

Búsqueda de superconductividad en calcogenuros de metales de transición cuasi-unidimensionales a través de dopaje químico

Monografía

Diana Jiménez Guerrero

Código: 201523617

Dirigido por Paula Giraldo Gallo



Universidad de los Andes

Departamento de Física

Bogotá, Colombia

Julio 2020

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a la profesora Paula Giraldo, la directora de este proyecto. Su guía incondicional a lo largo de más de dos años me ha mostrado lo versátil y fascinante que es el campo de la ciencia. Sin su sabiduría, consejo y en especial ejemplo de perseverancia no hubiera sido capaz de afrontar los retos del mundo fuera de los libros.

Agradezco a los investigadores del grupo de materiales cuánticos de la Universidad de los Andes por permitirme utilizar sus mediciones y observaciones experimentales en este trabajo. Adicionalmente, me gustaría hacer una mención especial a José Danilo Salcedo y Santiago Valencia por acompañarme durante el proceso de síntesis de cristales. Por su incansable paciencia y disposición, mis agradecimientos al personal técnico y administrativo de los laboratorio de Física que facilitaron en gran medida el desarrollo de este proyecto.

Por otra parte agradezco al profesor Juan José Mendoza. Sus correcciones fueron fundamentales para establecer un discurso coherente y completo.

Finalmente quiero extender mi gratitud al departamento de Química de la Universidad de los Andes y al departamento de Ciencias Naturales de la Universidad Central por proveer recursos fundamentales para esta investigación.

Resumen

Los calcogenuros de metales de transición son una familia de materiales que se caracteriza por su baja dimensionalidad y propiedades electrónicas como la superconductividad y onda densidad de carga (CDW). El TaTe_4 es un material cuasi-unidimensional de esta familia que presenta variaciones interesantes en las temperaturas de transición de fases electrónicas cuando se somete a diferentes niveles y tipos de dopaje químico. En este trabajo se explora la modificación del TaTe_4 a partir de dopaje con Se, Cu y Nb. Por medio del método de síntesis de transporte de vapor y por flujo, se logra obtener formaciones monocristalinas del compuesto dopado con Se y Cu. Por otra parte, motivado por una aparente supresión de la fase CDW en el sistema de TaTe_4 dopado con Nb observada en mediciones de la resistividad y del espectro Raman, este documento plantea una primera exploración de la metodología para generar la simulación teórica del espectro Raman de materiales como el TaTe_4 .

Abstract

Transition metal chalcogenides are a highly interesting family of materials due to their low dimensionality and electronic properties such as superconductivity and charge density waves (CDW). TaTe₄, a quasi-1D material included in this family, showcases an interesting variability in its transition temperature to various electronic phases with respect to chemical doping. This document reports the synthesis of TaTe₄ single crystals with Cu and Se doping. Furthermore, an apparent suppression of a CDW phase in Nb-doped TaTe₄ found through resistivity and Raman spectroscopy measurements motivates further studies of the doped compound. Hence an initial attempt to establish a methodology for the theoretical simulation of the Raman spectra of this type of materials is also shown.

Tabla de contenido

1. Introducción	10
2. Marco Teórico	15
2.1. Calgenenuros cuasi-unidimensionales de metales de transición . . .	15
2.1.1. Propiedades	15
a. Superconductividad	16
b. Onda densidad de carga	16
2.1.2. Estructura	17
2.1.3. TaTe ₄	18
2.2. Dopaje químico	18
2.2.1. Dopaje químico por intercalación	19
2.2.2. Dopaje químico por sustitución	19
2.3. Crecimiento de monocristales	20
2.3.1. Crecimiento por transporte de vapor	20
2.3.2. Crecimiento por flujo	21
2.4. Espectroscopía Raman	22
2.4.1. Espectros Raman teóricos con métodos <i>ab initio</i>	22
2.4.2. Espectros Raman experimentales	23
3. Método	25
3.1. Metodología de crecimiento de cristales	25
3.1.1. Crecimiento por flujo	26
a. Preparación de reactivos	26
b. Almacenamiento en crisol	27
c. Encapsulamiento	28
d. Reacción en estado líquido	30
e. Centrifugado	31
3.1.2. Crecimiento por transporte de vapor	32
a. Preparación de reactivos	32
b. Compactación en pastilla	33
c. Encapsulamiento	34
d. Reacción en estado sólido	34
e. Encapsulamiento II	34
f. Transporte de vapor	36
3.2. Metodología de caracterización	37

TABLA DE CONTENIDO

3.2.1.	Caracterización química: EDS	37
3.2.2.	Caracterización electrónica: resistividad	37
3.2.3.	Caracterización vibracional: espectro Raman	38
3.3.	Metodología de simulación espectro Raman	39
3.3.1.	Información cristalográfica del material	39
a.	Repositorios	39
b.	CrystalMaker	39
3.3.2.	Simulación	40
a.	ABINIT	40
b.	Quantum ESPRESSO	41
c.	Dalton	42
3.3.3.	Visualización de resultados	43
4.	Resultados	44
4.1.	Crecimiento de monocristales	44
4.1.1.	Crecimiento por flujo	44
4.1.2.	Crecimiento por transporte de vapor	47
4.2.	Simulación del espectro Raman	52
4.2.1.	Datos experimentales	53
4.2.2.	Información cristalográfica	54
4.2.3.	Simulaciones	55
4.2.4.	Visualización	58
5.	Conclusiones	60
	Apéndices	63
	Apéndice A. Diagrama de fases binario	63
	Apéndice B. Procedimientos detallados para la síntesis de cristales	64
	Apéndice C. Bitácora de laboratorio	69
	Apéndice D. Archivos de entrada simulación espectro Raman	72
D.1.	ABINIT	72
D.2.	Quantum ESPRESSO	73
D.3.	Dalton	75

Índice de figuras

2.1.	Relación de dispersión de un metal unidimensional (a) sin distorsión (b) con distorsión en la red. Adaptado de [4].	17
2.2.	Estructura del TaTe ₄ en su dirección preferencial (a) y enlazada débilmente con múltiples cadenas (b).	18
2.3.	Ejemplos de diagramas de fase para el dopaje con (a) cobre y (b) selenio.	19
2.4.	Diagrama del proceso de transporte de vapor. Tomado de [29].	20
2.5.	Esquema del proceso de formación de cristales de TaTe ₄ a partir de diagrama de fase binario [20].	21
2.6.	Componentes del espectrómetro Raman. Adaptado de [47].	24
3.1.	Diagrama del proceso de preparación de reactivos.	27
3.2.	Montaje de crisoles de alúmina.	28
3.3.	Diagrama del proceso de preparación del tubo de cuarzo.	29
3.4.	Diagrama del proceso de encapsulamiento de muestras.	30
3.5.	Procedimiento para probar vacío dentro del tubo.	30
3.6.	Diagrama del proceso de centrifugado.	31
3.7.	Montaje del dado de compresión.	33
3.8.	Diagrama del proceso de formación de pastillas.	34
3.9.	Diagrama del proceso para la apertura de tubos en vacío.	35
3.10.	Esquema del montaje dentro del horno de gradiente.	36
3.11.	Montaje de la muestra para la medición de la resistencia eléctrica.	38
4.1.	Imágenes del crecimiento fallido por el método de flujo de TaTe ₄ dopado al 40 % con cobre.	45
4.2.	Imágenes del crecimiento fallido por el método de flujo de TaTe ₄ dopado al 1 % con selenio.	46
4.3.	Imagen de los cristales del crecimiento por transporte de vapor de TaTe ₄ dopados al 30 % con cobre.	48
4.4.	Imagen de los cristales del crecimiento por transporte de vapor de TaTe ₄ dopados al 40 % con cobre.	49
4.5.	Imagen de los cristales del crecimiento por transporte de vapor de TaTe ₄ dopados al 5 % con selenio.	50
4.6.	Imagen de los cristales del crecimiento por transporte de vapor de TaTe ₄ dopados al 10 % con selenio.	51

4.7.	Gráficas de la resistividad eléctrica normalizada (a) y de su derivada contra la temperatura (b) para el sistema $Ta_{x-1}Nb_xTe_4$. Las posibles transiciones a diferentes fases CDW se identifican a 200 K (estrellas), 90 K (flechas negras) y 50 K (flechas rojas) [24].	53
4.8.	Espectros Raman para el sistema $Ta_{1-x}Nb_xTe_4$ a temperatura ambiente. Supresión del pico en (c) para $TaTe_4$ puro y dopado al 20% [23].	54
4.9.	Prototipo de supercelda de $TaTe_4$ dopado por sustitución con niobio.	54
4.10.	Molécula de $TaTe_4$ y su respectiva gráfica del intento de optimización de la estructural para la mínima energía del sistema en CrystalMaker (no se aprecia convergencia para el número de pasos de tiempo utilizado).	56
4.11.	Espectros Raman experimental [55] y simulado por DFT en Quantum ESPRESSO del MoS_2	59
A.1.	Diagrama de fases binario para el tántalo - telurio. Tomado de [20].	63

Índice de tablas

3.1. Equipos utilizados para el crecimiento por flujo de cristales de TaTe ₄ .	26
3.2. Equipos utilizados para el crecimiento por transporte de vapor de cristales de TaTe ₄	32
4.1. Resumen de la composición química para los crecimientos por flujo.	44
4.2. Resumen de la composición química para los crecimientos por transporte de vapor.	47

Capítulo 1

Introducción

Los materiales y sus propiedades son fundamentales para el desarrollo tecnológico de la actualidad. Alterar y especialmente optimizar sus propiedades ha impulsado a los investigadores de materia condensada a indagar en este campo relativamente desconocido. Uno de los fenómenos de alto interés es la fase superconductor que se manifiesta en algunos materiales. La superconductividad se presenta cuando la resistividad eléctrica de un material se anula por completo por debajo de una temperatura crítica T_c [1-3], lo que quiere decir que los electrones pueden moverse libremente en el sólido a temperaturas iguales o menores a la crítica. Teniendo en cuenta las altas pérdidas energéticas que presentan los materiales implementados normalmente para la conducción de electricidad, no es difícil comprender la importancia de desarrollar y estudiar los materiales que exhiben dicho fenómeno. Por lo tanto, la evolución de esta área del conocimiento puede ser una pieza clave en el avance de un mejor manejo energético que desesperadamente necesita la creciente demanda moderna.

La gran mayoría de los materiales superconductores conocidos hasta la fecha exhiben la fase de interés a temperaturas del orden de 1 [K], lo cual dificulta considerablemente su aplicabilidad. En consecuencia, obtener una temperatura crítica más alta (idealmente cercana a la de ambiente) ha sido uno de los objetivos fundamentales para los científicos de la materia condensada. Sin embargo, el conocimiento limitado de fenómenos como la superconductividad no permite plantear una metodología clara para optimizar las propiedades electrónicas de materiales. Por esta razón, es imperativo explorar la física detrás de este fenómeno para así plantear metodologías con suposiciones educadas que ayuden a la exploración experimental del campo.

La superconductividad es un fenómeno que en muchas ocasiones se encuentra en materiales que contienen la fase de onda densidad de carga, o CDW por sus siglas en inglés. En la fase CDW los electrones del material forman una onda estacionaria y en algunos casos pueden transportar corriente eléctrica. Los electrones en la fase CDW pueden fluir en masa a través del material de forma altamente correlacionada. El flujo de electrones en esta fase presenta una periodicidad a causa de las propiedades electrostáticas de la onda [4]. En la fase CDW, el flujo de

electrones descrito anteriormente va acompañado de una distorsión o rompimiento espontáneo en la red cristalina del material [5].

Recientemente se ha despertado el interés en el estudio de la onda densidad de carga, su supresión y su relación con la superconductividad por el reciente descubierto de una fase CDW en medio de la región de pseudogap de los cupratos superconductores, una familia de materiales que presentan algunas de las temperaturas críticas más altas halladas hasta el momento [6, 7]. Aunque los esfuerzos por entender la relación entre la superconductividad y la onda densidad de carga han incrementado en los últimos años, la coexistencia de múltiples fases diferentes a las de interés en los cupratos no ha permitido identificar con certeza el comportamiento que se deriva de estos dos fenómenos. Como resultado, actualmente se está investigando la relación entre las fases de onda densidad de carga y superconductividad en sistemas más sencillos que también presentan esta interacción [7, 8].

Los calcogenuros de metales de transición componen una familia de materiales que exhibe una serie de propiedades físicas de alto interés como superconductividad, onda densidad de carga, interacción spin-órbita fuerte y dimensionalidad reducida [8-10]. Su forma más estudiada es la de los dicalcogenuros de metales de transición, que son formaciones caracterizadas por una estructura cuasi-bidimensional. Esto significa que los cristales crecen a lo largo de dos direcciones cartesianas preferenciales, formando planos o capas [9]. Las capas cristalinas se unen entre sí por medio de enlaces de van der Waals, que son considerablemente más débiles que los enlaces covalentes que entrelazan a las moléculas. Por esta razón los dicalcogenuros de metales de transición se pueden exfoliar fácilmente. Se ha observado que algunas propiedades importantes de estos materiales, como la temperatura crítica de superconductividad, sufren cambios significativos a medida que se reduce el número de capas en una muestra observada [2].

A diferencia de los dicalcogenuros, los tricalcogenuros y tetracalcogenuros de metales de transición presentan estructuras cuasi-unidimensionales. Esto quiere decir que su estructura cristalina y electrónica posee una sola dirección preferencial [11, 12]. Con propiedades semejantes a las de los dicalcogenuros, la rama cuasi-unidimensional de esta familia es un buen candidato para el estudio de la fase superconductora y su relación con la onda densidad de carga [8, 13, 14]. Aunque la cantidad de publicaciones de este campo relacionadas con esta familia de materiales incrementa rápidamente, hasta la fecha solo se reportan unas pocas investigaciones enfocadas en el TaTe₄. Por esta razón el presente documento se dedica al estudio y modificación de este material en particular.

Materiales similares al TaTe₄ como el NbTe₄ reportan superconductividad a presiones externas superiores a los 12.4 [GPa] [8]. De forma semejante, el material TaIrTe₄ también muestra transición a la fase superconductora bajo altas presiones [15]. Además, recientemente se ha reportado que el TaTe₄ exhibe superconductividad a presiones externas superiores a los 8 [GPa] [14]. Lo anterior indica una fuerte correlación entre esta variable física y las propiedades microscópicas del material.

Aunque la superconductividad inducida por cambios en la presión externa es altamente efectiva, para propósitos de este proyecto se busca obtener esta transición de fase a presión atmosférica. Esto indica que el cambio de presión debe venir intrínseco en el material. La intercalación con elementos como el cobre reporta resultados satisfactorios en los calcogenuros de metales de transición como el $1T$ - TiSe_2 [16]. Al introducir átomos del dopante dentro de la celda unitaria del material, se induce una presión química con efectos semejantes a los de la presión externa. Adicionalmente, los electrones de valencia del elemento dopante entran a formar parte de las interacciones electrónicas, lo cual altera de forma fundamental las propiedades del material.

Por otra parte, se reportan cambios en la temperatura crítica de superconductividad de los dicalcogenuros de metales de transición con la sustitución de un calcógeno por otro. El dopaje por sustitución del TaS_2 con selenio (Se) muestra un incremento significativo de T_c para un x entre 1 y 1.5 en la fórmula $\text{TaS}_{2-x}\text{Se}_x$ [17]. Semejante a lo observado en el dicalcogenuro de metal de transición, es altamente probable que otros materiales de esta familia exhiban una optimización de sus propiedades electrónicas al sustituir sus constituyentes con la apropiada cantidad de un dopante como el selenio.

Es evidente que la modificación leve de la composición química de los calcogenuros de metales de transición es un motivo recurrente en la literatura. Los dopajes, ya sea por sustitución o por intercalación, muestran resultados prometedores que vale la pena explorar en detalle para un material relativamente desconocido como el TaTe_4 . Más aún, con la reciente publicación de Yuan y sus colaboradores [14], la posibilidad de observar un incremento en la temperatura crítica de superconductividad por medio de dopaje químico se hace más tangible.

Ahora bien, el estudio de las propiedades electrónicas, al estar íntimamente relacionado con la estructura y composición química del material, depende fuertemente del método de crecimiento de los cristales. Es aquí donde factores como la calidad y tamaño de la muestra se determinan. Los métodos de crecimiento de cristales reportan resultados favorables para familias similares a los calcogenuros de metales de transición [18]. Sin embargo, la calidad de los cristales producidos no siempre es la óptima para el estudio adecuado de las propiedades de interés en monocristales, especialmente cuando los fenómenos a estudiar son altamente susceptibles a imperfecciones en la red. Por lo anterior, las metodologías reportadas hasta la actualidad requieren de modificaciones para acomodarse al estudio del TaTe_4 .

De acuerdo con el trabajo previo realizado por la directora del presente estudio [19], dos metodologías han resultado en crecimientos exitosos para el TaTe_4 : el crecimiento por transporte de vapor y el crecimiento por flujo. Basado en el principio de equilibrio de fase en los materiales, el método de transporte de vapor permite crecer cristales a partir de la solución fundida [18]. En este orden de ideas, para el desarrollo de esta técnica de crecimiento primero se debe obtener el material en estado policristalino para posteriormente pasar a una estructura monocristalina.

Por otra parte, el crecimiento por flujo es un método que delimita una composición y una curva de temperatura para obtener el material en su forma monocristalina directamente a partir de los reactivos [19]. Para materiales como el TaTe_4 , esta curva se puede obtener de un diagrama de fases binario como el expuesto en [20], donde se exhiben las temperaturas de transición de fase en función del porcentaje de los dos elementos que lo constituyen [21].

De los estudios previamente reportados, es evidente que la modificación de las propiedades de un material es un proceso que se deriva casi exclusivamente del proceso de síntesis del material, donde la estequiometría y el proceso de formación son las principales variables disponibles para explorar. Ahora bien, vale la pena aclarar que aunque estas no son las únicas formas disponibles para causar cambios en los materiales, estas son el principal enfoque de este documento. Con el fin de explorar los cambios en las propiedades del TaTe_4 , este estudio presenta los resultados obtenidos tras el crecimiento de cristales dopados por intercalación con cobre y por sustitución con selenio. Estos dopajes se realizaron a partir de las dos metodologías de crecimientos de cristales expuestos anteriormente con el fin de asegurar una mayor probabilidad de éxito y en un futuro estudiar la calidad de las muestras producidas por cada proceso.

Una vez el proceso de síntesis del material de interés se culmina con éxito, es posible estudiar los cambios que han sufrido fases de interés como la superconductividad y la onda densidad de carga. Aunque en este documento no se consignan resultados para esto, medidas de caracterización son fundamentales para determinar la composición química y para hacer un estudio preliminar de las propiedades. La caracterización química se puede hacer por medio de la espectroscopía de dispersión de energía mientras que propiedades como la resistividad del material se pueden determinar con una medida de cuatro puntos de la resistencia eléctrica. Más aún, con la disponibilidad de un montaje para la medición de la resistencia eléctrica que permita cambiar la temperatura externa, se puede determinar la temperatura crítica de superconductividad cuando este parámetro llegue a cero.

Por otra parte, medidas del espectro Raman permiten estudiar en más detalle otros fenómenos que pueden estar relacionados con la maximización de T_c . El corrimiento de los picos Raman se encuentra entre las propiedades más interesantes que se reportan tras reducir la dimensionalidad de muestras de la familia de los calcogenuros de metales de transición [22]. De forma semejante, variaciones en las intensidades de los picos también reflejan un cambio intrínseco de las propiedades del material. Una observación muy interesante obtenida recientemente por el grupo de investigación de Materiales Cuánticos de la Universidad de los Andes es la supresión de un pico Raman en el sistema $\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Te}_4$ que coincide con la desaparición de una fase CDW del sistema [23, 24]. Este comportamiento no antes reportado indica una relación entre los modos de vibración y fenómenos como la onda densidad de carga que vale la pena estudiar en detalle.

Motivado por los resultados experimentales y estudios como señalan la relación

del sistema con la CDW [25], el presente documento aborda el estudio vibracional desde el ámbito teórico. En este se busca relacionar lo observado en el sistema $\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Te}_4$ con las predicciones de los modelos físicos existentes. Por medio de la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés), se pretende simular el espectro Raman del TaTe_4 y posteriormente de múltiples configuraciones dopadas con niobio. Con el objetivo último de producir simulaciones comparables con los espectros experimentales, se espera encontrar indicios físicos que ayuden a explicar mejor la naturaleza de fases como la CDW.

El estudio de materiales no convencionales es un área desconocida y que apenas se está comenzando a refinar. Más aún, la investigación enmarcada en el ámbito de la materia condensada carece de una metodología detallada para su exploración experimental. Por esta razón, el presente trabajo aspira a ser una guía básica para el estudio global de materiales como el TaTe_4 en el laboratorio. Desde cómo crecer y alterar la estructura cristalina hasta cómo caracterizar sus propiedades, el discurso aquí consignado provee múltiples herramientas para su exitosa ejecución. Adicionalmente, se enumeran posibles programas para la simulación del espectro Raman, con el ánimo de complementar el análisis de las mediciones experimentales de esta índole.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Calcogenuros cuasi-unidimensionales de metales de transición

Los calcogenuros de metales de transición son una familia de materiales que se caracteriza por tener la fórmula química MX_N , donde M es un metal de transición y X es un elemento calcógeno como el azufre (S), el selenio (Se) o el telurio (Te). El subíndice N varía entre 2 y 4, lo que hace que esta familia comprenda una amplia gama de materiales con estructuras y propiedades muy diferentes entre sí.

Los tricalcogenuros y tetracalcogenuros de metales de transición (con fórmulas MX_3 y MX_4 , respectivamente) son estructuras que crecen en una sola dirección preferencial [11, 12]. En otras palabras, son materiales cuasi-unidimensionales. Esto significa que el material en bulk es el resultado de enlaces débiles de van der Waals que mantienen unidas a múltiples cadenas o hilos moleculares del material que se forman a lo largo de la dirección preferencial. Gracias a estas uniones débiles, estos materiales son altamente exfoliables en dos de sus direcciones, lo que facilita el estudio de muestras de baja dimensionalidad.

2.1.1. Propiedades

Los materiales pertenecientes a la familia de los calcogenuros de metales de transición se caracterizan por ser sistemas relativamente sencillos pero con propiedades físicas de alto interés. Con superconductividad, onda densidad de carga, interacción spin-órbita fuerte y dimensionalidad reducida [8-10], este grupo de compuestos son especímenes ideales para estudios en materia condensada. Adicionalmente, comparada con familias como los cupratos superconductores, la sencillez de estos materiales (léase sencillez como poco número de fases que coexisten simultáneamente) representa una ventaja experimental significativa para los científicos del estado sólido, ya que es más fácil identificar los efectos derivados de cada una de estas fases en las mediciones experimentales. En este capítulo se hace especial énfasis en la superconductividad y en la onda densidad de carga que son el motivo de estudio de este proyecto.

a. Superconductividad

La superconductividad es el fenómeno en el que la resistividad eléctrica de un material cae abruptamente a 0 por debajo de una temperatura crítica T_c [1]. Este fenómeno macroscópico cuántico ha comenzado a encontrar cada vez más aplicaciones tecnológicas, y la no disipación de calor que implica la resistividad nula promete un futuro lleno de dispositivos superconductores [3, 6]. Algunos materiales, los llamados superconductores convencionales, se pueden explicar por medio de dos conceptos desarrollados para la física de muchos cuerpos a bajas temperaturas: las cuasipartículas y la aproximación de campo medio, o MFA por sus siglas en inglés. Según la teoría del líquido de Fermi desarrollada por Landau [26], las propiedades de sistemas de muchos cuerpos interactuantes a bajas temperaturas están determinadas por el espectro de excitaciones de baja energía y larga vida media que cuentan con una masa efectiva y por lo tanto se pueden llamar cuasipartículas. Por otro lado, en la aproximación de campo medio el efecto de todos los demás cuerpos sobre un cuerpo cualquiera del sistema se aproxima como un solo efecto promedio, lo que reduce la complejidad del problema. La teoría BCS de la superconductividad aplica estas dos ideas y muestra que una atracción arbitrariamente pequeña entre partículas en un líquido degenerado de Fermi lleva a la formación de estados ligados conocidos como pares de Cooper [3]. Cuando un número considerable de pares de Cooper se condensa en el estado base surgen las propiedades asociadas al fenómeno de la superconductividad [1].

Entre los superconductores no convencionales se encuentran los fermiones pesados, cupratos y calcogenuros [27]. Estos materiales se caracterizan por fuertes correlaciones que hacen de los mecanismos responsables de la superconductividad mucho más complejos que lo mencionado previamente. Por esta razón, para el propósito de este documento, no se abordará en detalle la naturaleza teórica de los superconductores no convencionales.

Una de las propiedades de los calcogenuros cuasi-unidimensionales de metales de transición es precisamente la fase de superconductividad [8, 14]. El estudio de la superconductividad en estos materiales resulta interesante para comprender la interacción entre esta fase y la fase de onda densidad de carga.

b. Onda densidad de carga

En un metal unidimensional sin interacciones electrón-electrón ni electrón-fonón el estado base del sistema consiste en estados energéticos de electrones llenos hasta el nivel de Fermi ε_F y la red es un arreglo periódico de átomos con constante de red a [4]. Esto resulta en una relación de dispersión $\epsilon-k$ continua (ver figura 2.1(a)). Sin embargo, en presencia de interacciones electrón-fonón es energéticamente favorable introducir una distorsión periódica de la red con periodo $\lambda = \pi/k_F$, donde k_F es el número de onda de Fermi. La distorsión en la red tiene el efecto de introducir una discontinuidad en la relación de dispersión. Esta se manifiesta como una banda de energía prohibida en el nivel de Fermi (ver figura 2.1(b)). En consecuencia, ahora

los estados se ocupan solo hasta $\pm k_F$, de forma que la energía del sistema se reduce. Esto significa que para distorsiones pequeñas la energía total del sistema acoplado electrón-fonón es menor que la energía total del sistema desacoplado [4], lo que lleva a concluir que configuraciones de esta forma son el estado base de cristales unidimensionales a bajas temperaturas.

