

## Estudio por primeros principios de carburos de titanio modificados con átomos de Al y Sn

### First-principles study of titanium carbides with incorporation of Al and Sn atoms

K. A. Martínez-Legaria <sup>a,b</sup>, R. Flores-Cruz <sup>b</sup>, C. A. Zamora-Valencia <sup>a</sup>, J. L. Rodríguez-Muñoz <sup>c</sup> y V. Rodríguez-Lugo <sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Academia de Nanotecnología, División de Proceso Industriales, Universidad Tecnológica de Tecámac, Carretera Federal México -Pachuca Km 37.5, CP 55740, Col. Sierra Hermosa, Tecámac, Estado de México, 55740 San Martín Azcatepec, México.

<sup>b</sup> Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, 42184. Hidalgo, México.

<sup>c</sup> Escuela Superior de Ciudad Sahagún, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad Sahagún, Carretera Cd. Sahagún -Otumba s/n, Zona Industrial, CP 43998, Hidalgo, México.

#### Resumen

Este trabajo presenta un estudio teórico de Mxenos donde se analizan las propiedades electrónicas de carburos de titanio y del sistema  $Ti_3Al_{2-x}Sn_xC_2$  mediante simulaciones computacionales con el software SIESTA basadas en cálculos DFT, utilizando la aproximación GGA-PBE. Se hicieron pruebas Meshcutoff desde 300-500 Ry variando el cutoff de 50 en 50. Después se llevó a cabo un relajamiento estructural con una convergencia  $1 \times 10^{-7}$  y un criterio de 0.001 eV/Å con el algoritmo Gradiente Conjuguado, obteniendo el estado de mínima energía, los parámetros de red optimizados y distancias de enlace. Finalmente se obtuvieron las propiedades electrónicas, se obtuvo el gráfico de bandas de energía usando la ruta  $\Gamma$ , M, K,  $\Gamma$  y la densidad de estados total y parcial. Los sistemas  $Ti_2C$  y  $Ti_3C_2$  mostraron propiedades electrónicas acordes a la literatura. Por otra parte, el  $Ti_3Al_{2-x}Sn_xC_2$  mostró una menor estabilidad a comparación de los sistemas con Al y Sn, pero una buena disposición de electrones cerca del nivel de Fermi.

*Palabras Clave:* Mxenos, Carburos, DFT.

#### Abstract

This article presents a theoretical study of Mxenes, analysing the electrical properties of titanium carbides and the  $Ti_3Al_{2-x}Sn_xC_2$  system through computational simulations with SIESTA software based on DFT calculations, using the GGA-PBE approximation. Meshcutoff tests were performed from 300-500 Ry, varying the cutoff by fifty. Then, structural relaxation was carried out with a convergence of  $1 \times 10^{-7}$  and a criterion of 0.001 eV/Ang using the Conjugate Gradient algorithm, obtaining the minimum energy state, optimised lattice parameters and bond distances. Finally, the electronic properties, the energy band graph using the  $\Gamma$ , M, K,  $\Gamma$  path, and the total and partial state density were obtained. As a result, the  $Ti_2C$  and  $Ti_3C_2$  systems showed properties consistent with the literature. However,  $Ti_3Al_{2-x}Sn_xC_2$  showed lower stability compared to the systems with Al and Sn, but a good electron arrangement near the Fermi level.

*Keywords:* Mxenes, Carbides, DFT.

## 1. Introducción

Dong & Liu (2023) y Oyehan et al., (2023) definen a los Mxenos o mejor conocidos por sus siglas en inglés “Mxenes” como nanomateriales tales como carburos, nitruros o carbonitruros de metales de transición 2D derivados de la eliminación selectiva de la capa A de las fases 3D  $M_{n+1}AX_n$

(3D MAX) como  $Ti_3C_2$ ,  $Ti_4N_3$ ,  $Ti_3CN_x$ . Oyehan et al., (2023), Ahmed., et al (2020) y Dhamodharan et al., (2022) los definen como un material en fase 3D MAX donde M es un metal de transición; A es un elemento del grupo A de la tabla periódica. Por ejemplo: Silicio (Si), Aluminio (Al), Galio (Ga), etc.; X se refiere a carbono (C) o nitrógeno (N); y n = 1–4.

Según Dong & Liu, (2023) y Oyehan et al., (2023), para una fase 2D, su estructura es  $M_{n+1}X_nT_x$ . Con una estructura similar

\*Autor para la correspondencia: venturar@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: kevml2411@gmail.com (Kevin Alejandro Martínez-Legaria), fl335558@uaeh.edu.mx (Rommel Flores Cruz), charlyzam010@gmail.com (Carlos Alfredo Zamora Valencia), jose\_rodriguez@uaeh.edu.mx (José Luis Rodríguez Muñoz), venturar@uaeh.edu.mx (Ventura Rodríguez Lugo)

Historial del manuscrito: recibido el 28/08/2025, última versión-revisada recibida el 25/10/2025, aceptado el 28/10/2025, publicado el 12/12/2025. DOI: <https://doi.org/10.29057/icbi.v13iEspecial4.15780>



a la fase MAX, T representa un grupo de terminación que puede ser -OH, -O, -F, -Cl o sus combinaciones, mientras que X representa el número de terminaciones funcionales. Actualmente hay dos tipos de ordenamiento químico en fase MAX de acuerdo con Ahmed et al., (2020): Fuera del plano o-MAX y dentro del plano i-MAX, ambos con un patrón de disposición de elementos M. En el orden fuera del plano, la estabilidad de estas fases se debe a la presencia de múltiples sitios M, los cuales ayudan a prevenir el apilamiento energético innecesario. En el ordenamiento dentro del plano, es posible eliminar de manera selectiva los elementos M2 mediante síntesis por grabado químico selectivo, resultando en una estructura 2D con vacantes ordenadas i-MXeno.

