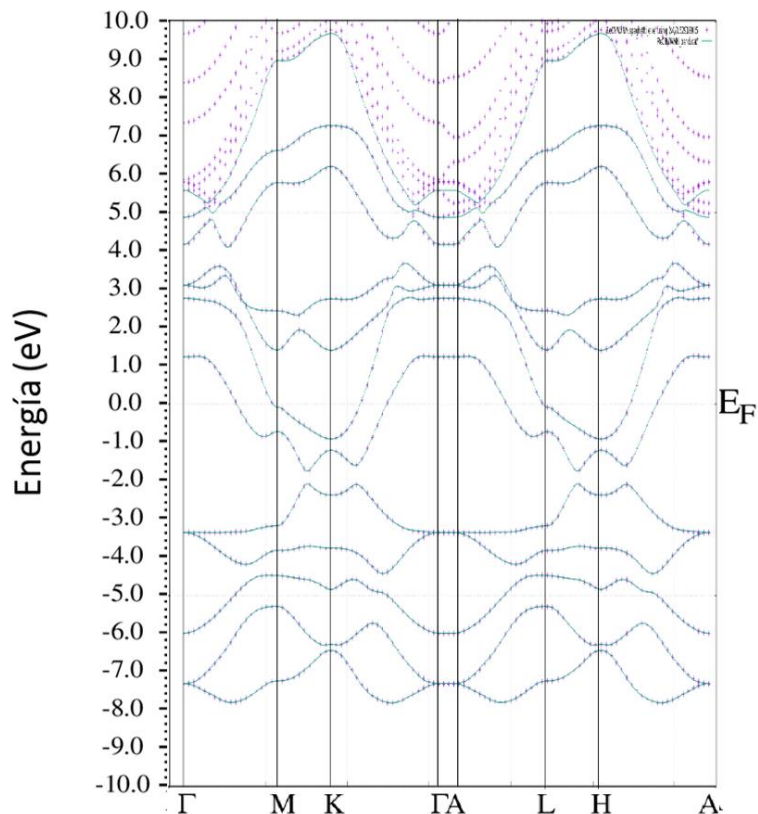
**Figura 17.** (De izquierda a derecha, fila superior) Funciones de Wannier máximamente localizadas correspondientes a los orbitales  $5d_{xy}$ ,  $5d_{xz}$ ,  $5d_{yz}$  y (De izquierda a derecha, fila inferior) funciones de Wannier máximamente localizadas correspondientes a los orbitales  $5d_{x^2-y^2}$ ,  $5d_{z^2}$  y  $6s$  del átomo de renio de la celda primitiva, el cual está representado por la esfera central color gris.

### 3.4. Estructura de bandas generada a partir de las MLWF

En la Figura 18 puede contemplarse una gráfica comparativa entre la estructura de bandas creada con Wien2k a partir del método DFT (que utiliza funciones de Bloch como funciones base) y la estructura de bandas creada con Wannier90 (que utiliza funciones de Wannier máximamente localizadas como funciones base).

En la imagen comparativa podemos observar que la estructura de bandas que obtuvimos a partir del conjunto de eigenvalores generados utilizando como funciones base las MLWF, reproduce con total fidelidad la estructura de bandas obtenida con Wien2k, a excepción de una pequeña sección en los alrededores de los puntos de simetría  $A$ . Esta falta de correspondencia entre las bandas se la atribuimos al hecho de que no estamos considerando, en nuestra descripción, bandas más allá de las 12 que elegimos en un principio. Si además, tomamos en cuenta que es precisamente en las cercanías a estas regiones en

donde la proximidad entre las bandas es especialmente pequeña, es entendible el hecho de que exista cierta discrepancia entre las estructuras que se dibujan en estos puntos.

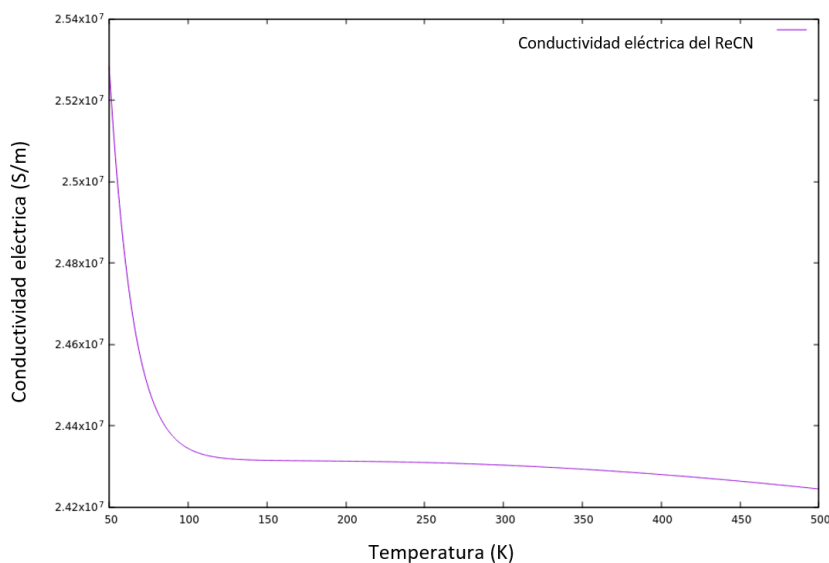


**Figura 18.** Comparación de las estructuras de bandas obtenidas. Las cruces purpuras representan la estructura de bandas construida a partir de cálculos usando DFT en Wien2k y las líneas continuas de color azul representan la estructura de bandas obtenidas utilizando las MLWF en Wannier90. El 0 se ha colocado en el nivel de Fermi.

### 3.5. Conductividad eléctrica del ReCN bidimensional

Como ya se mencionó en el capítulo correspondiente a la metodología, se utilizó el código computacional Wannier90 para calcular la conductividad eléctrica del ReCN en forma de monocapa bidimensional infinita. En la Figura 19 se puede apreciar una gráfica que describe el comportamiento de la conductividad eléctrica de acuerdo a la temperatura en un intervalo que abarcó desde los 50 K hasta los 500 K. Podemos observar que la curva dibuja el comportamiento característico de la conductividad eléctrica en los materiales metálicos, en los que a temperaturas muy bajas cercanas a 0 K, esta toma un valor muy alto y, conforme la temperatura aumenta, la conductividad eléctrica cae rápidamente. A partir de los 100 K es fácil darse cuenta que el descenso de dicha propiedad de transporte ya no es tan

pronunciado. En su lugar podemos notar que, aunque continúa descendiendo, la variación es muy ligera, ya que pasa de un valor de  $2.432 \times 10^7$  S/m a 120 K a  $2.427 \times 10^7$  S/m a 400 K, en cambio, a menores temperaturas pasa de  $2.528 \times 10^7$  S/m a 50 K a  $2.432 \times 10^7$  S/m a 100 K. A temperatura ambiente, es decir a 300 K aproximadamente, el valor calculado para la conductividad eléctrica fue de  $2.430 \times 10^7$  S/m.



**Figura 19.** Curva que describe la conductividad eléctrica del ReCN en forma de monocapa bidimensional infinita.

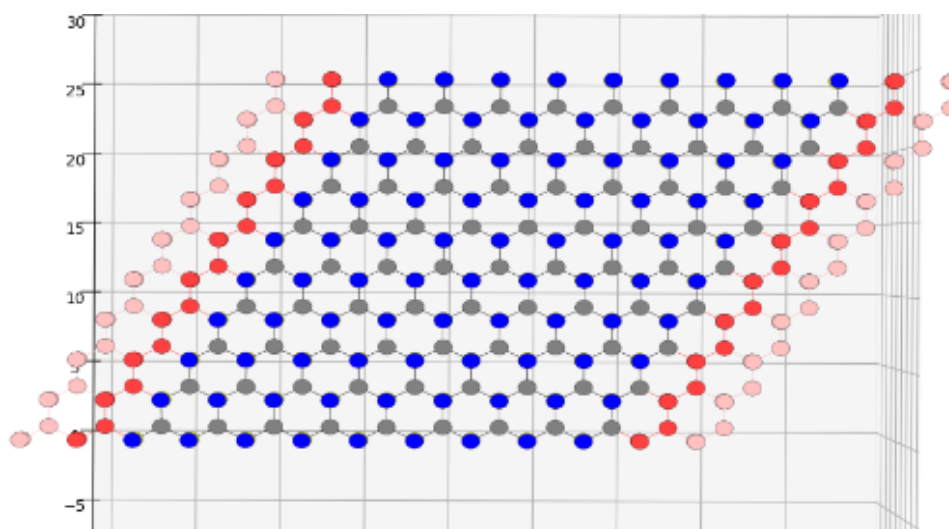
### 3.6. Construcción de la nanocinta bidimensional finita de ReCN y obtención de las matrices de energías de interacción.

Para llevar a cabo el cálculo de la conductancia eléctrica en una cinta bidimensional finita, primero se construyó dicha estructura haciendo uso del código computacional Kwant especializado en este tipo de labor. A partir de los parámetros de red optimizados previamente reportados por Guerrero-Sánchez y colaboradores en el año 2017, se introdujeron las posiciones de los átomos dentro de la celda primitiva y posteriormente se definieron los vectores de traslación que construirían automáticamente nuestra red cristalina. En la Figura 20 puede verse una imagen ilustrativa de la cinta construida en la que el ancho y largo pueden tomar valores arbitrarios.

Si bien, las dimensiones pueden cambiarse en cualquier momento, una condición indispensable que debe cumplir la conformación de dicha estructura es que se encuentre delimitada únicamente por átomos



de carbono y nitrógeno en los bordes no conectados a los contactos semi-infinitos, esto con el fin de asegurar que la interacción entre estos átomos evite la aparición de “dangling-bonds” otorgándole estabilidad a la misma. Por esta razón, mientras que uno de los bordes no conectados de la nanocinta posee una geometría tipo zigzag, el que se encuentra del lado opuesto posee solo átomos de carbono y nitrógeno conformando un arreglo tipo barbado.



**Figura 20.** Imagen ilustrativa de la nanocinta bidimensional de ReCN diseñada con el código Kwant. Las esferas azules representan átomos de nitrógeno, debajo de ellas (aunque no visibles) se encuentran los átomos de carbono y las esferas grises representan a los átomos de renio. Las esferas rojas representan los contactos semi-infinitos acoplados a los laterales de la cinta.

En los laterales izquierdo y derecho se puede notar esferas de color rojo que comparten la misma simetría de la estructura, estas representan los contactos acoplados a la nanocinta que simulan los contactos metálicos reales a través de los cuales se realizaron las mediciones de conductancia eléctrica. El color rojo evanescente indica continuidad al infinito.

### 3.6.1. Matriz Hamiltoniana de Amarre Fuerte

Una vez elaborada la estructura que define nuestra red cristalina de ReCN, se procedió a obtener las matrices de energías de sitio y las matrices de energías de “hopping” que otorgarían un significado físico a nuestro arreglo de esferas. Construidas a partir de los datos arrojados por los cálculos basados en

el modelo de amarre fuerte llevados a cabo con Wannier90, en las tablas siguientes se presentan dichas matrices. Únicamente se seleccionaron aquellos valores que correspondían a las interacciones que tienen lugar entre los átomos de carbono, renio y nitrógeno que se encontraban en la misma celda primitiva, esto debido a que la simetría de la red cristalina nos permitió extender el cálculo a toda la red conociendo solo estos valores de energías de interacción. Dichos conjuntos de valores se presentan en el formato en el cual se utilizaron, en conjunto con el código computacional Kwant, para escribir el código en Python para el cálculo de la conductancia eléctrica en la cinta.

**Tabla 2.** Matriz de energías de sitio para el carbono obtenida a partir de los cálculos realizados con Wannier90.

	$C p_x$	$C p_y$	$C p_z$
$C p_x$	-1.888842	-0.014064-0.000409i	0.026908+0.003422i
$C p_y$	-0.014064+0.000409i	-1.784936	-0.031384+0.021565i
$C p_z$	0.026908-0.003422i	-0.031384-0.021565i	0.710443

**Tabla 3.** Matriz de energías de sitio para el renio obtenida a partir de los cálculos realizados con Wannier90

	$Re d_{xy}$	$Re d_{xz}$	$Re d_{yz}$
$Re d_{xy}$	7.168134	-0.005189-0.047376i	0.001352+0.000103i
$Re d_{xz}$	-0.005189+0.047376i	0.245358	0.113162-0.072937i
$Re d_{yz}$	0.001352-0.000103i	0.113162+0.072937i	1.338059
$Re d_{x^2-y^2}$	-0.001189+0.00095i	0.660849+0.06348i	-0.003126+0.016285i
$Re d_{z^2}$	-0.048166+0.007663i	-0.017571-0.035587i	-0.624702+0.065652i
$Re s$	0.429882-0.00052i	0.020961+0.017679i	0.002353-0.001639i

**Tabla 4.** Matriz de energías de sitio para el renio obtenida a partir de los cálculos realizados con Wannier90

	$Re d_{x^2-y^2}$	$Re d_{z^2}$	$Re s$
$Re d_{xy}$	-0.001189-0.00095i	-0.048166-0.007663i	0.429882+0.00052i
$Re d_{xz}$	0.660849-0.06348i	-0.017571+0.035587i	0.020961-0.017679i
$Re d_{yz}$	-0.003126-0.016285i	-0.624702-0.065652i	0.002353+0.001639i
$Re d_{x^2-y^2}$	1.325337	0.110694+0.01548i	0.009041+0.004483i
$Re d_{z^2}$	0.110694-0.01548i	0.362102	-0.030934+0.002401i
$Re s$	0.009041-0.004483i	-0.030934-0.002401i	-0.650839

**Tabla 5.** Matriz de energías de sitio para el nitrógeno obtenida a partir de los cálculos realizados con Wannier90.

	$N p_x$	$N p_y$	$N p_z$
$N p_x$	-3.398186	0.001839+0.001631i	-0.117366+0.00498i
$N p_y$	0.001839-0.001631i	-3.401815	0.023339+0.009067i
$N p_z$	-0.117366-0.00498i	0.023339-0.009067i	-0.637207

**Tabla 6.** Matriz de energías de “hopping” para la interacción carbono-nitrógeno obtenida a partir de los cálculos realizados con Wannier90.

	$C p_x$	$C p_y$	$C p_z$
$N p_x$	-1.852931-0.147524i	-0.274338+0.015064i	-0.103127-0.001438i
$N p_x$	0.274586+0.034451i	-1.796449+0.055331i	0.004816+0.00237i
$N p_x$	-0.015051+0.001677i	-0.034396-0.019407i	3.410475-0.001248i

**Tabla 7.** Matriz de energías de “hopping” para la interacción carbono-renio obtenida a partir de los cálculos realizados con Wannier90.