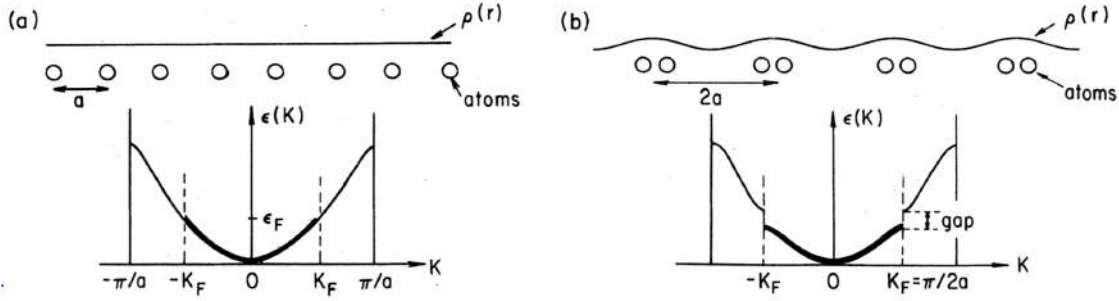


Figura 2.1: Relación de dispersión de un metal unidimensional (a) sin distorsión (b) con distorsión en la red. Adaptado de [4].

Otra consecuencia de esta distorsión en la red y de la modificación asociada en la relación de dispersión es que la densidad de electrones deja de ser uniforme y pasa a ser una función periódica con relación a la posición x a lo largo del cristal. Esto es lo que se conoce como onda densidad de carga, o CDW por las siglas en inglés: los electrones se distribuyen en forma onda estacionaria sobre la red cristalina. A temperaturas por debajo de una temperatura crítica denominada temperatura de Peierls, o T_p , el tamaño de la banda prohibida es tal que el material deja de ser un metal y pasa a comportarse como semiconductor [4].

El carácter unidimensional de la onda densidad de carga lleva al estudio de este fenómeno en materiales altamente anisotrópicos como los tricalcogenuros o tetralcogenuros de metales de transición [4, 7, 12, 13, 25]. Dado que estos sistemas también exhiben fases de superconductividad pero no cuentan con fases de onda densidad de spin —como sí sucede en otros materiales como los cupratos superconductores [28]— estos también son materiales llamativos para entender los efectos de la coexistencia de estas dos fases y el mecanismo de supresión del orden CDW que da paso a la superconductividad [8, 14].

2.1.2. Estructura

Los calcogenuros cuasi-unidimensionales de metales de transición son altamente anisotrópicos. Estos materiales tienen estructuras que se orientan hacia una sola dirección cartesiana y por lo tanto sus cristales macroscópicos tienen apariencia de agujas. A nivel microscópico, la estructura de estos materiales se caracteriza por tener una cadena de átomos metálicos rodeada de formaciones cuadradas anti-prismáticas de calcógenos [25]. En otras palabras, el metal de transición está encapsulado dentro de “jaulas” del calcógeno.

2.1.3. TaTe₄

Como se ha venido discutiendo, la familia de los calcogenuros de metales de transición exhibe múltiples propiedades como fases CDW y de superconductividad. Entre estos materiales resalta el compuesto cuasi-unidimensional TaTe₄. Este material, junto al NbTe₄, se encuentra entre los compuestos inorgánicos estructuralmente más simples que reportan fases CDW [25]. Con una cadena de átomos de tántalo ubicada dentro de una formación de átomos de telurio (figura 2.2(a)), el material en bulk se conforma de varias estructuras *cuasi-unidimensionales* unidas por fuerzas débiles de van der Waals (figura 2.2(b)). Las columnas se ubican dentro de una celda tetragonal ($a \times a \times c$) y se orientan en la dirección c . El grupo espacial del TaTe₄ es un tema de discusión abierto. En la literatura los grupos comúnmente reportados son el P4/mcc, P4/ncc y el P4/mmm [11].

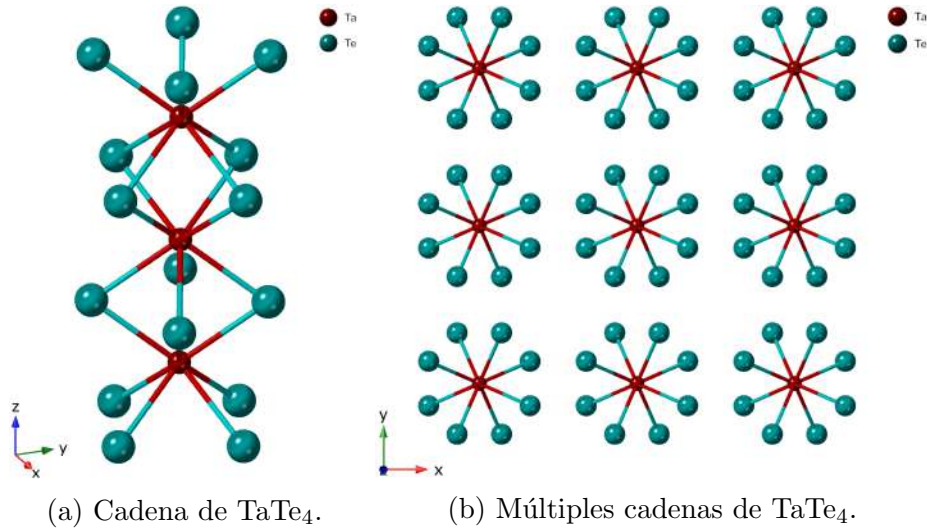
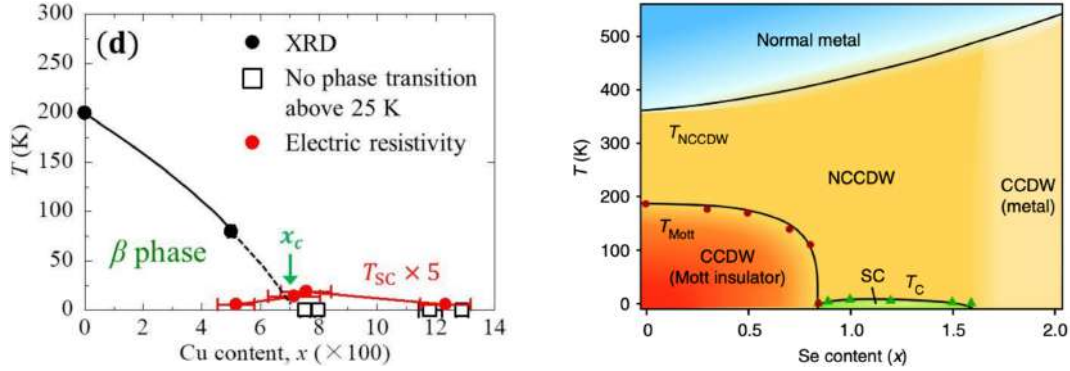


Figura 2.2: Estructura del TaTe₄ en su dirección preferencial (a) y enlazada débilmente con múltiples cadenas (b).

2.2. Dopaje químico

El dopaje químico es un proceso invasivo que altera la composición química del material. El elemento ajeno, llamado dopante, se introduce dentro de la estructura con el fin de alterar las propiedades del compuesto original. Los dos tipos de dopaje, por intercalación y por sustitución, producen diferentes distorsiones a la red que se discutirán en detalle en sus respectivas secciones. El estudio de las propiedades para diferentes porcentajes de dopaje permite construir diagramas de fase binarios como los mostrados en la figura 2.3. Con el muestreo de múltiples composiciones a diferentes temperaturas, estos diagramas proveen información fundamental acerca de la íntima relación que tienen la información cristalográfica y las fases de un material. Esto permite identificar con facilidad la estequiometría que optimiza o suprime fases de interés.



(a) Intercalación con Cu en 1T-TiSe₂. Tomado de [16].

(b) Sustitución del S por Se en el TaS₂. Tomado de [17].

Figura 2.3: Ejemplos de diagramas de fase para el dopaje con (a) cobre y (b) selenio.

2.2.1. Dopaje químico por intercalación

El dopaje por intercalación introduce átomos de un agente externo a la estequiometría del material de interés. Procurando no alterar la estructura general del compuesto, el dopante se ubica en los espacios vacíos que existen naturalmente dentro de la celda unitaria del cristal. En consecuencia, se induce una presión química al interior del material derivada de la presencia de actores ajenos a la red original. Adicionalmente, los electrones del dopante entran a formar parte de la interacción electrónica, lo que aporta a la modificación de fenómenos físicos fundamentales dentro del material.

Seleccionar el dopante adecuado es importante para asegurar que el átomo se acomode en los intersticios del material. Factores como el tipo de elemento y el tamaño de este son decisivos para pronosticar el comportamiento del químico dentro de la celda. Como lo muestra el diagrama de fases electrónicas de la figura 2.3(a), la intercalación con agentes como el cobre reporta resultados satisfactorios en los calcogenuros de metales de transición como el 1T-TiSe₂ [16]. Por lo tanto es acertado suponer que el cobre produce un dopaje por intercalación en materiales semejantes como el TaTe₄.

2.2.2. Dopaje químico por sustitución

Esta metodología de dopaje sustituye átomos al interior de la red por un elemento comparable. La sustitución protege la estructura general del material aunque los átomos ligeramente diferentes son suficientes como para causar perturbaciones significativas en la red.

El éxito de esta técnica yace en la selección del agente dopante. Además de ser similares, es deseable elegir elementos que alteren en la forma anhelada las propiedades del material original. Para materiales de la familia de los calcogenuros de metales de transición, se reportan cambios en la temperatura crítica de supercon-

ductividad con la sustitución del elemento calcógeno por otro. Se ha observado que la temperatura crítica de superconductividad se maximiza en el sistema $\text{TaS}_{2-x}\text{Se}_x$ para un x entre 1 y 1.5 [17] como se muestra la figura 2.3(b). Esto sugiere que el selenio puede ser un calcógeno interesante para el dopaje químico por sustitución en el TaTe_4 .

2.3. Crecimiento de monocristales

La baja dimensionalidad es un factor que altera significativamente las propiedades electrónicas de un material. Para materiales como los dicalcogenuros de metales de transición, numerosos estudios reportan la optimización de fases de interés como la superconductividad en el límite de monocapas [2]. Con el objetivo de explotar la baja dimensionalidad de los calcogenuros de metales de transición, el proceso de síntesis se enfoca en obtener la fase monocristalina de estos materiales. Los procedimientos a continuación reportan crecimientos exitosos de esta índole.

2.3.1. Crecimiento por transporte de vapor

Basado en el principio de equilibrio de fase en los materiales, el método de transporte de vapor permite crecer cristales a partir de la solución fundida [18]. En este orden de ideas, para el desarrollo de esta técnica primero se debe obtener el material en estado policristalino.

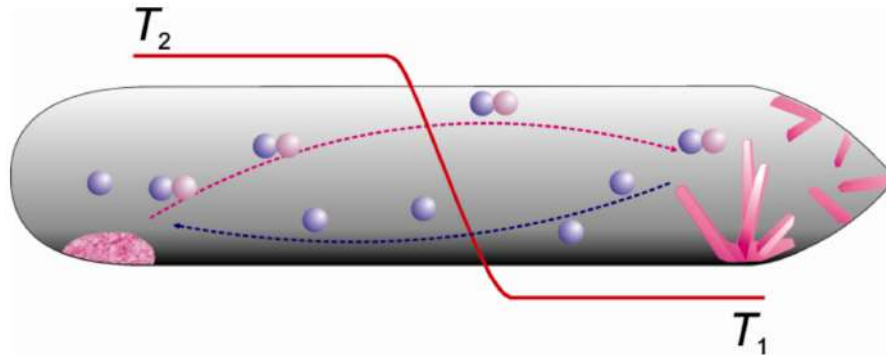


Figura 2.4: Diagrama del proceso de transporte de vapor. Tomado de [29].

Un material en estado policristalino sometido a las condiciones adecuadas puede transformar su estructura a una secuencia de monocristales del mismo compuesto. Esta metodología de síntesis utiliza un agente como el yodo para transportar la solución fundida y depositarla de forma ordenada en otra ubicación. A partir de un gradiente de temperatura y la fácil sublimación característica del agente transportador, es posible formar un flujo convectivo que permite el transporte al interior de ambientes en vacío. El diagrama de la figura 2.4 muestra el proceso de transporte y deposición del compuesto a lo largo del gradiente de temperaturas.

2.3.2. Crecimiento por flujo

El cambio de fase de un material es un fenómeno profundamente relacionado con su composición química. Para materiales como el TaTe_4 , un diagrama de fases binario como el expuesto en [20] exhibe las temperaturas de transición de fase en función del porcentaje de los dos elementos que lo constituyen [21](ver apéndice A). Esto quiere decir que la formación de un compuesto de estos dos materiales depende no solo de la cantidad de los reactivos sino de la curva de temperatura que se utiliza durante su formación. El crecimiento por flujo es un método que, por medio del diagrama de fases binario, delimita una composición y una curva de temperatura para obtener el material en su forma monocristalina [19, 30].

El procedimiento delimitado por el diagrama de fase binario para el crecimiento de cristales de TaTe_4 se muestra en la figura 2.5. Aquí se muestra que a partir de una proporción de 1% Ta y 99% Te, se puede transicionar al estado líquido a aproximadamente 620 °C. Una vez la temperatura es superior a la mencionada, los procesos naturales de convección mezclan los elementos en el líquido. Después de un tiempo adecuado en estado líquido, los reactivos forman una mezcla químicamente homogénea, ideal para la reacción en estado líquido. Cuando se baja la temperatura del sistema por debajo de la temperatura de transición a estado sólido, se forma la fase cristalina de TaTe_4 y una fase de telurio líquido. Gracias a la permanencia del telurio puro en la fase líquida, separar los cristales de TaTe_4 de este residuo se puede lograr a partir de procesos mecánicos como el centrifugado. Finalmente, cuando la temperatura cae por debajo de 450 °C el telurio se solidifica.

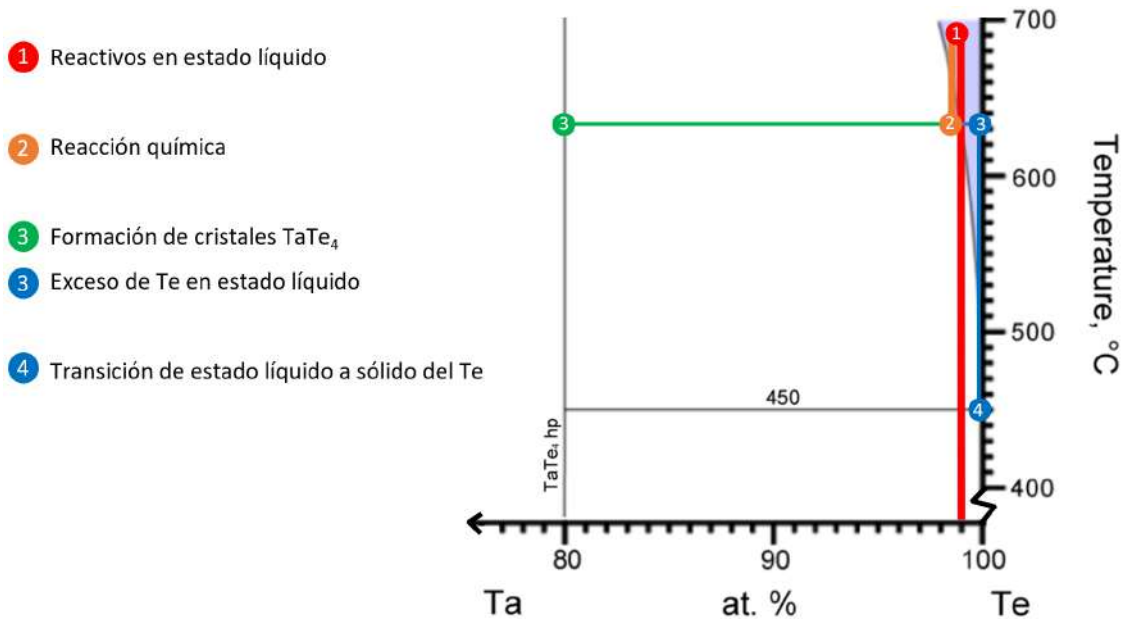


Figura 2.5: Esquema del proceso de formación de cristales de TaTe_4 a partir de diagrama de fase binario [20].

2.4. Espectroscopía Raman

El espectro Raman de una muestra da información acerca de su estructura y otras propiedades al mostrar sus modos vibracionales. Para obtener un espectro Raman la muestra se irradia con luz a una frecuencia fija [31]. La luz puede interactuar con los modos vibracionales de las moléculas de la muestra e intercambiar energía con estos al perturbar su distribución de carga [32]. En este caso, la luz se dispersa y sale de la interacción con una frecuencia diferente a la de la luz incidente. El espectro Raman mide la intensidad de la luz dispersada por la muestra en función del “corrimiento” de frecuencia o de número de onda de esta con respecto a la de la luz incidente. Por lo general el corrimiento se mide en $[\text{cm}^{-1}]$, unidades de número de onda [33]. Un corrimiento Raman positivo significa que la molécula ganó energía en el proceso de dispersión (proceso Stokes) mientras que un corrimiento Raman negativo significa que esta perdió energía en su interacción con la luz (proceso anti-Stokes) [31, 33]. Por lo general, los procesos Stokes producen una mayor intensidad en el espectro Raman, por lo que estos son los que se miden comúnmente [31].

2.4.1. Espectros Raman teóricos con métodos *ab initio*

Una aproximación común para tratar un sistema de N electrones interactuantes, la aproximación Born-Oppenheimer, consiste en tomar los núcleos atómicos o moléculas como estáticos, de manera que forman un potencial constante con operador \hat{V} [34]. Si se toma \hat{U} como el operador correspondiente a la energía asociada a la interacción entre electrones y \hat{T} como el operador de energía cinética, entonces la ecuación de valores propios del Hamiltoniano \hat{H} del sistema se puede escribir como [35]:

$$\hat{H}\Psi = [\hat{T} + \hat{V} + \hat{U}] \Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Las energías E a encontrar y las funciones de onda Ψ que solucionan esta ecuación son, respectivamente, la energía total y la función de onda del sistema completo. Al tener en cuenta la relación de cada operador con el sistema de N electrones y una primera aproximación de la función de onda del sistema de la forma $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\psi_N(\vec{r}_N)$ (aproximación de Hartree), la ecuación 2.1 se puede escribir de manera más explícita, en representación posición, como:

$$\left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N V(\vec{r}_i) + \sum_{i<j}^N U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

Este problema de muchos cuerpos se puede simplificar con la introducción de una nueva variable, la densidad de electrones $n(\vec{r})$. Esta se define como [35]:

$$n(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N \Psi \Psi^* \quad (2.3)$$

Hohenberg y Kohn demostraron en 1964 que la energía del estado base se puede obtener a partir de un funcional de la densidad $F[n(\vec{r})]$ [36]. Además, la función de

onda del estado base Ψ_0 se puede expresar como un funcional único de la densidad de electrones, $\Psi_0 = \Psi[n(\vec{r})]$ [34, 36]. El problema de encontrar la densidad para un sistema de N electrones y la función de onda de su estado base se puede transformar a un problema de N ecuaciones tridimensionales independientes (similares a la ecuación de Schrödinger) con un potencial efectivo que facilita su solución. El potencial efectivo es un funcional de la densidad de electrones y contiene una contribución del intercambio y correlación (exchange-correlation) mecánico-cuántico de los electrones [37]. No se conoce una expresión analítica para el potencial de intercambio y correlación, de modo que es necesario aplicar aproximaciones para incluir este término en las ecuaciones a resolver [34].

Actualmente el método que emplea la teoría del funcional de la densidad descrito anteriormente, o DFT por sus siglas en inglés, ha sido ampliamente implementado de forma numérica en varios programas como ABINIT [38], SIESTA [39], Quantum ESPRESSO [40], Dalton (junto con LSDalton y Dalton Project) [41, 42], ASE y GPAW [43, 44], entre muchos otros.

Una vez se obtiene la densidad de electrones y la correspondiente energía del estado base por medio de un cálculo de campo autoconsistente o SCF por sus siglas en inglés, es posible obtener otras propiedades de interés del sistema estudiado. Por ejemplo, las intensidades Raman de un material dado se pueden calcular después de obtener su vector de polarización y el tensor de susceptibilidad dieléctrica junto al campo eléctrico oscilatorio de la luz incidente [32].

2.4.2. Espectros Raman experimentales

La medición experimental del espectro Raman de un material se realiza por medio de un dispositivo conocido como espectrómetro Raman. El espectrómetro Raman se compone de un láser enfocado con un lente cilíndrico, un espejo dicróico, un lente objetivo para producir una imagen óptica de la muestra, un lente de enfoque de la luz dispersada y un detector CCD [32]. La luz del rayo láser irradia la muestra y la luz dispersada a diferentes frecuencias pasa por el espejo dicróico. Este filtra la luz del láser para mostrar únicamente la luz con frecuencias desplazadas. La luz se enfoca con un lente y entra al espectrómetro, donde una grilla o *grating* separa las diferentes frecuencias para su captura en el detector CCD [45] (ver figura 2.6).

El efecto Raman sin resonancia es un proceso extremadamente débil [31]. Por lo tanto, para obtener espectros Raman de alta calidad es necesario utilizar láseres con luz monocromática, de haz estrecho y de alta potencia [32]. El parámetro más importante en la espectroscopía Raman es la longitud de onda del láser, ya que por su mayor energía, una menor longitud de onda permite registrar una mayor intensidad en los picos Raman. La intensidad de los picos Raman es inversamente proporcional a la longitud de onda incidente [32]. Sin embargo, una menor longitud de onda también puede producir daños en la muestra o interferencia con otros fenómenos ópticos como la fluorescencia [31, 46]. Por estas razones para la mayoría

de aplicaciones se utilizan longitudes de onda entre 500 y 830 nm. Algunas longitudes de onda comunes utilizadas en equipos modernos son 532 nm y 785 nm [32].

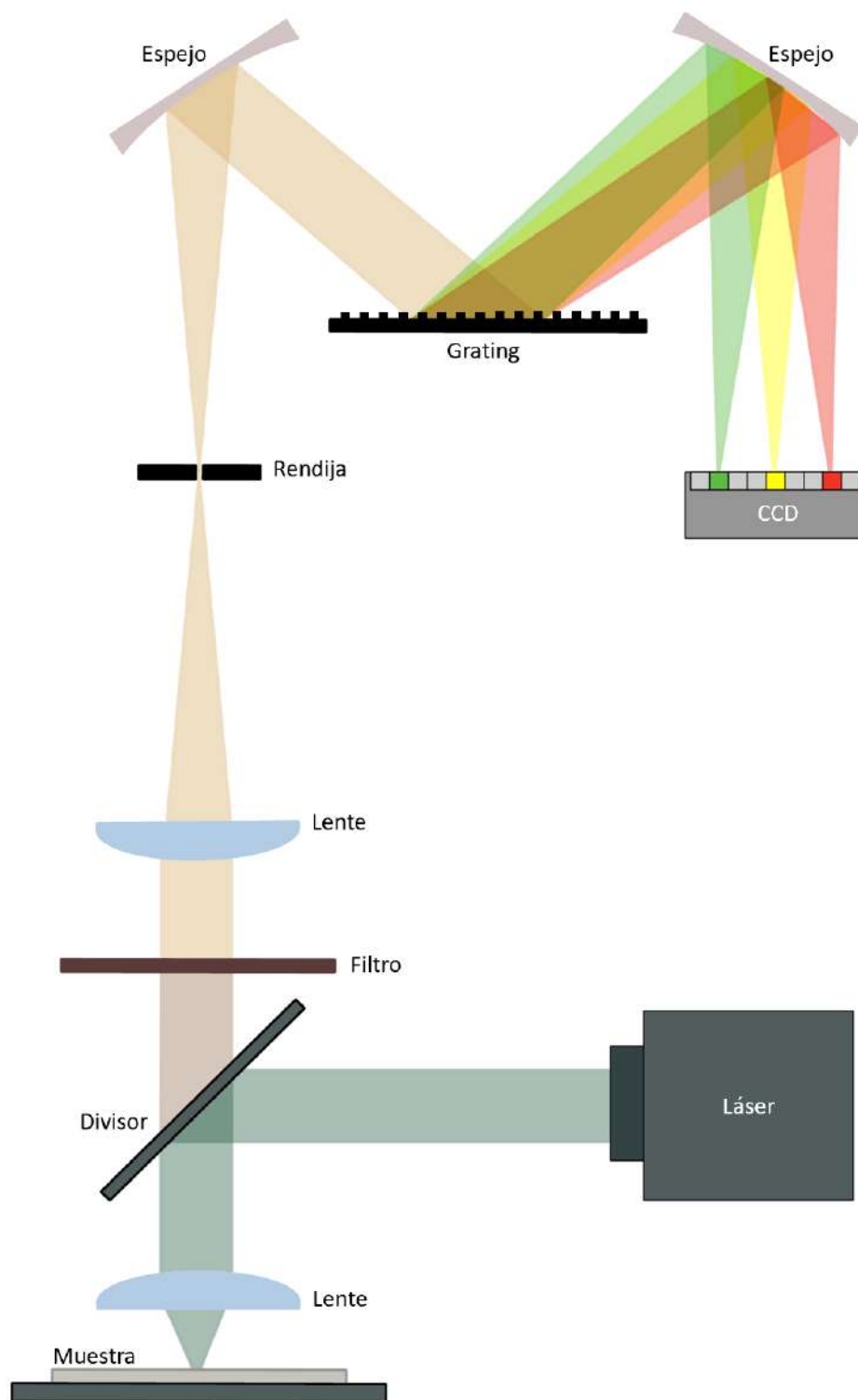


Figura 2.6: Componentes del espectrómetro Raman. Adaptado de [47].