Se han estudiado a los MXenos debido a sus propiedades eléctricas, por ejemplo: Azadi et al., (2023), encontraron que los electrones pueden moverse fácilmente cuando se aplica un voltaje, ideales para aplicaciones como el almacenamiento de energía. Los MXenos con terminación -OH tienen electrones que se mueven libremente en una zona cercana y externa a la superficie del material. Estos estados se concentran en áreas con la carga positiva más alta, convirtiéndose en una alternativa viable para la transmisión de electrones. Hart et al., (2019) lograron una reducción en su resistencia de 159 a  $27\Omega$  en  $Ti_3CNT_x$  pasando de ser un semiconductor a ser un comportamiento metálico. De forma similar,  $Mo_2TiC_2T_x$ , que presentaba una resistencia de  $2500\Omega$ , pasó a  $387\Omega$ . A medida que se reducían las terminaciones -F y =O, aumentaba la conductividad.

Uno de los materiales más estudiados es la fase MAX  $Ti_3AlC_2$  el cual, Zhou et al., (2001) simularon empleando CASTEP, reportaron que alrededor del nivel de Fermi, la densidad de estados se origina principalmente a partir de estados  $(Ti_2)3d$  y  $(Ti_1)3d$ , teniendo en el nivel de Fermi un valor de 3,72 estados/eV celda. Por ende, las bandas de conducción están proporcionadas casi en su totalidad por estados Ti-3d, lo que les brinda esa característica metálica.

He et al., (2019)模拟aron los sistemas  $\alpha$ - $Ti_3SnC_2$  y  $\beta$ - $Ti_3SnC_2$  donde al igual que en la gran mayoría de las fases MAX, no hay banda prohibida y el enlace es parcialmente metálico, ya que la DOS tiene un valor finito en la energía de Fermi. A su vez, descubrieron que el Carbono no contribuye de manera significativa al DOS en la energía de Fermi, por lo que no participa en el transporte de electrones. El DOS en la energía de Fermi proviene principalmente de los electrones Ti-d. Finalmente, Kanoun et al., (2008) descubrieron las siguientes propiedades de  $Ti_3SnC_2$ : Comportamiento metálico anisótropo, con menor dispersión energética a lo largo del eje c, la hibridación principal se da entre los orbitales d (Ti) y los orbitales p (C), generando enlaces covalentes fuertes que confieren estabilidad a la estructura, mientras que los enlaces Ti-Sn son más débiles, la razón por la que  $Ti_3SnC_2$  es conductor debido a la cantidad de capas octaédricas  $^1Ti_6C$  y átomos de titanio por celda, siendo los estados 3d del Ti los principales responsables de la conducción.

El propósito del presente trabajo es estudiar las propiedades electrónicas teóricas de los sistemas  $Ti_2C$ ,  $Ti_3C_2$ ,  $Ti_3Al_2C_2$ ,  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_3Sn_2C_2$ ,  $Ti_3SnC_2$  y  $Ti_3Al_{2-x}Sn_xC_2$  mediante el software SIESTA para evaluar el impacto que estas puedan

presentar los sistemas de Carburo de Titanio, Carburo de Titanio con Aluminio, Carburo de Titanio con Estaño y Carburo de Titanio con Aluminio-Estaño.

## 2. Metodología computacional

Para la simulación de MXenos, se utilizó el programa SIESTA (Soler et al., 2002) el cual está sustentado en la teoría funcional de la densidad (DFT). Se estableció un Meshcutoff de 450 Ry después de realizar pruebas con valores de 300, 350, 400, 450 y 500 Ry<sup>2</sup>, y se utilizaron mallas de puntos k de 11 x 11 x 1 para muestrear el espacio recíproco. La etapa de relajamiento estructural se llevó a cabo con una tolerancia en la energía de  $1 \times 10^{-7}$  y un criterio de convergencia de fuerzas de 0.001 eV/Å mediante el algoritmo de Gradiente Conjuguado (CG), finalmente para el cálculo de las propiedades electrónicas, es decir, el gráfico de bandas de energía usando la ruta del espacio recíproco  $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$ . Todo esto bajo el marco de la aproximación del gradiente generalizado (GGA) con el funcional de intercambio y correlación de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE). Se realizaron varias correcciones durante la simulación: Para el sistema  $Ti_2C$  se usó una energía de 500 eV y una resolución de 0.500, sin embargo, para los sistemas  $Ti_3C_2$ ,  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_3Al_2C_2$ ,  $Ti_3SnC_2$ ,  $Ti_3Sn_2C_2$  y  $Ti_3Al_{2-x}Sn_xC_2$  se usó una energía de 1000 eV y una resolución de 0.05. Para calcular las energías de los átomos individuales se realizaron las siguientes correcciones: En el caso de los elementos Titanio y Carbono, se implementó el parámetro Pao.Splitnorm 0.15; y el MixingWeight fue de 0.005, mientras para el Aluminio y el Estaño, el MixingWeight es de 0.05. Finalmente, los parámetros de red fueron: a y b = 30.00000 y c = 50.00000 y las coordenadas atómicas para Ti, C, Al y Sn fueron: 15.00000, 15.00000 y 25.96798. Gracias al relajamiento estructural, se pueden determinar varios factores, como la distancia de enlace entre átomos vecinos de cada sistema *Tabla 1*, donde se observa que los sistemas con 5 átomos o más, cuentan con una configuración similar que incluye enlaces: Ti-C-Ti-C-Ti.