	$C p_x$	$C p_y$	$C p_z$
Re $d_{xy}$	0.003644-0.00088i	-0.046131-0.04229i	0.23188-0.001924i
Re $d_{xz}$	-0.305706+0.050514i	-1.963829+0.280977i	-0.597505+0.078772i
Re $d_{yz}$	0.638425+0.083597i	-1.171301+0.088146i	-0.146976+0.012943i
Re $d_{x^2-y^2}$	-1.105645-0.086829i	-1.112788+0.056971i	-0.210584-0.002248i
Re $d_{z^2}$	1.463462+0.012994i	0.174769-0.106872i	0.177022-0.031485i
Re $s$	-0.01338+0.00264i	-0.058159+0.007987i	0.953363+0.001855i

**Tabla 8.** Matriz de energías de “hopping” para la interacción nitrógeno-renio obtenida a partir de los cálculos realizados con Wannier90.

	Re $d_{xy}$	Re $d_{xy}$	Re $d_{xy}$
$N p_x$	0.184152-0.002778i	0.275145-0.007691i	0.47922-0.015775i
$N p_x$	0.321743+0.010571i	-0.54144-0.012815i	1.256012-0.007326i
$N p_x$	0.183538+0.00067i	0.045847-0.015379i	-0.523174-0.00585i

**Tabla 9.** Matriz de energías de “hopping” para la interacción nitrógeno-renio obtenida a partir de los cálculos realizados con Wannier90.

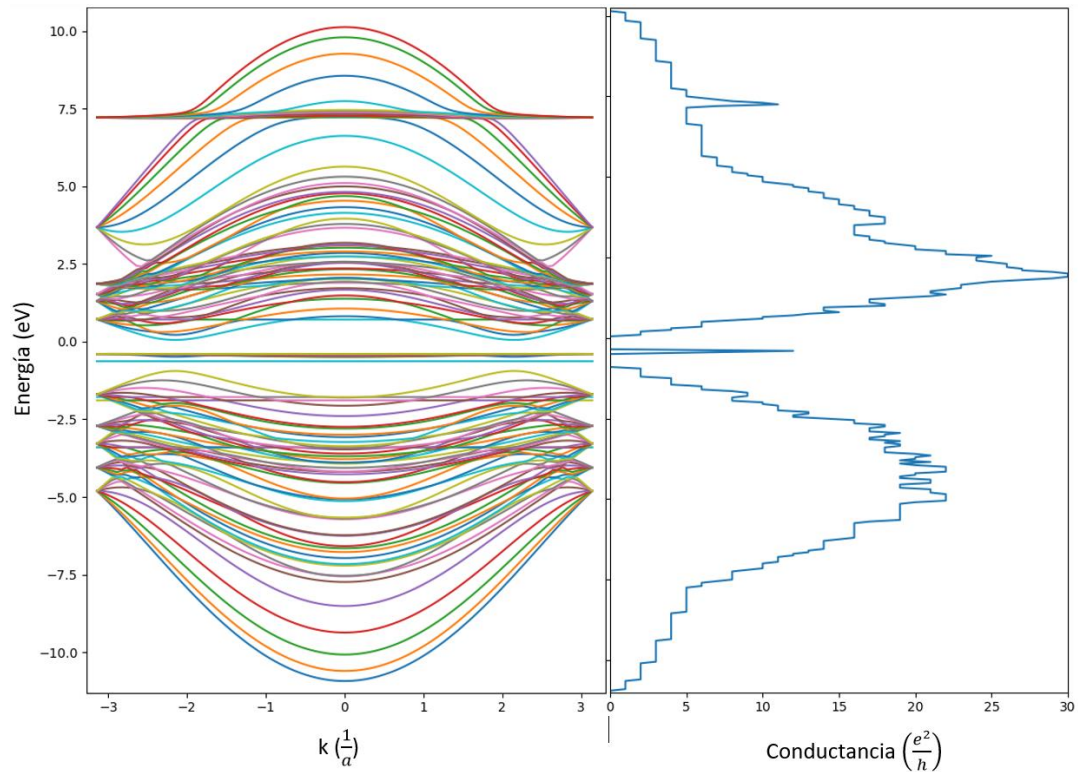
	$\text{Re } d_{x^2-y^2}$	$\text{Re } d_{x^2-y^2}$	$\text{Re } d_{x^2-y^2}$
N $p_x$	1.255561+0.002255i	1.282837+0.091022i	0.02765+0.001793i
N $p_x$	1.903063-0.010647i	-0.54898-0.001161i	-0.002902+0.001866i
N $p_x$	-0.876392-0.010246i	0.057341+0.004095i	-0.746426+0.000748i

### 3.7. Conductancia eléctrica en la nanocinta de ReCN

En la Figura 21 se muestra el comportamiento de la conductancia eléctrica como función de la energía del electrón en la cinta bidimensional de ReCN diseñada previamente. Como ya se mencionó en párrafos anteriores, la geometría y el tamaño de la estructura a estas escalas dan lugar al surgimiento de fenómenos muy peculiares. Uno de estos, que es fácil notar en la figura en cuestión, es el de la cuantización de la conductancia eléctrica. Este fenómeno se genera como resultado de la baja dimensionalidad del material cristalino estudiado, puesto que los canales de conducción a través de los cuales el electrón tiene permitido moverse y viajar entre los contactos están bien definidos y son limitados.

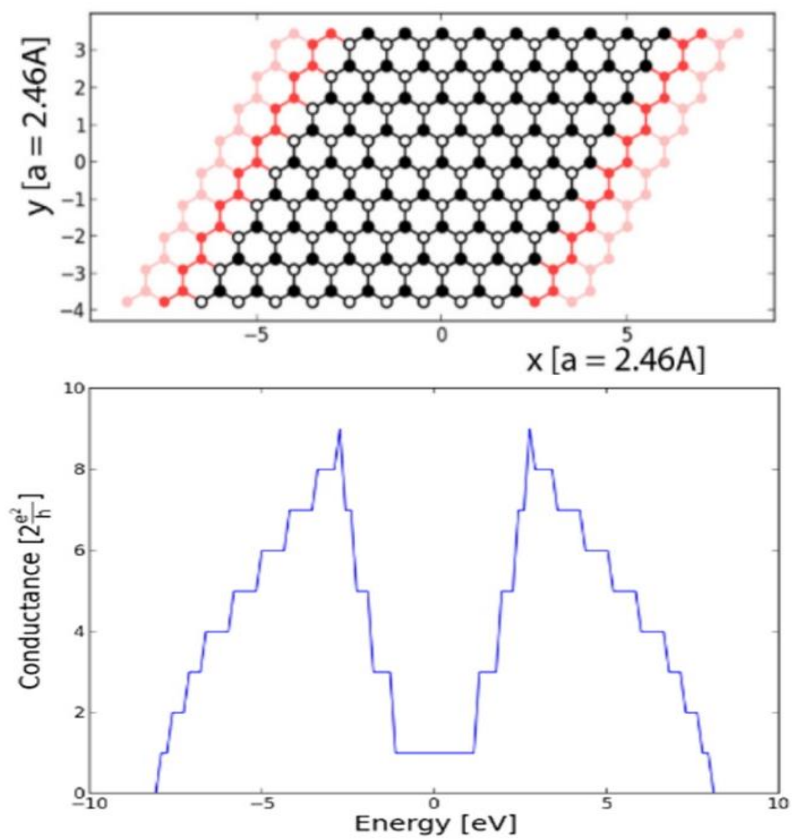
En la figura en cuestión podemos apreciar una clara tendencia en el comportamiento de la conductancia conforme se incrementa la energía del electrón. Esta propiedad de transporte tiende a aumentar de forma escalonada hasta tomar un valor máximo de  $30 e^2/h$  a una energía  $E(t) = 2 eV$ . A partir de este valor, la conductancia comienza a descender de forma escalonada hasta desaparecer a  $E(t) = 10.5 eV$ . En la región que abarca energías negativas podemos notar un comportamiento similar al descrito previamente, sin embargo, la conductancia alcanza un valor máximo de  $22 e^2/h$  alrededor de  $E(t) = -5 eV$  y comienza a descender, de forma escalonada, hasta desaparecer a una  $E(t) = -11 eV$ .

La figura 21, además de mostrar el comportamiento de la conductancia, muestra la estructura de bandas correspondiente a la cinta sobre la que estamos trabajando. Podemos apreciar con claridad que en las regiones donde se dibujan un mayor número de bandas la conductancia toma valores más elevados, esto debido a que la disponibilidad de canales de transmisión en esas zonas es mayor.



**Figura 21.** A la izquierda, se observa la estructura de bandas calculada para la cinta bidimensional finita de ReCN de dimensiones 9x9. A la derecha podemos observar el comportamiento de la conductancia eléctrica en función de la energía del electrón para una cinta bidimensional finita de ReCN.

Los resultados aquí presentados los contrastamos con aquellos obtenidos en el trabajo realizado por Seel y Pandey en 2018, en el que se reporta la conductancia eléctrica de una nanocinta bidimensional de grafeno con bordes tipo zigzag. En dicho trabajo se construyó una nanocinta bidimensional constituida por una región romboidal de grafeno de 9x9 celdas como la que se muestra en la Figura 22 (parte superior). La caracterización resultante de la conductancia para esta estructura puede verse en esa misma figura (parte inferior), donde podemos apreciar el comportamiento escalonado característico de esta propiedad de transporte en estructuras de baja dimensionalidad. La conductancia eléctrica en la cinta de grafeno alcanza un valor máximo de  $18 e^2/h$  a una energía de  $E(t) = 2.7 eV$  y desciende con el mismo comportamiento escalonado hasta tomar un valor de 0 a  $E(t) = 8 eV$ .



**Figura 22.** (Parte superior) Nanocinta de grafeno con bordes tipo zigzag formada por 9 celdas unitarias con un ancho aproximado de  $20 \text{ \AA}$ , el color rojo evanescente indica continuidad al infinito. (Parte inferior) Comportamiento de la conductancia eléctrica en la nanocinta de grafeno (Imagen tomada de Seel y Pandey, 2018).

## Capítulo 4. Conclusiones

---

Aplicando cálculos de primeros principios, en este trabajo hemos descrito la conductividad eléctrica y la conductancia eléctrica del ReCN para una monocapa bidimensional infinita y para una cinta bidimensional finita respectivamente, utilizando para ello distintas herramientas de software especializadas en este tipo de cálculos numéricos.

La conductividad eléctrica calculada para el ReCN en monocapa bidimensional presenta el comportamiento característico de un material metálico, en los cuales esta alcanza valores muy altos a temperaturas cercanas a 0 K y desciende conforme se aumenta la temperatura del material. El cálculo de la conductividad se realizó en un rango que abarcó a partir de 50 K donde tomó un valor de  $2.528 \times 10^7$  S/m hasta los 500 K donde tomó un valor de  $2.424 \times 10^7$  S/m, a temperatura ambiente la conductividad toma un valor de  $2.430 \times 10^7$  S/m.

La conductancia eléctrica calculada para la nanocinta bidimensional ReCN de dimensiones finitas describe el comportamiento característico de la misma en un material de baja dimensionalidad, es decir, la conductancia esta cuantizada y aumenta o disminuye solo en valores enteros de  $e^2/h$ . A estas escalas la disponibilidad de canales de transmisión presentes determinarán el valor para la conductancia, y a su vez estos estarán determinados por el ancho de la nanocinta. Por ello, el incrementar la región de contacto entre la cinta y los contactos provoca que la conductancia alcanza valores más elevados. Para el caso estudiado en este trabajo, la conductancia eléctrica alcanza un valor máximo de  $30 e^2/h$  a una energía  $E(t) = 2 eV$ .

Se espera que los resultados que describen el transporte electrónico del ReCN en forma de monocapa bidimensional infinita y en forma de cinta bidimensional finita aquí reportados, además de proporcionar dicha información, sean utilizados como punto de referencia para futuras investigaciones, y sirvan como punto de comparación con estudios teóricos posteriores o como referencia en el desarrollo de estudios experimentales que no existen hasta el momento.

## Literatura citada

---

- Akiwande, D., Petrone, N., Hone, J. 2014. Two-dimensional flexible nanoelectronics. *Nature Communications*. 1, 2.
- Al-Zubi, A. 2010. Ab initio investigations of magnetic properties of ultrathin transition metal films on 4d substrates (Vol. 16). Forschungszentrum Jülich.
- Aouadi, S. M., Zhang, Y., Basnyat, P., Stadler, S., Filip, P., Williams, M., Hilfiker, J.N., Singh, N., Woollam, J.A. 2006. Physical and chemical properties of sputter-deposited TaCxNy films. *Journal of Physics: Condensed Matter*. Vol 18 (6).
- Atkins, P., de Paula, J. 2008. *Química Física*. 8a ed. Médica Panamericana, Buenos Aires.
- Challis, L.J. 2006. Physics in less than three dimensions. *Contemporary Physics*. Vol. 33. 111-127.
- Crowhurst, J. C., Goncharov, A. F., Sadigh, B., Evans, C. L., Morrall, P. G., Ferreira, J. L., Nelson A. J. 2006. Synthesis and Characterization of the Nitrides of Platinum and Iridium. *Science*. Vol 311 (5765), 1275-1278. DOI: 10.1126/science.1121813
- Datta, S. 2005. *Quantum Transport: Atom to Transistor*. Cambridge University.
- Espinosa, J., E. 2001. Tesis de Doctorado, Instituto de Física BUAP. PP. 35-40
- Evestov, R. A. 2007. *Quantum Chemistry of Solids: The LCAO First Principles Treatment of Crystals*. Springer, New York.
- Fan, X., Li, M. M., Singh, D. J., Jiang, Q. y Zheng, W. T. 2015. Identification of a potential superhard compound ReCN. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol 631. 321-327.
- Fiori, G., Bonaccorso, F., Iannaccone, G., Palacios, T., Neumaier, D., Seabaugh, A., Banerjee, S. K., Colombo, L. 2014. Electronics based on two-dimensional materials. *Nature Nanotechnology*. Vol. 9, 768-779. doi:10.1038/nnano.2014.207
- Friedrich, A., Winkler, B., Bayarjargal, L., Morgenroth, W., Juarez-Arellano, E. A., Milman, V., Refson, K., Kunz, M., Chen, K. 2010. Novel Rhenium Nitrides. *Physical Review Letters*. Vol 105 (085504).
- Geim, A. K., Grigorieva, I. V. 2013. Van der Waals heterostructures. *Nature* 499. 419-425.
- Giancoli, D. 2009. *Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics (4th Ed.)*. Prentice Hall, New Jersey.
- Gómez, I. 2003. Transporte electrónico y localización en heteroestructuras de semiconductores. Tesis de Doctorado en Ciencias físicas. Universidad Complutense de Madrid. 193 pp.
- Griffiths, D. 1999. *Introduction to Electrodynamics (3rd Ed.)*. Prentice Hall, New Jersey.
- Grossman, J. C., Mizel, A., Côté, M., Cohen, M. L., Louie S. G. 1999. Transition metals and their carbides and nitrides: Trends in electronic and structural properties. *Physical Review B*. Vol 60 (6343).