Capítulo 3

Método

Este capítulo presenta una propuesta de la metodología a seguir para llevar a cabo un estudio completo de modificación de propiedades de cristales de TaTe_4 . Este contiene una descripción de los procesos de crecimiento por flujo y por transporte de vapor para la síntesis de los cristales dopados. Así mismo, en este capítulo se aborda brevemente una metodología de caracterización química al igual que un proceso para el tratamiento de la muestra y la posterior medición de su resistencia eléctrica. Adicionalmente, se esboza el procedimiento a seguir para obtener el espectro Raman de forma experimental.

Teniendo en cuenta que materiales como el TaTe_4 carecen de una completa documentación de sus propiedades, esta sección provee al lector con múltiples opciones para llevar a cabo el cálculo del espectro Raman teórico. Se prestará especial atención a algunos de los programas de simulación disponibles en el mercado, su forma de uso y sus limitaciones. También se desglosan las herramientas adicionales que necesita cada uno de los ambientes de simulación ya sea para el pre-procesamiento de la molécula a estudiar o para la visualización de los resultados.

3.1. Metodología de crecimiento de cristales

Para el crecimiento de los cristales de materiales como el TaTe_4 existen diversas metodologías de síntesis. En el presente proyecto se exploraron dos procesos: crecimiento por transporte de vapor y crecimiento por flujo. La primera metodología se selecciona a partir de la tasa de éxito reportada en la literatura [48] así como la disponibilidad de los recursos y equipos necesarios para el desarrollo apropiado de la técnica. La segunda metodología es un procedimiento de crecimiento por flujo refinado por la directora de este trabajo [19] que ha producido cristales prometedores de esta familia de materiales. A continuación se explica en detalle cada una de las metodologías mencionadas.

3.1.1. Crecimiento por flujo

Para la síntesis de los cristales por el método de flujo se requieren los equipos especificados en la tabla 3.1. Adicional a esto, se requiere de crisoles de alúmina, tubos de cuarzo y lana de cuarzo, entre otros elementos necesarios ya sea para la manipulación o el montaje experimental de los diferentes procesos involucrados en esta metodología de crecimiento.

Tabla 3.1: Equipos utilizados para el crecimiento por flujo de cristales de TaTe₄.

Proceso	Equipo	Referencia	Ubicación
Preparación de Reactivos	Balanza	OHAUS Explorer Pro EP12001	Universidad de los Andes (Laboratorio Q-301)
Encapsulamiento	Campana de extracción	TopAir Systems	Universidad de los Andes (Laboratorio Q-502)
	Compresor	- -	
	Soplete	National 3H Hydrogen/Oxygen	
Reacción química	Horno de mufla	Thermo Fisher Scientific Heraeus M110	Universidad de los Andes (Laboratorio Q-501)
Centrifugado	Centrifugadora	Thermo Fisher Scientific Sorvall Legend Micro 21 R	Universidad de los Andes (Laboratorio Q-501)

Esta metodología se puede seccionar en los siguientes 5 procesos fundamentales: la preparación de los reactivos, el almacenamiento de los reactivos en un crisol, el encapsulamiento del crisol, la reacción en estado líquido para la formación de cristales de TaTe₄ y la separación del residuo de telurio líquido por centrifugado. Cada uno de estos procesos se expone detalladamente a continuación.

a. Preparación de reactivos

Para obtener el gramaje especificado del compuesto, primero se deben hacer los cálculos estequiométricos con base en el dopaje deseado y al diagrama de fases. Para el caso del TaTe₄, el diagrama de fases binario usado para los crecimientos reportados en este documento se encuentra en la apéndice A de este documento. Vale la pena aclarar que el cálculo teórico del peso requerido para la reacción solo es necesario para uno de los reactivos ya que de acuerdo al pesaje real de este primer elemento se hacen los cálculos de los demás constituyentes. Esto último se lleva a cabo de esta forma con el fin de obtener la mayor precisión posible en la estequiometría del compuesto. A continuación, se reporta este procedimiento para el crecimiento por flujo de TaTe₄ dopado con 40 % de cobre como ejemplo. El color azul indica el peso experimental del elemento.

$$\begin{aligned}
 &1 \text{ gramo de } \text{Te}_{0.99} + (\text{Ta} + 0.4\text{Cu})_{0.01} : \\
 &\frac{0.01 (M_{\text{Ta}})}{0.01 (M_{\text{Ta}}) + 0.99 (M_{\text{Te}}) + 0.004 (M_{\text{Cu}})} = 0.0141 \text{ [g]}_{\text{Ta}} \rightarrow \mathbf{0.0147 \text{ [g]}} \\
 &\frac{0.99 (M_{\text{Te}})}{0.01 (M_{\text{Ta}})} \mathbf{0.0147 \text{ [g]}} = 1.0262 \text{ [g]}_{\text{Te}} \\
 &\frac{0.004 (M_{\text{Cu}})}{0.01 (M_{\text{Ta}})} \mathbf{0.0147 \text{ [g]}} = 0.0021 \text{ [g]}_{\text{Cu}}
 \end{aligned}$$

Una vez se tiene el gramaje de al menos uno de los reactivos, se procede a hacer el pesaje en la báscula de precisión. Es importante tener presente todos los protocolos de protección necesarios para la manipulación de reactivos. Así mismo, la limpieza de elementos como espátulas y superficies es fundamental para obtener la mayor precisión en las medidas y evitar reacciones indeseadas. Para la manipulación de los polvos de los reactivos se recomienda usar cuadros de aproximadamente 6×6 cm de papel parafinado con un doblé por la diagonal. Esta superficie reduce la cantidad de material que se pierde al trasladar el polvo y el doblé triangular permite tener un mayor control durante el proceso de deposición del químico.

Con las cantidades de los reactivos medidas, ahora se procede a mezclar los polvos. Este proceso se hace con la ayuda de un mortero, que además de mezclar, macera las partículas en componentes más finos, lo que ayuda a la homogeneidad de la mezcla. En la figura 3.1 se muestra un esquema del proceso de preparación de reactivos.

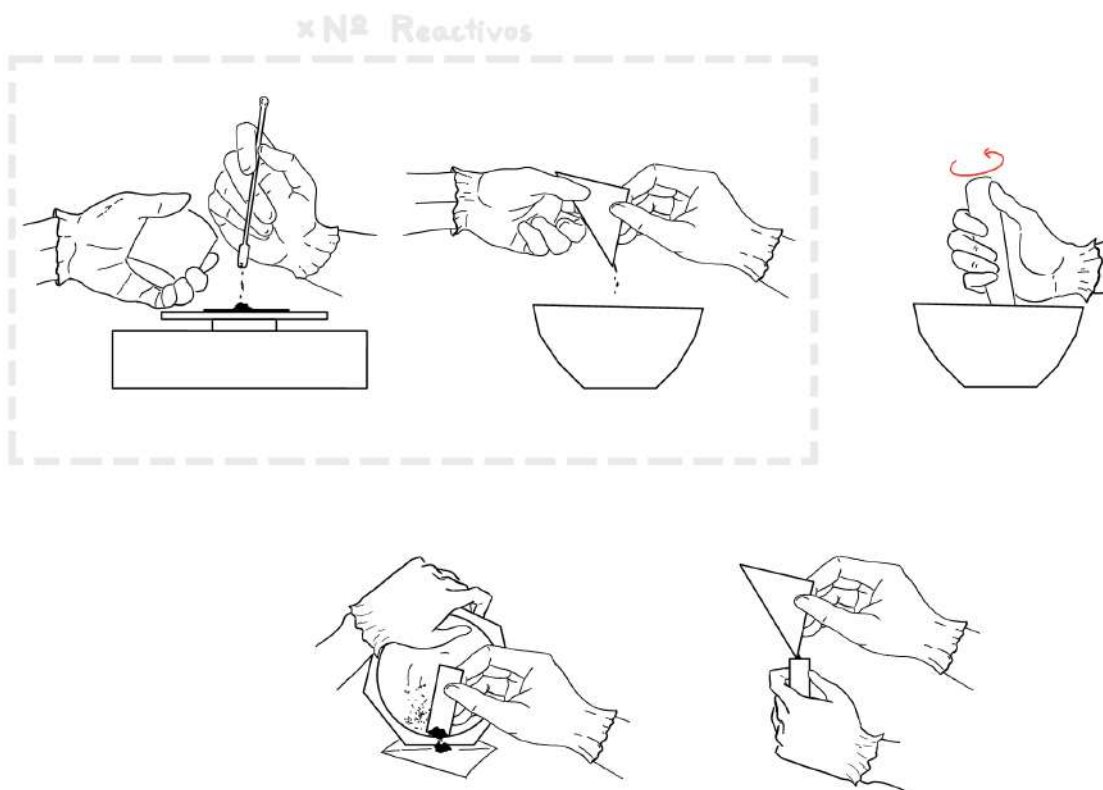


Figura 3.1: Diagrama del proceso de preparación de reactivos.

b. Almacenamiento en crisol

Los polvos de los reactivos ya macerados se depositan en un crisol de alúmina. Para el crecimiento por flujo, se cubre el crisol con un filtro y se cierra el sistema con otro crisol de alúmina vacío. Un esquema del montaje se muestra en la figura 3.2.

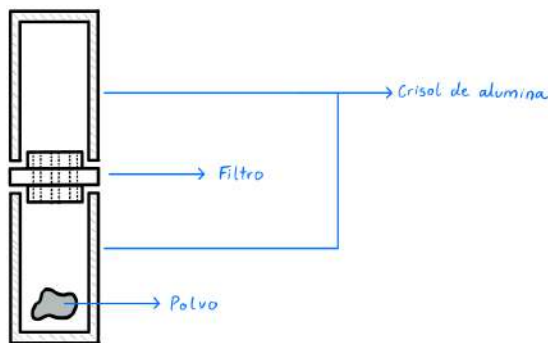


Figura 3.2: Montaje de crisoles de alúmina.

c. Encapsulamiento

El encapsulamiento es un proceso estándar para el manejo de reactivos, por lo que este mismo proceso se utiliza para otros métodos de síntesis como el transporte de vapor. El objetivo de esta etapa es aislar la muestra de la atmósfera y generar un ambiente químicamente controlado dentro del tubo de cuarzo.

El montaje requerido para este procedimiento consiste principalmente de una cabina de extracción, una válvula de vacío con su respectivo compresor y barómetro, y un soplete con las líneas de alimentación para el hidrógeno y el oxígeno. Otros implementos como elementos de protección y suministros de gases como argón se requieren para esta etapa (ver apéndice B).

Una vez se dispone del montaje experimental, se inicia con la preparación del tubo de cuarzo. Partiendo de un tubo de una longitud aproximada de 50 cm, este se sella y se separa en la mitad para obtener dos tubos. Para separar las dos partes se calienta con el soplete toda la circunferencia del tubo justo en la mitad del mismo. El manejo de la temperatura del soplete es de suprema importancia para este paso y todo el proceso de encapsulamiento de la muestra. La razón entre la cantidad de hidrógeno y oxígeno determina la temperatura de la llama y se manifiesta en aspectos visuales como el ancho y color de esta (ver anexo para una descripción detallada de las métricas visuales de la llama que se esperan para cada paso). Asegurándose de calentar toda la circunferencia de forma uniforme y gradual, después de un tiempo el material se vuelve más maleable. En este punto es fundamental comenzar a separar los dos extremos lentamente para formar un cuello que se reduce en diámetro hasta cerrarse completamente y separa el tubo en dos partes. Una vez se logra la separación, se debe calentar ligeramente la punta y presionar cuidadosamente contra una superficie resistente al calor. Esto último se hace para suavizar la geometría del material en esta región y evitar posibles fracturas durante su manipulación. Un esquema de la secuencia de pasos descrita anteriormente se muestra en la figura 3.3. Para finalizar la preparación del tubo, se recomienda revisar que el extremo haya quedado completamente sellado. Acoplar el tubo a la bomba de vacío y revisar la presión dentro de este es una buena forma de verificar el éxito del procedimiento.

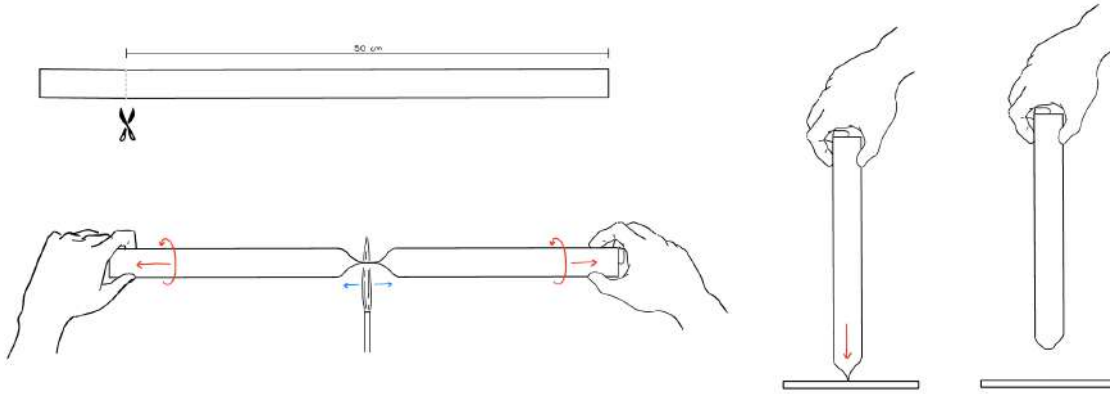


Figura 3.3: Diagrama del proceso de preparación del tubo de cuarzo.

Suponiendo que el tubo de cuarzo ya fue debidamente preparado, se procede a encapsular el crisol de alúmina. Para esto se necesita evaporar cualquier residuo de agua que este presente en la superficie del tubo. Utilizando el soplete a una temperatura baja y recorriendo toda la longitud del tubo con este, se elimina el exceso de humedad. Es importante notar que el cuarzo no muestra señales visuales de temperatura. Por esto se recomienda aproximarse al material con cautela. Cuando el tubo vuelve a una temperatura segura para manipular, se procede a introducir el crisol. Se utiliza lana de cuarzo en ambos extremos del sistema para minimizar el movimiento de la muestra dentro del tubo.

A continuación se procede a hacer un cuello de botella a unos 7 cm del extremo abierto del tubo. Este proceso es semejante a la secuencia de pasos descrita para la separación del tubo de 50 cm a la mitad. La diferencia yace en que aquí no se separan completamente las dos secciones. En su lugar se busca dejar el cuello con un diámetro entre 1 y 2 [mm]. Vale la pena resaltar que en este punto el sistema es extremadamente delicado, por lo que dejar enfriar bien esta sección del tubo en una posición recta es clave para evitar que la delgada cavidad se selle o se fracture con la manipulación.

Cuando el cuello de botella se solidifica, se conecta el extremo abierto del tubo a la bomba de vacío. Cerciorándose que el acople sea firme y completamente hermético, se puede iniciar el proceso de purga de la atmósfera interna del tubo de cuarzo. Este consiste de 3 ciclos, donde el aire se bombea fuera del sistema y se reemplaza con un gas inerte como nitrógeno o argón. Cuando se completan mínimo tres ciclos, se bombea una última vez para dejar la muestra a la menor presión posible que la bomba y el montaje permiten. Si se quiere dejar algún gas en el sistema, se debe buscar una presión tal que cuando se eleve la temperatura del tubo en pasos posteriores, la presión interna del gas no supere las 2 atm (máxima presión que soporta la pared del tubos de cuarzo). Para sellar el tubo en vacío, se calienta el cuello con el soplete. Cuando el material comienza a ceder, se hala y se rota ligeramente el tubo para cerrar y separar las dos partes. Así se esté trabajando con un único crecimiento a la vez, es una buena práctica siempre marcar el tubo con un código de identificación para el crecimiento. En la figura 3.4 se muestra una

guía esquemática para el proceso de encapsulamiento.

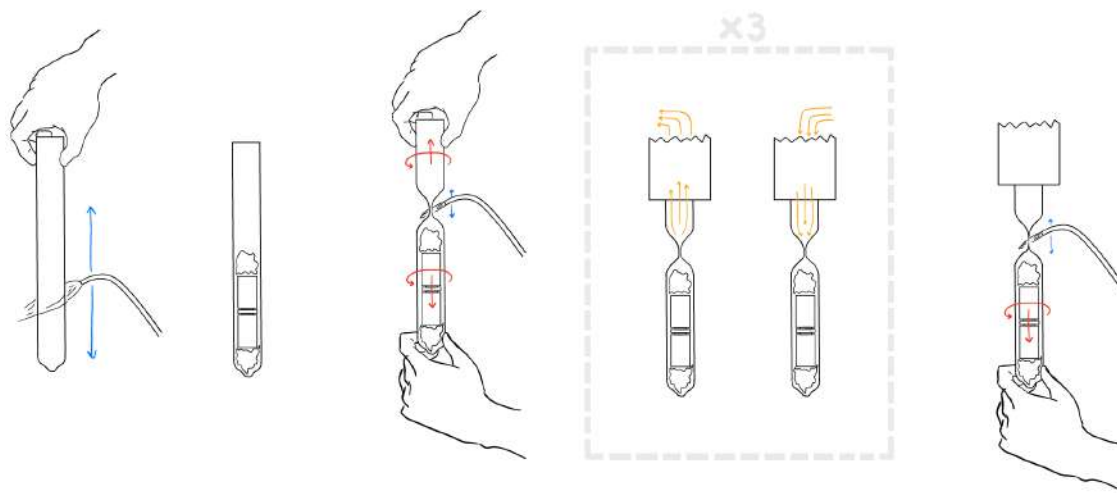


Figura 3.4: Diagrama del proceso de encapsulamiento de muestras.

Para evitar tener contaminantes dentro de la reacción química, es importante verificar que los polvos estén en vacío. Una buena metodología es calentar con el soplete una esquina del tubo. Teniendo en cuenta que la presión dentro del tubo es mucho menor que la del ambiente, este punto debería socavar (ver figura 3.5).

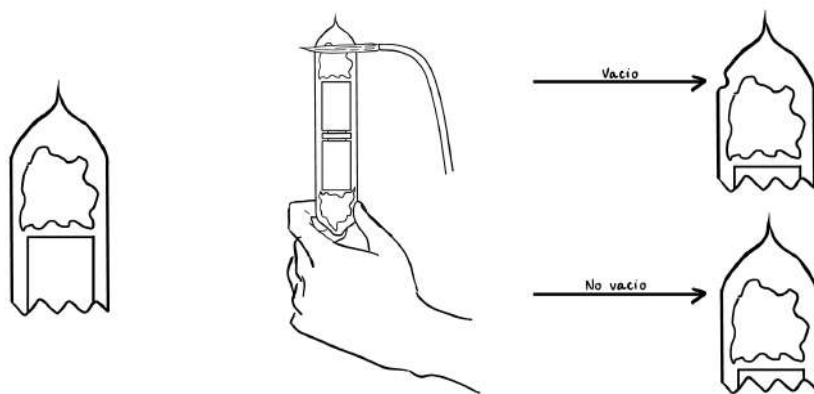


Figura 3.5: Procedimiento para probar vacío dentro del tubo.

d. Reacción en estado líquido

La reacción en estado líquido se lleva a cabo en un horno de mufla. Es importante realizar este paso en un horno que permita colocar las muestras de forma vertical ya que el montaje dentro del tubo no previene que los polvos se derramen fuera del crisol. En caso de disponer del horno para más de un crecimiento a la vez, se debe consignar la posición de cada reacción dentro del dispositivo para evitar confusiones en caso de que las marcas en el tubo se borren durante el proceso. La reacción

química de los componentes depende de los tiempos y de las temperaturas a los que se someta la mezcla. Para el crecimiento por flujo, el aspecto más importante del horneado es la temperatura de transición a la fase líquida. La rampa de temperatura debe llegar a una temperatura dentro de la fase líquida del compuesto y mantenerla durante un tiempo sensible para asegurar que los procesos naturales con convección mezclen homogéneamente el fluido. Es fundamental cerciorarse que la temperatura no caiga por debajo de la frontera del cambio de fase en ningún momento.

e. Centrifugado

Centrifugar la muestra es el paso final del crecimiento por flujo. Aquí el residuo de telurio líquido se separa de la fase cristalina. Por esta razón, el transporte de las muestras del horno a la centrifugadora debe ser lo más rápido posible. Así mismo, el tiempo de centrifugado es de unos segundos, ya que esto es lo que se demora el telurio en solidificarse. Se resalta que durante este proceso el horno aún está encendido y a una temperatura elevada, por lo que los implementos y prácticas de seguridad son fundamentales para evitar accidentes (ver figura 3.6).

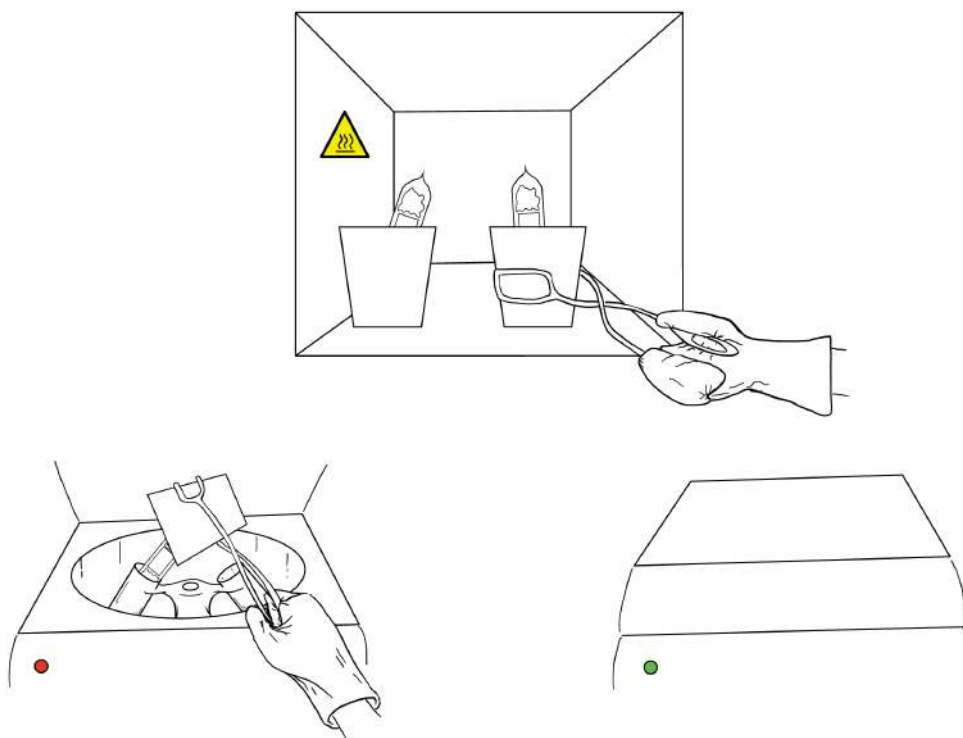


Figura 3.6: Diagrama del proceso de centrifugado.

Después de centrifugar la muestra y el tubo regrese a temperatura ambiente, se puede sacar el crisol de su interior. Se recomienda seguir el proceso de la figura 3.9 para romper el tubo de forma segura. Si el crecimiento fue exitoso los cristales estarán depositados al interior del crisol. Para extraerlos se pueden excavar fuera del recipiente con un bisturí y unas pinzas.

3.1.2. Crecimiento por transporte de vapor

El crecimiento por transporte de vapor es un procedimiento que requiere múltiples equipos especializados (ver tabla 3.2). Por otra parte, la instrumentación adicional se ilustra a lo largo de esta sección y se encuentra en detalle en el apéndice B. Antes de desglosar el procedimiento en cuestión se recuerda que el uso de los elementos de protección y protocolos de seguridad son imperativos para esta actividad.

Tabla 3.2: Equipos utilizados para el crecimiento por transporte de vapor de cristales de TaTe_4 .