## 3. Resultados obtenidos

### 3.1 Energía de Cohesión y Configuración Estructural

A partir de los sistemas relajados, se obtuvieron sus distancias de enlace *Tabla 1* y los siguientes parámetros de red para cada sistema y las coordenadas x y z, se presentan en la *Tabla 2*. En el caso del sistema  $Ti_2C$ , se obtuvo un valor de a = 2.95893 Å y b = 2.95888 Å; para el sistema  $Ti_3C_2$ , se obtuvo un valor de a = 3.00681 Å y b = 3.00681 Å; para el sistema de Aluminio con siete átomos ( $Ti_3Al_2C_2$ ) se obtuvo un valor de a = 2.98665 Å y b = 2.98666 Å; para el sistema Al de seis átomos ( $Ti_3AlC_2$ ) se obtuvo un valor de a = 2.99785 Å y b = 2.99785 Å; para el sistema de Estaño con siete átomos ( $Ti_3Sn_2C_2$ ) se obtuvo un valor de a = 3.10553 Å y b = 3.10553 Å; para el sistema Sn de seis átomos ( $Ti_3SnC_2$ ) se obtuvo un valor de a = 3.06749 Å y b = 3.06749 Å; y para el sistema Al/Sn de siete átomos ( $Ti_3Al_{2-x}Sn_xC_2$ ) se obtuvo un valor de a

= 3.05042 Å y b = 3.05042 Å. En la Figura 1 se presentan los modelos estructurales relajados de cada uno de los sistemas estudiados en este trabajo, todos ellos basados en carburo de titanio.

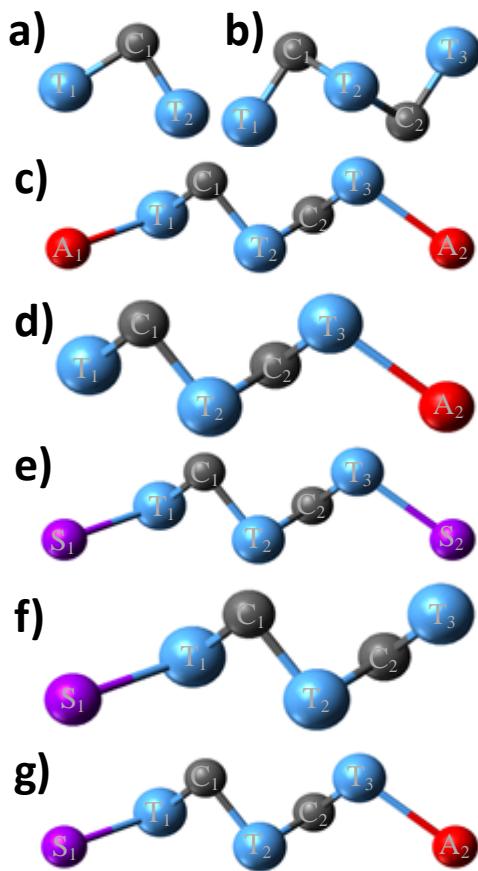


Figura 1. Sistemas a)  $Ti_2C$ , b)  $Ti_3C_2$ , c)  $Ti_3Al_2C_2$ , d)  $Ti_3AlC_2$ , e)  $Ti_3Sn_2C_2$ , f)  $Ti_3SnC_2$  y g)  $Ti_3Al_{2-x}Sn_xC_2$ , donde T=Titanio; C=Carbono; A=Aluminio y S=Estaño.

Con base en las posiciones atómicas relajadas se calcularon las distancias de enlace entre átomos vecinos, utilizando la fórmula de la distancia entre dos puntos en un espacio tridimensional:

$$d = [(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2 + (\Delta z)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Cada una de las distancias de enlace correspondientes a los sistemas estudiados se presenta en la Tabla 1 (T=Titanio, C=Carbono, A=Aluminio y S=Estaño respectivamente).

Tabla 1. Distancias entre enlaces vecinos presentes en los sistemas de Carburos de titanio en Å.

a)	b)	c)	d)	e)	f)	g)
$A_1-T_1$		2.843				
$S_1-T_1$				2.959	2.054	2.832
$T_1-C_1$	2.076	2.043	2.034	2.034	2.096	3.116
$C_1-T_2$	2.076	2.167	2.145	2.174	2.218	2.053
$T_2-C_2$		2.167	2.145	2.141	2.218	2.182
$C_2-T_3$		2.043	2.035	2.045	2.096	2.201
$T_3-S_2$				2.959		
$T_3-A_2$		2.843	2.837			3.133

Tabla 2: Coordenadas x,y,z de sistemas relajados			Elemento	
0.01561	1.69817	13.24258	Ti	
a)	0.01636	-0.00962	10.88298	Ti
	1.49556	0.84374	12.06319	C
	1.50340	0.86802	8.87082	C
	0.00000	0.00000	7.57314	Ti
b)	0.00000	1.73601	6.27546	C
	1.50341	0.86802	5.19866	Ti
	0.00000	1.73603	9.94763	Ti
	1.50550	0.85665	6.90899	Ti
	0.00843	1.72037	11.61510	Ti
	0.00963	-0.00473	9.26208	Ti
c)	0.00660	0.00313	13.87666	Al
	0.01493	-0.00753	4.64765	Al
	0.01068	1.71929	7.98639	C
	1.50226	0.85804	10.53793	C
	1.49886	0.86567	6.87751	Ti
	0.00256	1.72955	11.61190	Ti
d)	0.00051	-0.00025	9.22771	Ti
	-0.00147	0.00083	4.63012	Al
	0.00054	1.73069	7.96709	C
	1.50058	0.86471	10.54148	C
	-0.00207	1.79449	7.20279	Ti
	-0.00243	0.00140	9.50558	Ti
	1.55049	0.89813	11.80671	Ti
e)	-0.00176	0.00107	4.64410	Sn
	-0.00133	0.00076	14.36406	Sn
	1.55049	0.89811	8.22569	C
	-0.00247	0.79474	10.78449	C
	0.01324	1.76344	7.10955	Ti
	0.01060	-0.00622	9.45844	Ti
f)	1.54112	0.88137	11.77147	Ti
	0.00475	-0.00285	14.33399	Sn
	1.54570	0.87869	8.15237	C
	0.00889	1.76601	10.73053	C
	1.52368	0.88139	7.09609	Ti
	-0.00178	1.76211	11.75330	Ti
	-0.00138	0.00081	9.42250	Ti
g)	-0.00191	0.00111	13.97126	Al
	-0.00163	0.00095	4.50543	Sn
	0.00141	1.76190	8.13010	C
	1.52345	0.88152	10.68160	C