- Groth, C.W., Wimmer, M., Akhmerov, A.R. and Waintal, X. 2014. Kwant: a software package for quantum transport. *New Journal of Physics*. 16. doi:10.1088/1367-2630/16/6/063065
- Groß, A. 2009. *Theoretical Surface Science: A Microscopic Perspective*. 2a ed. Springer, Berlin.
- Guerrero-Sánchez, J., Takeuchi, N., Reyes-Serrato, A. 2017. Ab-initio study of ReCN in the bulk and as a new two dimensional material. *Scientific Reports*. DOI: 10.1038/s41598-017-03072-6
- Haines, J., Léger, J. M., Bocquillon, G. 2001. Synthesis and Design of Superhard Materials. *Annual Review of Materials Research*. Vol 31, 1-23.
- Hall, C. 2014. *Materials: A Very Short Introduction*. OUP, Oxford
- Herrera, W.J. 2017. Superconductividad y Nanotecnología. Consultado el 1 de junio de 2017, de <http://www.hermes.unal.edu.co/pages/Consultas/Grupo.xhtml;jsessionid=325B7428680985790994EA85FD19C064.tomcat2?idGrupo=446&opcion=1>
- Houska, J., Klemberg-Sapieha, J.E., Martinu, L. 2009. Relationships between composition and properties of (Cr/Ti)SiN and (Cr/Ti)CN alloys: an ab initio study. *Journal of Physics: Condensed Matter*. Vol 21 (28).
- Hu, C., Gu, Z., Wang, J., Zhang, K., Zhang, X., Li, M., Zhang, S., Fan, X., Zheng, W. 2014. Nature of Tunable Optical Reflectivity of Rocksalt Hafnium Nitride Films. *Journal of Physical Chemistry*. Vol 118 (35). 20511-20520.
- Iglesias, A., 2004. Qué son los materiales bidimensionales y cómo van a revolucionar al mundo. Consultado el 1 de junio de 2017, de <http://www.ticbeat.com/innovacion/que-son-los-materiales-bidimensionales-y-como-van-a-revolucionar-el-mundo/>
- Kawamura, F., Yusa, H. y Taniguchi, T. 2012. Synthesis of rhenium nitride crystals with MoS<sub>2</sub> structure. *Applied Physics Letters*. Vol 100 (25).
- Kent, A. 1993. *Experimental low-temperature Physics*. Macmillan, London.
- Kittel, C. 2005. *Introduction to solid state physics*. 8th Edition. John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Koch, W. y Holthausen, M.C. 2002. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2nd edn. John Wiley, New York.
- Kunes J., Arita R., Wissgott P., Toschi A., Ikeda H., Held K., 2010, Wien2wannier From linearized augmented plane waves to maximally localized functions. *Computer Physics Communications* 181 1888-1895
- Li, Y. y Zeng, Z. 2009. New potential super-incompressible phase of ReN<sub>2</sub>. *Chemical Physics Letters*. Vol. 474 (1-3). 93-96.
- Lue, J. T. Edited by H. S. Nalwa. 2004. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. Vol. X. American Scientific Publishers, Valencia CA. (pp. 1-46).
- Martin, R. M. 2004. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, Cambridge.
- Marzari, N. y Vanderbilt, D. 1997. Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands. *Phys. Rev. B* 56, 12847.

- Molina, C.J. y López P.W. 2011. Cálculo de primeros principios de las propiedades estructurales y electrónicas del compuesto InP. *Revista Tumbaga*. Vol. 6. 145-152.
- Monarkha, Y y Kono, K. 2004. *Two-Dimensional Coulomb Liquids and Solids*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, New York.
- Mostofi, A. A., Yates, J. R., Pizzi, G., Lee, Y. S., Souza, I., Vanderbilt, D., & Marzari, N. (2014). An updated version of wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions. *Computer Physics Communications*, 185(8), 2309–2310. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2014.05.003>
- Murray, G., White, C. V, & Weise, W. 1993. *Introduction to Engineering Materials: Behavior: Properties, and Selection*. CRC Press, New York.
- Nature Nanotechnology. 2014. Ten years in two dimensions: are graphene technologies ready for commercialization? Vol. 9. Macmillan Publishers Limited. DOI: 10.1038/nnano.2014.244
- Pizzi, G., Volja, D., Kozinsky, B., Fornari, M., Marzari, N. 2014. BoltzWann: A code for the evaluation of thermoelectric and electronic transport properties with a maximally-localized Wannier functions basis. *Comp. Phys. Comm.* 185, 422. Doi:10.1016/j.cpc.2013.09.015.
- Popova, S. V. 1975. *Acta Crystallographica*. A 31
- Riquelme, J.J. 2008. *Propiedades mecánicas y transporte electrónico en nanoestructuras metálicas a bajas temperaturas*. Tesis de Doctorado en Ciencias Físicas. Universidad Autónoma de Madrid. 128 pp.
- Seel, M., & Pandey, R. 2018. Electronic and quantum transport properties of a graphene-BN dot-ring hetero-nanostructure. *Journal of Physics Communications*. <https://doi.org/10.1088/2399-6528/aab7df>
- Serway, R. A. 1998. *Principles of Physics (2nd Ed.)*. Saunders College, London
- Silva, E., Rebelo de Figueiredo, M., Franz, R., Galindo, R. E., Palacio, C., Espinosa, A., Calderon, S., Mitterer, C., Carvalho, S. 2010. Structure–property relations in ZrCN coatings for tribological applications. *Surface and Coatings Technology*. Vol 205 (7). 2134-2141.
- Soto, G. 2012. Computational study of Hf, Ta, W, Re, Ir, Os and Pt pernitrides. *Computational Materials Science*. Vol 61. 1-5.
- Sutton, A. P., 1993. *Electronic Structure of Materials*. OUP, Oxford.
- Vepřek, S. 1999. The search for novel, superhard materials. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. Vol 17 (5).
- Vleugels, J., Jiang, D.T., Van Der Biest, O. 2004. Development and characterisation of SiAlON composites with TiB<sub>2</sub>, TiN, TiC and TiCN. *Journal of Materials Science*. Vol 39 (10) 3375-3381.
- Wang, Y., Yao, T., Yao, J.-L., Zhang, J., Gou, H. 2013. Does the real ReN<sub>2</sub> have the MoS<sub>2</sub> structure? *Physical Chemistry Chemical Physics*. Vol 15 (1). 183-187
- Weisbuch, C., Vinter, B. 1991. *Quantum Semiconductor Structures: Fundamentals and Applications*. Academic Press, San Diego.

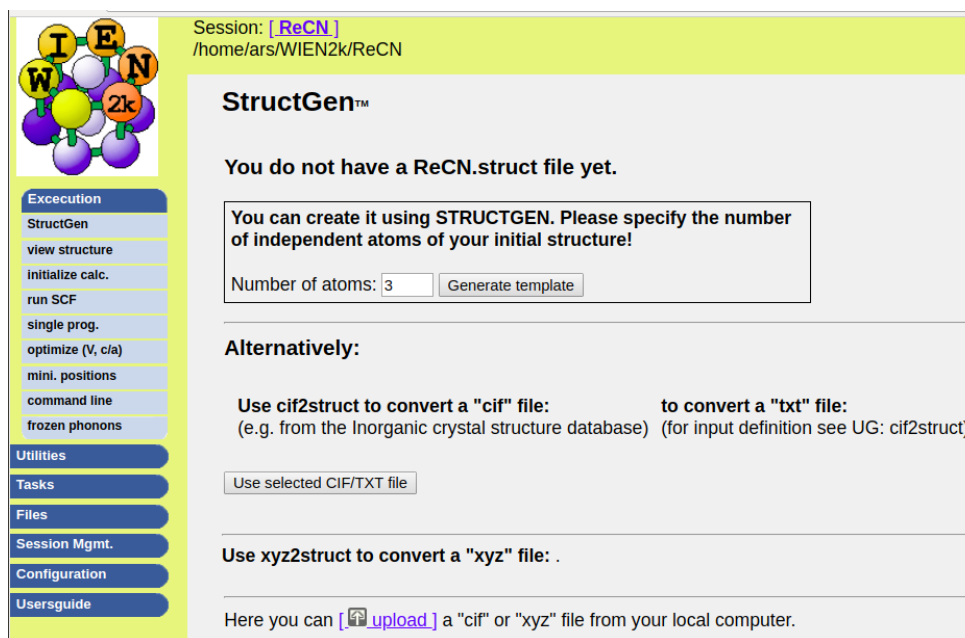
- Wilkes, P. 1973. *Solid State Theory in Metallurgy*. Cambridge University Press. London.
- Zhang, M., Yan, H., Zhang, G., Wei, Q., Wang, H. 2012. First-principles calculations on crystal structure and physical properties of rhenium dicarbide. *Solid State Communications*. Vol 152 (12). 1030-1035
- Zhang, R. F., Veprek, S. 2007. Mechanical and electronic properties of hard rhenium diboride of low elastic compressibility studied by first-principles calculation. *Applied Physics Letters*. Vol 91 (20). doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2805196>
- Zhang, R. F., Lin, Z. J., Mao, H., Zhao, Y. 2011. Thermodynamic stability and unusual strength of ultra-incompressible rhenium nitrides. *Physical Review B*. Vol 83 (060101)
- Zhang, R. F., Veprek S., Argon A. S. 2008. Anisotropic ideal strengths and chemical bonding of wurtzite BN in comparison to zinblende BN. *Physical Review B*. Vol 77 (17).
- Zhao, E., Wu, Z. 2008. Structural, electronic and mechanical properties of ReN<sub>2</sub> from first principles. *Computational Materials Science*. Vol 44 (2). 531-535.

## Apéndice A. Descripción detallada de la metodología

El programa computacional Wien2k se utilizó en su formato de interfaz web en una estación de trabajo proporcionada por el CNYN de la UNAM.

### A1. Creación de la estructura bidimensional del ReCN en WIEN2K

Primero se definieron los elementos que conforman la celda unitaria así como los parámetros de red (esto da lugar a la creación de un archivo del tipo “.struct”, que será el archivo principal del programa): En esta sección se definió el grupo espacial al que pertenece la red de ReCN, las posiciones atómicas que ocupan el carbono, el renio y el nitrógeno dentro de la celda unitaria y los ángulos internos de la misma.



The screenshot shows the Wien2k web interface. At the top left is a logo with the letters W, I, E, N, 2k. Below it is a sidebar menu with categories: Execution (StructGen, view structure, initialize calc., run SCF, single prog., optimize (V, c/a), mini. positions, command line, frozen phonons), Utilities, Tasks, Files, Session Mgmt., Configuration, and Usersguide. The main content area is titled 'StructGen™' and shows the session path: /home/ars/WIEN2k/ReCN. A message states: 'You do not have a ReCN.struct file yet. You can create it using STRUCTGEN. Please specify the number of independent atoms of your initial structure!' Below this is a form with 'Number of atoms: 3' and a 'Generate template' button. An 'Alternatively:' section provides instructions for converting 'cif' or 'xyz' files and includes a 'Use selected CIF/TEXT file' button. At the bottom, it says 'Here you can [upload] a "cif" or "xyz" file from your local computer.'

Figura 23. Generador del archivo “.struct” en la interfaz web de Wien2k.

Utilizamos el grupo espacial 156-P3m1 con los siguientes parámetros de red dados en Angstroms:  
 $a = b = 3.176$ ,  $c = 17.49$  y  $\alpha = \beta = 90.00$ ,  $\gamma = 120.00$ .

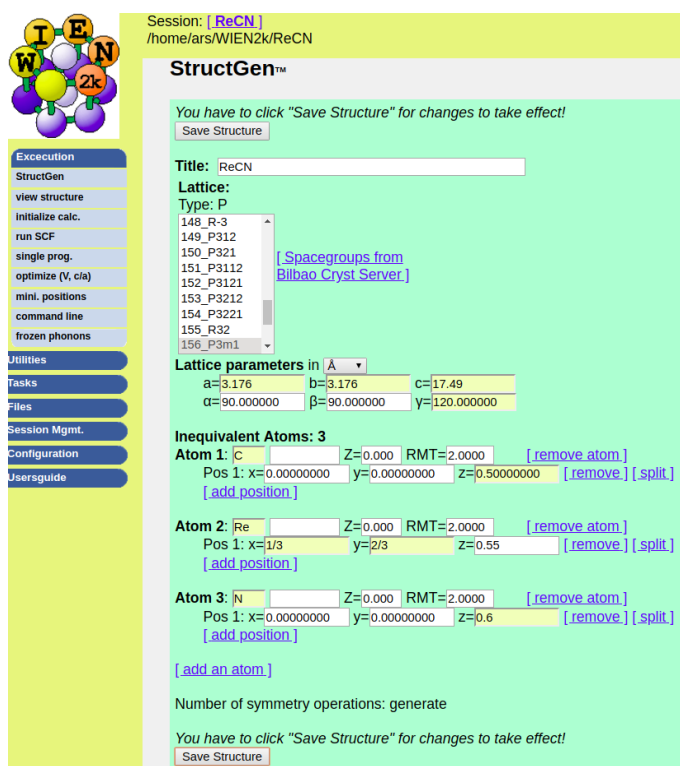
Para las posiciones atómicas, se utilizaron los siguientes valores relativos:

Átomo de C:  $x = 0.0000$   $y = 0.0000$   $z = 0.5000$

Átomo de Re:  $x = 1/3$   $y = 2/3$   $z = 0.5500$

Átomo de N:  $x = 0.0000$   $y = 0.0000$   $z = 0.6000$

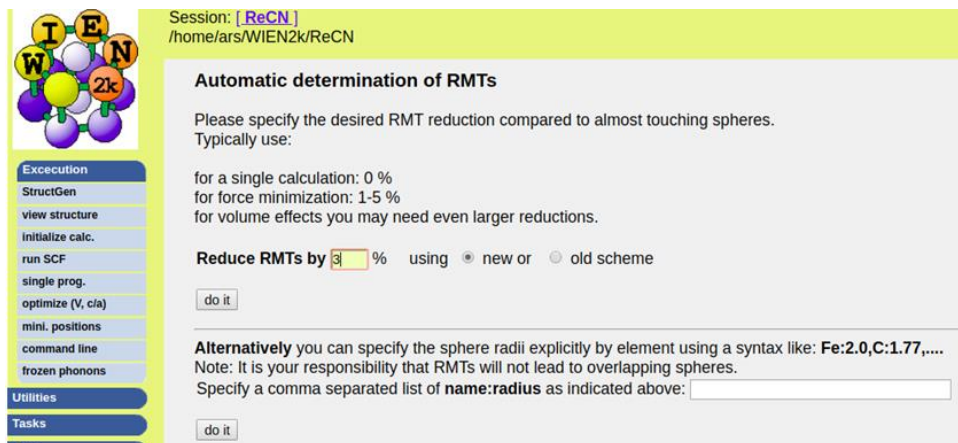
Una vez introducida la información hacemos clic en “**Save Structure**”, botón que podemos apreciar en la parte inferior de la pantalla mostrada en la figura 24.