Proceso	Equipo	Referencia	Ubicación
Preparación de Reactivos	Balanza	OHAUS Explorer Pro EP12001	Universidad de los Andes (Laboratorio Q-301)
	Prensa hidraulica	- -	Universidad de los Andes (Taller de mecanica)
Encapsulamiento	Campana de extraccion	TopAir Systems	Universidad de los Andes (Laboratorio Q-502)
	Compresor	-	
	Soplete	National 3H Hydrogen/Oxygen	
Reacción química	Horno de tubo	MTI GSL-1500X	Universidad de los Andes (Laboratorio Q-504)
Transporte de vapor	Horno de gradiente	MTI	Universidad Central (Laboratorio)

Esta metodología se puede seccionar en 6 procesos fundamentales que son: la preparación de los reactivos, la compactación de los polvos en una pastilla, el encapsulamiento de los químicos, la reacción en estado sólido, el encapsulamiento del compuesto con el agente de sublimación y finalmente el proceso de transporte de vapor. Cada una de estas secciones se explica detalladamente en seguida.

a. Preparación de reactivos

Este proceso es semejante al descrito para el crecimiento por flujo. Sin embargo, existen algunas diferencias importantes que caracterizan a este tipo de síntesis de cristales. La primera es que el cálculo estequiométrico solo depende del gramaje requerido y de la fórmula química del compuesto. Se consigna el cálculo estequiométrico para el TaTe_4 dopado al 10% con selenio como ejemplo de esta sección. El color azul indica el peso experimental del elemento.

1 gramo de $\text{Ta} + 4(0.9\text{Te} + 0.1\text{Se}) :$

$$\frac{3.6 (M_{\text{Te}})}{3.6 (M_{\text{Te}}) + 1.0 (M_{\text{Ta}}) + 0.4 (M_{\text{Se}})} = 0.6837 \text{ [g]Te} \longrightarrow 0.6831 \text{ [g]}$$

$$\frac{1.0 (M_{\text{Ta}})}{3.6 (M_{\text{Te}})} 0.6831 \text{ [g]} = 0.2691 \text{ [g]Ta}$$

$$\frac{0.4 (M_{\text{Se}})}{3.6 (M_{\text{Te}})} 0.6831 \text{ [g]} = 0.0470 \text{ [g]Se}$$

El pesaje de los reactivos al igual que el proceso de macerado siguen el mismo esquema de la figura 3.1. Para esta metodología el proceso de macerado de los polvos es el principal medio de homogeneización de la mezcla, por lo que se recomienda dedicar mínimo 10 minutos a este paso. Mientras que para el crecimiento por flujo se depositan los polvos en un crisol, para esta metodología se trasladan los químicos al dado de compresión. El montaje de este dispositivo se ilustra en la figura 3.7. El dado de compresión debe estar ensamblado antes de depositar la mezcla. Inmediatamente los polvos estén dentro del instrumento, se deja deslizar el cilindro corto seguido por el cilindro largo dentro del agujero del dado para cerrar el sistema.

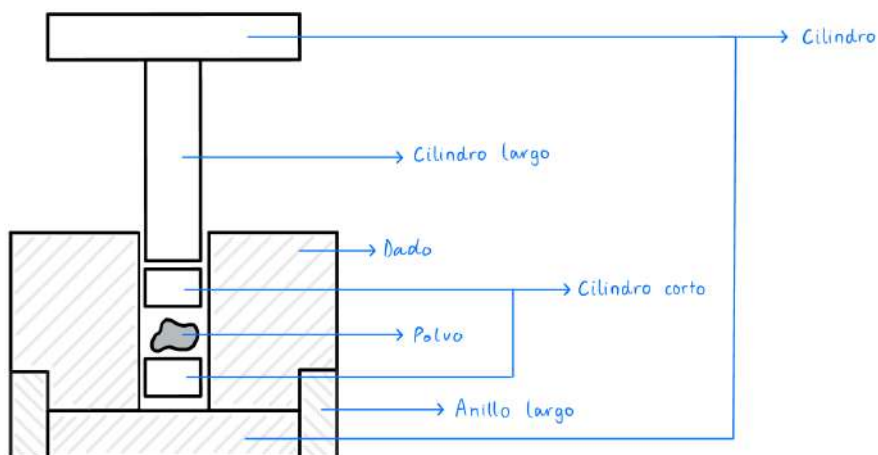


Figura 3.7: Montaje del dado de compresión.

b. Compactación en pastilla

Con mucho cuidado de no desarmar el dado de compresión, se acomoda el montaje debajo de la prensa hidráulica. Cuando el sistema esté en posición, se coloca el cilindro que falta sobre el cilindro largo. Una vez todos los componentes estén alineados, se baja el pistón hasta tocar la cara del cilindro superior. Seguidamente, se comprime el sistema hasta llegar a aproximadamente 60 kg/cm^2 . Teniendo en cuenta que los granos dentro de la cavidad del dado se pueden reacomodar, es normal que la presión disminuya levemente hasta su punto de equilibrio. En consecuencia, es importante comprimir los polvos de forma gradual para que la lectura de la presión sea la correcta.

Así como se aplica la presión de forma gradual, también se debe despresurizar de la misma forma. Usualmente las válvulas de las prensas hidráulicas son muy sensibles pero rígidas, por lo que se sugiere prestar especial atención a la fuerza aplicada al mecanismo en cuestión. Cuando la presión se libera por completo y el pistón esté por lo menos 5 cm por encima de la superficie del montaje, se procede a sacar la pastilla. Para ello, se separa la parte superior del montaje del anillo y del cilindro inferior levantando el dado ligeramente. Posteriormente, se introduce

el anillo corto entre las dos secciones y se baja el dado para acoplar nuevamente el montaje. Revisando que los componentes estén alineados, se procede a bajar el pistón de la prensa. Nuevamente se induce presión en el sistema de forma progresiva hasta que el contenido dentro de la cavidad del dado cae abruptamente. Finalmente se retiran todos los componentes de la parte superior del montaje para revelar la pastilla de reactivos. En la figura 3.8 se muestra un esquema del procedimiento de compactación de los químicos.

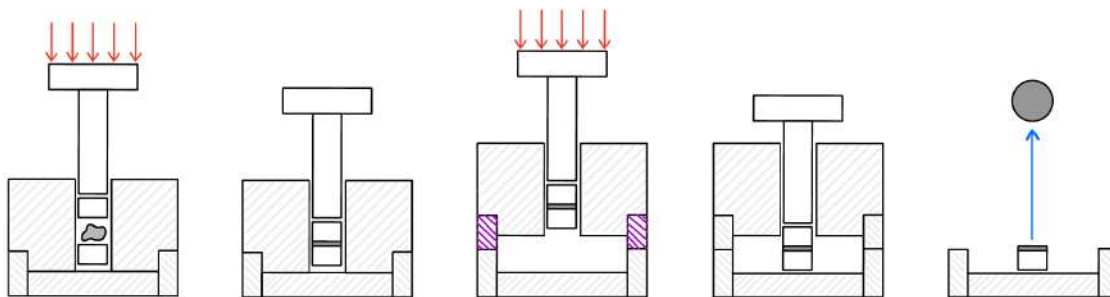


Figura 3.8: Diagrama del proceso de formación de pastillas.

Aunque la pastilla reduce en cierta medida los riesgos derivados de la manipulación de los químicos, esta aún requiere de un tratamiento especializado. El uso de papel parafinado en forma de sobre es una excelente solución para el manejo del conglomerado de residuos. Al almacenar la pastilla en este doblez se minimizan los riesgos químicos y al mismo tiempo se protege la integridad de la frágil estructura.

c. Encapsulamiento

De manera análoga a la sección con el mismo nombre en el método de crecimiento por flujo, el proceso de encapsulamiento se resume en el diagrama de la figura 3.4. La única diferencia es que la pastilla de reactivos se introduce sin ningún otro elemento dentro del tubo previamente tratado de la misma forma que se representa en el diagrama 3.3.

d. Reacción en estado sólido

La reacción química que forma el material está sujeta a la rampa de temperatura que se especifica en esta etapa (ver apéndice C para ejemplos de rampas de temperatura). Distinto a otros procesos en hornos, la orientación del envase no es relevante para el resultado del procedimiento. Siempre y cuando el horno provea una fuente uniforme de calor a lo largo de la cápsula, la pastilla mantendrá los reactivos lo suficientemente cercanos para desencadenar la reacción química.

e. Encapsulamiento II

Teniendo en cuenta que la síntesis de monocapas requiere de un agente transportador como el yodo, es necesario volver a encapsular el compuesto junto este

elemento. Esto significa que se debe extraer de forma segura el material policristalino del tubo anterior. El principal aspecto a tener en cuenta es evitar lesiones derivadas de romper la cápsula. Con este fin una alternativa segura es cubrir de forma generosa el tubo con toallas de papel y golpear el lado contrario de donde se encuentre el compuesto con un objeto contundente (ver figura 3.9).

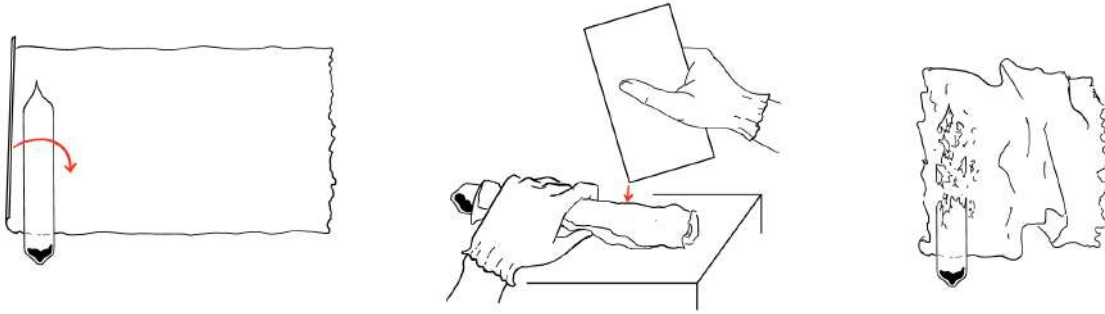


Figura 3.9: Diagrama del proceso para la apertura de tubos en vacío.

El material que se extrae del tubo de cuarzo ya puede ser caracterizado químicamente para obtener la composición real del compuesto. Aunque la muestra requerida para el procedimiento puede ser de cualquier naturaleza, se promueve extraer parte del material para el análisis en esta etapa para no desperdiciar cristales en dicha caracterización.

Por otra parte, el yodo debe pesarse y almacenarse con cuidado para evitar su sublimación. Los elementos de protección y una unidad de almacenamiento completamente cubierta es fundamental para el manejo de este químico altamente tóxico. La cantidad de yodo es proporcional a la cantidad de material presente en la cápsula. Por ejemplo, para aproximadamente 0.6 g de TaTe_4 dopado se requieren 0.093 g de yodo [19].

La formación policristalina, aunque aún es semejante a un polvo, presenta formaciones más gruesas que se tienen que romper. El tamaño de partícula de la muestra se puede homogeneizar con el mortero. Macerar por unos minutos es suficiente para romper los conglomerados más grandes. No se busca obtener un polvo tan fino ya que esto perjudica el segundo proceso de encapsulamiento. Puesto que el material debe ser pesado para definir la cantidad del compuesto presente durante el transporte de vapor, la figura 3.1 es una ilustración adecuada del proceso de preparación del compuesto.

Con el material y el agente transportador ya en el tubo de cuarzo previamente tratado (figura 3.3), se puede sellar el sistema. Nuevamente se procede con la misma secuencia de pasos descrita anteriormente en la sección respectiva del crecimiento por flujo. No obstante, el largo final del tubo de cuarzo aquí sí es relevante. Este parámetro se determina a partir de las dimensiones del horno de gradiente al igual que del gradiente de temperatura que se utilizará en el transporte de vapor. Para las condiciones delimitadas para este caso particular, el largo de la cápsula debe ser de aproximadamente 18 cm, que es la longitud de la cavidad del horno de gradiente.

f. Transporte de vapor

Finalmente, después de los preparativos mencionados, el material está listo para el transporte de vapor. Este se lleva a cabo en un horno de gradiente, donde la convección al interior del tubo de cuarzo permite el transporte de las moléculas. El éxito del proceso depende del gradiente de temperatura, el cual se altera de múltiples formas al interior del montaje experimental (figura 3.10).

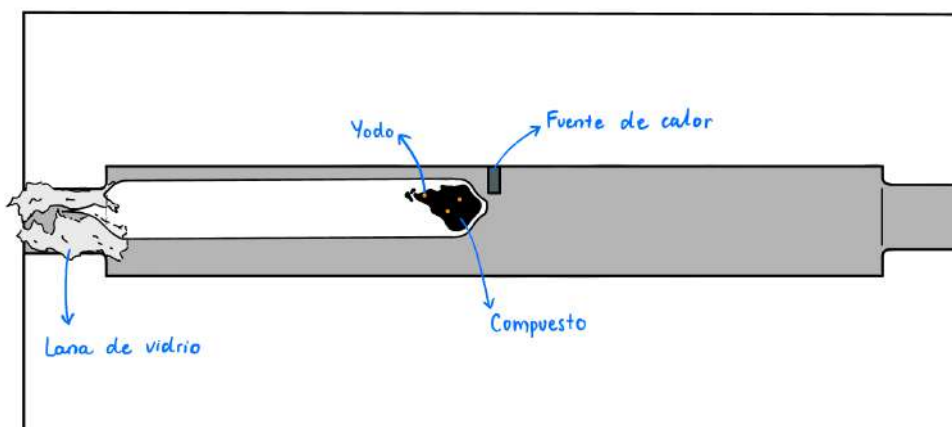


Figura 3.10: Esquema del montaje dentro del horno de gradiente.

Como se mencionó en la segunda sección de encapsulamiento, la longitud del tubo es otro actor principal a la hora de determinar el gradiente de temperatura. Esta variable permite determinar qué tan afuera del horno se va a situar el extremo de la cápsula. Una mayor longitud del tubo implica una menor temperatura en el extremo del sistema. Por otra parte, teniendo en cuenta que el horno de gradiente es abierto en los extremos, la lana de vidrio se coloca para graduar el nivel de aislamiento del sistema. En otras palabras, una mayor acumulación de lana en los extremos lleva a un mayor aislamiento y consecuentemente a una mayor temperatura en el extremo.

La correcta manipulación de las variables mencionadas y de la temperatura de la fuente de calor son los pasos decisivos detrás del éxito de esta metodología. Una mala combinación de estos parámetros puede resultar en ya sea en un sistema cuyo gradiente no es lo suficientemente pronunciado o por el contrario uno que lo sea en exceso. Si el sistema está muy caliente, la cantidad de cristales formados es mínima y posiblemente de un tamaño que no es manejable en procesos posteriores. De forma semejante, un sistema que se enfría demasiado rápido tiende a tener un área de deposición muy amplia que no permite formar cristales suficientemente grandes para su uso experimental.

3.2. Metodología de caracterización

3.2.1. Caracterización química: EDS

La espectroscopia de dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés) es una aproximación semi-cuantitativa para el análisis químico de un material [49]. Este método consiste en excitar el cristal con un haz de electrones para producir el espectro de emisión de rayos-x característico del material. Los rayos-x discriminados son un reflejo de las energías de transición electrónica propias de cada material, lo que permite no solo identificar los elementos que conforman la muestra sino también el porcentaje presente de cada uno. El microscopio electrónico de barrido (SEM) disponible en el Centro de Microscopía a cargo de la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad de los Andes cuenta con la configuración necesaria para generar un análisis químico de los cristales de TaTe₄ por EDS.

3.2.2. Caracterización electrónica: resistividad

La resistividad, al ser una medida de qué tanto se opone un material al flujo de una corriente eléctrica, es una manifestación macroscópica de la estructura y configuración electrónica así como de otros factores a nivel molecular cruciales para el desarrollo de la física detrás de las propiedades eléctricas que exhiben los materiales. Por lo tanto, para caracterizar las propiedades electrónicas en este proyecto, la medición de la resistividad aporta la información necesaria para su estudio.

La resistividad de un material se calcula a partir de medidas de resistencia eléctrica sobre este como:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (3.1)$$

donde ρ es la resistividad, R es la resistencia eléctrica, A es el área de sección transversal de la muestra y L es su longitud.

Como la resistencia es una propiedad física dependiente de la geometría, las muestras a analizar requieren de una preparación especial para garantizar la calidad de los resultados. En primer lugar, todos los cristales deben ser cortados en rectángulos de dimensiones similares. Para maximizar la resistencia medida y así obtener valores de alta precisión de la resistividad de la muestra, estas dimensiones consisten de un espesor mínimo y un largo significativamente mayor que el ancho del rectángulo (ver ecuación 3.1). Así mismo, para proteger la integridad de los contactos eléctricos, los cristales de TaTe₄ se someten a un tratamiento superficial con oro para delimitar las zonas de contacto eléctrico. Seguidamente, se realizan los contactos eléctricos con cables de oro y pintura de plata [19]. Como las medidas de resistencia son de un orden de magnitud donde la resistencia de los cables es un factor de error significativo, se opta por un sistema de cuatro puntas con el fin de desprestigiar la influencia de los cables sobre las lecturas obtenidas. El circuito que se emplea en esta técnica consiste de una sección de alimentación que provee el flujo de corriente al sistema y de un voltímetro responsable de registrar las mediciones

de resistencia que se conecta en paralelo al material de interés. Teniendo en cuenta que el voltímetro tiene una alta resistencia interna, la corriente que atraviesa esta parte del circuito es casi nula. En consecuencia, la técnica de cuatro puntas permite obtener mediciones precisas, ideales para la lectura de resistencias bajas como las que se contemplan en el presente estudio. En la figura 3.11 se ilustra un ejemplo de la preparación de la muestra.

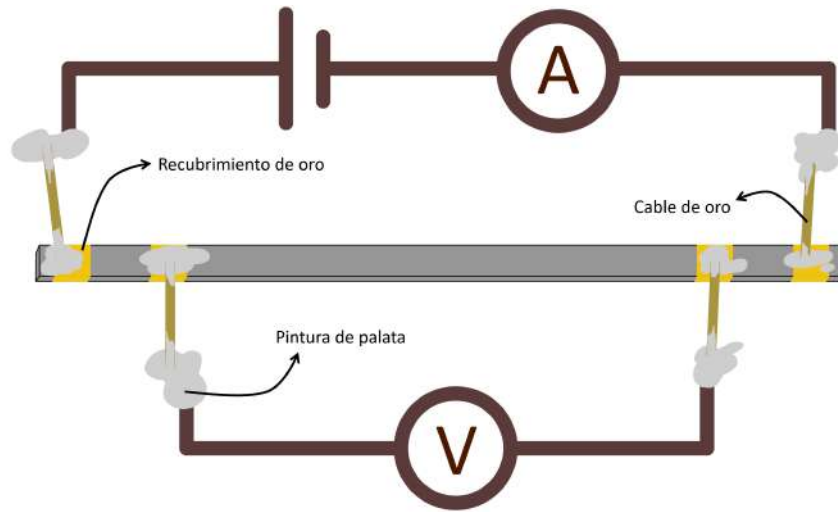


Figura 3.11: Montaje de la muestra para la medición de la resistencia eléctrica.

Para estudiar la dependencia de la resistencia con la temperatura del cristal, el crióstato del laboratorio Q-503 es un equipo adecuado para enfriar la muestra hasta la región de temperaturas de interés. En el caso que el dopaje químico haya sido exitoso en la formación de la fase superconductora esta se manifiesta con medidas de resistencia cero.

3.2.3. Caracterización vibracional: espectro Raman

La espectroscopía Raman sobresale entre los métodos de caracterización por ser un procedimiento relativamente accesible y que no requiere de preparaciones rigurosas de la muestra a analizar. En relación al procedimiento recomendado para obtener un buen espectro, este no va mas allá de ubicar la muestra en el espectroscopio, localizar el punto de interés en la muestra, especificar la longitud de onda del haz incidente y finalmente iniciar la toma de datos. Sin embargo, sí hay una serie de recomendaciones que pueden mejorar la precisión y la confiabilidad del espectro obtenido.

En primer lugar, el estudio de materiales de baja dimensionalidad representa una serie de retos a tratar. En el límite de grosores atómicos, el láser penetra mas allá de la muestra, por lo que los resultados pueden mostrar picos relacionados con la superficie o sustrato donde la muestra reposa. En consecuencia, se recomienda depositar las muestras sobre un material cuyos picos Raman sean conocidos y no

interfieran con los resultados de la muestra. Así mismo, una buena práctica de control es obtener el espectro experimental del sustrato para identificar exactamente las perturbaciones en las medidas de la muestra. En segundo lugar, se incentiva tomar más de un espectro cerca del punto de interés. Esto permite minimizar desviaciones en la ubicación del punto de interés sobre muestras pequeñas, donde la resolución de la cámara y la maniobrabilidad del montaje son una fuente de error significativa.

3.3. Metodología de simulación espectro Raman

El cálculo teórico del espectro Raman es un proceso multifacético. Entre determinar la información cristalográfica, simular y visualizar los resultados, no es fácil encontrar un único programa para todas las tareas en mano. Esta sección del capítulo suministra algunas de las opciones disponibles para cada uno de los tres procesos anteriormente expuestos con el fin de explorar en capítulos posteriores la combinación recomendada para el estudio de materiales como el TaTe₄.

3.3.1. Información cristalográfica del material

a. Repositorios

La información cristalográfica de varios materiales ya ha sido previamente determinada y reportada. Repositorios de libre acceso como materialsproject.org [50] y aflowlib.org [51] contienen una extensa recopilación de estos estudios en línea. Gracias a los archivos de información cristalográfica CIF (por sus siglas en inglés) disponibles en estas plataformas, la información del material puede exportarse con facilidad a otros programas para su uso o modificación.

Además de la información estructural, para definir completamente el sistema se requiere precisar la naturaleza de los átomos al interior de la celda unitaria. Para los cálculos posteriores, los pseudopotenciales de cada elemento presente en el material son esenciales. Repositorios como pseudo-dojo.org [52] proporcionan gratuitamente los archivos necesarios.

b. CrystalMaker

CrystalMaker es una plataforma interactiva para la modelación de cristales y moléculas. Enfocado en la experiencia del usuario, este programa facilita la investigación cristalográfica con una interfaz amigable y de fácil manejo [53]. Así mismo, la plataforma permite exportar e importar diversos formatos de archivo como CIF, facilitando en gran medida la integración de esta herramienta a cualquier flujo computacional.

Cuando el dopaje químico es el principal actor detrás de los cambios en las propiedades del material, herramientas como CrystalMaker son de gran ayuda. El manejo adecuado de la estructura es imperativo para simular adecuadamente el

comportamiento del material dopado. A fin de construir una celda unitaria reproducible que contenga la información del dopaje, la cantidad de átomos dentro de esta suele crecer dramáticamente. Las técnicas convencionales, basadas en la visualización numérica, dificultan el manejo óptimo de estas “superceldas” y mas aún hacen su modificación extremadamente tediosa. Con CrystalMaker la retroalimentación tanto física como numérica permite tomar mejores decisiones respecto a las modificaciones de la estructura cristalina.

Por otra parte, CrystalMaker cuenta con los algoritmos necesarios para el análisis energético y vibracional de moléculas [53]. Con la transformación *crystal to molecule*, el dominio especificado del cristal es apto para someterse a los cálculos. Vale la pena resaltar que el algoritmo no implementa condiciones de frontera periódicas, por lo que todo análisis será de una única molécula en vacío. Tras relajar la molécula con la opción *relax* (optimización de la estructura para minimizar la energía del sistema), la función *vibrate* habilita el ambiente de análisis vibracional. El sistema arroja el espectro infrarrojo tanto de absorción como de reflexión. Adicionalmente, el programa calcula la ubicación de todos los modos de vibración, incluyendo Raman y los 6 modos de frecuencia cero de traslación [53]. Aunque es posible extraer las frecuencias y los vectores propios de cada modo, el sistema no provee información de cuáles son activos para Raman. Por esta razón, para el presente estudio, CrystalMaker se limita a ser la herramienta de edición para las características cristalográficas de los materiales de interés.

3.3.2. Simulación

Para la simulación del espectro Raman, este estudio se enfoca en tres programas: ABINIT, Quantum ESPRESSO y Dalton. Para generar simulaciones suficientemente refinadas como para ser comparables con la realidad, todos los programas anteriormente mencionados requieren de un poder computacional semejante al de un supercomputador. Sin embargo, con las simplificaciones adecuadas y la relajación de los parámetros computacionales, los tres programas permiten hacer un estudio más sencillo pero conclusivo de los materiales con recursos computacionales mucho más accesibles. A continuación se presentan en detalle los tres programas explorados.

a. ABINIT

El cálculo en ABINIT de los espectros Raman comienza por obtener las propiedades del estado base del sistema a estudiar. Para esto se ejecuta el programa principal de ABINIT con un archivo de entrada que incluye los pseudopotenciales de los átomos del sistema, los parámetros de malla en el espacio k así como la energía de corte y el tamaño de la celda unitaria.

Posteriormente se ejecuta de nuevo el programa principal de ABINIT, esta vez configurado para generar bases de datos con información acerca de las derivadas de la energía total. Para este cálculo es importante la salida de la susceptibilidad

de Raman, definida como una tercera derivada mixta de la energía: dos veces con respecto al campo eléctrico con los núcleos estáticos y una vez con respecto a los desplazamientos atómicos.

Después de esto se procesan las bases de datos automáticamente por medio del programa ANADDB, con el que se obtienen archivos de texto de fácil acceso para la visualización de los espectros calculados en el post-procesamiento. ABINIT emplea condiciones de frontera periódicas en las tres direcciones cartesianas, por lo que el cálculo del espectro Raman con este paquete es una aproximación adecuada para simular materiales en bulk.

b. Quantum ESPRESSO

Para realizar el cálculo de las intensidades Raman con Quantum ESPRESSO es necesario ejecutar tres de los programas incluidos en este paquete. En primer lugar se ejecuta `pw.x` para obtener la función de onda optimizada por medio de un cálculo de campo autoconsistente. Esto permite analizar la convergencia para determinar la energía de corte y la resolución de la malla de puntos k a utilizar, además de obtener las posiciones reales de los átomos del cristal en el estado base.