Con base en las posiciones de la *Tabla 2*, las cuales corresponden al sistema relajado, se obtuvieron los valores de energía total para cada sistema, siendo de -344.79767 eV para  $Ti_2C$ , -597.16095 eV para  $Ti_3C_2$ , -712.20076 eV para  $Ti_3Al_2C_2$ , -654.69674 eV para  $Ti_3AlC_2$ , -789.61432 eV para  $Ti_3Sn_2C_2$ , -693.36646 eV para  $Ti_3SnC_2$  y -750.82693 eV para  $Ti_3Al_{2-x}Sn_xC_2$ ; así como las energías correspondientes a cada uno de los átomos que conforman a los sistemas, siendo estas:  $Ti = -86.97783$  eV,  $Al = -51.93028$  eV,  $C = -152.13094$  y  $Sn = -90.34729$  eV. Estos valores se muestran en la *Figura 2*.

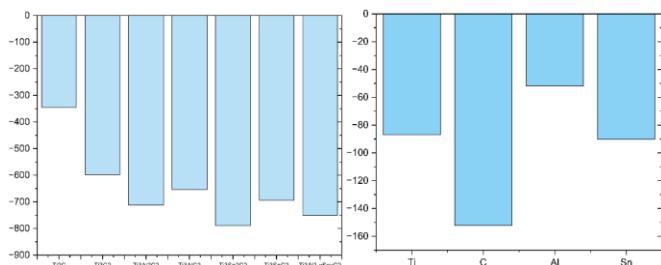


Figura 2. Energía de sistemas relajados de los diferentes sistemas  $Ti_3C_2$  y energías de cada elemento respectivamente.

Estas energías permitieron calcular la energía de cohesión para cada sistema utilizando la siguiente fórmula:

$$E_{coh} = \frac{\sum_i n_i E_i - (E_{total})}{\sum_i n_i} \quad (2)$$

Siendo  $E_{total}$  la energía del sistema relajado,  $E_i$  la energía de un átomo aislado de un elemento  $i$ , y  $n_i$  el número de átomos del elemento  $i$ . Las energías de cohesión calculadas para cada sistema se muestran en la *Tabla 3*.

Tabla 3. Energías de cohesión de los sistemas  $Ti_2C$  y  $Ti_3C_2$ .

Sistema	Energía de cohesión
$Ti_2C$	6.23701 eV/átomo
$Ti_3C_2$	6.39311 eV/átomo
$Ti_3Al_2C_2$	6.16354 eV/átomo
$Ti_3AlC_2$	6.26184 eV/átomo
$Ti_3Sn_2C_2$	6.24633 eV/átomo
$Ti_3SnC_2$	6.30396 eV/átomo
$Ti_3Al_{2-x}Sn_xC_2$	6.19342 eV/átomo

### 3.2 Propiedades electrónicas

En la *Figura 3* se muestran las bandas de energía obtenidas para los diferentes sistemas estudiados. En todos los casos se observa un comportamiento conductor, evidenciado por la presencia de bandas que cruzan el nivel de Fermi, lo que indica la existencia de estados electrónicos disponibles para la conducción. Para facilitar la comparación entre los distintos sistemas, la energía de Fermi fue ajustada a 0 eV, empleándose la misma ruta de alta simetría  $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$  durante los cálculos de la estructura electrónica.

Esto permitió una evaluación directa de las diferencias en la dispersión electrónica y en la densidad de estados cercanos al nivel de Fermi. En general, se observa que las bandas se distribuyen a lo largo de un amplio intervalo de energía de -6 a 6 eV, lo que evidencia una fuerte hibridación entre los orbitales de  $Ti$ ,  $C$ ,  $Al$  y  $Sn$  tal cuál lo reporta la literatura. Sin embargo, al analizar con mayor detalle los sistemas de 3 y 5

átomos ( $Ti_2C$  y  $Ti_3C_2$ ) se observa una discontinuidad en la dispersión de las bandas de valencia alrededor de -2 eV.

Esta discontinuidad es más perceptible en el caso del  $Ti_2C$ , al tomar como referencia el punto de alta simetría M, donde las bandas tienden a separarse de manera más marcada. En el sistema  $Ti_3C_2$ , aunque la discontinuidad es ligeramente menor, se observa una reducción de la densidad de bandas en esta región, dicha discontinuidad es debida a las diferencias estructurales entre ambos sistemas, ya que el  $Ti_2C$  presenta una menor cantidad de capas, lo que limita la interacción e hibridación entre los orbitales  $Ti$  y  $C$ .

En contraste, el sistema  $Ti_3C_2$ , al incluir un mayor número de capas de  $Ti$  y  $C$ , muestra un acoplamiento más fuerte entre los átomos, lo que favorece una hibridación más completa y una dispersión más continua de las bandas en esa misma región energética. Lo cual infiere que el incremento en el número de capas de  $Ti$  y  $C$  influye en la redistribución de los estados electrónicos y en la naturaleza de los enlaces metálicos y covalentes.

Por otro lado, en los sistemas en fase MAX que incluyen átomos de aluminio ( $Al$ ), se nota un aumento en el número de bandas, tanto en la región de valencia como en la de conducción, en comparación con los sistemas Mxene. Este comportamiento es consistente con un carácter metálico más pronunciado, atribuible a la contribución de los orbitales del  $Al$ , los cuales generan una mayor densidad de estados cerca del nivel de Fermi.

Además, la interacción entre el aluminio y el titanio produce una ligera modificación en la curvatura de las bandas, lo que sugiere una posible mejora en las propiedades conductoras del material. Una tendencia similar se observa en los sistemas que incorporan estaño ( $Sn$ ). En estos casos, el número de bandas aumenta aún más, superando incluso a los sistemas con aluminio. Esto puede atribuirse a los orbitales del  $Sn$ , que contribuyen significativamente en la región cercana al nivel de Fermi, intensificando la naturaleza metálica del sistema.