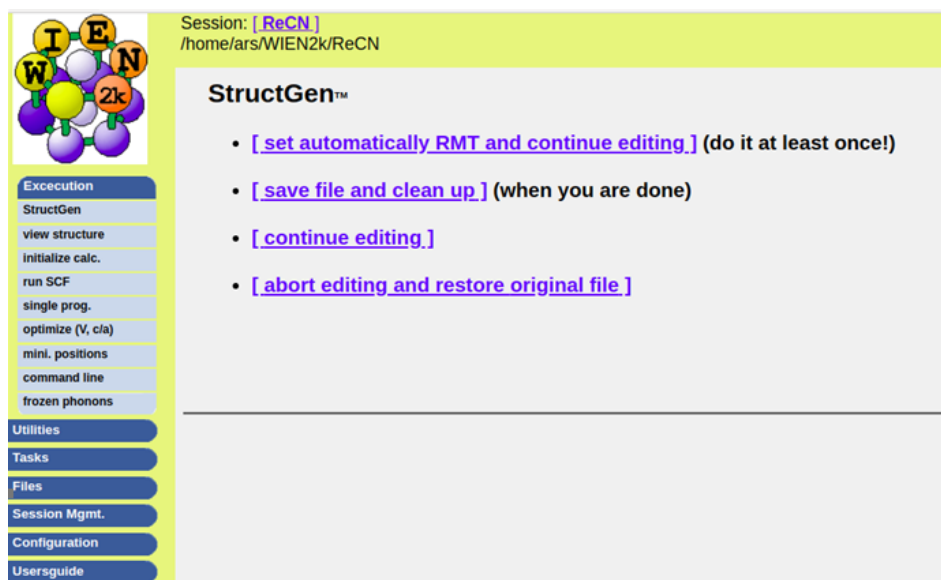
**Figura 24.** Tras haber introducido la información correspondiente para cada uno de los átomos presentes en la celda unitaria, seleccionamos la opción “Save Structure” para continuar.

En la pantalla que se nos muestra ahora, elegimos la opción “**Set Automatically RMT**”, aquí (fig. 25), introducimos un valor de 3% y damos clic en “**do it**”. Eso nos devuelve a la pantalla que se muestra en la figura 24.

Nuevamente seleccionamos la opción **“Save Structure”**, esto nos devolverá a la pantalla que se muestra en la figura 26, pero esta vez elegiremos la opción **“Save File and clean up”** para terminar.

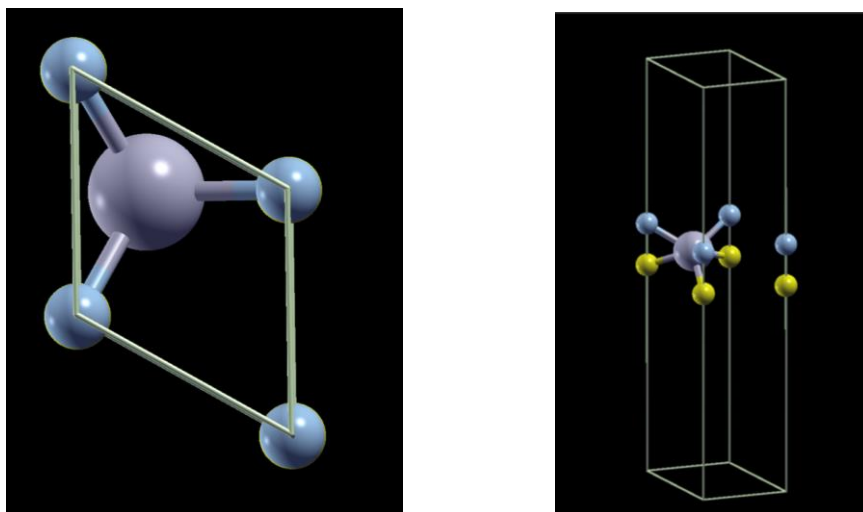


**Figura 25.** Determinación de los radios de “muffin-tin”.



**Figura 26.** Una vez introducida la información necesaria, seleccionamos la opción **“Save file and clean up”** para generar el archivo **“.struct”** y poder continuar con los cálculos correspondientes.

Una vez creada la estructura, podemos verificar la geometría de la misma utilizando el software XCrysDen, para ello seleccionamos la opción **“View Structure”** del menú de la izquierda, lo cual nos mostrará imágenes como las que podemos apreciar en la Figura 27.



**Figura 27.** Vista superior (izquierda) y vista frontal (derecho) de la celda unitaria creada en Wien2k y visualizada en XCrysDen.

## A2. Inicialización del cálculo a partir de la estructura generada

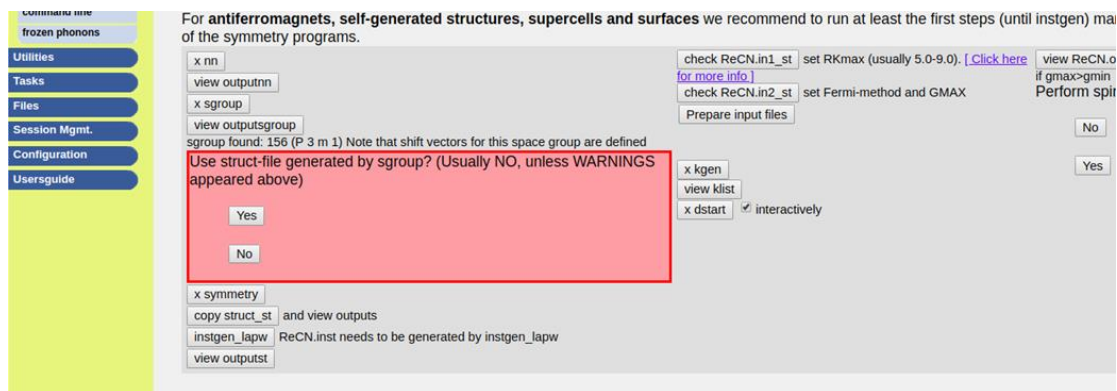
Con el archivo “.struct” ya generado, se prosiguió a introducir la información requerida para comenzar con el cálculo SCF en Wien2k. Para ellos seleccionamos la opción “Initialize calc.” de la lista de opciones que aparece a la izquierda, para así encontrarnos con la pantalla que se aprecia en la Figura 28.

**Figura 28.** Pantalla que se muestra al seleccionar la opción “Initialize calc.”, en donde debemos introducir la información requerida en cada uno de los segmentos presentes.

Aquí debemos elegir cada una de las opciones en orden empezando por **x nn** y continuando con la opción inmediatamente debajo de esta. A continuación se detallan los valores introducidos en cada una:

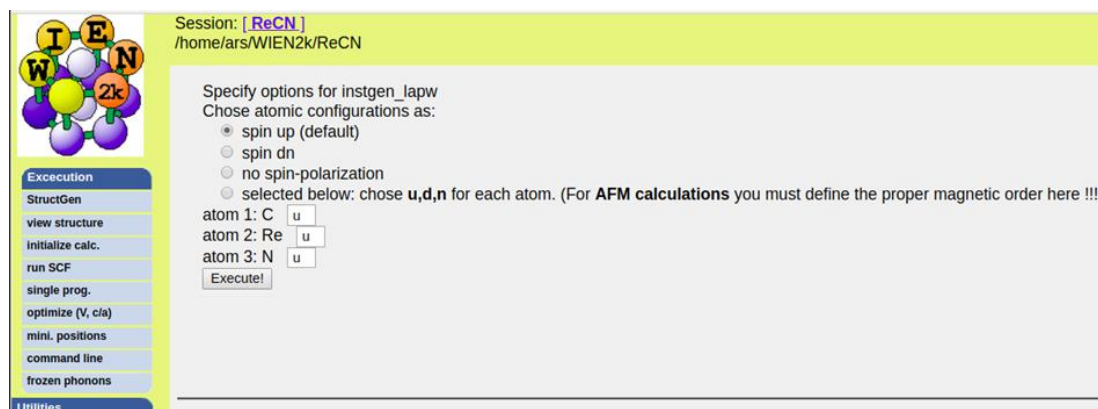
**x nn**: colocamos un valor de 2

Cuando nos salga el mensaje mostrado en la Figura 29 seleccionamos la opción **NO**



**Figura 29.** Aquí debemos seleccionar la opción NO, debido a que no se nos presentaron advertencias de posibles errores en la geometría y espaciado de la estructura.

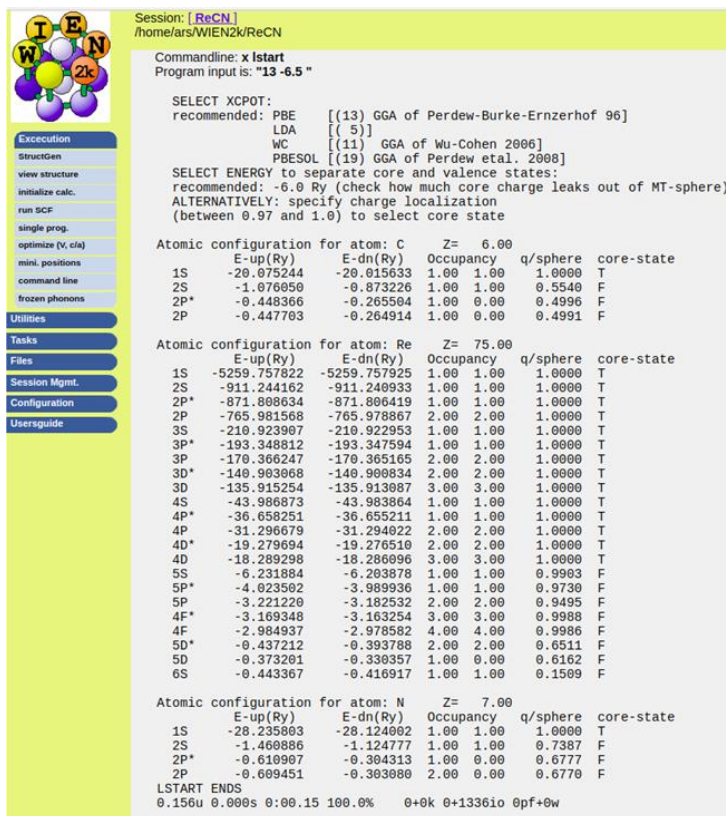
En la opción “**instgen\_lapw**” dejamos las opciones predeterminadas como se aprecian en la Figura 30.



**Figura 30.** En el apartado “**instgen\_lapw**” no cambiaremos nada, dejando la opción predeterminada (spin up) seleccionada.



En “x lstart” seleccionamos la aproximación **PBE-GGA (Perdew-Burke-Ernzerhof 96)** y elegimos como energía de separación de  $-6.5$  Ry. Esto nos mostrará una imagen como la presentada en la Figura 31.



Session: [ ReCN ]  
/home/ars/WIEN2k/ReCN

Commandline: x lstart  
Program input is: "13 -6.5 "

SELECT XC POT:  
recommended: PBE [(13) GGA of Perdew-Burke-Ernzerhof 96]  
LDA [( 5 )]  
WC [(11) GGA of Wu-Cohen 2006]  
PBESOL [(19) GGA of Perdew et al. 2008]

SELECT ENERGY to separate core and valence states:  
recommended:  $-6.0$  Ry (check how much core charge leaks out of MT-sphere)  
ALTERNATIVELY: specify charge localization  
(between 0.97 and 1.0) to select core state

Atomic configuration for atom: C Z= 6.00

	E-up(Ry)	E-dn(Ry)	Occupancy	q/sphere	core-state
1S	-20.075244	-20.015633	1.00	1.00	1.0000 T
2S	-1.076850	-0.873226	1.00	1.00	0.5540 F
2P*	-0.448366	-0.265504	1.00	0.00	0.4996 F
2P	-0.447703	-0.264914	1.00	0.00	0.4991 F

Atomic configuration for atom: Re Z= 75.00

	E-up(Ry)	E-dn(Ry)	Occupancy	q/sphere	core-state
1S	-5259.757822	-5259.757925	1.00	1.00	1.0000 T
2S	-911.244162	-911.240933	1.00	1.00	1.0000 T
2P*	-871.808634	-871.806419	1.00	1.00	1.0000 T
2P	-765.981568	-765.978867	2.00	2.00	1.0000 T
3S	-210.923907	-210.922953	1.00	1.00	1.0000 T
3P*	-193.348812	-193.347594	1.00	1.00	1.0000 T
3P	-170.366247	-170.365165	2.00	2.00	1.0000 T
3D*	-140.903068	-140.900834	2.00	2.00	1.0000 T
3D	-135.915254	-135.913087	3.00	3.00	1.0000 T
4S	-43.986873	-43.983864	1.00	1.00	1.0000 T
4P*	-36.658251	-36.655211	1.00	1.00	1.0000 T
4P	-31.296679	-31.294022	2.00	2.00	1.0000 T
4D*	-19.279694	-19.276510	2.00	2.00	1.0000 T
4D	-18.289298	-18.286096	3.00	3.00	1.0000 T
5S	-6.231884	-6.203878	1.00	1.00	0.9903 F
5P*	-4.023502	-3.989936	1.00	1.00	0.9730 F
5P	-3.221220	-3.182532	2.00	2.00	0.9495 F
4F*	-3.169348	-3.163254	3.00	3.00	0.9988 F
4F	-2.984937	-2.978562	4.00	4.00	0.9986 F
5D*	-0.437212	-0.393788	2.00	2.00	0.6511 F
5D	-0.373201	-0.338357	1.00	0.00	0.6162 F
6S	-0.443367	-0.416917	1.00	1.00	0.1509 F

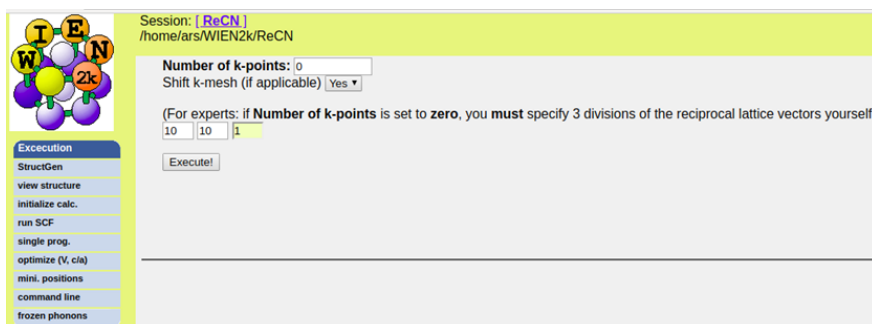
Atomic configuration for atom: N Z= 7.00

	E-up(Ry)	E-dn(Ry)	Occupancy	q/sphere	core-state
1S	-28.235803	-28.124002	1.00	1.00	1.0000 T
2S	-1.460886	-1.124777	1.00	1.00	0.7387 F
2P*	-0.610907	-0.304313	1.00	0.00	0.6777 F
2P	-0.609451	-0.303000	2.00	0.00	0.6770 F

LSTART ENDS  
0.156u 0.000s 0:00.15 100.0% 0+0k 0+1336io 0pf+0w

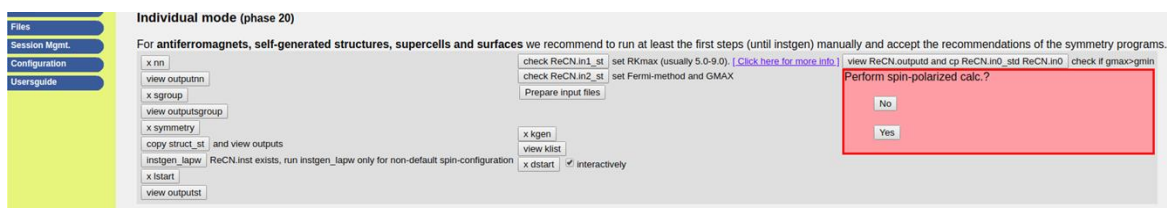
**Figura 31.** Tras haber elegido las opciones correspondientes en el apartado “x lstart”, Wien2k nos mostrará esta información, donde podemos apreciar claramente la separación de orbitales “core” y orbitales de valencia.