A continuación se ejecuta el programa `ph.x`. Este programa se encarga de calcular las propiedades vibracionales de la molécula o el cristal optimizado anteriormente. Las propiedades de interés a calcular con este programa son la susceptibilidad dieléctrica, las intensidades Raman y la matriz dinámica. La matriz dinámica da la primera derivada de las fuerzas de cada átomo con respecto a cada uno de los desplazamientos atómicos.

Finalmente, el programa `dynmat.x` lee la matriz dinámica producida en el paso previo, la diagonaliza y calcula las intensidades Raman correspondientes a los modos de vibración encontrados anteriormente. El resultado es un archivo de texto en el que se listan las frecuencias Raman y sus correspondientes intensidades. Este archivo se puede leer con facilidad en el post-procesamiento de los datos para producir una gráfica que ilustre el espectro Raman a primer orden (con esta serie de pasos no se calculan los anchos de los picos porque esto requiere la definición de los parámetros para los cálculos a segundo orden, que también se podrían implementar en Quantum ESPRESSO).

Quantum ESPRESSO cuenta con condiciones periódicas en las tres dimensiones espaciales, por lo que es acertado utilizar este paquete para producir simulaciones acertadas de estructuras cristalinas. Un parámetro importante en los archivos de entrada de Quantum ESPRESSO para realizar el cálculo del campo autoconsistente, el primer paso del proceso, es el pseudopotencial de los elementos que componen la molécula a analizar. Se recomienda entonces seleccionar pseudopotenciales que sean acordes a la aplicación deseada.

c. Dalton

La información aquí presentada se basa en la implementación de Dalton a través del módulo de Python `daltonproject` [42] y de la guía del mismo presentada en su documentación oficial [54].

Para simular el espectro Raman de un material, Dalton requiere calcular sus frecuencias vibracionales y las correspondientes intensidades Raman. Las frecuencias vibracionales se obtienen a partir de la matriz hessiana, una matriz que contiene segundas derivadas con respecto a los desplazamientos nucleares. Paralelamente, las intensidades de cada frecuencia vibracional se calculan con los gradientes del tensor de susceptibilidad dieléctrica (llamado también tensor de polarizabilidad).

Para comenzar con este proceso es preciso obtener las propiedades básicas del cristal, como su energía total en el estado base y la densidad de electrones correspondiente. Para este paso los parámetros de entrada son un archivo en formato `.xyz` con las posiciones de los átomos en el cristal, la teoría a utilizar (en este caso DFT, aunque Dalton también cuenta con los algoritmos para otras metodologías como Hartree-Fock, entre otros), y la especificación de las funciones base que se utilizarán. Las funciones base son funciones que se utilizan para representar las funciones de onda electrónicas y cumplen con la tarea de transformar el sistema de ecuaciones parciales a resolver en un sistema lineal de ecuaciones algebraicas. La selección de un conjunto adecuado de funciones base es fundamental, ya que esta determina en gran medida la convergencia de los resultados.

Con los parámetros de entrada se procede a calcular la optimización de la molécula o las posiciones de sus átomos tal que se minimice la energía total. Las coordenadas resultantes se guardan para calcular con estas las propiedades útiles para obtener el espectro Raman a primer orden. Dichas propiedades son las ya mencionadas matriz hessiana y gradientes del tensor de susceptibilidad dieléctrica. Una ventaja de Dalton que permite hacer comparaciones más precisas con resultados experimentales es que este permite establecer directamente la energía de la luz incidente que genera las vibraciones que producen el espectro Raman. Sabiendo que la energía de un fotón es $E = hc/\lambda$, donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda, se puede establecer una relación directa entre la energía especificada al programa y la longitud de onda utilizada en la espectroscopía Raman experimental.

Con estas propiedades se puede llevar a cabo el análisis vibracional que da las frecuencias Raman y sus correspondientes intensidades. En este análisis se diagonaliza la matriz hessiana y se proyectan los grados de libertad rotacionales y vibracionales del sistema. Esto produce un archivo de salida con el espectro Raman a primer orden (sin los anchos de cada pico). Dalton también cuenta con una herramienta para visualizar los espectros que automáticamente les asigna un valor predeterminado de un ancho de 3 cm^{-1} .

Dos aspectos a tener en cuenta al utilizar Dalton son la selección de las funciones

base y las condiciones de frontera del problema. Se reitera que las funciones base son fundamentales para la convergencia de los análisis aquí desglosados y que una mala elección de las mismas puede llevar a tiempos computacionales excesivos que terminan por no producir errores ya sea en la ejecución del código o en los mismos resultados. Por otro lado, las condiciones de frontera en Dalton no son periódicas en ninguna dirección. Esto significa que el programa no tiene en cuenta las simetrías de la molécula para producir una aproximación de un cristal en bulk al reproducir las interacciones generadas por los átomos que no se incluyen dentro de la celda unitaria del archivo de entrada. Lo anterior no es de mayor importancia en el caso de simulaciones con moléculas, pero en el caso de los cristales esto puede producir resultados inesperados o una ausencia de convergencia en los estudios con este programa a menos que se utilicen varios cientos de átomos para acercarse al comportamiento de un cristal real. Vale la pena aclarar que la simulación de un cristal en bulk a partir de una *súper-molécula* no es viable con los recursos computacionales disponibles para el presente estudio. La capacidad computacional requerida para un sistema de estas proporciones se asemeja a las especificaciones de un supercomputador. Por esta razón, la mejor opción para este caso es utilizar programas que ofrezcan simulaciones con condiciones de frontera periódicas con el fin de aproximar el comportamiento de un cristal real con un número de átomos relativamente bajo.

3.3.3. Visualización de resultados

Los programas propuestos para la simulación del espectro Raman carecen de ambientes para la visualización de resultados. Estos algoritmos se limitan a exportar los hallazgos en archivos de salida, cuyo post-procesamiento y visualización se deja a discreción del usuario. Lo referente a los espectros Raman no precisa de algoritmos complejos durante la etapa de post-procesamiento. Con un conocimiento básico de programación se puede estructurar una secuencia de códigos básicos lo suficientemente robusta para un estudio de esta índole.

Python es un lenguaje de programación de alto nivel que permite el desarrollo de ambientes para el manejo de estos datos. Adicionalmente, múltiples paquetes disponibles para este lenguaje como `matplotlib` facilitan la visualización gráfica de los resultados. En este trabajo se utiliza esta herramienta para construir el espectro Raman a partir del archivo de salida proveniente del simulador.

Capítulo 4

Resultados

En este capítulo se reportan los resultados del estudio de sistemas de TaTe_4 dopado. Aunque este trabajo recopila múltiples técnicas de crecimiento, caracterización y análisis, este capítulo se limita a reportar las observaciones del proceso de síntesis y del análisis vibracional. En este ánimo, se le recuerda al lector que el principal objetivo de este documento es proporcionar una guía general para la investigación de materiales de esta naturaleza. Por lo tanto, la discusión a continuación se enfoca en evaluar la efectividad de los procesos mas allá de hacer un reporte refinado de los resultados.

4.1. Crecimiento de monocristales

4.1.1. Crecimiento por flujo

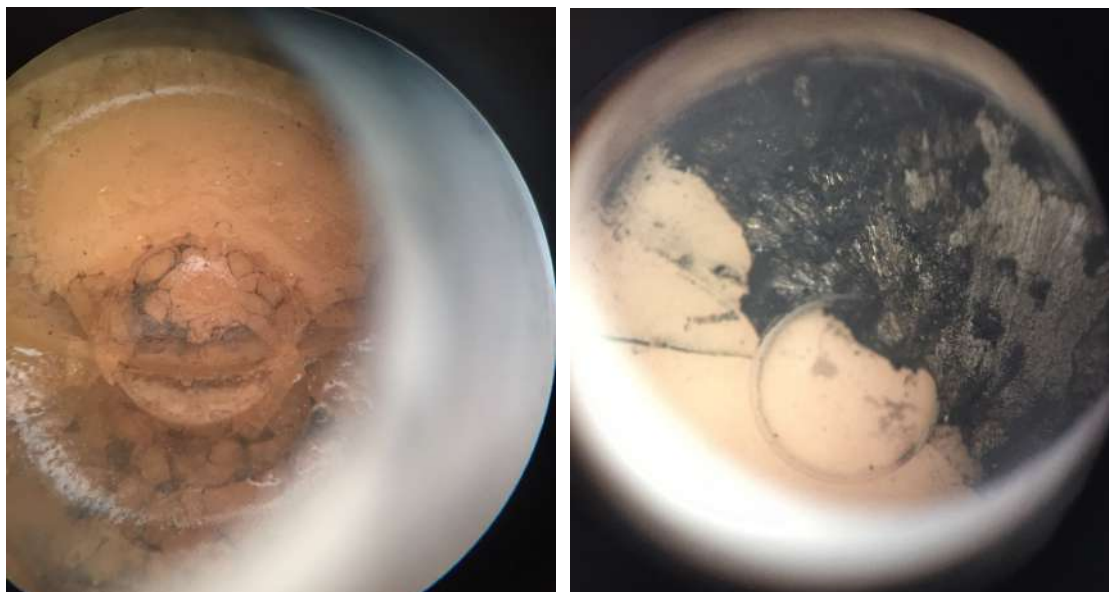
La síntesis de cristales por flujo se utilizó para dos crecimientos de TaTe_4 : uno dopado con cobre otro con selenio. Utilizando la estequiometría y el diagrama de fases binario del tántalo-telurio, se determinaron los pesos de los elementos precursores para ejecutar el proceso. Los pesos medidos para cada uno de los reactivos se indexan en la tabla 4.1. Teniendo en cuenta que en este documento no se consignan resultados para el análisis químico de los crecimientos, la estequiometría previa a la reacción es la única fuente de información que se provee del carácter químico de los materiales sintetizados.

Tabla 4.1: Resumen de la composición química para los crecimientos por flujo.

Nombre	Dopaje	Fórmula química	Gramos reactivo (g \pm 0.0001 g)
CF0014	40 % Cobre	$\text{Te}_{0.99} + (\text{Ta} + 0.4\text{Cu})_{0.01}$	Ta : 0.0147
			Te : 0.9840
			Cu : 0.0025
CF0015	1 % Selenio	$\text{Te}_{0.99} + \text{Ta}_{0.01} + 0.01\text{Se}$	Ta : 0.0149
			Te : 0.9797
			Se : 0.0068

Los cálculos teóricos del peso de la tabla 4.1 se desarrollaron con el fin de obtener 1 gramo de la mezcla de reactivos. Como es evidente en la fórmula química, la cantidad de telurio requerida para la reacción constituye la mayoría de la mezcla. Esto quiere decir que para obtener 1 gramo de la mezcla, la cantidad necesaria de los demás reactivos (en especial de los dopantes) es minúscula. Los pesos tanto del cobre como del selenio se encuentran cerca del límite de la incertidumbre del objeto de medición. En consecuencia, perturbaciones ajena al agente representa una barra de error significativa. Así mismo, los instrumentos de manipulación de reactivo como las espátula y los recortes de papel parafinado ahora representan una fuente importante de error. Semejante a la balanza, la espátula no está diseñada para escalas de este orden por lo que el manejo de precisión resulta casi imposible. Por otra parte, aunque la función principal del papel parafinado es evitar la adherencia de los polvos, a esta escala falla al retener una cantidad significativa del peso. Combinando los efectos anteriormente descritos, el manejo de reactivos en el rango de pesos especificado no es recomendable. La incertidumbre del pesaje de los reactivos es excesivamente elevada para un procedimiento neurálgico para el método de síntesis. Por lo tanto, se recomienda hacer el cálculo estequiométrico de la reacción de TaTe_4 dopado para gramajes superiores a la unidad.

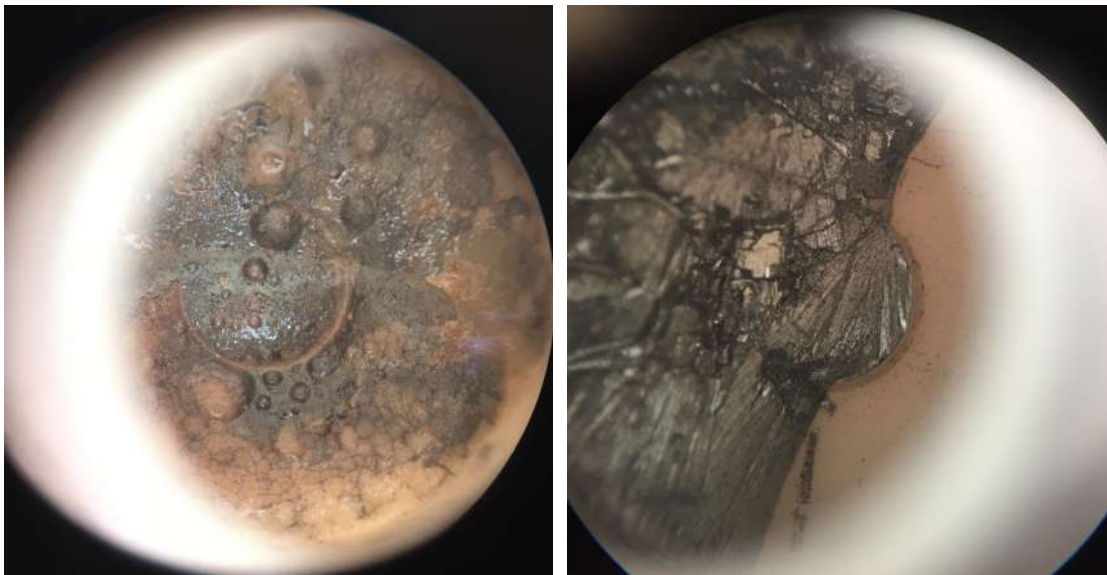
El encapsulamiento de los crisoles con los reactivos se ejecutó sin mayor contratiempo. La secuencia de pasos descrita en la metodología permitió desarrollar el procedimiento de forma segura y con resultados satisfactorios. Ambos crecimientos se dejaron a una presión de aproximadamente -500 mmHg que se verificó con la prueba descrita en el capítulo anterior (figura 3.5).



(a) Crisol A con posible fase desconocida de tantalio, telurio y cobre.

(b) Crisol B con posible fase de telurio puro segregado de la reacción.

Figura 4.1: Imágenes del crecimiento fallido por el método de flujo de TaTe_4 dopado al 40% con cobre.



(a) Crisol A con posible fase desconocida de tantalito, telurio y selenio. (b) Crisol B con posible fase de telurio puro segregado de la reacción.

Figura 4.2: Imágenes del crecimiento fallido por el método de flujo de TaTe_4 dopado al 1 % con selenio.

A primera vista es evidente que los crecimiento por flujo fallaron. Tanto el TaTe_4 dopado con cobre (figura 4.1(a)) como el dopado con selenio (figura 4.2(a)) resultaron en formaciones sólidas cuya apariencia no es semejante a ninguna fase conocida del material en cuestión. En ambos casos, se observa un compuesto sin planos preferenciales de formación. Con un color caramelo levemente transparente y una superficie agrietada, el material sintetizado se asemeja más a una formación salina que a las agujas esperadas para un material cuasi-unidimensional. Esto puede indicar que la presencia de un elemento desconocido al interior de los crisoles de alúmina desestabilizó la reacción química. Adicionalmente, la formación desconocida tiene una apariencia marmoleada, en especial para el crecimiento dopado con selenio. La clara distinción de dos compuestos sugiere que algún reactivo se segregó. Esta es otra posible causa de la formación desconocida que se reporta en las imágenes.

Por otra parte, las figuras 4.1(b) y 4.2(b) muestran las imágenes del segundo crisol de alúmina. Como era de esperarse, en este crisol permaneció el exceso de telurio del sistema. Las líneas en la superficie y el color metálico son indicios de una fase de telurio puro. Así mismo, la acumulación de materia hacia un lado del crisol muestra que durante el centrifugado el material seguía en estado líquido. Esto es un fuerte indicador de una fase de telurio puro de acuerdo al diagrama de fase binario del tantalito-telurio.

Aunque los intentos de síntesis reportados no son exitosos, el crecimiento por flujo es un método interesante que no debe ser descartado para la formación de monocristales de materiales como el TaTe_4 dopado. La sencillez del método evita

la posibilidad del error humano. Así mismo, los pocos pasos hacen del proceso relativamente corto en comparación con otras metodologías de la misma índole. La reacción en estado líquido no requiere de un extenso periodo de tiempo a temperaturas altas, por lo que los recursos del laboratorio se utilizan eficientemente en este proceso de síntesis. Vale la pena resaltar que este método depende fundamentalmente de la temperatura durante la reacción, por lo que se debe disponer de un horno de mufla cuya temperatura no presente desviaciones significativas de la temperatura programada. El horno utilizado para los dos crecimientos reportados mostró fluctuaciones de ± 50 °C, suficiente para desestabilizar la fase y en consecuencia desencadenar posibles reacciones no previstas que resultan en las fases obtenidas.

4.1.2. Crecimiento por transporte de vapor

El crecimiento por transporte de vapor se implementó en cuatro intentos de síntesis del TaTe_4 : dos dopados con cobre y dos con selenio. La estequiometría para la reacción se calculó para obtener 1 gramo del conjunto de reactivos y siguiendo las indicaciones estipuladas en la metodología. La fórmula química y los gramos medidos para cada elemento se encuentran en la tabla 4.2. Nuevamente se recalca que ante la falta de una caracterización química, esta tabla contiene la única información química disponible de los crecimientos.

Tabla 4.2: Resumen de la composición química para los crecimientos por transporte de vapor.

Nombre	Dopaje	Fórmula química	Gramos reactivo (g \pm 0.0001 g)
TV0035	30 % Cobre	$\text{Ta} + 4\text{Te} + 0.3\text{Cu}$	Ta : 0.2554
			Te : 0.7205
			Cu : 0.0274
TV0036	5 % Selenio	$\text{Ta} + 4(0.95\text{Te} + 0.05\text{Se})$	Ta : 0.2656
			Te : 0.7112
			Se : 0.0239
TV0039	40 % Cobre	$\text{Ta} + 4\text{Te} + 0.4\text{Cu}$	Ta : 0.2528
			Te : 0.7123
			Cu : 0.0352
TV0040	10 % Selenio	$\text{Ta} + 4(0.9\text{Te} + 0.1\text{Se})$	Ta : 0.2945
			Te : 0.6831
			Se : 0.0479

Los reactivos se pesaron y se compactaron sin complicaciones importantes. El mecanismo del dado de compresión produjo los cuatro comprimidos de forma rápida y sencilla. Sin embargo, se subestimó la fragilidad del sistema durante el proceso de extracción de los reactivos. Las cuatro muestras se fracturaron levemente en una de sus esquinas, causando la pérdida de una pequeña cantidad del polvo para la reacción. Esta falla no es un factor significativo de error. Sin embargo, esto no es una situación ideal ya que durante el proceso de encapsulamiento de la muestra las partículas sueltas pueden bombearse fuera del sistema.

En la figura 4.3 se muestran los resultados para el crecimiento de TaTe_4 dopado al 30 % con cobre. Como se aprecia en la imagen, la metodología de crecimiento fue exitosa para este compuesto. La estructura creada se orienta en una única dirección preferencial, generando un conglomerado de agujas característico de un material casi-unidimensional. Además de obtener la fase deseada, el proceso de síntesis logró crear estructuras suficientemente robustas como para soportar a procesos de caracterización como medidas de resistencia eléctrica, como se puede apreciar en formaciones como la observada en la parte inferior izquierda de la figura 4.3. Es posible que el dopaje del compuesto sea diferente al deseado. La presencia de material color rojizo puede ser un indicador de cobre segregado, por lo que es necesaria una caracterización química del material para determinar el éxito del dopaje y para proceder con el análisis de las propiedades de la muestra.

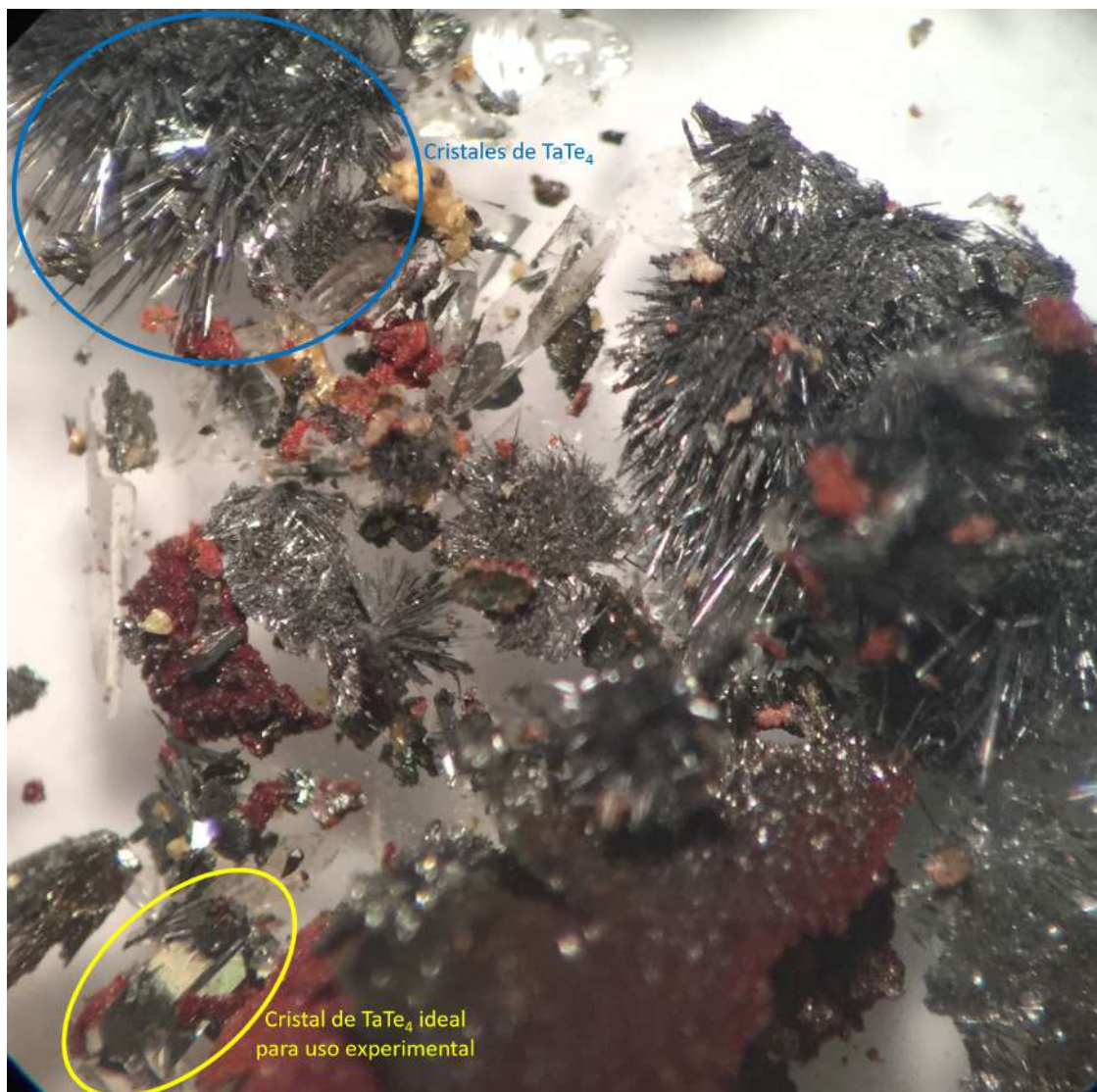


Figura 4.3: Imagen de los cristales del crecimiento por transporte de vapor de TaTe_4 dopados al 30 % con cobre.

Resultados similares se aprecian para el TaTe_4 dopado al 40 % con cobre. Aspectos visuales permiten concluir que el compuesto se depositó en la fase deseada. Como se observa en la imagen de la figura 4.4, el material creció en una dirección preferencial. Las caras planas del material y el bajo grosor de estas indican una estructura monocristalina. Adicionalmente, el color y el brillo de las formaciones evidencian la posible naturaleza metálica del material. Fuera del plano de la figura 4.4, hacia la punta del tubo de cuarzo, se lograron fabricar formaciones en bulk del material análogas a las obtenidas para el dopaje con Cu al 30 %. Esto significa que muestras útiles para tratamientos posteriores se pueden extraer de este crecimiento. Nuevamente se observa una posible segregación del dopante. El anillo color rojizo puede ser cobre puro, por lo que no se tiene certeza si los cristales son de TaTe_4 puro o dopado.



Figura 4.4: Imagen de los cristales del crecimiento por transporte de vapor de TaTe_4 dopados al 40 % con cobre.

El dopaje al 5% con selenio del TaTe_4 muestra formaciones cristalinas. A diferencia de los crecimientos con dopaje de cobre, en este compuesto predominan los cristales en bulk. Como se aprecia hacia el centro de la imagen en la figura 4.5, la metodología produjo muestras prometedoras para aplicaciones y estudios posteriores. De forma similar a las composiciones químicas anteriores, los aspectos visuales permiten suponer que el material formado es TaTe_4 . La presencia de planos, la formación en una dirección preferencial y el aspecto metálico de la superficie son características esperadas de materiales cuasi-unidimensionales como el TaTe_4 . Sin embargo, la presencia de polvillo alrededor de los cristales pone en duda el porcentaje final del dopaje del compuesto. Aunque este bien puede ser residuos del material en su fase policristalina, nuevamente se requiere de una caracterización química para determinar el éxito de la metodología para crecer el material dopado.