Finalmente, cuando ambos elementos,  $Al$  y  $Sn$ , se encuentran presentes en la superficie del mismo sistema, se mantiene la característica metálica en la estructura de bandas. No obstante, se observa una mayor complejidad en la dispersión de las mismas, lo cual es debido a la interacción de ambos elementos. En conjunto, estos resultados evidencian que la introducción de  $Al$  y  $Sn$  modifica de forma notable la estructura electrónica del material, manteniendo su carácter metálico y aumentando la disponibilidad de estados cercanos al nivel de Fermi.

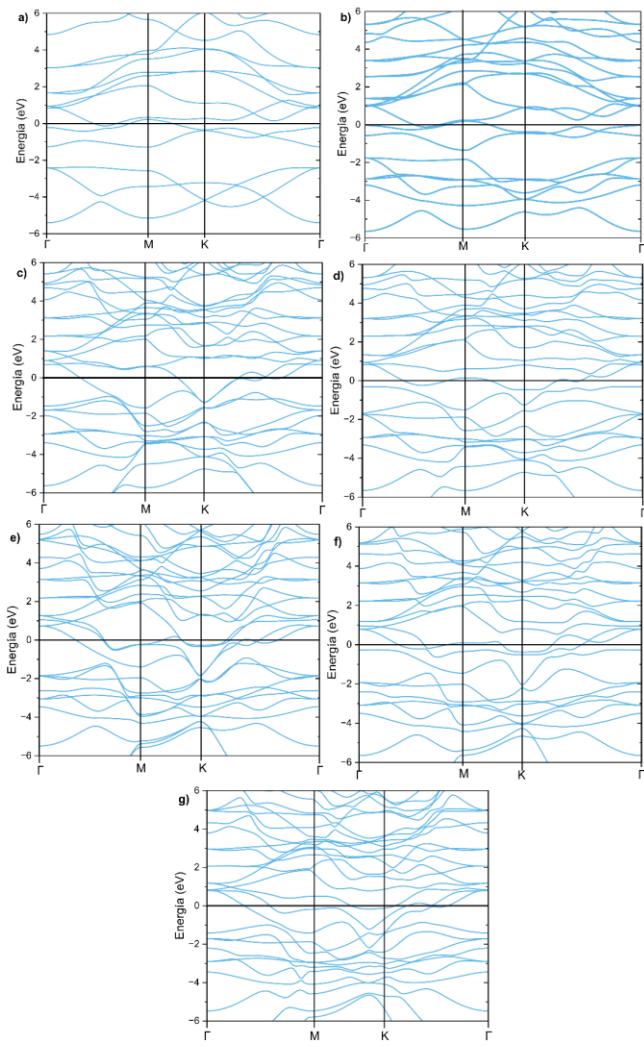


Figura 3. Estructura de bandas de los sistemas carburo de titanio: a)  $Ti_2C$ , b)  $Ti_3C_2$ , c)  $Ti_3Al_2C_2$ , d)  $Ti_3AlC_2$ , e)  $Ti_3Sn_2C_2$ , f)  $Ti_3SnC_2$  y g)  $Ti_3Al_{2-x}Sn_xC_2$  respectivamente.

La densidad de estados total (DOS) y densidad de estados parcial (PDOS) se muestra en la Figura 4, donde en todos los casos, la energía de Fermi (EF) se ubica en 0 eV, las DOS y PDOS en ese punto es distinta de cero, lo que confirma un comportamiento metálico característico de estos materiales bidimensionales. Se muestra que existe continuidad de estados en la densidad total y parcial al menos en los intervalos de energía cercanos al nivel de Fermi, confirmando así la naturaleza conductora.

En los sistemas base, como  $Ti_2C$  y  $Ti_3C_2$ , se observa una brecha de energía de aproximadamente 3 eV en la región de los estados de valencia, la cual podría atribuirse a la separación energética entre los orbitales semicore del carbono (2s) y el resto de los estados de valencia (C-2p, Ti-3d y Ti-p), lo que origina una discontinuidad interna en la región de valencia sin afectar las propiedades metálicas del material., lo que podría explicar el hecho de observar una brecha en la región de valencia, pero que no afecta sus propiedades conductoras, ya que existen estados disponibles en EF. Para el sistema  $Ti_3Al_2C_2$ , el comportamiento es similar, con una región sin contribución electrónica alrededor de -8 eV que posiblemente pueda estar relacionado al mismo fenómeno pero al tener más átomos gracias al Aluminio, el ancho de banda se reduce y esto puede ser confirmado debido a que el