En “x kgen” escribimos 0 en el recuadro “Number of k-points” para especificar 3 divisiones de puntos k, que definimos como: 10 10 1, como se muestra en la Figura 32.



**Figura 32.** El hecho de introducir el valor de 0 en el primer recuadro nos permite seleccionar por separado una combinación más conveniente de puntos k.

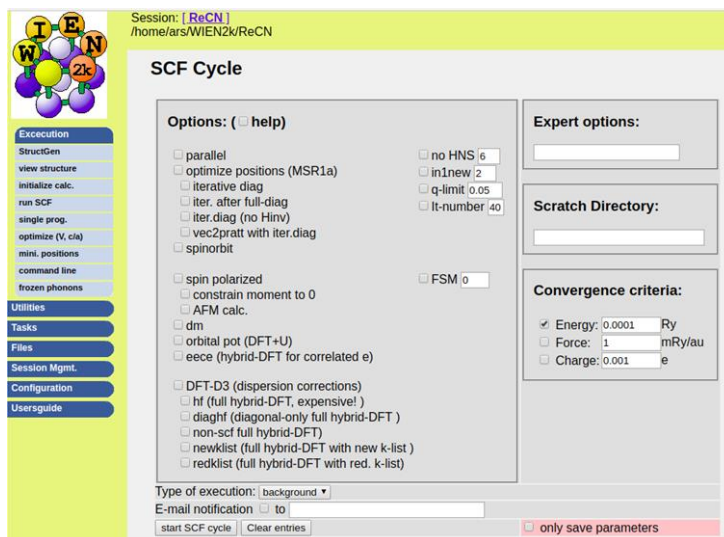
Para finalizar con este apartado, en la sección **“Perform spin-polarized calc”** elegimos **“NO”**.



**Figura 33.** Al elegir NO en esta opción, habremos terminado con la introducción de la información requerida.

Tras haber concluido con la introducción de todos los parámetros mencionados hasta este punto, podremos continuar con el proceso seleccionando la opción **“Continue with run SCF”** que aparecerá tras haber terminado con la introducción de todos estos parámetros.

Para iniciar el ciclo SCF dejamos las opciones predeterminadas sin modificar tal como se ven en la figura 34 eligiendo como criterio de convergencia un valor para la energía de 0.0001 Ry. Seleccionamos entonces la opción **“start SCF cycle”**, para dar inicio al proceso de cálculo.



**Figura 34.** Dejamos que el ciclo se lleve a cabo con las opciones predeterminadas en Wien2k, este proceso de cálculo se repetirá 10 veces aproximadamente antes de finalizar.

### A3. Cálculo de la estructura de bandas en WIEN2K

Para el cálculo de la estructura de bandas nos vamos a la sección de “Tasks”. En la pantalla siguiente, que se muestra en la Figura 35, elegimos la opción de “GENERATE K-MESH USING XCrySDen”, que, como se indica, nos permitirá usar el software XCrySDen para elegir los puntos K de interés con mayor facilidad.

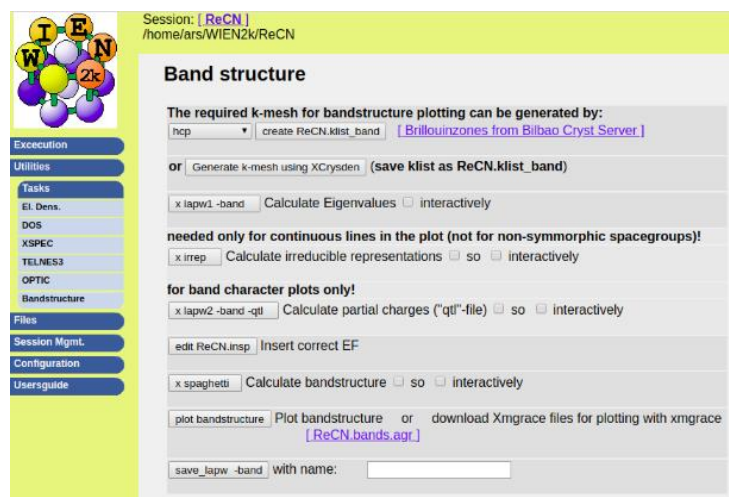


Figura 35. La opción para calcular la estructura de bandas se encuentra dentro de la sección “Tasks”.

Dentro de la herramienta XCrySDen, elegimos el camino de puntos k que se muestra en la Figura 36 con un total de 100 puntos k a lo largo de la trayectoria trazada. Finalmente se procedió a guardar el archivo generado con el nombre “ReCN.klist\_band”, debido a que así lo requiere Wien2k.

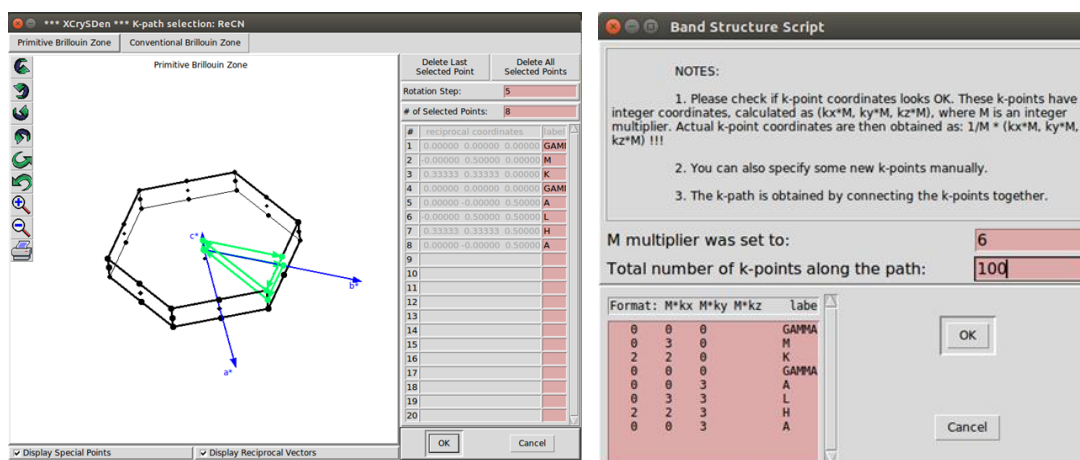
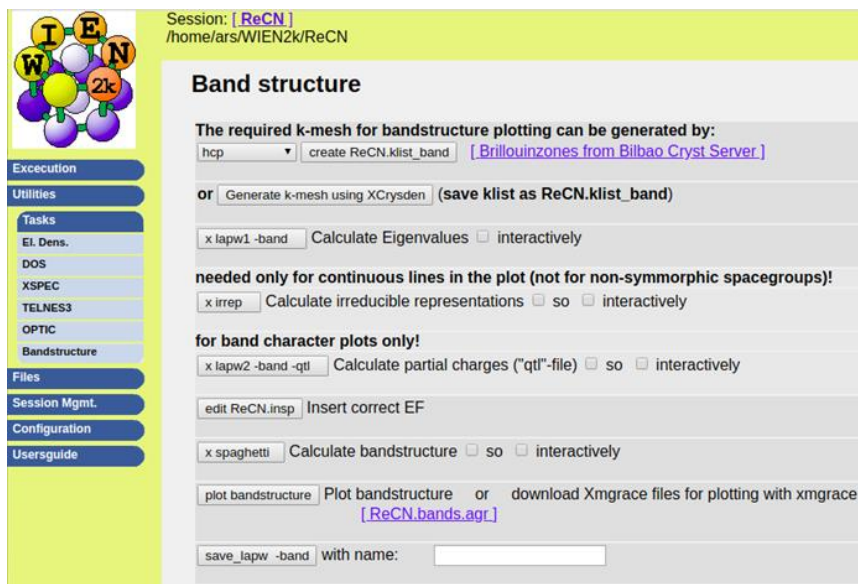


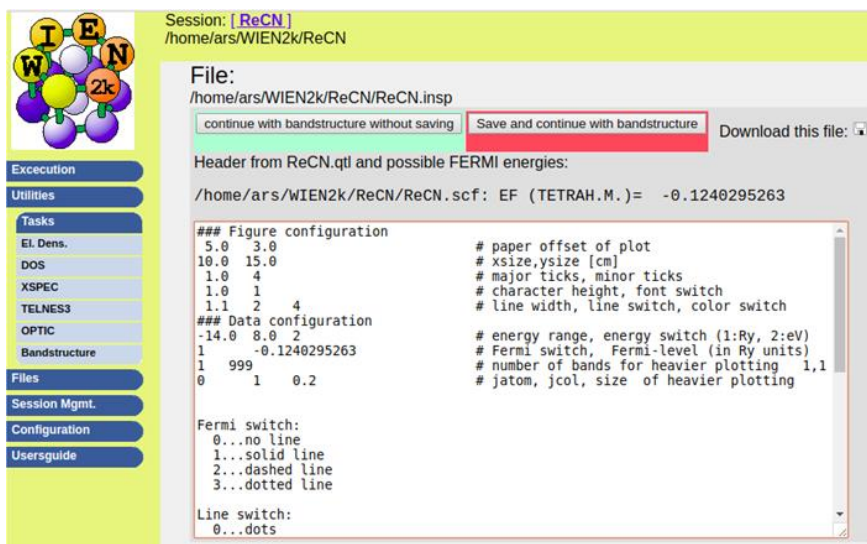
Figura 36. En esta figura podemos apreciar la trayectoria de puntos k en la celda de Brillouin a través de la cual se calculó la estructura de bandas correspondiente y la división total de puntos elegida.

Una vez generado el archivo con la información necesaria, y ya de vuelta en la interfaz web de Wien2k, pasamos a resolver el problema de eigenvalores en el “k-path” elegido, dando clic en “**x lapw1 –band**”.



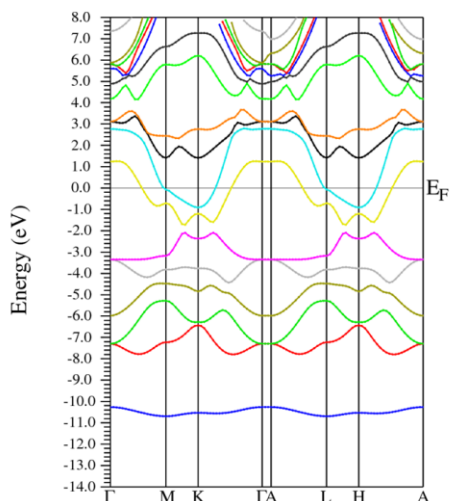
**Figura 37.** Al seleccionar la opción “x lapw1 –band” procederemos a resolver el problema de eigenvalores en el “k-path” seleccionado, este proceso puede llevar varios minutos.

Posteriormente seleccionamos la opción de “**edit ReCN.insp**” para introducir la energía de fermi en dicho archivo la cual se muestra en la parte superior de la ventana donde se muestra el contenido del mismo.



**Figura 38.** En esta ventana podemos editar el archivo. Lo único que debemos modificar aquí es el valor de la energía de Fermi, que tendremos que copiar en la sección correspondiente.

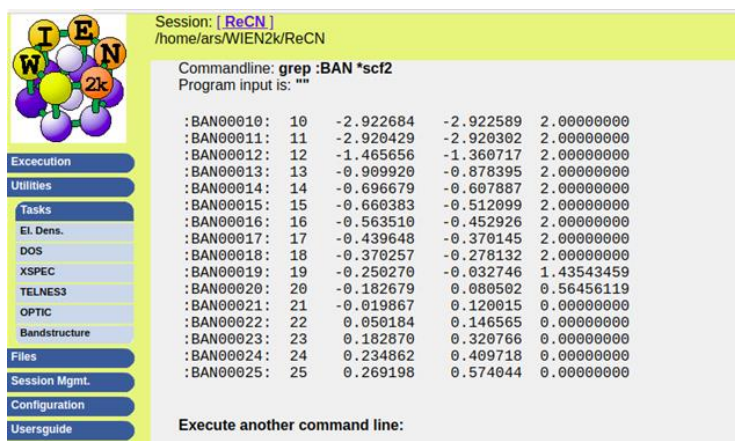
Finalmente calculamos la estructura de bandas seleccionando la opción “**x spaghetti**”. Para visualizar el resultado utilizamos la opción “**Plot Bandstructure**”, con lo cual obtendremos la imagen siguiente:



**Figura 39.** Estructura de bandas obtenida con Wien2k. Podemos modificar el rango de energías donde se dibuja la estructura de bandas modificando el segmento apropiado dentro del archivo “edit ReCN.insp”.

## A4. Construcción de las funciones de Wannier

Antes de proceder, primero necesitamos determinar las bandas de energía que se encuentran dentro de la región que nos interesa, es decir, cerca del nivel de Fermi. Con el comando “**grep: BAN \*scf2**” podemos ver una lista de las bandas generadas previamente.



**Figura 40.** Bandas de energía enlistadas generadas con Wien2k. La columna al extremo derecho nos muestra el índice de ocupación de cada una de las bandas.