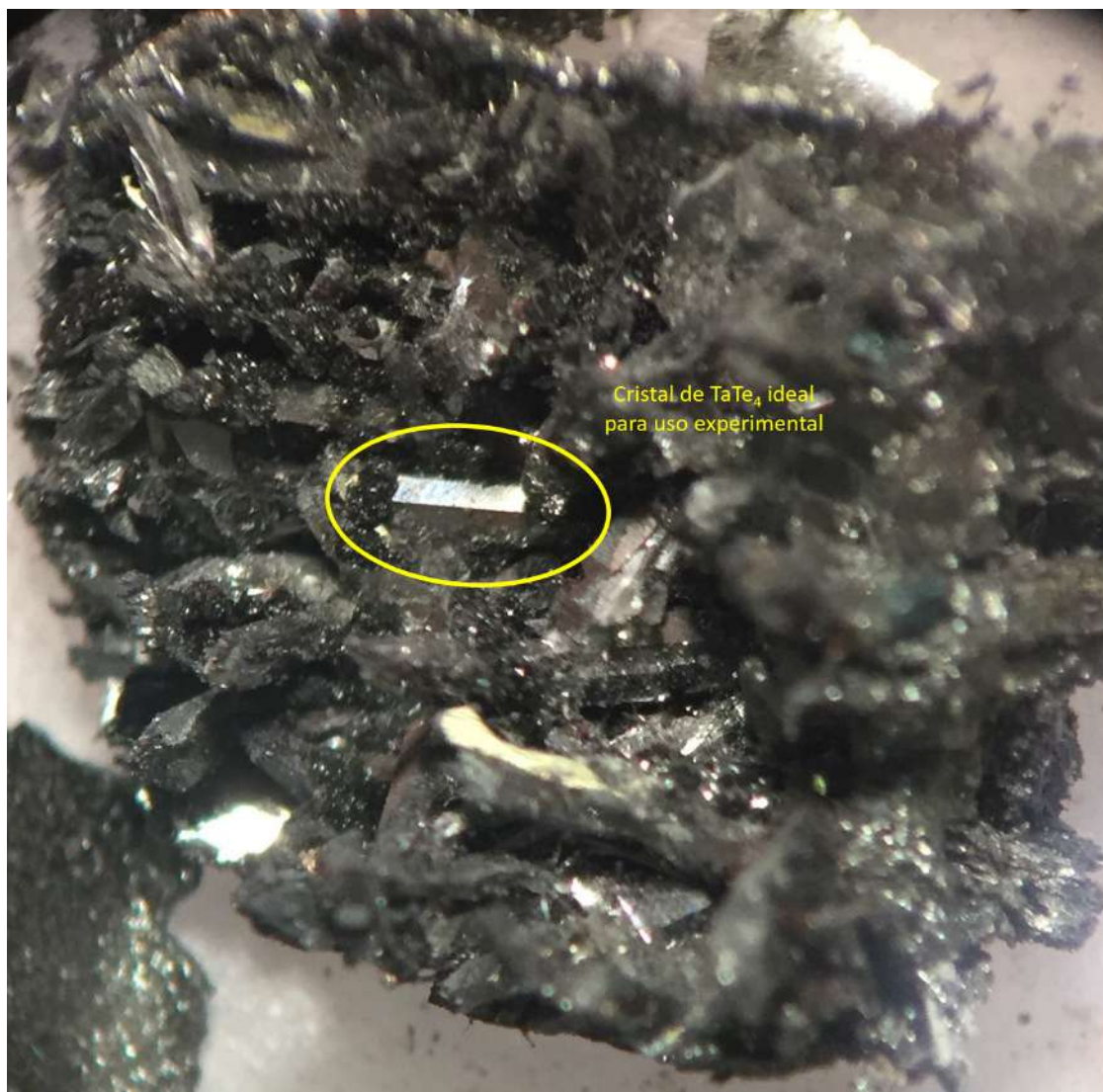


Figura 4.5: Imagen de los cristales del crecimiento por transporte de vapor de TaTe_4 dopados al 5% con selenio.

El crecimiento por transporte de vapor del TaTe_4 dopado al 10 % con selenio resultó en las mismas características descritas anteriormente. En la figura 4.6 se aprecian las agujas del material en bulk. Para este crecimiento vale la pena resaltar el grosor y el largo de las formaciones obtenidas. Esto facilitará el proceso de separación de los cristales de TaTe_4 dopado, lo que permitirá conservar mejor la integridad y el tamaño de la muestra. A diferencia de la síntesis de TaTe_4 dopado al 5 %, en este crecimiento se descubre la presencia de un polvillo rojo muy similar a lo observado para el dopaje con cobre. Esto último puede indicar la presencia de un contaminante (posiblemente cobre) en la muestra o que lo observado en los crecimientos anteriores es una reacción de una naturaleza ajena al cobre. Ahora bien, esto resalta la importancia del proceso de caracterización química para determinar el éxito del crecimiento y del dopaje del sistema TaTe_4 .

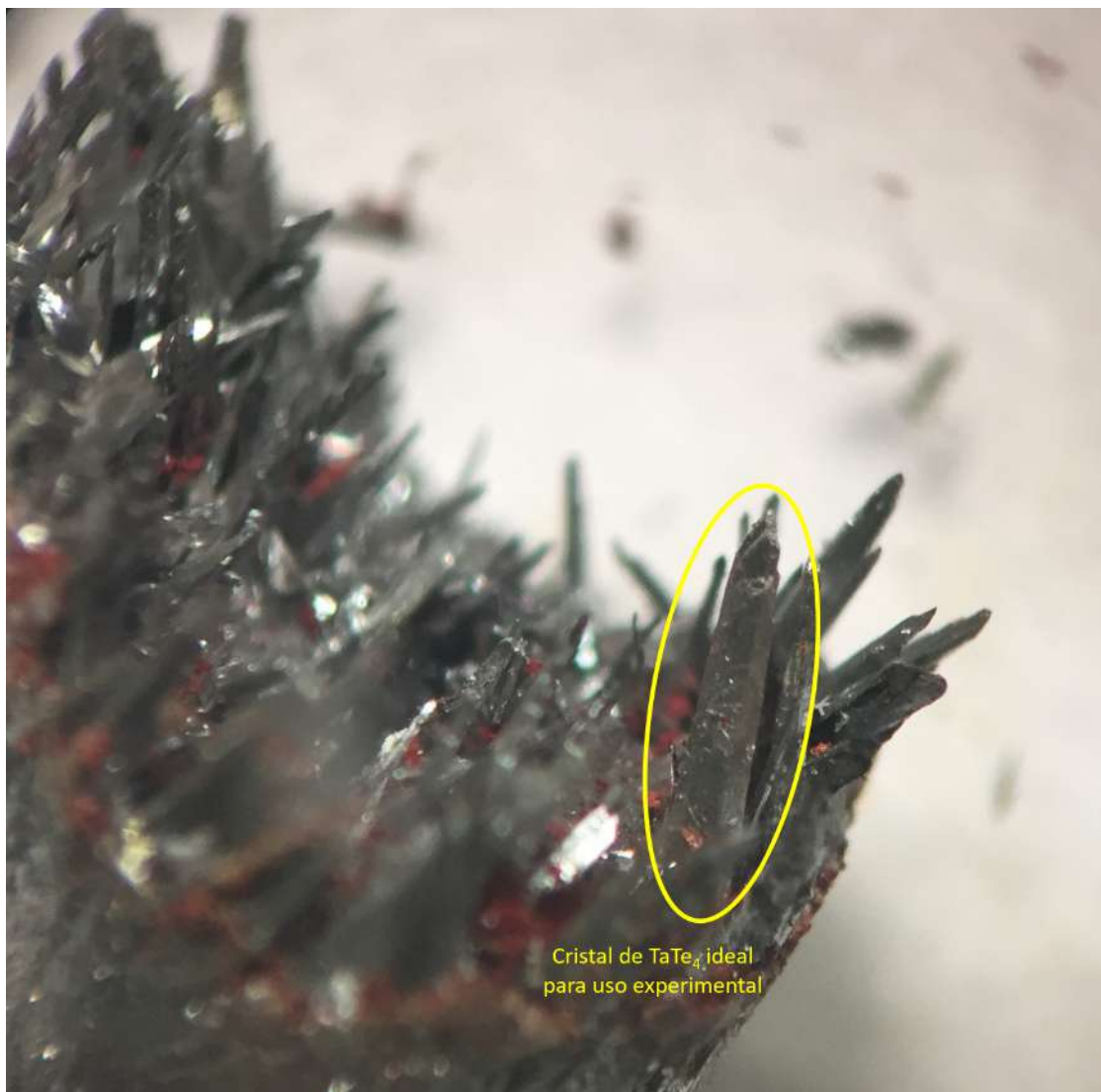


Figura 4.6: Imagen de los cristales del crecimiento por transporte de vapor de TaTe_4 dopados al 10 % con selenio.

El crecimiento por transporte de vapor muestra un éxito rotundo. A pesar de esto, el proceso es muy extenso (15 días en promedio). Esto es un factor a considerar cuando el objetivo es estudiar múltiples combinaciones químicas del material. Para trazar adecuadamente la evolución de las propiedades, se requieren múltiples crecimientos para muestrear todo el espectro de porcentajes de dopaje. Por esta razón, el tiempo es el mayor impedimento que se deriva de esta técnica de crecimiento de monocristales.

4.2. Simulación del espectro Raman

Una vez se altera la estructura del TaTe_4 por medio del dopaje químico, se procede a la caracterización de las propiedades de cada compuesto. Al sintetizar el TaTe_4 con diferentes métodos y porcentajes del dopante, es más fácil delimitar una consecuencia directa del efecto que el agente produce en la red del material. Observar patrones e identificar curvas de transiciones de fase permite no solo maximizar las propiedades de interés como la superconductividad sino también entender la naturaleza de fases poco comprendidas como las CDW.

Para realizar el estudio antes mencionado, es fundamental someter las muestras a numerosos procesos de caracterización para proporcionar observación y conclusiones fundamentadas. En primer lugar la caracterización química de los cristales es primordial para ejecutar comparaciones con la teoría. Por otra parte, la caracterización de las propiedades electrónicas provee una mirada a las propiedades de interés anteriormente mencionadas. Finalmente, la caracterización vibracional del sistema permite observar los cambios que los dopantes causan a la red desde otra perspectiva, ampliando las posibilidades de entender los fenómenos físicos detrás de propiedades como la superconductividad. Aunque en este documento se han desglosado metodologías para la ejecución de estas medidas, este trabajo se limita a reportar los datos experimentales obtenidos por otros investigadores con el fin de ejemplificar cómo se desarrolla un trabajo de investigación experimental de este tipo de materiales y motivar la simulación del espectro del TaTe_4 dopado.

En la sección a continuación se discuten los resultados obtenidos para el estudio experimental del espectro Raman de materiales como el TaTe_4 . Seguidamente se abordan los resultados obtenidos con el uso de herramientas computacionales para construir la estructura cristalina del material, la simulación del espectro Raman y su visualización. Debido a la falta de poder computacional y al nivel elevado de experticia en materia condensada que exige la manipulación de estos programas, los resultados obtenidos son limitados. Tras fallar en la simulación del espectro del TaTe_4 , aquí se consigna los resultados de la simulación del dicalcogenuro de metal de transición MoS_2 . Se espera que con este ejemplo se demuestre la efectividad de la línea de programación propuesta para la obtención del espectro Raman teórico.

4.2.1. Datos experimentales

Las medidas de las propiedades electrónicas del sistema $\text{Ta}_{x-1}\text{Nb}_x\text{Te}_4$ se muestran en la figura 4.7. Los investigadores de la Universidad de los Andes identificaron en sus medidas cambios en las temperaturas críticas de superconductividad al igual que en el comportamiento de fases CDW [24]. Una de sus observaciones más interesantes es la supresión de la onda densidad de carga para uno de los porcentajes de dopaje sintetizados. La figura 4.7(b) muestra cómo la fase CDW identificada a 200 °C para los dopajes más altos de niobio presenta un corrimiento a 250 °C para 40 % de dopaje para posteriormente desaparecer completamente para el material dopado al 20 % y para el TaTe_4 . Este fenómeno indica propiedades de la red del TaTe_4 y similares que suprimen la fase de interés, por lo que posteriores estudios pueden ayudar a entender las razones detrás de este comportamiento.

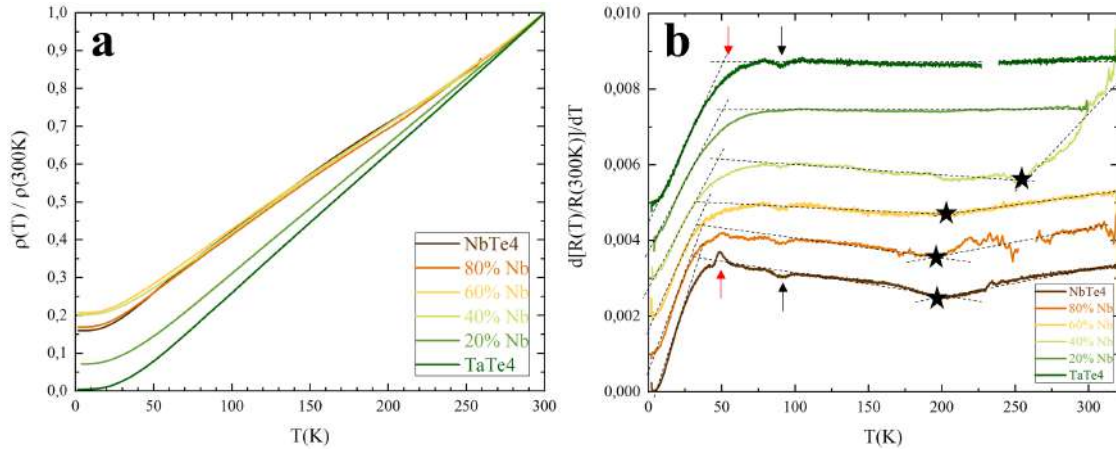


Figura 4.7: Gráficas de la resistividad eléctrica normalizada (a) y de su derivada contra la temperatura (b) para el sistema $\text{Ta}_{x-1}\text{Nb}_x\text{Te}_4$. Las posibles transiciones a diferentes fases CDW se identifican a 200 K (estrellas), 90 K (flechas negras) y 50 K (flechas rojas) [24].

Por otra parte, en otro proyecto investigadoras de la misma institución se dieron a la tarea de obtener el espectro Raman de las muestras de $\text{Ta}_{x-1}\text{Nb}_x\text{Te}_4$. En su investigación observaron corrimientos de los diferentes modos Raman con el cambio en el nivel de dopaje (ver figura 4.8). Entre sus hallazgos, encontraron que uno de los picos desaparece para la misma composición química donde la fase CDW se suprime en la figura anterior.

A partir de esta observación, el interés por el espectro Raman del TaTe_4 dopado se agudiza. El siguiente paso para su entendimiento es entonces comparar los resultados teóricos con simulaciones de los fenómenos a partir de los modelos físicos existentes. Sin embargo, para materiales como el TaTe_4 y especialmente sus compuestos dopados no reportan en la literatura simulaciones exitosas del espectro Raman. Motivado por lo anterior, se estudió la efectividad de los programas disponibles para ejecutar la simulación del espectro para estos materiales.

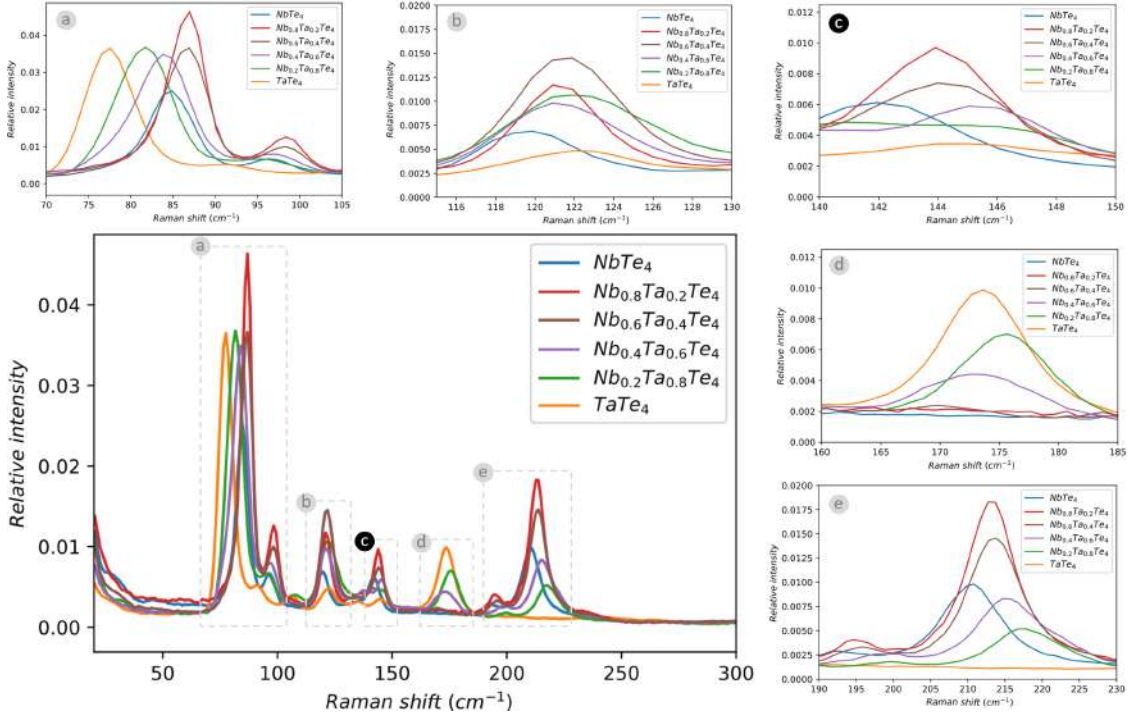


Figura 4.8: Espectros Raman para el sistema $Ta_{1-x}Nb_xTe_4$ a temperatura ambiente. Supresión del pico en (c) para $TaTe_4$ puro y dopado al 20% [23].

4.2.2. Información cristalográfica

La construcción de la celda unitaria para los diferentes crecimientos de $TaTe_4$ dopados se puede hacer con el programa CrystalMaker [53]. Este programa es una herramienta que facilita la creación de las superceldas de las composiciones químicas dopadas a partir del archivo CIF del material no dopado.

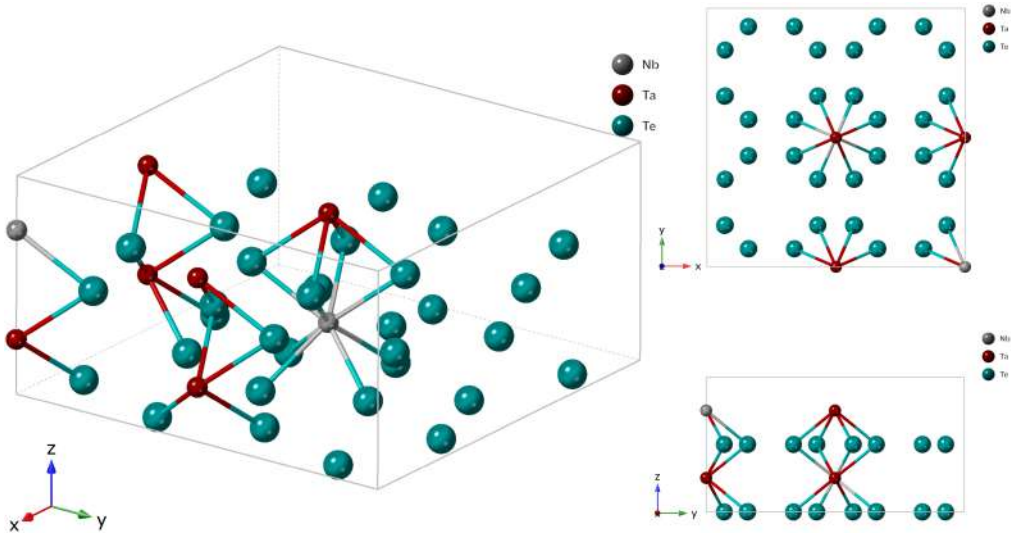


Figura 4.9: Prototipo de supercelda de $TaTe_4$ dopado por sustitución con niobio.

La figura 4.9 muestra una supercelda de TaTe_4 dopado por sustitución con nio-bio aproximadamente al 30 %. Como se aprecia en la figura, la celda consta de más de 50 átomos. Crear esta configuración a partir de los métodos tradicionales (especificar la posición espacial de cada uno de los átomos), es una tarea demorada y sujeta a errores. Gracias a las herramientas y al ambiente de visualización de CrystalMaker, este proceso es ahora relativamente simple. De las diferentes perspectivas presentadas en la figura 4.9 es apreciable el nivel de precisión de este método. Por lo anterior se puede decir que la creación de una supercelda del compuesto dopado fue exitosa.

4.2.3. Simulaciones

En conjunto con los pseudopotenciales, la información cristalográfica provee todos los datos de la estructura del material necesarios para proceder al ambiente de simulación. No obstante, los métodos computacionales utilizados en los programas estudiados para este trabajo requieren de la definición de constantes y parámetros neurálgicos para el proceso de cómputo. Desde la convergencia de los métodos hasta su afinidad con el mundo físico, las entradas del usuario definen inequívocamente los resultados finales que la simulación arrojará. En este orden de ideas, las suposiciones de entrada que solicitan los programas de simulación mencionados requieren de un entendimiento de la materia condensada que sobrepasa el nivel de pregrado.

Para la implementación del programa ABINIT, los parámetros mal definidos no permitieron pasar de la etapa de la relajación de la molécula de TaTe_4 . A pesar de lo anterior, de la investigación, el uso y de los resultados reportados, se considera que este programa es el más robusto y modificable para replicar los resultados observados en el laboratorio. Con unas condiciones de fronteras simétricas en todo el espacio tridimensional, ABINIT simula eficientemente estructuras cristalinas en bulk. Así mismo, el hábil control del código permite modificar todos los parámetros y suposiciones disponibles para el cálculo. Mientras otros programas no permiten la manipulación de ciertos procesos fundamentales, ABINIT da acceso completo a todas las condiciones del proceso de cómputo. Para aprovechar el poder de esta herramienta, los recursos computacionales que este necesita son del nivel de un supercomputador. Con la memoria y la capacidad de implementar los cálculos en paralelo, ABINIT es capaz de procesar simulaciones refinadas para el estudio de materiales como el TaTe_4 .

Quantum ESPRESSO ofrece un nivel de poder y complejidad semejante al de ABINIT. Con la misma libertad en cuestión de parámetros y suposiciones, las simulaciones con este programa proporcionan resultados de la misma calidad de ABINIT. No obstante, la organización de los pasos para la simulación combinada con la segmentación más intuitiva de este programa facilita enormemente su manejo. Una de las ventajas más notorias de esto es que Quantum ESPRESSO solo requiere de un parámetro para indicar si el proceso de cómputo se ejecutará en serie o en paralelo. En contraste, ABINIT solicita una sintaxis y estructuración compleja en el archivo de entrada dependiendo del camino ejecución. Tan solo

con esta diferencia, toda la exploración llevada a cabo en Quantum ESPRESSO se realizó implementando el paralelismo en 32 núcleos. El intento para simular el TaTe_4 también falló en este paquete. La selección inadecuada de los parámetros no permitió que el programa hiciera las correcciones pertinentes para el tratamiento de un material metálico. Esto llevó a la falla del programa durante el cálculo del tensor de susceptibilidad dieléctrica al igual que del vector de polarización. Aunque se logró obtener la posición de los picos Raman para el TaTe_4 por medio de este algoritmo, estos resultados carecen de sentido físico, motivo por el cual se omiten del discurso.

El último programa explorado para la simulación del espectro Raman fue Dalton. Teniendo en cuenta que este programa simula únicamente la molécula de entrada (no ofrece condiciones de frontera periódicas), los resultados que este algoritmo arroja no son comparables con las medidas físicas. Su uso se orienta más hacia la investigación segmentada del compuesto por lo que se consideró apropiado incluir una metodología que facilitara cálculos de esta naturaleza. La simulación de una celda unitaria del TaTe_4 falló. El proceso de relajación de la molécula (estado de mínima energía) no convergió. Con un tiempo de simulación de 10 días, se puede concluir que la optimización de la celda no es posible y su comportamiento se asemeja a los resultados que se obtienen del mismo proceso ejecutado en CrystalMaker (ver figura 4.10).