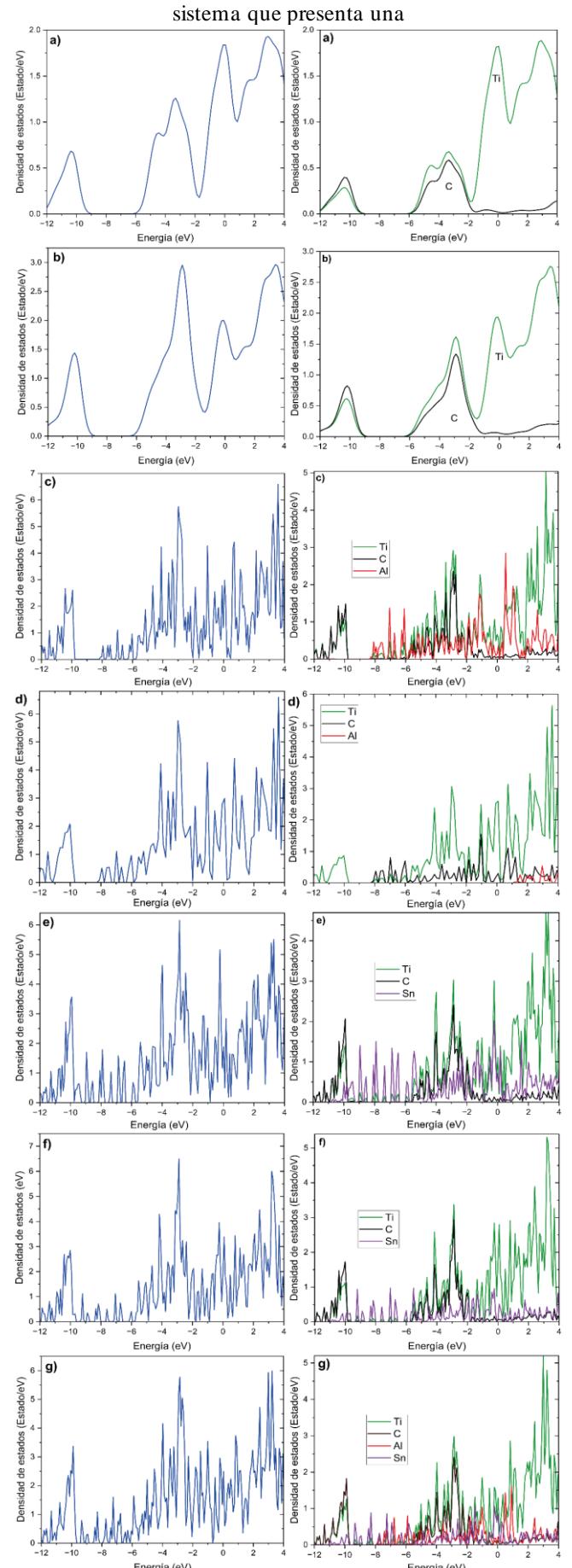


Figura 4. Densidad de estados DOS Y PDOS de los sistemas carburo de titanio: a)  $Ti_2C$ , b)  $Ti_3C_2$ , c)  $Ti_3Al_2C_2$ , d)  $Ti_3AlC_2$ , e)  $Ti_3Sn_2C_2$ , f)  $Ti_3SnC_2$  y g)  $Ti_3Al_{2-x}Sn_xC_2$ .

mayor cantidad de elementos, no presenta ese gap/hueco. En cuanto a la contribución por átomo,  $Ti_2C$  y  $Ti_3C_2$  muestran una mayor densidad de estados debida al titanio, sobre todo en los niveles de conducción, mientras que la contribución del carbono decrece de manera considerable en esa región.

La introducción de átomos Al, Sn o Al-Sn (casos c, d, e, f y g) genera un aumento notable de la densidad de estados cerca de EF, junto con la aparición de nuevos picos y ligeros desplazamientos de los ya existentes. A medida que se incrementa el contenido de Sn o el grado de sustitución, la DOS adquiere un perfil más irregular y los picos próximos a EF se intensifican, lo que puede implicar una mejora en la conductividad eléctrica. La PDOS revela un aumento progresivo de la contribución de Sn y una interacción más fuerte con Ti-3d. En conjunto, los resultados demuestran que la adición de Aluminio y Estaño en distintas proporciones, permite ajustar de forma precisa la estructura electrónica de los sistemas.

#### 4. Discusión de resultados

Primeramente, en relación a los resultados de Configuración Estructural, en la *Tabla 1* se observa que los sistemas más simples, cuyos enlaces están conformados por un número reducido de átomos (hasta cinco), mantienen distancias de enlace equivalentes o idénticas. Un ejemplo de ello son los sistemas  $Ti_2C$  y  $Ti_3C_2$ . En el caso de  $Ti_2C$ , las distancias Titanio–Carbono y Carbono–Titanio son de 2.076 Å, lo que indica una interacción simétrica, donde el átomo de carbono se encuentra equidistante de sus átomos vecinos de titanio, caso similar que para el sistema  $Ti_3C_2$  el cual presenta una simetría en las distancias de enlace, con valores de 2.043 Å y 2.167 Å, tomando como referencia al átomo de Ti del centro de la estructura.

Al analizar a los sistemas que contienen elementos del grupo A (Fase MAX) como  $Ti_3AlC_2$  y  $Ti_3SnC_2$  se observa que el primer enlace  $T_1-C_1$  y el último enlace  $C_2-T_3$  conservan su cercanía (enlace  $T_1-C_1= 2.034-3.116$  Å dependiendo del sistema y enlace  $C_2-T_3= 2.035-2.201$  Å), el motivo por el que estas distancias son relativamente cortas, es debido a la significativa diferencia de electronegatividad entre el Titanio y el Carbono (1.01 para enlaces Titanio–Carbono y Carbono–Titanio) que genera enlaces altamente estables (Liu & Rodriguez, 2004). Posteriormente, se determinó la energía de cohesión para los siete sistemas de carburos de titanio, lo cual requirió el cálculo de las energías de los sistemas ya relajados.

Pese a esto, los enlaces Ti-Al/Al-Ti y Sn-Ti/Ti-Sn son considerablemente más largos, llegando a ser tan grandes como  $Sn-Ti=2.959$  Å y  $Al-Ti=2.843$  Å, lo que indica interacciones más débiles, debido a la nula diferencia de electronegatividad ( $Ti-Al/Al-Ti=0.07$  y  $Sn-Ti/Ti-Sn= 0.42$ ) y el radio atómico (Lenntech, s.f.) del Aluminio (1.82 Å) y Estaño (1.72 Å), el cual es mayor al del Carbono (0.91 Å), reduciendo la fuerza del enlace (Ziólkowski, 1985) generando un espacio interlaminar en expansión (Xiao et al., 2021).

Finalmente, en el sistema  $Ti_3Al_{2-x}Sn_xC_2$  muestra variaciones en cuanto a distancias de enlace se refiere, incluso así, las distancias de los enlaces que involucran Carbono y

Titanio conservan valores ligeramente bajos y constantes sin sufrir alteraciones drásticas, lo que indica una adaptación de la estructura que acomoda a los átomos Al y Sn dopantes.