Para nuestro caso en particular, consideramos solamente 12 bandas, las cuales estarán descritas por los 3 orbitales  $2p$  del C ( $p_x, p_y, p_z$ ), los 5 orbitales  $5d$  ( $5d_{xy}, 5d_{xz}, 5d_{yz}, 5d_{x^2-y^2}, 5d_{z^2}$ ), el orbital  $6s$  del Re y los 3 orbitales  $2p$  del N ( $p_x, p_y, p_z$ ), estas son las comprendidas entre la banda 14 y la banda 25. Tras haber identificado las bandas, preparamos un directorio dentro del directorio en el que hicimos los cálculos con WIEN2K. Para ello, nos colocamos en la ubicación del directorio de Wien2k y utilizamos el comando:

**prepare\_w2wdir ReCN ReCNWANN**

Para continuar, accedemos entonces a la misma con el comando:

**cd ReCNWANN**

Una vez dentro de la carpeta recién creada, Inicializamos Wien2Wannier con el comando

**init\_w2w**

e introducimos las siguientes especificaciones conforme es requerido durante la ejecución del programa.

- Elegimos la opción de especificar **3 divisiones de puntos K**, la cual será: **10 10 1**
- Elegimos **NO** en **SHIFT OF K-MESH ALLOWED**
- Introducimos **"-10 10"** en **ENERGY WINDOW FOR FINDBANDS [Emin Emax] (eV)**
- Introducimos **"14 25"** en **MINIMAL and MAXIMAL BAND INDICES [Nmin Nmax]**
- Para la proyección escribimos **"1:p"** , **"2:d,s"** y **"3:p"**
- En el archivo **ReCNWANN.win** que se abre modificamos la parte que dice **"hr\_plot"** y escribimos en su lugar **"write\_hr"**

Posteriormente obtenemos los vectores de la zona de Brillouin completa con el comando:

**x lapw1**

calculamos la matriz de valores necesaria para el Wannier90 con:

**x w2w**

y corremos el Wannier90:

### x wannier90

Podemos ver el archivo de salida con las funciones de Wannier enumeradas en la sección de “**Final State**” escribiendo “**less ReCNWANN.wout** “. Esto nos mostrará las coordenadas correspondientes al centro de cada una de las funciones de Wannier, así como la dispersión que presenta cada una.

Para graficar las funciones de Wannier escribimos el comando:

```
cp $WIENROOT/SRC_templates/case.inwplot ReCNWANN.inwplot
```

Posteriormente, editamos el archivo “**ReCNWANN.inwplot**” de la manera mostrada en la figura A20.

```
3D NON FRAC # grid: 3D|ANY; check axes? (ortho|non); or coord.: Cart|frac
-1 -1 -1 1 # origin: x, y, z; idiv
1 -1 -1 1 # x-end: x, y, z; idiv
-1 1 -1 1 # y-end: x, y, z; idiv
-1 -1 1 1 # z-end: x, y, z; idiv
30 30 30 # #(grid points) in x, y, z dir.
NO # post-processing: DEP(HASING) | NO
ANG LARGE # units: ANG|ATU; rel. comp.: LARGE|SMALL
1 F # Wannier function index; apply WF rotation?
```

**Figura 41.** Para graficar la primera función de Wannier el archivo ReCNWANN.inwplot debe verse de esta manera (las demás funciones pueden graficarse cambiando el 1 por 2, 3,...).

Para graficar la primera función de Wannier escribimos:

```
x wplot -wf 1
```

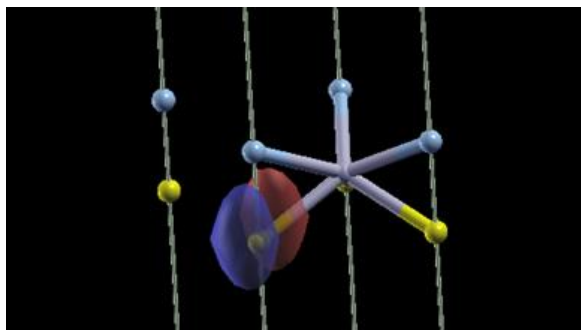
Convertimos la salida de wplot al formato de XCrySDen con:

```
wplot2xsf
```

y finalmente visualizamos el resultado con XCrySDen escribiendo:

```
xcrysdem -xsf ReCNWANN_1.xsf
```

Dentro de XcrySDen seleccionamos **Tools > Data Grid > OK**, esto nos permitirá visualizar la función de Wannier tal como se muestra en la Figura 42.



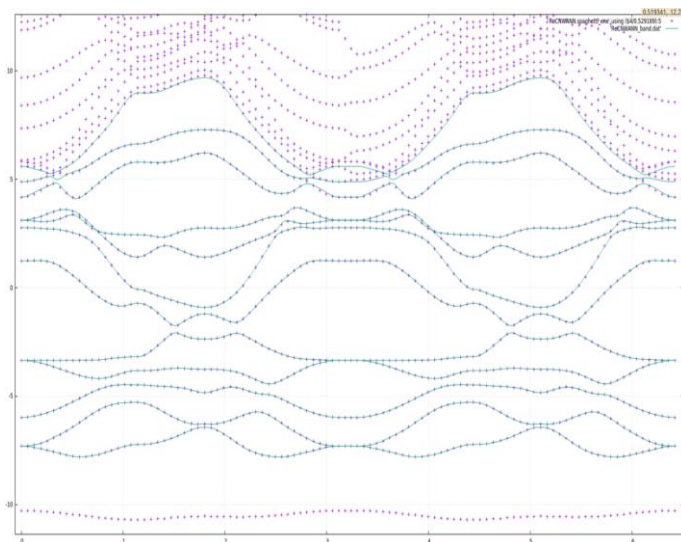
**Figura 42.** Función de Wannier visualizada con XCrySDen.

Para comparar la estructura de bandas generada a partir de las funciones de Wannier obtenidas con Wannier90 con aquella generada con cálculos DFT en Wien2k, escribimos los comandos:

**gnuplot**

**plot 'ReCNWANN.spaghetti\_ene' using (\$4/0.529189):5, 'ReCNWANN\_band.dat' with lines**

de esta manera obtuvimos la imagen comparativa mostrada en la Figura 43.



**Figura 43.** Comparación de las estructuras de bandas obtenidas con Wannier90 (cruces rosas) y Wien2k (línea azul).



## A5. Conductividad eléctrica del ReCN bidimensional

Para llevar a cabo el cálculo de la conductividad eléctrica en una monocapa bidimensional de ReCN, se utilizaron los módulos ejecutables contenidos en el apartado **postw90.x** de Wannier90. Para ello primero modificamos el archivo de entrada “**ReCNWANN.win**” generado previamente con Wannier90 añadiendo los términos enlistados a continuación:

```

boltz wann      = .true.    !! Calcula los coeficientes de transporte Boltzmann
boltz_2d_dir    = z        !! Dirección en la que el sistema es no periódico
boltz_temp_min  = 50       !! Mínimo de temperatura para cálculo de coeficientes de transporte
boltz_temp_max  = 500      !! Máximo de temperatura para cálculo de coeficientes de transporte
boltz_temp_step = 1        !! Aumento de temperatura durante el cálculo
kmesh          = 1000 1000 100
boltz_relax_time = 100

```

Una vez modificado el archivo de entrada, se ejecutó el módulo utilizando el comando:

**postw90 ReCNWANN**

de esta manera se genera un archivo llamado “**ReCNWANN\_elcond.dat**” el cual contiene el conjunto de datos obtenidos a partir del cual se puede generar una gráfica descriptiva de la conductividad.

## A6. Hamiltoniano de Wannier

Para determinar la forma de las matrices de energías de “hopping” y de energías de sitio que serían implementadas junto con el paquete Kwant dentro de un código escrito en Python, se aplicó el modelo de amarre fuerte a una red de Bravais de varios átomos. En este caso, consideramos únicamente aquellos átomos que se encuentran presentes dentro de la misma celda unitaria ubicada en el origen.

El modelo de amarre fuerte se vuelve más complicado mientras mayor sea el número de átomos presentes en la celda base que formará la red cristalina. La derivación de este modelo para nuestro caso se hizo de forma análoga a lo descrito anteriormente en la sección de los antecedentes.

Si hacemos uso del teorema de Bloch para potenciales periódicos

$$\psi_n(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r})$$

y, además, nos basamos en el hecho de que es posible expresar la función de onda atómica como una combinación lineal de orbitales atómicos

$$\psi_{cu}(\vec{r}) = \sum_i c_i \phi_i(\vec{r} - \vec{r}_i),$$

obtenemos la ecuación general que describe la función de onda del cristal en términos de la aproximación del modelo de amarre fuerte

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{h,j,l} e^{i(h\vec{k}\cdot\vec{a}_1 + j\vec{k}\cdot\vec{a}_2 + l\vec{k}\cdot\vec{a}_3)} \psi_{cu}(\vec{r} - h\vec{a}_1 - j\vec{a}_2 - l\vec{a}_3).$$

Aquí  $N$  representa el número de celdas unitarias en el cristal,  $h$ ,  $j$  y  $l$  son combinaciones de números enteros que utilizamos como coordenadas para trasladarnos entre las celdas unitarias en la red;  $k$  representa un vector de onda y  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$  son los vectores de red primitivos definidos en el espacio real.

Para construir el modelo de amarre fuerte que describiría nuestra red cristalina de ReCN consideramos únicamente aquellos orbitales cuya contribución a la densidad de estados en las cercanías del nivel de Fermi fue mayor. A partir de los resultados reportados por Guerreo-Sánchez y colaboradores en el año 2017, decidimos incluir en el cálculo únicamente los orbitales  $2p_x$ ,  $2p_y$  y  $2p_z$  de los átomos de carbono, los orbitales  $5d_{xy}$ ,  $5d_{xz}$ ,  $5d_{yz}$ ,  $5d_{x^2-y^2}$ ,  $5d_{z^2}$  y  $6s$  de los átomos de renio y los orbitales  $2p_x$ ,  $2p_y$  y  $2p_z$  de los átomos de nitrógeno, asignándole a cada uno de ellos una función de onda  $\phi_i$ .

Posteriormente, se definieron los vectores primitivos de la red como

$$\vec{a}_1 = a\hat{x} \quad \text{y} \quad \vec{a}_2 = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{2}{3}a\hat{y}$$

donde

$$a = 3.176 \text{ \AA}$$

Sin embargo, y debido a que solo consideramos átomos presentes en la misma celda unitaria, los valores de  $h$  y  $j$  se definieron como

$$h = j = 0$$

y es precisamente esta combinación de valores de  $h$  y  $j$  la que nos coloca en la celda de interés.

Sustituimos entonces los valores definidos anteriormente en la ecuación general del modelo de amarre fuerte para obtener

$$\begin{aligned} \psi_{\vec{k}}^-(\vec{r}) = \sum_{h,j} e^{i(h\vec{k}\cdot\vec{a}_1 + j\vec{k}\cdot\vec{a}_2)} & (c_1\phi_{C2p_x}(\vec{r}) + c_2\phi_{C2p_y}(\vec{r}) + c_3\phi_{C2p_z}(\vec{r}) + c_4\phi_{Re5d_{xy}}(\vec{r}) + c_5\phi_{Re5d_{xz}}(\vec{r}) \\ & + c_6\phi_{Re5d_{yz}}(\vec{r}) + c_7\phi_{Re5d_{x^2-y^2}}(\vec{r}) + c_8\phi_{Re5d_{z^2}}(\vec{r}) + c_9\phi_{Re6_s}(\vec{r}) + c_{10}\phi_{N2p_x}(\vec{r}) \\ & + c_{11}\phi_{N2p_y}(\vec{r}) + c_{12}\phi_{N2p_z}(\vec{r})). \end{aligned}$$

Para determinar la relación de dispersión, multiplicamos la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo por la izquierda por cada uno de los orbitales e integramos sobre todo el espacio

$$\begin{aligned} \langle \phi_{C2p_x} | \hat{H} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle &= E \langle \phi_{C2p_x} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle \\ \langle \phi_{C2p_y} | \hat{H} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle &= E \langle \phi_{C2p_y} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle \\ \langle \phi_{C2p_z} | \hat{H} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle &= E \langle \phi_{C2p_z} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle \\ \langle \phi_{Re5d_{xy}} | \hat{H} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle &= E \langle \phi_{Re5d_{xy}} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle \\ \langle \phi_{Re5d_{xz}} | \hat{H} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle &= E \langle \phi_{Re5d_{xz}} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle \\ \langle \phi_{Re5d_{yz}} | \hat{H} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle &= E \langle \phi_{Re5d_{yz}} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle \\ \langle \phi_{Re5d_{x^2-y^2}} | \hat{H} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle &= E \langle \phi_{Re5d_{x^2-y^2}} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle \\ \langle \phi_{Re5d_{z^2}} | \hat{H} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle &= E \langle \phi_{Re5d_{z^2}} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle \\ \langle \phi_{Re6_s} | \hat{H} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle &= E \langle \phi_{Re6_s} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle \\ \langle \phi_{N2p_x} | \hat{H} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle &= E \langle \phi_{N2p_x} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle \\ \langle \phi_{N2p_y} | \hat{H} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle &= E \langle \phi_{N2p_y} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle \\ \langle \phi_{N2p_z} | \hat{H} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle &= E \langle \phi_{N2p_z} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle \end{aligned}$$

El desarrollo de estas operaciones para el orbital  $\phi_{C2px}$  es:

$$\langle \phi_{C2px} | \hat{H} | \psi_{\bar{k}} \rangle = E \langle \phi_{C2px} | \psi_{\bar{k}} \rangle$$

usando

$$(h, j) = (0, 0)$$

obtenemos

$$\begin{aligned} \langle \phi_{C2px} | \hat{H} | (c_1 \phi_{C2px}(\vec{r}) + c_2 \phi_{C2py}(\vec{r}) + c_3 \phi_{C2pz}(\vec{r}) + c_4 \phi_{Re5d_{xy}}(\vec{r}) + c_5 \phi_{Re5d_{xz}}(\vec{r}) + c_6 \phi_{Re5d_{yz}}(\vec{r}) \\ + c_7 \phi_{Re5d_{x^2-y^2}}(\vec{r}) + c_8 \phi_{Re5d_{z^2}}(\vec{r}) + c_9 \phi_{Re6_s}(\vec{r}) + c_{10} \phi_{N2px}(\vec{r}) + c_{11} \phi_{N2py}(\vec{r}) \\ + c_{12} \phi_{N2pz}(\vec{r})) \rangle = E \langle \phi_{C2px} | \psi_{\bar{k}} \rangle \end{aligned}$$