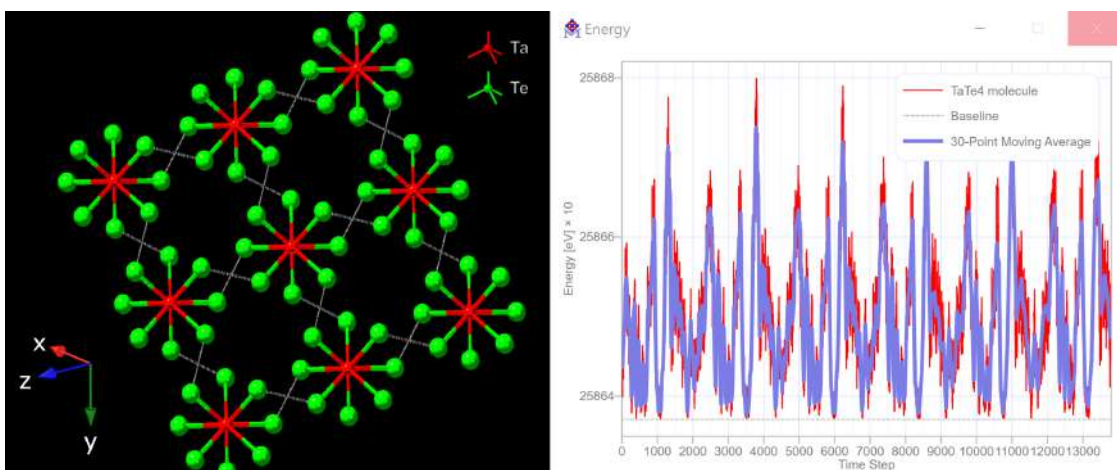


Figura 4.10: Molécula de TaTe_4 y su respectiva gráfica del intento de optimización de la estructural para la mínima energía del sistema en CrystalMaker (no se aprecia convergencia para el número de pasos de tiempo utilizado).

Teniendo en cuenta la naturaleza cuasi-unidimensional del sistema, la no convergencia del compuesto puede ser problema de la molécula de entrada especificada para el programa. Como el sistema utilizado comprendía enlaces de van der Waals, es posible que la optimización de la estructura no fuera capaz de manejar esta molécula adecuadamente sin romperla. Por lo tanto, se concluye que Dalton es el programa ideal para estudiar una sola cadena de TaTe_4 ya que esta estructura es mucho más estable. El estudio de una sola cadena del compuesto cuasi-

unidimensional puede proporcionar información importante de los modos Raman fuertemente relacionados a la estructura que se forma a lo largo de la dirección de crecimiento preferencial del cristal. En este orden de ideas, Dalton es adecuado para un estudio segmentado de la molécula mas no es apto para el estudio de las propiedades del material en bulk.

De la exploración de los tres programas mencionados, es claro el potencial de los algoritmos para obtener el espectro Raman de materiales como el TaTe_4 . Sin embargo, la elección de los parámetros para el estudio aquí registrado no fue la adecuada. Para seleccionar apropiadamente los criterios de simulación, se hacen las siguientes recomendaciones a partir de lo observado en este estudio. En primer lugar se debe conocer a profundidad el formalismo de la materia condensada. Esto es fundamental para poder iterar en el conjunto de parámetros. En segundo lugar, se recomienda estudiar el material de interés en detalle, ya sea experimentalmente o a partir de cálculos de otra índole. Esto permitirá definir un rango permisible para el valor de cada parámetro y asegurara que el conjunto de variables tiene sentido físico. Finalmente, como este proceso es puramente exploratorio, se le recuerda al lector que esto es una práctica de prueba y error donde evaluar múltiples conjuntos de parámetros es importante para refinar la simulación. Si se tienen en cuenta las observaciones anteriores, ABINIT o Quantum ESPRESSO son herramientas poderosas capaces de simular el espectro Raman del TaTe_4 .

En vista de la falla con las simulaciones de TaTe_4 , se utilizó Quantum ESPRESSO para simular el espectro del MoS_2 a modo de prueba del programa con un material no metálico. Tras ejecutar los comandos para el material semiconductor, se obtuvo un archivo de salida que contiene las frecuencias y las intensidades de los picos Raman del material. Así mismo, el código indica el modo de vibración responsable de cada una de las lecturas. A continuación se presenta un extracto del archivo de salida para la simulación de las propiedades vibracionales del MoS_2 .

```
# Resultados (solo lo relevante) de obtención de fotones
# con ph.x

Mode symmetry, D_3h (-62m) point group:

freq ( 1 - 2) =      -21.0 [cm-1]  --> E'      I+R
freq ( 3 - 3) =       -9.6 [cm-1]  --> A''_2    I
freq ( 4 - 5) =      283.0 [cm-1]  --> E''      R
freq ( 6 - 7) =      381.1 [cm-1]  --> E'      I+R
freq ( 8 - 8) =      411.2 [cm-1]  --> A'_1    R
freq ( 9 - 9) =      471.3 [cm-1]  --> A''_2    I

# Resultados (solo lo relevante) de análisis de la matriz
# dinámica con dynmat.x
```

# mode	[cm-1]	[THz]	IR	Raman	depol.fact
1	-0.00	-0.0000	0.0000	0.0083	0.7500
2	0.00	0.0000	0.0000	1.8952	0.7500
3	0.00	0.0000	0.0000	1.9035	0.7500
4	282.99	8.4837	0.0000	0.0084	0.7500
5	282.99	8.4837	0.0000	0.0084	0.7500
6	380.67	11.4123	0.6445	169.5074	0.7500
7	380.67	11.4123	0.6445	169.5074	0.7500
8	411.22	12.3279	0.0000	441.2356	0.1069
9	471.04	14.1213	0.0039	0.0000	0.1096

4.2.4. Visualización

La visualización de los archivos de salida se generó con múltiples líneas de comando en Python. Con la ayuda de la biblioteca `matplotlib`, se logró generar la gráfica del espectro Raman. A modo de ejemplo, se continúa con el procesamiento de los datos para el MoS_2 . En este orden de ideas, se dispone de los datos experimentales de espectro Raman de este material obtenidos en un trabajo propio previo [55]. Esto último se hizo con el fin de verificar la afinidad de los resultados de la simulación con los datos reales del compuesto.

Como se muestra en la figura 4.11, la simulación es exitosa. Teniendo en cuenta que los parámetros de entrada de Quantum ESPRESSO definieron una malla poco fina en el espacio recíproco (ver apéndice D.2.), la afinidad lograda con la simulación con respecto a los datos experimentales es impresionante. De la simulación se obtiene que el pico cerca de 380 [cm^{-1}] corresponde al modo E y que el segundo pico dominante (410 [cm^{-1}]) corresponde al modo A_1 . Estas observaciones coinciden con lo reportando en [55]. Así mismo, aunque la ubicación de los picos es ligeramente diferente a las mediciones experimentales, estas se encuentran dentro de un rango aceptable. La intensidad relativa de los picos también muestra una semejanza importante entre los datos experimentales y la aproximación teórica. A pesar de que factores como el ángulo de incidencia del láser afectan directamente esta medición, la relación de alturas de los dos conjuntos de datos es comparable. A partir de las semejanzas observadas, se considera que el programa Quantum ESPRESSO genera cálculos confiables.

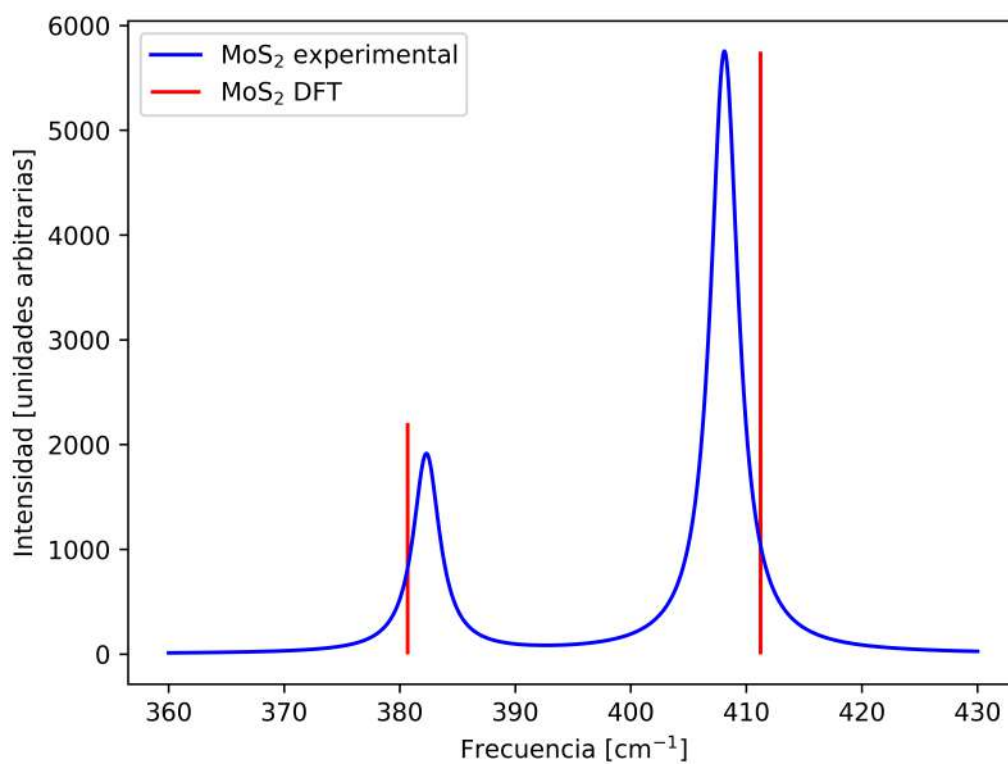


Figura 4.11: Espectros Raman experimental [55] y simulado por DFT en Quantum ESPRESSO del MoS₂.

Capítulo 5

Conclusiones

El estudio de materiales no convencionales ha abierto un nuevo mundo de posibilidades. Con fenómenos como la superconductividad, estos materiales han demostrado poseer propiedades extraordinarias que cautivan el interés de incluso la comunidad no científica. Aunque los esfuerzos por generar conocimiento del área se ha multiplicado en los últimos años, la naturaleza del estado sólido sigue siendo en mayor parte un misterio. Sin embargo, gracias a la experimentación con compuestos como los calcogenuros de metales de transición, lentamente se van refinando los modelos físicos.

El procedimiento experimental para la investigación de materiales consta por lo general de los mismo dos puntos focales. Estos son la modificación del compuesto y la observación de las consecuencias de este cambio en las propiedades del material. Para formaciones cristalinas relativamente desconocidas como el TaTe_4 , no se tiene una secuencia de metodologías clara para desarrollar el ciclo de investigación. Es aquí donde el presente documento ha logrado proponer una combinación de metodologías que permiten estudiar materiales como el TaTe_4 .

La metodología de crecimiento por flujo, aunque resultó en crecimientos fallidos, demostró grandes ventajas frente otros procedimientos. Gracias a la sencillez de sus pasos en conjunto con la poca preparación previa a la reacción química, esta técnica de síntesis se ejecutó en un décimo del tiempo que otras semejantes. Para poder disponer de un campo muestral confiable, la habilidad de sintetizar muestras en poco tiempo es una ventaja que promueve el uso de esta técnica.

Por otra parte, la metodología de crecimiento por transporte de vapor produjo cristales del material de interés. Para todos los crecimientos aquí consignados, los resultados arrojan formaciones monocristalinas orientada a una dirección preferencial. Así mismo, todos los indicadores visuales permiten constatar la formación de la fase de TaTe_4 . Sin embargo, ante la falta de la caracterización química respectiva y la aparición de algunas fases anómalas, no es posible dictaminar la efectividad de esta metodología de síntesis para producir cristales de TaTe_4 dopado.

Contrario al proceso de síntesis de monocristales por el método de flujo, el transporte de vapor consta de una secuencia de pasos compleja. Entre la prepa-

ración de los elementos químicos, la reacción en estado sólido para la creación del compuesto policristalino y el transporte de vapor, esta técnica tarda en promedio 15 días por crecimiento. Teniendo en cuenta que se busca estudiar más de una composición química, los recursos tanto de tiempo como de laboratorio necesarios para una investigación detallada del TaTe₄ son elevados. Por esta razón, aunque el procedimiento cumple con su objetivo, se recomienda explorar otras alternativas más convenientes como el crecimiento por flujo.

Tras el éxito de la síntesis de cristales, se pretendía estudiar la efectividad de los dopantes seleccionados ya sea para intercalarse (dopaje con cobre) o sustituir átomos (dopaje con selenio) dentro de la red del material. Por factores externos de fuerza mayor (cierre de laboratorios por pandemia de COVID-19), esta evaluación no se pudo realizar. Sin embargo, se recalca la importancia de la caracterización química para acotar correctamente los resultados de las propiedades de interés.

Semejante a lo sucedido con la caracterización química, el estudio experimental de las propiedades electrónicas y vibracionales no se pudo realizar. Nuevamente, el documento presentado suple la carencia de datos con la explicación del procedimiento a seguir para cada medición y la relevancia que estas medidas adoptan en el estudio del estado sólido. Con el fin de motivar el estudio del TaTe₄, se proporcionaron mediciones experimentales de otros investigadores (proyectos del grupo de materiales cuánticos de la Universidad de los Andes [23][24]) que muestran la relación entre la supresión de una fase CDW y la desaparición de un pico Raman para cristales de TaTe₄ dopado con niobio.

De la ausencia de simulaciones computacionales para materiales no convencionales como el TaTe₄, se determinó una secuencia de recursos computacionales que pueden producir el espectro Raman teórico del compuesto. Con numerosos intentos fallidos para el material en cuestión, se exploraron tres programas basados en DFT. Tanto para ABINIT como para Quantum ESPRESSO, las referencias en la literatura de su efectividad en la tarea los posicionan como los medios de simulación mas prometedores para simular un espectro comparable con la realidad. En este orden de ideas, se encontró que para utilizar adecuadamente los algoritmos que estos programas ejecutan, el conocimiento de la materia condensada debe ser específico y extenso. A nivel de pregrado, los conocimientos no son suficientes para generar resultados que se puedan reportar para el manejo tan intrincado de metales como TaTe₄.

Al no poder manejar una estructura metálica, con el propósito de probar la efectividad de Quantum ESPRESSO, se simuló el espectro Raman del semiconductor MoS₂. Con resultados no solo exitosos sino además afines a mediciones experimentales reportadas, es posible concluir que Quantum ESPRESSO en conjunto con CrystalMaker y programación básica de Python permiten obtener el espectro Raman de materiales de la misma familia del TaTe₄.

A pesar que no se proporcionan resultados para todas las metodologías propuestas, el discurso logra argumentar las ventajas de su elección. Así mismo, combinan-

do resultados propios a este documento y las observaciones de otros investigadores, se logra ejemplificar el ciclo completo de investigación de materiales con propiedades novedosas. Con esto en mente se concluye que el modelo de investigación aquí propuesto puede ser un buen punto de partida para efectuar investigaciones concluyentes de materiales relativamente desconocidos como los calcogenuros de metales de transición cuasi-unidimensionales.

Apéndice A

Diagrama de fases binario

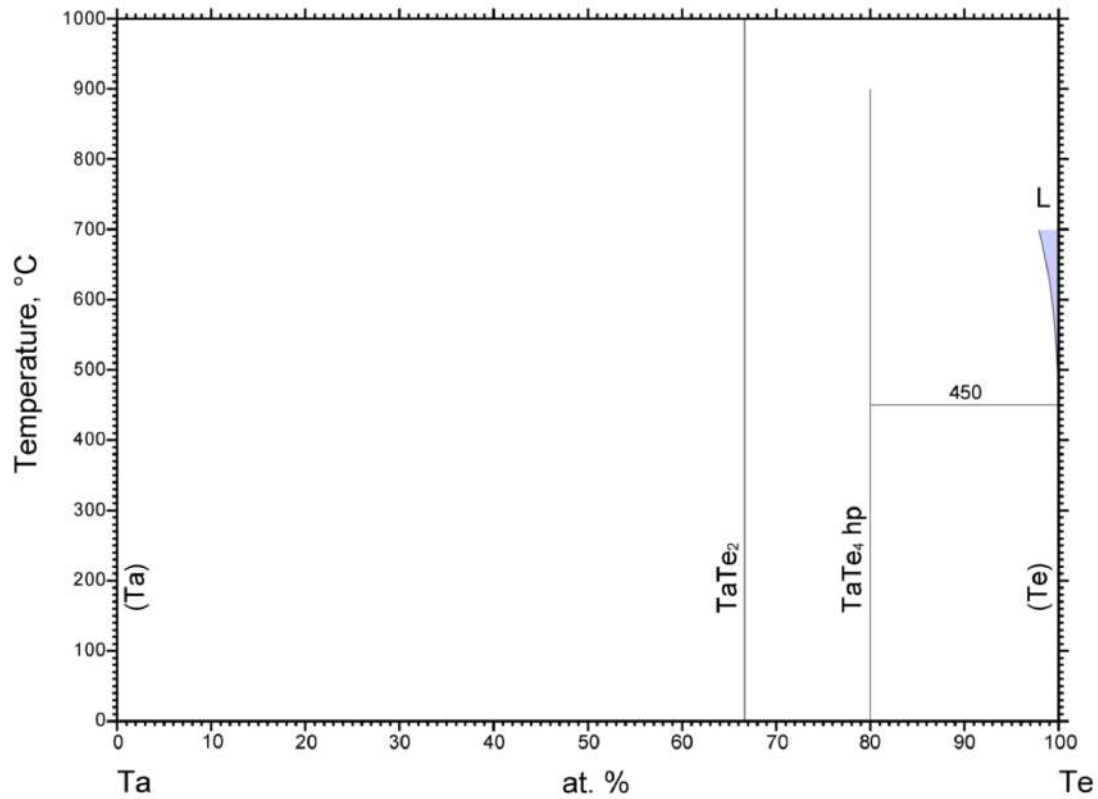


Figura A.1: Diagrama de fases binario para el tántalo - telurio. Tomado de [20].

Apéndice B

Procedimientos detallados para la síntesis de cristales

EPPs: → Guantes { Nitrilo: manipulación + polvos
Vinilo: manipulación
→ Tapabocas
→ Gafas

Cuaderno verde: Registro de crecimientos

Nomenclatura: • CF: crecimiento por flujo
• TV: crecimiento por transporte de vapor } Ej: TV0029 según la convención del curso

Almacenamiento:



Carpeta negra: fichas técnicas de reactivos

Procedimiento pastilla:

ASOS { * Alistar la zona

→ quitar vidriera

* Limpiar dado: • 1^{er} acetona
• 2^{do} isopropanol






(llevar: tarros (precursor y residuos), cepitos, mortero, paños, isopropanol, cuaderno, papel de cera, tijeras, cinta adhesiva, bolsa, gafas de seguridad y partes del dado (llevar en bolsillos de la bata), calculadora



APÉNDICE B. PROCEDIMIENTOS DETALLADOS PARA LA SÍNTESIS DE CRISTALES





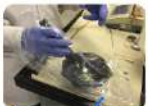



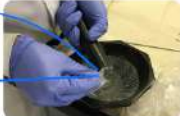
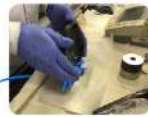


Q301
 ⚠️ **Mixtura**

Repetir para todos los reactivos





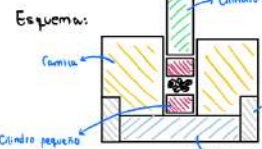
- * Limpiar + papel  limpiar la balanza
- * Limpiar espátula de medición  Proteger con papel
 Revisar Buzija en el centro
- * Revisar libro: cálculo estequiométrico  Registrar en
 * Anotar de dónde proviene el reactivo
 Ej: Tu del laboratorio de química

Ej:
$$\frac{\text{Masa m. S} \cdot \# \text{ moles requerido S}}{\text{Masa m. T}_2 \cdot \# \text{ moles requerido T}_2} \cdot \text{Gramos T}_2 = \text{Gramos S}$$

↳ **Tántulo siempre es la referencia o reactivo más escaso**

- * Recortar papel de cera: cuadrados  + Cuadrado mediano (para guardar la pastilla)
- * Calibrar balanza con papel de cera  → medir → Anotar libro
 ↳ iterar estequiometría
- * Pasar a mortero  → Tapar  → Limpiar espátula con isopropanol
 ↳ Doblar en triángulo
- * Macerar: mov. circular 15-20 min   
 ↳ cubrir con bolsa
 ↳ golpear para entrar polvo
- * Despegar polvo de mortero  
 ↳ cambiar varias veces el papel
 ↳ usar pala medidora y/o papelito
- * Introducir polvo:   
 ↳ Golpear
 ↳ Papel

Fin para crecimiento por flujo
 Almacenar en crisol y seguir a encapsular

- * Armar dado:   
 ↳ Debe estar por su → Ayudar con dado grande para llegar al fondo
- * Cerrar dado:  
 Esquema:
 Cilindro grande
 Cusida
 Cilindro pequeño x2
 Anillo principal (el más alto)
 Bisco inferior

APÉNDICE B. PROCEDIMIENTOS DETALLADOS PARA LA SÍNTESIS DE CRISTALES

Llevar: dado armado , disco y anillo

Sotano Q
 ▲ Gases

* Prensar:



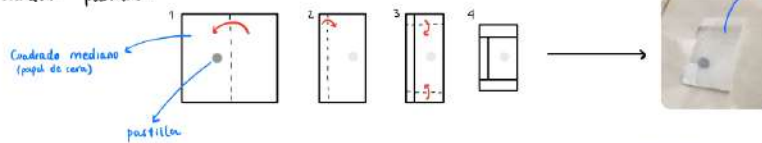
* Añadir última pieza de dado y prensar



Llevar: dado parcialmente armado (sin cilindros) con pastilla dentro y cilindros (llevar en la bota)

Q301

* Guardar pastilla:



* Limpiar todo con isopropanol → Todo lo que entre en contacto con inflamables al tarro



Llevar: todo

Q503

* Aplicar vaselina al dado:



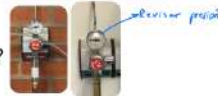
* Guardar todo: → Pastilla a cámara de vacío

Procedimiento encapsulamiento

* Preparar campana de extracción:



* Habilitar flujo de hidrógeno y oxígeno



* T fundición
 1200 Puentes
 ↪ 1500 - 1700 °C

* Conectar el motor para generar vacío




* Evaporar el agua del tubo:




APÉNDICE B. PROCEDIMIENTOS DETALLADOS PARA LA SÍNTESIS DE CRISTALES

*** Subir la temperatura y modular el ancho de la llama :**




- (1) Abrir hidrógeno
- (2) Generar llama con encendedor
- (3) Subir temperatura con oxígeno
- (4) Modular ancho de la llama con el hidrógeno
 - ↳ oxígeno: angosta
 - ↳ hidrógeno: ensancha

*** Aplanar punta:**



Calentar extremo → presionar contra la placa metálica

*** Verificar que esté sellado el extremo:**



Insertar tubo (rotar y empujar) → Apretar tornillo

Si está bien sellado la presión generada por la bomba es de 500-600 mmHg


*** Formar el cuello:** • Temperatura de llama entre 1500-1700 °C
• Ancho de llama ~ 5 mm

Q501
⚠ Gafas

Introducir pastilla en el tubo → Sin guantes → mover lado-lado


Introducir lana-envases-lana → Guantes → introducir lana-envases-lana

↳ lana de cuarzo manipular únicamente dentro de la campana de extracción




rotar

Cuando ceda el material → retirar de la llama




elongar ligeramente



Dejar enfriar

*** Extraer aire y purgar:**




- (1) Bombear 5-7 min
- (2) Purgar con nitrógeno → Bombear 2min
- (3) Cerrar registro de nitrógeno

Ⓝ

* Para flujo: Purgar con oxígeno y dejar presión en aprox. -500 [mmHg]

*** Cerrar cuello:**




Rotar ligeramente

Continuar bombeando durante sellado


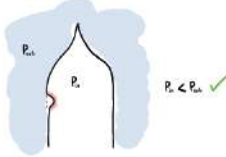
llama corta, delgada, no muy caliente

*** Redondear el extremo:**




APÉNDICE B. PROCEDIMIENTOS DETALLADOS PARA LA SÍNTESIS DE CRISTALES

- * Comprobar vacío:

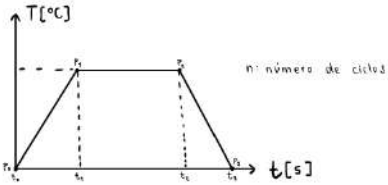


- * Cerrar registros de nitrógeno, hidrógeno y oxígeno


Valvulas → Control de gases → Consumir gas restante en las mangueras
- * Recoger y limpiar
- * Almacenar




Procedimiento horno

- * Definir y programar la rampa de temperatura:


- * Sacar y anotar en cuaderno las pastillas

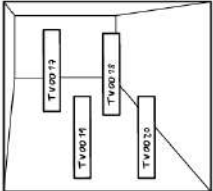


Ej: cuaderno → Fecha
→ # crecimiento
- *



Dibujar el orden en el que se colocan en el horno

Ej:


- * Cerrar e iniciar ciclo.