Las energías proporcionan una primera aproximación del rango de estabilidad relativa entre los compuestos. Los sistemas compuestos por cinco átomos o menos presentaron energías de cohesión de 6.39311 eV ( $Ti_3C_2$ ) y 6.23701 eV ( $Ti_2C$ ), lo que sugiere que  $Ti_3C_2$  es estructuralmente más estable. Dicha diferencia podría estar relacionada con la relación atómica entre titanio y carbono: en  $Ti_3C_2$ , la proporción es de 3:2, mientras que en  $Ti_2C$  es de 2:1. En consecuencia,  $Ti_3C_2$  permite una mayor cantidad de enlaces fuertes Ti–C, lo que incrementa la estabilidad estructural del sistema.

El sistema  $Ti_3Al_{2-x}Sn_xC_2$  presentó una de las energías de cohesión más bajas, al igual que el sistema  $Ti_3Al_2C_2$  lo que indica que la inclusión de aluminio disminuye la estabilidad estructural, esto puede observarse también si se toma como referencia al sistema con un solo átomo de aluminio el cual tiene una energía de cohesión de 6.26184 eV/átomo, la cuales mayor que cuando se incluyen dos átomos pero es menor que cuando no hay átomos de aluminio en la estructura  $Ti_3C_2$ .

En cambio, cuando se utilizan dos átomos de Sn 6.24633 eV/átomo y cuando solo se utiliza uno es de 6.30396 eV/átomo, lo cual indica que los sistemas son más estables con Sn, sin embargo, sigue siendo inferior que el sistema puro. Para el material con Al y Sn en la superficie la energía de cohesión también disminuye, pero es mayor que cuando solo se incluyen átomos de Al, lo que corrobora que el Sn ayuda a la estabilidad esto indica que el dopaje sí presentó impacto en la cuestión de la estabilidad de la estructura.

Se observan múltiples bandas electrónicas *Figura 3* que cruzan el nivel de Fermi, esto es una característica de los Mxenos, debido a que son materiales que tienen comportamiento metálico. Por ende, los electrones pueden moverse fácilmente de estados ocupados a estados desocupados directamente en el nivel de Fermi, lo que lleva a una alta conductividad eléctrica. La presencia de varias bandas que cruzan el nivel de Fermi indica una densidad significativa de estados electrónicos en ese punto como se ilustra en la *Figura 4*. La banda inferior representa los estados ocupados y es la de valencia, mientras que la superior representa bandas de conducción desocupadas y es la banda de conducción.

En las densidades de estado (DOS) del carburo de titanio ( $Ti_3C_2$ ), se ha reportado, según Fatima et al. (2020), que la contribución del titanio proviene principalmente de su orbital 3d, ya que es el único orbital de valencia con electrones libres disponibles para la conducción. Faraji et al. (2021) han reportado que la contribución de los orbitales de los átomos de Ti a las bandas electrónicas de los sistemas  $Ti_2C$  y  $Ti_3C_2$ , especialmente por encima del nivel de Fermi, es dominante. De manera consistente, en los sistemas en fase MAX que incluyen átomos de Al y/o Sn, se observa que el titanio continúa siendo el elemento que más contribuye a la densidad de estados, especialmente cerca del nivel de Fermi, esto está respaldado por el trabajo de Ahams et al. (2021) y Gertzen et al. (2021).

En particular, para los sistemas con aluminio, se ha reportado que las bandas situadas entre -8 y -5 eV están dominadas por los orbitales 3s del Al, mientras que las bandas en el intervalo de -5 a -2 eV están compuestas principalmente por orbitales Ti-3d y C-2p fuertemente hibridados, lo cual concuerda con lo observado en los sistemas que contienen uno o dos átomos de Al, de acuerdo con Zhou et al. (2001). También se ha visto la hibridación Ti-3d con el orbital Al-3p, misma que ocurre cerca del nivel de Fermi, indicando que el enlace Ti-Al es débil Gertzen et al. (2021).

En el caso de los sistemas de Estaño, los sistemas con las bandas de conducción están proporcionadas casi en su totalidad por dicho estado 3d del metal, proporcionando las propiedades metálicas Ahams et al. (2021) y He et al. (2011). Las bandas de valencia más bajas de la densidad de estados total están compuestas por estados C-s con una pequeña mezcla de Ti-(p+d) y estados Sn-(s+p). En relación con lo mencionado anteriormente, se ha reportado que los sistemas con estaño (Sn) presentan una mayor actividad electrónica en el nivel de Fermi y en sus proximidades, en comparación con los sistemas que contienen aluminio (Al). Esto puede interpretarse como un aumento en la densidad de electrones disponibles cerca del nivel de Fermi, atribuido a la presencia de átomos de Sn. Esta tendencia se confirma mediante las densidades de estado (DOS) de dichos sistemas, donde, en el rango de valencia entre -6 y -9 eV, se observa una mayor intensidad en los picos de densidad en comparación con los sistemas con Al. Esta diferencia podría estar relacionada con una mayor contribución de los orbitales Sn-s en ese intervalo de energía, como ha sido reportado por He et al. (2011) y Ahams et al. (2021).

A su vez, Hadi (2024) reportó que la banda de valencia inferior consiste en la hibridación entre los estados Ti-d y C-s, lo que indica un fuerte enlace covalente Ti-C. La interacción entre los estados Ti-d y Sn-p resulta en un enlace covalente débil Ti-Sn debido a la proximidad del pico al nivel de Fermi. Finalmente, el sistema propuesto, compuesto por Al y Sn, muestra un equilibrio entre la estabilidad estructural y la disponibilidad de electrones cercanos al nivel de Fermi, lo cual resulta deseable para posibles aplicaciones electrónicas o funcionales. Aunque se trata de uno de los sistemas con menor energía de cohesión, presenta un mayor número de bandas, tanto de valencia como de conducción. Esto se debe a que, al dopar con estaño, se combinan las bandas características de los sistemas  $Ti_3SnC_2$  y  $Ti_3AlC_2$ , lo que se refleja en una mayor presencia de elementos y, en consecuencia, de estados en la DOS y la PDOS. Dado que el sistema no presenta bandgap al igual que otros MXenos y exhibe un número considerable de bandas en las regiones de valencia y conducción, además de una posible combinación de los estados reportados en la literatura para las fases MAX de aluminio y estaño, se puede concluir que el dopaje mejoró notablemente sus propiedades conductoras.