El desarrollo de estas operaciones para el resto de funciones se realizó de la misma forma obteniendo:

$$\langle \phi_{C2py} | \hat{H} | \psi_{\bar{k}} \rangle = E \langle \phi_{C2py} | \psi_{\bar{k}} \rangle$$

$$(h, j) = (0, 0)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{C2py} | \hat{H} | (c_1 \phi_{C2py}(\vec{r}) + c_2 \phi_{C2px}(\vec{r}) + c_3 \phi_{C2pz}(\vec{r}) + c_4 \phi_{Re5d_{xy}}(\vec{r}) + c_5 \phi_{Re5d_{xz}}(\vec{r}) + c_6 \phi_{Re5d_{yz}}(\vec{r}) \\ + c_7 \phi_{Re5d_{x^2-y^2}}(\vec{r}) + c_8 \phi_{Re5d_{z^2}}(\vec{r}) + c_9 \phi_{Re6_s}(\vec{r}) + c_{10} \phi_{N2px}(\vec{r}) + c_{11} \phi_{N2py}(\vec{r}) \\ + c_{12} \phi_{N2pz}(\vec{r})) \rangle = E \langle \phi_{C2py} | \psi_{\bar{k}} \rangle \end{aligned}$$

$$\langle \phi_{C2pz} | \hat{H} | \psi_{\bar{k}} \rangle = E \langle \phi_{C2pz} | \psi_{\bar{k}} \rangle$$

$$(h, j) = (0, 0)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{C2pz} | \hat{H} | (c_1 \phi_{C2py}(\vec{r}) + c_2 \phi_{C2px}(\vec{r}) + c_3 \phi_{C2pz}(\vec{r}) + c_4 \phi_{Re5d_{xy}}(\vec{r}) + c_5 \phi_{Re5d_{xz}}(\vec{r}) + c_6 \phi_{Re5d_{yz}}(\vec{r}) \\ + c_7 \phi_{Re5d_{x^2-y^2}}(\vec{r}) + c_8 \phi_{Re5d_{z^2}}(\vec{r}) + c_9 \phi_{Re6_s}(\vec{r}) + c_{10} \phi_{N2px}(\vec{r}) + c_{11} \phi_{N2py}(\vec{r}) \\ + c_{12} \phi_{N2pz}(\vec{r})) \rangle = E \langle \phi_{C2pz} | \psi_{\bar{k}} \rangle \end{aligned}$$

$$\langle \phi_{Re5_{d_{xy}}} | \hat{H} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle = E \langle \phi_{Re5_{d_{xy}}} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle$$

$$(h, j) = (0, 0)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{Re5_{d_{xy}}} | \hat{H} | (c_1 \phi_{C2_{p_y}}(\vec{r}) + c_2 \phi_{C2_{p_y}}(\vec{r}) + c_3 \phi_{C2_{p_z}}(\vec{r}) + c_4 \phi_{Re5_{d_{xy}}}(\vec{r}) + c_5 \phi_{Re5_{d_{xz}}}(\vec{r}) + c_6 \phi_{Re5_{d_{yz}}}(\vec{r}) \\ + c_7 \phi_{Re5_{d_{x^2-y^2}}}(\vec{r}) + c_8 \phi_{Re5_{d_{z^2}}}(\vec{r}) + c_9 \phi_{Re6_s}(\vec{r}) + c_{10} \phi_{N2_{p_x}}(\vec{r}) + c_{11} \phi_{N2_{p_y}}(\vec{r}) \\ + c_{12} \phi_{N2_{p_z}}(\vec{r})) \rangle = E \langle \phi_{Re5_{d_{xy}}} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle \end{aligned}$$

$$\langle \phi_{Re5_{d_{xz}}} | \hat{H} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle = E \langle \phi_{Re5_{d_{xz}}} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle$$

$$(h, j) = (0, 0)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{Re5_{d_{xz}}} | \hat{H} | (c_1 \phi_{C2_{p_y}}(\vec{r}) + c_2 \phi_{C2_{p_y}}(\vec{r}) + c_3 \phi_{C2_{p_z}}(\vec{r}) + c_4 \phi_{Re5_{d_{xy}}}(\vec{r}) + c_5 \phi_{Re5_{d_{xz}}}(\vec{r}) + c_6 \phi_{Re5_{d_{yz}}}(\vec{r}) \\ + c_7 \phi_{Re5_{d_{x^2-y^2}}}(\vec{r}) + c_8 \phi_{Re5_{d_{z^2}}}(\vec{r}) + c_9 \phi_{Re6_s}(\vec{r}) + c_{10} \phi_{N2_{p_x}}(\vec{r}) + c_{11} \phi_{N2_{p_y}}(\vec{r}) \\ + c_{12} \phi_{N2_{p_z}}(\vec{r})) \rangle = E \langle \phi_{Re5_{d_{xz}}} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle \end{aligned}$$

$$\langle \phi_{Re5_{d_{yz}}} | \hat{H} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle = E \langle \phi_{Re5_{d_{yz}}} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle$$

$$(h, j) = (0, 0)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{Re5_{d_{yz}}} | \hat{H} | (c_1 \phi_{C2_{p_y}}(\vec{r}) + c_2 \phi_{C2_{p_y}}(\vec{r}) + c_3 \phi_{C2_{p_z}}(\vec{r}) + c_4 \phi_{Re5_{d_{xy}}}(\vec{r}) + c_5 \phi_{Re5_{d_{xz}}}(\vec{r}) + c_6 \phi_{Re5_{d_{yz}}}(\vec{r}) \\ + c_7 \phi_{Re5_{d_{x^2-y^2}}}(\vec{r}) + c_8 \phi_{Re5_{d_{z^2}}}(\vec{r}) + c_9 \phi_{Re6_s}(\vec{r}) + c_{10} \phi_{N2_{p_x}}(\vec{r}) + c_{11} \phi_{N2_{p_y}}(\vec{r}) \\ + c_{12} \phi_{N2_{p_z}}(\vec{r})) \rangle = E \langle \phi_{Re5_{d_{yz}}} | \psi_{\vec{k}}^- \rangle \end{aligned}$$

$$\langle \phi_{Re5d_{x^2-y^2}} | \hat{H} | \psi_{\bar{k}} \rangle = E \langle \phi_{Re5d_{x^2-y^2}} | \psi_{\bar{k}} \rangle$$

$$(h, j) = (0, 0)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{Re5d_{x^2-y^2}} | \hat{H} | (c_1 \phi_{C2p_y}(\vec{r}) + c_2 \phi_{C2p_y}(\vec{r}) + c_3 \phi_{C2p_z}(\vec{r}) + c_4 \phi_{Re5d_{xy}}(\vec{r}) + c_5 \phi_{Re5d_{xz}}(\vec{r}) \\ + c_6 \phi_{Re5d_{yz}}(\vec{r}) + c_7 \phi_{Re5d_{x^2-y^2}}(\vec{r}) + c_8 \phi_{Re5d_{z^2}}(\vec{r}) + c_9 \phi_{Re6_s}(\vec{r}) + c_{10} \phi_{N2p_x}(\vec{r}) \\ + c_{11} \phi_{N2p_y}(\vec{r}) + c_{12} \phi_{N2p_z}(\vec{r})) \rangle = E \langle \phi_{Re5d_{x^2-y^2}} | \psi_{\bar{k}} \rangle \end{aligned}$$

$$\langle \phi_{Re5d_{z^2}} | \hat{H} | \psi_{\bar{k}} \rangle = E \langle \phi_{Re5d_{z^2}} | \psi_{\bar{k}} \rangle$$

$$(h, j) = (0, 0)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{Re5d_{z^2}} | \hat{H} | (c_1 \phi_{C2p_y}(\vec{r}) + c_2 \phi_{C2p_y}(\vec{r}) + c_3 \phi_{C2p_z}(\vec{r}) + c_4 \phi_{Re5d_{xy}}(\vec{r}) + c_5 \phi_{Re5d_{xz}}(\vec{r}) + c_6 \phi_{Re5d_{yz}}(\vec{r}) \\ + c_7 \phi_{Re5d_{x^2-y^2}}(\vec{r}) + c_8 \phi_{Re5d_{z^2}}(\vec{r}) + c_9 \phi_{Re6_s}(\vec{r}) + c_{10} \phi_{N2p_x}(\vec{r}) + c_{11} \phi_{N2p_y}(\vec{r}) \\ + c_{12} \phi_{N2p_z}(\vec{r})) \rangle = E \langle \phi_{Re5d_{z^2}} | \psi_{\bar{k}} \rangle \end{aligned}$$

$$\langle \phi_{Re6_s} | \hat{H} | \psi_{\bar{k}} \rangle = E \langle \phi_{Re6_s} | \psi_{\bar{k}} \rangle$$

$$(h, j) = (0, 0)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{Re6_s} | \hat{H} | (c_1 \phi_{C2p_y}(\vec{r}) + c_2 \phi_{C2p_y}(\vec{r}) + c_3 \phi_{C2p_z}(\vec{r}) + c_4 \phi_{Re5d_{xy}}(\vec{r}) + c_5 \phi_{Re5d_{xz}}(\vec{r}) + c_6 \phi_{Re5d_{yz}}(\vec{r}) \\ + c_7 \phi_{Re5d_{x^2-y^2}}(\vec{r}) + c_8 \phi_{Re5d_{z^2}}(\vec{r}) + c_9 \phi_{Re6_s}(\vec{r}) + c_{10} \phi_{N2p_x}(\vec{r}) + c_{11} \phi_{N2p_y}(\vec{r}) \\ + c_{12} \phi_{N2p_z}(\vec{r})) \rangle = E \langle \phi_{Re6_s} | \psi_{\bar{k}} \rangle \end{aligned}$$

$$\langle \phi_{N2_{px}} | \hat{H} | \psi_{\vec{k}} \rangle = E \langle \phi_{N2_{px}} | \psi_{\vec{k}} \rangle$$

$$(h, j) = (0, 0)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{N2_{px}} | \hat{H} | (c_1 \phi_{C2_{py}}(\vec{r}) + c_2 \phi_{C2_{py}}(\vec{r}) + c_3 \phi_{C2_{pz}}(\vec{r}) + c_4 \phi_{Re5_{d_{xy}}}(\vec{r}) + c_5 \phi_{Re5_{d_{xz}}}(\vec{r}) + c_6 \phi_{Re5_{d_{yz}}}(\vec{r}) \\ + c_7 \phi_{Re5_{d_{x^2-y^2}}}(\vec{r}) + c_8 \phi_{Re5_{d_{z^2}}}(\vec{r}) + c_9 \phi_{Re6_s}(\vec{r}) + c_{10} \phi_{N2_{px}}(\vec{r}) + c_{11} \phi_{N2_{py}}(\vec{r}) \\ + c_{12} \phi_{N2_{pz}}(\vec{r})) \rangle = E \langle \phi_{N2_{px}} | \psi_{\vec{k}} \rangle \end{aligned}$$

$$\langle \phi_{N2_{py}} | \hat{H} | \psi_{\vec{k}} \rangle = E \langle \phi_{N2_{py}} | \psi_{\vec{k}} \rangle$$

$$(h, j) = (0, 0)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{N2_{py}} | \hat{H} | (c_1 \phi_{C2_{py}}(\vec{r}) + c_2 \phi_{C2_{py}}(\vec{r}) + c_3 \phi_{C2_{pz}}(\vec{r}) + c_4 \phi_{Re5_{d_{xy}}}(\vec{r}) + c_5 \phi_{Re5_{d_{xz}}}(\vec{r}) + c_6 \phi_{Re5_{d_{yz}}}(\vec{r}) \\ + c_7 \phi_{Re5_{d_{x^2-y^2}}}(\vec{r}) + c_8 \phi_{Re5_{d_{z^2}}}(\vec{r}) + c_9 \phi_{Re6_s}(\vec{r}) + c_{10} \phi_{N2_{px}}(\vec{r}) + c_{11} \phi_{N2_{py}}(\vec{r}) \\ + c_{12} \phi_{N2_{pz}}(\vec{r})) \rangle = E \langle \phi_{N2_{py}} | \psi_{\vec{k}} \rangle \end{aligned}$$

$$\langle \phi_{N2_{pz}} | \hat{H} | \psi_{\vec{k}} \rangle = E \langle \phi_{N2_{pz}} | \psi_{\vec{k}} \rangle$$

$$(h, j) = (0, 0)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{N2_{pz}} | \hat{H} | (c_1 \phi_{C2_{py}}(\vec{r}) + c_2 \phi_{C2_{py}}(\vec{r}) + c_3 \phi_{C2_{pz}}(\vec{r}) + c_4 \phi_{Re5_{d_{xy}}}(\vec{r}) + c_5 \phi_{Re5_{d_{xz}}}(\vec{r}) + c_6 \phi_{Re5_{d_{yz}}}(\vec{r}) \\ + c_7 \phi_{Re5_{d_{x^2-y^2}}}(\vec{r}) + c_8 \phi_{Re5_{d_{z^2}}}(\vec{r}) + c_9 \phi_{Re6_s}(\vec{r}) + c_{10} \phi_{N2_{px}}(\vec{r}) + c_{11} \phi_{N2_{py}}(\vec{r}) \\ + c_{12} \phi_{N2_{pz}}(\vec{r})) \rangle = E \langle \phi_{N2_{pz}} | \psi_{\vec{k}} \rangle \end{aligned}$$