Apéndice C

Bitácora de laboratorio

SEMANA 1

Enero 24: • Transporte de vapor: (1) TV0035 \rightarrow Ta + 4Te + 0.3Cu
 Ta: 0.2547 [g] (0.2554 [g])
 Te: 0.7184 [g] (0.7205 [g])
 Cu: 0.0269 [g] (0.0279 [g]) } Pastilla rota

(2) TV0036 \rightarrow Ta + 4(0.95Te + 0.05Se)
 Ta: 0.2655 [g] (0.2656 [g])
 Te: 0.7114 [g] (0.7112 [g])
 Se: 0.0232 [g] (0.0231 [g]) } Pastilla rota

Enero 27: • Flujo: (1) CF0014 \rightarrow Te_{0.99} + (Ta + 0.9Cu)_{0.01} \rightarrow Muy poca durante pérdidas en transporte significativas
 Ta: 0.0141 [g] (0.0147 [g])
 Te: 0.9839 [g] (0.9840 [g])
 Cu: 0.0020 [g] (0.0025 [g])

(2) CF0015 \rightarrow Te_{0.99} + Ta_{0.01} + 0.01Se
 Ta: 0.0141 [g] (0.0149 [g])
 Te: 0.9798 [g] (0.9797 [g])
 Se: 0.0061 [g] (0.0068 [g])

* Encapsulamiento: CF0014 , CF0015

Enero 28: □ Horno: CF0014 , CF0015

Rampa: $3h \uparrow 700^{\circ}C \xrightarrow{5h} 500^{\circ}C \xrightarrow{\dots (6sh)}$ (W501)

Hora inicio 11:00 am , Final ciclo Viernes 1-02-20 12:00 pm
 Revisión \rightarrow 29/01: T = 650°C (9:30 am) \rightarrow Temperatura fluctúa entre $\pm 50^{\circ}C$
 \rightarrow 30/01: T = 570°C (1pm)

SEMANA 2

APÉNDICE C. BITÁCORA DE LABORATORIO


Enero 30: • Transporte de vapor: (1) TV0039 → Ta + 4Te + 0.9Cu
 Ta: 0.2525 [g] (0.2528 [g])
 Te: 0.7121 [g] (0.7123 [g])
 Cu: 0.0354 [g] (0.0352 [g]) } Pastilla rota

(2) TV0040 → Ta + 4(0.9Te + 0.1Se)
 Ta: 0.2945 [g] (0.2945 [g])
 Te: 0.6835 [g] (0.6831 [g])
 Se: 0.0477 [g] (0.0479 [g]) } Pastilla rota (Presión más alta) ^{Levemente}

Enero 31: Δ Centrifugado: CF0014, CF0015 (Fin horno: 1:00 pm [495 °C])
 → No tanto material en la punta después de centrifugado
 → Punta rota después de centrifugado

Febrero 3: * Encapsulamiento: TV0035, TV0036, TV0039, TV0040 } Purgado 2 veces con argón
 Saldado con argón: -400[mmHg] Saldado con argón: -500[mmHg]

Febrero 5: □ Horno: TV0035, TV0036, TV0039, TV0040
 Rampa: 5h ↑ 400 °C ↓ ^{96 h}
 Hora inicio 9:30 am, Final ciclo Domingo 10-02-20 2:30 pm
 Revisión → 5/02: T = 356 °C (1:46 pm) → Temperatura estable
 → 7/02: T = 400 °C (7:29 am)
 (Sacado del horno: Febrero 13)
 • Muy poco Te separado.
 • Se observa separación de Te en las paredes pero no en la punta.
 • La diferencia en la cantidad de argón no mostró cambios significativos en la difusión del telurio.



Febrero 13: * Encapsulamiento: 0.093 [g] Yodo + { TV0035 (0.4995 [g]) → Tubo 16[cm]
 TV0036 (0.5999 [g])
 TV0039 (0.6043 [g]) } Tubo 18[cm]
 TV0040 (0.5995 [g]) } Purgado 2 veces Nitrógeno

Febrero 14: □ Horno (Universidad Central): TV0035, TV0036, TV0039, TV0040
 Rampa: 3 1/2 ↑ 400 °C ↓ ^{10 días}
 Hora inicio 3:30 pm, Final ciclo Lunes 24-02-20 5:30 pm
 Revisión → 11/03: OK
 (Horno apagado: Febrero 25) → Capa de aprox. 0.5 [cm] de fibra de vidrio

SEMANA 3

SEMANA 4

SEMANA 5

Febrero 17: **Revisión Cristales**: CF0014, CF0015

No exitoso:

- Formación de cristales de material o fase desconocida, parecido a cristales de sal (color blanco-opaco)
 - Posibles fuentes de error:
 - Crisol contaminado
 - Fluctuación del horno
- Aparente separación completa del telurio
- Telurio puro se depositó en las puntas del tubo de cuarzo
- Material adherido muy fuertemente a la superficie del crisol
 - Imposible reutilizar los cristales


Ambos crecimientos mostraron los mismos resultados

SEMANA 6

Febrero 28: **Horno (Universidad Central)**: TV0035, TV0036, TV0039, TV0040

Crecimientos sacados del horno:

- Aparente éxito: crecimiento de cristales evidente a la vista
 - Cantidad de cristales menor a la esperada
 - Posibles fuentes de error:
 - Mucha lana de vidrio en los extremos
 - Tubos de cobre vertidos muy hacia el centro del horno
 - Puntas deben estar más de los extremos del horno
 - los de cobre presentan aparente segregación del elemento
 - Anillo color café-rojizo



SEMANA 7

Marzo 5: **Revisión Cristales**: TV0035, TV0036, TV0039, TV0040

Exitosos:

- Formación de cristales en todos los crecimientos.
 - TV0036, TV0040
 - Depaje con selenio muestra cristales de buen tamaño.
 - Buena cantidad de cristales en la punta.
 - Estructuras en forma de aguja con caras planas indican la formación de la fase deseada.
 - TV0035, TV0039
 - Estructuras en forma de aguja con caras planas indican la formación de la fase deseada.
 - Algunas agujas son demasiado delgadas para uso experimental.
 - Anillo y polvo color café-rojizo indica segregación del cobre.

Apéndice D

Archivos de entrada simulación espectro Raman

D.1. ABINIT

```
ndtset 6  udtset 6 1

#Definition of the unit cell and ecut,
acell 12.5298 12.5298 13.1029
ecut:? 6    ecut+? 2

#First dataset : find the optimal bond length
natom?1 10
ionmov?1 22
ntime?1 10
tolmxf?1 5.0d-4

xcart?1 0.00000    0.00000    3.27572685
        0.00000    0.00000    9.82719946
        10.76465479    4.03220312    6.5514726
        8.49758815    1.76513648    0.00000
        8.49758815    10.76465479    6.5514726
        1.76513648    8.49758815    6.5514726
        1.76513648    4.03220312    0.00000
        4.03220312    10.76465479    0.00000
        10.76465479    8.49758815    0.00000
        4.03220312    1.76513648    6.5514726

toldff?1 5.0d-5
nband?1 5
```



```
#Definition of the atom types
ntypat 2
znucl 52 73

#Definition of the atoms
typat 2 2 1 1 1 1 1 1 1 1

#Definition of the k-point grid
kptopt 1
ngkpt 2 2 2
nshiftk 1
shiftk
  0 0 0

#Definition of the SCF procedure
nstep 10
diemac 12
```

```
TaTe4_2.in
TaTe4_2.out
TaTe4_2i
TaTe4_2o
TaTe4_2
Pseudo/Te.psp8
Pseudo/Ta.psp8
```

D.2. Quantum ESPRESSO

Aquí se presentan los archivos de entrada utilizados para la simulación exitosa del espectro Raman del MoS₂ que se muestra en la figura 4.11.

```
&CONTROL
  calculation = "relax",
  prefix      = "MoS2",
  pseudo_dir  = "pseudos",
  outdir      = "tmp",
/
&SYSTEM
 ibrav      = 4,
  celldm(1) = 5.95799552,
  celldm(3) = 14.5844,
```

APÉNDICE D. ARCHIVOS DE ENTRADA SIMULACIÓN ESPECTRO RAMAN

```
    nat      = 3,  
    ntyp     = 2,  
    ecutwfc  = 120.D0, !better 120  
/  
&ELECTRONS  
    conv_thr = 1.D-8,  
    mixing_beta = 0.7,  
/  
&IONS  
/  
ATOMIC_SPECIES  
    Mo 95.95 Mo.upf  
    S 32.06 S.upf  
ATOMIC_POSITIONS crystal  
S 1/3 2/3 0.4642  
Mo 2/3 1/3 0.5  
S 1/3 2/3 0.5358  
K_POINTS (automatic)  
    3 3 3 1 1 1
```

Propiedades vibracionales MoS2

```
&inputph  
    tr2_ph=1.0d-14,  
    prefix='MoS2',  
    amass(1)=95.95,  
    amass(2)=32.06,  
    outdir='tmp',  
    epsil=.true.,  
    trans=.true.,  
    lraman=.true.,  
    asr=.true.,  
    fildyn='dmat.mos2'  
/  
0.0 0.0 0.0
```

```
&input  
    fildyn='dmat.mos2',  
    asr='crystal'  
/  

```

D.3. Dalton

```

import matplotlib.pyplot as plt
import daltonproject as dp

# optimización de la molécula
dft = dp.QCMethod('DFT', 'CAMB3LYP')
tate4 = dp.Molecule(input_file='TaTe4.xyz')
basis = dp.Basis(basis='ANO-RCC')
geo_opt = dp.Property(geometry_optimization=True)
opt_output = dp.lsdalton.compute(tate4, basis, dft, geo_opt)
tate4.coordinates = opt_output.final_geometry

# propiedades vibracionales
props = dp.Property(hessian=True, dipole_gradients=True,
                    polarizability_gradients={'frequencies': [0.085645399491]})
prop_output = dp.lsdalton.compute(tate4, basis, dft, props)

# análisis de las propiedades
vib_ana = dp.vibrational_analysis(molecule=tate4,
                                  hessian=prop_output.hessian,
                                  dipole_gradients=
                                  prop_output.dipole_gradients,
                                  polarizability_gradients=
                                  prop_output.polarizability_gradients)

# generación de las gráficas
fig, ax1 = plt.subplots()
ax1 = dp.spectrum.plot_ir_spectrum(vib_ana, ax=ax1, color='blue',
                                   label='IR')

ax2 = ax1.twinx()
ax2 = dp.spectrum.plot_raman_spectrum(vib_ana, ax=ax2, color='red',
                                       label='Raman')

fig.legend(loc='center')
plt.savefig('raman_tate4.png', dpi = 600)

```

Bibliografía

- [1] U. Mizutani, M. Inukai, H. Sato y E. Zijlstra, «Electron Theory of Complex Metallic Alloys», en *Physical Metallurgy* (Elsevier, 2014), págs. 103-202.
- [2] E. Navarro-Moratalla, J. O. Island, S. Mañas-Valero, E. Pinilla-Cienfuegos, A. Castellanos-Gomez, J. Quereda, G. Rubio-Bollinger, L. Chirolli, J. A. Silva-Guillén, N. Agraït, G. A. Steele, F. Guinea, H. S. J. van der Zant y E. Coronado, «Enhanced superconductivity in atomically thin TaS₂», *Nature Communications* **7**, 11043 (2016).
- [3] A. Larkin e I. Ismail, «Superconductivity: General Aspects», en *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* (Elsevier, 2017), págs. 95-98.
- [4] G. Grüner, «The dynamics of charge-density waves», *Reviews of Modern Physics* **60**, 1129-1181 (1988).
- [5] P. Lazar, J. Martinová y M. Otyepka, «Structure, dynamical stability, and electronic properties of phases in TaS₂ from a high-level quantum mechanical calculation», *Physical Review B* **92**, 224104 (2015).
- [6] P. Jensen Ray, «Structural Investigation of La_{2-x}Sr_x-CuO_{4+y}», Tesis de mtría. (University of Copenhagen, Niels Bohr Institute, Copenhaguen, Denmark, 2015).
- [7] K. Cho, M. Kończykowski, S. Teknowijoyo, M. A. Tanatar, J. Guss, P. B. Gartin, J. M. Wilde, A. Kreyssig, R. J. McQueeney, A. I. Goldman, V. Mishra, P. J. Hirschfeld y R. Prozorov, «Using controlled disorder to probe the interplay between charge order and superconductivity in NbSe₂», *Nature Communications* **9**, 2796 (2018).
- [8] X. Yang, Y. Zhou, M. Wang, H. Bai, X. Chen, C. An, Y. Zhou, Q. Chen, Y. Li, Z. Wang, J. Chen, C. Cao, Y. Li, Y. Zhou, Z. Yang y Z.-A. Xu, «Pressure induced superconductivity bordering a charge-density-wave state in NbTe₄ with strong spin-orbit coupling», *Scientific Reports* **8**, 6298 (2018).
- [9] S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O. V. Yazyev y A. Kis, «2D transition metal dichalcogenides», *Nature Reviews Materials* **2**, 17033 (2017).
- [10] T. Heine, «Transition Metal Chalcogenides: Ultrathin Inorganic Materials with Tunable Electronic Properties», *Accounts of Chemical Research* **48**, 65-72 (2014).

-
- [11] H. Kamimura, ed., *Theoretical Aspects of Band Structures and Electronic Properties of Pseudo-One-Dimensional Solids* (Springer Netherlands, 1985), págs. 163-229.
- [12] P. Monceau, «Electronic crystals: an experimental overview», *Advances in Physics* **61**, 325-581 (2012).
- [13] M. Monteverde, J. Lorenzana, P. Monceau y M. Núñez-Regueiro, «Quantum critical point and superconducting dome in the pressure phase diagram of TaS₃», *Physical Review B* **88**, 180504(R) (2013).
- [14] Y. Yuan, W. Wang, Y. Zhou, X. Chen, C. Gu, C. An, Y. Zhou, B. Zhang, C. Chen, R. Zhang y Z. Yang, «Pressure-Induced Superconductivity in Topological Semimetal Candidate TaTe₄», *Advanced Electronic Materials* **6**, 1901260 (2020).
- [15] S. Cai, E. Emmanouilidou, J. Guo, X. Li, Y. Li, K. Yang, A. Li, Q. Wu, N. Ni y L. Sun, «Observation of superconductivity in the pressurized Weyl-semimetal candidate TaIrTe₄», *Physical Review B* **99**, 020503(R) (2019).
- [16] S. Kitou, A. Nakano, S. Kobayashi, K. Sugawara, N. Katayama, N. Maejima, A. Machida, T. Watanuki, K. Ichimura, S. Tanda, T. Nakamura y H. Sawa, «Effect of Cu intercalation and pressure on excitonic interaction in 1T-TiSe₂», *Physical Review B* **99**, 104109 (2019).
- [17] R. Ang, Z. C. Wang, C. L. Chen, J. Tang, N. Liu, Y. Liu, W. J. Lu, Y. P. Sun, T. Mori e Y. Ikuhara, «Atomistic origin of an ordered superstructure induced superconductivity in layered chalcogenides», *Nature Communications* **6**, 6091 (2015).
- [18] I. Fisher, M. Shapiro y J. Analytis, «Principles of crystal growth of intermetallic and oxide compounds from molten solutions», *Philosophical Magazine* **92**, 2401-2435 (2012).
- [19] P. Giraldo, *Crecimiento de cristales por transporte de vapor y por flujo*, 2019.
- [20] H. Okamoto, «Binary Alloy Phase Diagrams — Ta-Te (Tantalum-Tellurium)», en *Alloy Phase Diagrams* (ASM International, 2016).
- [21] W. Callister, *Fundamentals Of Materials Science And Engineering*, 5.^a ed. (John Wiley & Sons, 2001).
- [22] M. W. Iqbal, K. Shahzad, R. Akbar y G. Hussain, «A review on Raman finger prints of doping and strain effect in TMDCs», *Microelectronic Engineering* **219**, 111152 (2020).
- [23] N. Cardona Cañaverl, N. G. Vera Castillo y P. Giraldo-Gallo, «Espectroscopía Raman en calcogenuros de metales de transición cuasi-1D», Proyecto final de la clase de Laboratorio Intermedio, FISI2051, de la Universidad de los Andes en el segundo semestre de 2019, 2019.
- [24] J. D. Salcedo y P. Giraldo-Gallo, *Síntesis del sistema Ta_{x-1}Nb_xTe₄ y análisis de propiedades eléctricas*, 2019.
-

- [25] J. C. Bennett y F. W. Boswell, «Charge Density Wave Phase Transitions and Microstructures in the TaTe₄ — NbTe₄ System», en *Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures* (Springer Netherlands, 1999), págs. 69-120.
- [26] L. D. Landau, «The Theory of a Fermi Liquid», *Soviet Physics Journal of Experimental and Theoretical Physics* **3** (1957).
- [27] G. R. Stewart, «Unconventional superconductivity», *Advances in Physics* **66**, 75-196 (2017).
- [28] B. Keimer, S. A. Kivelson, M. R. Norman, S. Uchida y J. Zaanen, «From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides», *Nature* **518**, 179-186 (2015).
- [29] P. Schmidt, M. Binnewies, R. Glaum y M. Schmidt, «Chemical Vapor Transport Reactions—Methods, Materials, Modeling», en *Advanced Topics on Crystal Growth* (InTech, feb. de 2013), págs. 227-306.
- [30] A. Sefat, *Flux Method for Preparing Crystals*, Oak Ridge National Laboratory, Division of Materials Science and Engineering, 2009.
- [31] E. Smith y G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach* (John Wiley & Sons, 2005).
- [32] R. R. Jones, D. C. Hooper, L. Zhang, D. Wolverson y V. K. Valev, «Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers», *Nanoscale Research Letters* **14**, 231 (2019).
- [33] L. A. Woodward, «General Introduction», en *Raman Spectroscopy: Theory and Practice* (Plenum Press, 1967).
- [34] P. J. Hasnip, K. Refson, M. I. J. Probert, J. R. Yates, S. J. Clark y C. J. Pickard, «Density functional theory in the solid state», *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **372**, 20130270 (2014).
- [35] R. O. Jones y O. Gunnarsson, «The density functional formalism, its applications and prospects», *Reviews of Modern Physics* **61**, 689-746 (1989).
- [36] P. Hohenberg y W. Kohn, «Inhomogeneous Electron Gas», *Physical Review* **136**, B864-B871 (1964).
- [37] W. Kohn y L. J. Sham, «Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects», *Physical Review* **140**, A1133-A1138 (1965).
- [38] X. Gonze, F. Jollet, F. A. Araujo, D. Adams, B. Amadon, T. Applencourt, C. Audouze, J.-M. Beuken, J. Bieder, A. Bokhanchuk, E. Bousquet, F. Bruneval, D. Caliste, M. Côté, F. Dahm, F. D. Pieve, M. Delaveau, M. D. Gennaro, B. Dorado, C. Espejo, G. Geneste, L. Genovese, A. Gerossier, M. Giantomassi, Y. Gillet, D. Hamann, L. He, G. Jomard, J. L. Janssen, S. L. Roux, A. Levitt, A. Lherbier, F. Liu, I. Lukačević, A. Martin, C. Martins, M. Oliveira, S. Poncé, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, A. Romero, B. Rousseau,

- O. Rubel, A. Shukri, M. Stankovski, M. Torrent, M. V. Setten, B. V. Troeye, M. Verstraete, D. Waroquiers, J. Wiktor, B. Xu, A. Zhou y J. Zwanziger, «Recent developments in the ABINIT software package», *Computer Physics Communications* **205**, 106-131 (2016).
- [39] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón y D. Sánchez-Portal, «The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation», *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 2745-2779 (2002).
- [40] P. Giannozzi, O. Barone, P. Bonfà, D. Brunato, R. Car, I. Carnimeo, C. Cavazzoni, S. de Gironcoli, P. Delugas, F. F. Ruffino, A. Ferretti, N. Marzari, I. Timrov, A. Urru y S. Baroni, «Quantum ESPRESSO toward the exascale», *The Journal of Chemical Physics* **152**, 154105 (2020).
- [41] K. Aidas, C. Angeli, K. L. Bak, V. Bakken, R. Bast, L. Boman, O. Christiansen, R. Cimiraglia, S. Coriani, P. Dahle, E. K. Dalskov, U. Ekström, T. Enevoldsen, J. J. Eriksen, P. Ettenhuber, B. Fernández, L. Ferrighi, H. Fliegl, L. Frediani, K. Hald, A. Halkier, C. Hättig, H. Heiberg, T. Helgaker, A. C. Hennum, H. Hettema, E. Hjertenaes, S. Høst, I.-M. Høyvik, M. F. Iozzi, B. Jansík, H. J. A. Jensen, D. Jonsson, P. Jørgensen, J. Kauczor, S. Kirpekar, T. Kjaergaard, W. Klopper, S. Knecht, R. Kobayashi, H. Koch, J. Kongsted, A. Krapp, K. Kristensen, A. Ligabue, O. B. Lutnaes, J. I. Melo, K. V. Mikkelsen, R. H. Myhre, C. Neiss, C. B. Nielsen, P. Norman, J. Olsen, J. M. H. Olsen, A. Osted, M. J. Packer, F. Pawłowski, T. B. Pedersen, P. F. Provasi, S. Reine, Z. Rinkevicius, T. A. Ruden, K. Ruud, V. V. Rybkin, P. Salek, C. C. M. Samson, A. S. de Merás, T. Saue, S. P. A. Sauer, B. Schimmelpfennig, K. Sneskov, A. H. Steindal, K. O. Sylvester-Hvid, P. R. Taylor, A. M. Teale, E. I. Tellgren, D. P. Tew, A. J. Thorvaldsen, L. Thøgersen, O. Vahtras, M. A. Watson, D. J. D. Wilson, M. Ziolkowski y H. Ågren, «The Dalton quantum chemistry program system», *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **4**, 269-284 (2013).
- [42] J. M. H. Olsen, S. Reine, O. Vahtras, E. Kjellgren, P. Reinholdt, K. O. H. Dundas, X. Li, J. Cukras, M. Ringholm, E. D. Hedegård, R. D. Remigio, N. H. List, R. Faber, B. N. C. Tenorio, R. Bast, T. B. Pedersen, Z. Rinkevicius, S. P. A. Sauer, K. V. Mikkelsen, J. Kongsted, S. Coriani, K. Ruud, T. Helgaker, H. J. A. Jensen y P. Norman, «Dalton Project: A Python platform for molecular- and electronic-structure simulations of complex systems», *The Journal of Chemical Physics* **152**, 214115 (2020).
- [43] A. H. Larsen, J. J. Mortensen, J. Blomqvist, I. E. Castelli, R. Christensen, M. Dułak, J. Friis, M. N. Groves, B. Hammer, C. Hargus, E. D. Hermes, P. C. Jennings, P. B. Jensen, J. Kermode, J. R. Kitchin, E. L. Kolsbjerg, J. Kubal, K. Kaasbjerg, S. Lysgaard, J. B. Maronsson, T. Maxson, T. Olsen, L. Pastewka, A. Peterson, C. Rostgaard, J. Schiøtz, O. Schütt, M. Strange, K. S. Thygesen, T. Vegge, L. Vilhelmsen, M. Walter, Z. Zeng y K. W. Jacobsen, «The atomic simulation environment—a Python library for working with atoms», *Journal of Physics: Condensed Matter* **29**, 273002 (2017).

-
- [44] J. Enkovaara, C. Rostgaard, J. J. Mortensen, J. Chen, M. Dulak, L. Ferrighi, J. Gavnholt, C. Glinsvad, V. Haikola, H. A. Hansen, H. H. Kristoffersen, M. Kuisma, A. H. Larsen, L. Lehtovaara, M. Ljungberg, O. Lopez-Acevedo, P. G. Moses, J. Ojanen, T. Olsen, V. Petzold, N. A. Romero, J. Stausholm-Møller, M. Strange, G. A. Tritsarlis, M. Vanin, M. Walter, B. Hammer, H. Häkkinen, G. K. H. Madsen, R. M. Nieminen, J. K. Nørskov, M. Puska, T. T. Rantala, J. Schiøtz, K. S. Thygesen y K. W. Jacobsen, «Electronic structure calculations with GPAW: a real-space implementation of the projector augmented-wave method», *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 253202 (2010).
- [45] A. Downes y A. Elfick, «Raman Spectroscopy and Related Techniques in Biomedicine», *Sensors* **10**, 1871-1889 (2010).
- [46] D. J. Gardiner, «Introduction to Raman Scattering», en *Practical Raman Spectroscopy* (Springer Berlin Heidelberg, 1989), págs. 1-12.
- [47] T. Schmid y P. Dariz, «Raman Microspectroscopic Imaging of Binder Remnants in Historical Mortars Reveals Processing Conditions», *Heritage* **2**, 1662-1683 (2019).
- [48] F. Levy y H. Berger, «Single Crystals of Transition Metal Trichalcogenides», *Journal of Crystal Growth* **61**, 61-68 (1982).
- [49] P. D. Ngo, «Energy Dispersive Spectroscopy», en *Failure Analysis of Integrated Circuits* (Springer US, 1999), págs. 205-215.
- [50] A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder y K. A. Persson, «Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation», *APL Materials* **1**, 011002 (2013).
- [51] S. Curtarolo, W. Setyawan, G. L. Hart, M. Jahnatek, R. V. Chepulskii, R. H. Taylor, S. Wang, J. Xue, K. Yang, O. Levy, M. J. Mehl, H. T. Stokes, D. O. Demchenko y D. Morgan, «AFLOW: An automatic framework for high-throughput materials discovery», *Computational Materials Science* **58**, 218-226 (2012).
- [52] M. van Setten, M. Giantomassi, E. Bousquet, M. Verstraete, D. Hamann, X. Gonze y G.-M. Rignanese, «The PseudoDojo: Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table», *Computer Physics Communications* **226**, 39-54 (2018).
- [53] D. C. Palmer, «Visualization and analysis of crystal structures using CrystalMaker software», *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **230**, 559-572 (2015).
- [54] The Dalton Project Developers, *Dalton Project*, (2020) <https://daltonproject.readthedocs.io/en/latest/index.html#>.
- [55] D. Jiménez, S. Valencia y P. Giraldo-Gallo, «Exfoliación y caracterización de nanocapas de disulfuro de tántalo», Proyecto final de la clase de Laboratorio Intermedio, FISI2051, de la Universidad de los Andes en el segundo semestre de 2018, 2018.