Si hacemos  $\varepsilon_n = \langle \phi_n | \hat{H} | \phi_n(\vec{r}) \rangle$  y  $t_{n-m} = \langle \phi_n | \hat{H} | \phi_m(\vec{r}) \rangle$  y agrupamos los términos en forma de matriz obtendremos:

$$0 = \begin{pmatrix} \varepsilon_{C2p_x} - E & t_{C2p_x-C2p_y} & t_{C2p_x-C2p_z} & t_{C2p_x-Re5d_{xy}} & t_{C2p_x-Re5d_{xz}} & t_{C2p_x-Re5d_{yz}} \\ t_{C2p_y-C2p_x} & \varepsilon_{C2p_y} - E & t_{C2p_y-C2p_z} & t_{C2p_y-Re5d_{xy}} & t_{C2p_y-Re5d_{xz}} & t_{C2p_y-Re5d_{yz}} \\ t_{C2p_z-C2p_x} & t_{C2p_z-C2p_y} & \varepsilon_{C2p_z} - E & t_{C2p_z-Re5d_{xy}} & t_{C2p_z-Re5d_{xz}} & t_{C2p_z-Re5d_{yz}} \\ t_{Re5d_{xy}-C2p_x} & t_{Re5d_{xy}-C2p_y} & t_{Re5d_{xy}-C2p_z} & \varepsilon_{Re5d_{xy}} - E & t_{Re5d_{xy}-Re5d_{xz}} & t_{Re5d_{xy}-Re5d_{yz}} \\ t_{Re5d_{xz}-C2p_x} & t_{Re5d_{xz}-C2p_y} & t_{Re5d_{xz}-C2p_z} & t_{Re5d_{xz}-Re5d_{xy}} & \varepsilon_{Re5d_{xz}} - E & t_{Re5d_{xz}-Re5d_{yz}} \\ t_{Re5d_{yz}-C2p_x} & t_{Re5d_{yz}-C2p_y} & t_{Re5d_{yz}-C2p_z} & t_{Re5d_{yz}-Re5d_{xy}} & t_{Re5d_{yz}-Re5d_{xz}} & \varepsilon_{Re5d_{yz}} - E \\ t_{Re5d_{x^2-y^2}-C2p_x} & t_{Re5d_{x^2-y^2}-C2p_y} & t_{Re5d_{x^2-y^2}-C2p_z} & t_{Re5d_{x^2-y^2}-Re5d_{xy}} & t_{Re5d_{x^2-y^2}-Re5d_{xz}} & t_{Re5d_{x^2-y^2}-Re5d_{yz}} \\ t_{Re5d_{z^2}-C2p_x} & t_{Re5d_{z^2}-C2p_y} & t_{Re5d_{z^2}-C2p_z} & t_{Re5d_{z^2}-Re5d_{xy}} & t_{Re5d_{z^2}-Re5d_{xz}} & t_{Re5d_{z^2}-Re5d_{yz}} \\ t_{Re6_s-C2p_x} & t_{Re6_s-C2p_y} & t_{Re6_s-C2p_z} & t_{Re6_s-Re5d_{xy}} & t_{Re6_s-Re5d_{xz}} & t_{Re6_s-Re5d_{yz}} \\ t_{N2p_x-C2p_x} & t_{N2p_x-C2p_y} & t_{N2p_x-C2p_z} & t_{N2p_x-Re5d_{xy}} & t_{N2p_x-Re5d_{xz}} & t_{N2p_x-Re5d_{yz}} \\ t_{N2p_y-C2p_x} & t_{N2p_y-C2p_y} & t_{N2p_y-C2p_z} & t_{N2p_y-Re5d_{xy}} & t_{N2p_y-Re5d_{xz}} & t_{N2p_y-Re5d_{yz}} \\ t_{N2p_z-C2p_x} & t_{N2p_z-C2p_y} & t_{N2p_z-C2p_z} & t_{N2p_z-Re5d_{xy}} & t_{N2p_z-Re5d_{xz}} & t_{N2p_z-Re5d_{yz}} \end{pmatrix}$$

$$\therefore \begin{pmatrix} t_{C2p_x-Re5d_{x^2-y^2}} & t_{C2p_x-Re5d_{z^2}} & t_{C2p_x-Re6_s} & t_{C2p_x-N2p_x} & t_{C2p_x-N2p_y} & t_{C2p_x-N2p_z} \\ t_{C2p_y-Re5d_{x^2-y^2}} & t_{C2p_y-Re5d_{z^2}} & t_{C2p_y-Re6_s} & t_{C2p_y-N2p_x} & t_{C2p_y-N2p_y} & t_{C2p_y-N2p_z} \\ t_{C2p_z-Re5d_{x^2-y^2}} & t_{C2p_z-Re5d_{z^2}} & t_{C2p_z-Re6_s} & t_{C2p_z-N2p_x} & t_{C2p_z-N2p_y} & t_{C2p_z-N2p_z} \\ t_{Re5d_{xy}-Re5d_{x^2-y^2}} & t_{Re5d_{xy}-Re5d_{z^2}} & t_{Re5d_{xy}-Re6_s} & t_{Re5d_{xy}-N2p_x} & t_{Re5d_{xy}-N2p_y} & t_{Re5d_{xy}-N2p_z} \\ t_{Re5d_{xz}-Re5d_{x^2-y^2}} & t_{Re5d_{xz}-Re5d_{z^2}} & t_{Re5d_{xz}-Re6_s} & t_{Re5d_{xz}-N2p_x} & t_{Re5d_{xz}-N2p_y} & t_{Re5d_{xz}-N2p_z} \\ t_{Re5d_{yz}-Re5d_{x^2-y^2}} & t_{Re5d_{yz}-Re5d_{z^2}} & t_{Re5d_{yz}-Re6_s} & t_{Re5d_{yz}-N2p_x} & t_{Re5d_{yz}-N2p_y} & t_{Re5d_{yz}-N2p_z} \\ \varepsilon_{Re5d_{x^2-y^2}} - E & t_{Re5d_{x^2-y^2}-Re5d_{z^2}} & t_{Re5d_{x^2-y^2}-Re6_s} & t_{Re5d_{x^2-y^2}-N2p_x} & t_{Re5d_{x^2-y^2}-N2p_y} & t_{Re5d_{x^2-y^2}-N2p_z} \\ t_{Re5d_{z^2}-Re5d_{x^2-y^2}} & \varepsilon_{Re5d_{z^2}} - E & t_{Re5d_{z^2}-Re6_s} & t_{Re5d_{z^2}-N2p_x} & t_{Re5d_{z^2}-N2p_y} & t_{Re5d_{z^2}-N2p_z} \\ t_{Re6_s-Re5d_{x^2-y^2}} & t_{Re6_s-Re5d_{z^2}} & \varepsilon_{Re6_s} - E & t_{Re6_s-N2p_x} & t_{Re6_s-N2p_y} & t_{Re6_s-N2p_z} \\ t_{N2p_x-Re5d_{x^2-y^2}} & t_{N2p_x-Re5d_{z^2}} & t_{N2p_x-Re6_s} & \varepsilon_{N2p_x} - E & t_{N2p_x-N2p_y} & t_{N2p_x-N2p_z} \\ t_{N2p_y-Re5d_{x^2-y^2}} & t_{N2p_y-Re5d_{z^2}} & t_{N2p_y-Re6_s} & t_{N2p_y-N2p_x} & \varepsilon_{N2p_y} - E & t_{N2p_y-N2p_z} \\ t_{N2p_z-Re5d_{x^2-y^2}} & t_{N2p_z-Re5d_{z^2}} & t_{N2p_z-Re6_s} & t_{N2p_z-N2p_x} & t_{N2p_z-N2p_y} & \varepsilon_{N2p_z} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \\ C_6 \\ C_7 \\ C_8 \\ C_9 \\ C_{10} \\ C_{11} \\ C_{12} \end{pmatrix}$$

Aquí los subíndices en los términos  $t_{n-m}$  indican los orbitales pertenecientes a los átomos interactuantes al cual corresponde dicho valor de  $t$ .

Una vez construida la matriz, pudimos verificar la forma que debían tomar las matrices de interacción para poder introducirlas dentro del código de Kwant. Sin embargo, la extracción de dichos valores no podía realizarse de forma automática, en otras palabras, se necesitó identificar los 144 valores uno por uno de una lista construida por Wannier90.



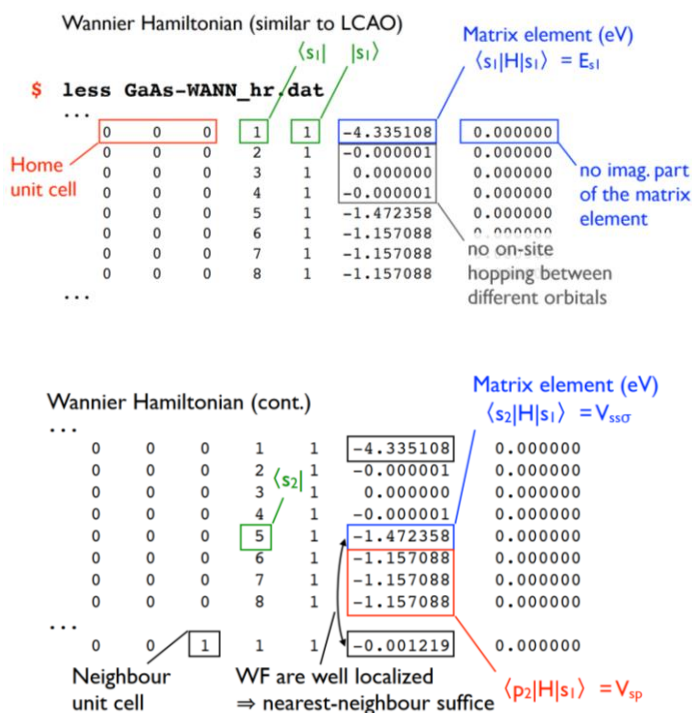
Para construir el Hamiltoniano de Wannier escribimos el comando:

`less ReCNWANN_hr.dat`

0	0	0	1	1	-1.888842	0.000000
0	0	0	2	1	-0.014064	-0.000409
0	0	0	3	1	0.026908	0.003422
0	0	0	4	1	0.003644	0.000880
0	0	0	5	1	-0.305706	-0.050514
0	0	0	6	1	0.638425	-0.083597
0	0	0	7	1	-1.105645	0.086829
0	0	0	8	1	1.463462	-0.012994
0	0	0	9	1	-0.013380	-0.002640
0	0	0	10	1	-1.852931	0.147524
0	0	0	11	1	0.274586	-0.034451
0	0	0	12	1	-0.015051	-0.001677

**Figura 44.** Lista con los valores de las energías de interacción existentes entre los elementos presentes en nuestra estructura (los números del 1 al 12 representan cada uno de los orbitales considerados desde un comienzo).

Este comando nos permitirá visualizar una lista con los valores de las energías de interacción existentes entre los elementos de nuestra estructura hasta los sextos vecinos más cercanos, sin embargo a nosotros solamente nos interesan los valores que representan las interacciones entre los átomos presentes en la misma celda unitaria ubicada en el origen. De entre la totalidad de datos, seleccionamos únicamente aquellos valores necesarios de acuerdo a lo descrito en la Figura 45.



**Figura 45.** Con el apoyo de esta imagen explicativa, se consiguió determinar aquellos valores para las energías de interacción específicos para cada par de átomos interactuantes (Imagen tomada de: <http://susi.theochem.tuwien.ac.at/events/ws2017/notes/tutorial-Wannier.pdf>).

Finalmente, ya identificados los datos requeridos, se procedió a colocar los términos dentro de una matriz, obteniendo así la matriz Hamiltoniana de amarre fuerte creada a partir de las funciones de Wannier obtenidas con Wannier90.

**Tabla 10.** Matriz Hamiltoniana de amarre fuerte obtenida a partir de las funciones de Wannier.

	C px	C py	C pz	Re dxy	Re dxz	Re dyz
C px	-1.888842	-0.014064-0.000409i	0.026908+0.003422i	0.003644+0.00088i	-0.305706-0.050514i	0.638425-0.083597i
C py	-0.014064+0.000409i	-1.784936	-0.031384+0.021565i	-0.046131+0.04229i	-1.963829-0.280977i	-1.171301-0.088146i
C pz	0.026908-0.003422i	-0.031384-0.021565i	0.710443	0.23188+0.001924i	-0.597505-0.078772i	-0.146976-0.012943i
Re dxy	0.003644-0.00088i	-0.046131-0.04229i	0.23188-0.001924i	7.168134	-0.005189-0.047376i	0.001352+0.000103i
Re dxz	-0.305706+0.050514i	-1.963829+0.280977i	-0.597505+0.078772i	-0.005189+0.047376i	0.245358	0.113162-0.072937i
Re dyz	0.638425+0.083597i	-1.171301+0.088146i	-0.146976+0.012943i	0.001352-0.000103i	0.113162+0.072937i	1.338059
Re dx2-y2	-1.105645-0.086829i	-1.112788+0.056971i	-0.210584-0.002248i	-0.001189+0.00095i	0.660849+0.06348i	-0.003126+0.016285i
Re dz2	1.463462+0.012994i	0.174769-0.106872i	0.177022-0.031485i	-0.048166+0.007663i	-0.017571-0.035587i	-0.624702+0.065652i
Re s	-0.01338+0.00264i	-0.058159+0.007987i	0.953363+0.001855i	0.429882-0.00052i	0.020961+0.017679i	0.002353-0.001639i
N px	-1.852931-0.147524i	-0.274338+0.015064i	-0.103127-0.001438i	0.184152-0.002778i	0.275145-0.007691i	0.47922-0.015775i
N py	0.274586+0.034451i	-1.796449+0.055331i	0.004816+0.00237i	0.321743+0.010571i	-0.54144-0.012815i	1.256012-0.007326i
N pz	-0.015051+0.001677i	-0.034396-0.019407i	3.410475-0.001248i	0.183538+0.00067i	0.045847-0.015379i	-0.523174-0.00585i

	Re dx2-y2	Re dz2	Re s	N px	N py	N pz
C px	-1.105645+0.086829i	1.463462-0.012994i	-0.01338-0.00264i	-1.852931+0.147524i	0.274586-0.034451i	-0.015051-0.001677i
C py	-1.112788-0.056971i	0.174769+0.106872i	-0.058159-0.007987i	-0.274338-0.015064i	-1.796449-0.055331i	-0.034396+0.019407i
C pz	-0.210584+0.002248i	0.177022+0.031485i	0.953363-0.001855i	-0.103127+0.001438i	0.004816-0.00237i	3.410475+0.001248i
Re dxy	-0.001189-0.00095i	-0.048166-0.007663i	0.429882+0.00052i	0.184152+0.002778i	0.321743-0.010571i	0.183538-0.00067i
Re dxz	0.660849-0.06348i	-0.017571+0.035587i	0.020961-0.017679i	0.275145+0.007691i	-0.54144+0.012815i	0.045847+0.015379i
Re dyz	-0.003126-0.016285i	-0.624702-0.065652i	0.002353+0.001639i	0.47922+0.015775i	1.256012+0.007326i	-0.523174+0.00585i
Re dx2-y2	1.325337	0.110694+0.01548i	0.009041+0.004483i	1.255561-0.002255i	1.903063+0.010647i	-0.876392+0.010246i
Re dz2	0.110694-0.01548i	0.362102	-0.030934+0.002401i	1.282837-0.091022i	-0.54898+0.001161i	0.057341-0.004095i
Re s	0.009041-0.004483i	-0.030934-0.002401i	-0.650839	0.02765-0.001793i	-0.002902-0.001866i	-0.746426-0.000748i
N px	1.255561+0.002255i	1.282837+0.091022i	0.02765+0.001793i	-3.398186	0.001839+0.001631i	-0.117366+0.00498i
N py	1.903063-0.010647i	-0.54898-0.001161i	-0.002902+0.001866i	0.001839-0.001631i	-3.401815	0.023339+0.009067i
N pz	-0.876392-0.010246i	0.057341+0.004095i	-0.746426+0.000748i	-0.117366-0.00498i	0.023339-0.009067i	-0.637207

Con esta información nos fue posible generar las matrices de energías de “hopping” y las matrices de energías de sitio que requiere el paquete computacional Kwant para calcular la conductancia eléctrica en una cinta bidimensional finita de ReCN.