La información en la literatura referente a la presencia de los elementos en los sistemas tanto los de referencia como los propuestos comparten similitud con relación a que tanta presencia de cada elemento hay en los diferentes sistemas. En el caso de  $Ti_2C$ , el porcentaje de Titanio es del 70.85% y el de

C es del 29.15%. Para el sistema  $Ti_3C_2$ , la aportación de los átomos de Titanio es del 65.59% y de Carbono es del 34.41%. En el caso del sistema  $Ti_3Al_2C_2$ , el porcentaje de Titanio es del 48%, el de Carbono es del 22.12% y el de Aluminio es del 29.88%. Para el sistema  $Ti_3AlC_2$ , la aportación de los átomos de Titanio es del 54.74%, la de Carbono es del 16.89% y la de Aluminio es del 27.89%. En el caso del sistema  $Ti_3Sn_2C_2$ , el porcentaje de Titanio es del 46.61%, el de Carbono es del 24.25% y el de Estaño es del 29.14%. Para el sistema  $Ti_3SnC_2$ , la aportación de los átomos de Titanio es del 54.81%, la de Carbono es del 28.56% y la de Estaño es del 16.63%. Finalmente, para el sistema  $Ti_3Al_{2-x}Sn_xC_2$ , el porcentaje de Titanio es del 46.52%, el de Carbono es del 24.04%, el de Aluminio es del 15% y el de Estaño es del 14.43%.

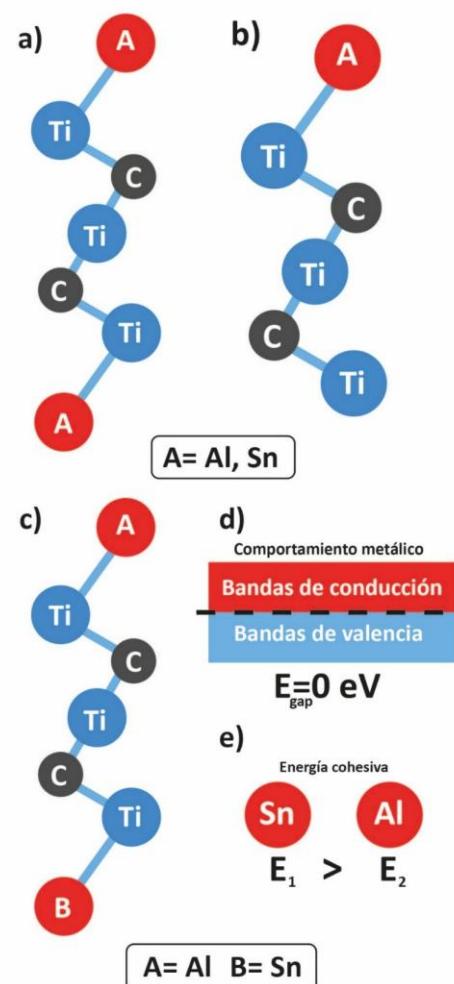


Figura 5. a) Representación esquemática de sistemas propuestos conformados por 2 átomos A o B, en este caso A, b) Representación esquemática de sistemas con un átomo A o B conocidos en la literatura, c) Sistema conformado por dos átomos siendo estos, A y B respectivamente formando la estructura:  $Ti_3A_{2-x}B_xC_2$ , d) Diagrama de bandas cuyo comportamiento es metálico y e) Comparativa de energía cohesiva de elementos metálicos (Sn vs Al).

En la Figura 5 puede observarse que al tener una estructura con una estabilidad considerable como lo es  $Ti_3Al_{2-x}Sn_xC_2$ , las interacciones de los electrones de la banda de Valencia a la banda de conducción se ven afectadas, esto es debido a la adición de Aluminio-Estaño y cuestiones como las diversas

distancias de enlaces que se vieron reflejadas para este sistema en específico, siendo estas tan discontinuas. Sin embargo, estas afecciones no presentan algún efecto significativo que dé como resultado un aumento en el bandgap, manteniendo las propiedades metálicas. Los fenómenos que se detectaron fueron debidos a los átomos con los que se les fueron añadidos a los sistemas  $Ti_3C_2$  (dos átomos Al, dos átomos Sn y un átomo Al y Sn).

## 5. Conclusiones

El análisis de los Carburos de Titanio permitió identificar con claridad el comportamiento eléctrico tanto de los Mxenos como de los sistemas propuestos evidenciando en todos los casos las propiedades metálicas características de este material bidimensional.  $Ti_3Al_{2-x}Sn_xC_2$  mostró una disminución en su estabilidad, dando como resultado alteraciones en sus estados de conducción y de valencia, mayormente en estos últimos. Sin embargo, mostró una mejor disposición de electrones cerca del nivel de Fermi por parte de los átomos de Estaño, lo que potencializa sus propiedades conductoras. Se observó que la conductividad eléctrica se mantuvo constante en todos los casos y que además la interacción con átomos de estaño generó más estados en las bandas de valencia y de conducción justificando la adición de Sn a un sistema Al. Así mismo que por acción de la inclusión de átomos de Estaño y Aluminio disminuye la estabilidad de los sistemas, teniendo mayor disminución de su estabilidad con átomos de Al, por lo que adicionar átomos de Sn propone un equilibrio entre estabilidad y propiedades electrónicas, destacando que los sistemas acordes a la literatura ( $Ti_2C$ ,  $Ti_3C_2$ ,  $Ti_3AlC_2$  y  $Ti_3SnC_2$ ) conservaron sus propiedades y estabilidad ya estudiadas.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al SECIHTI por el apoyo financiero a R. Flores-Cruz en el programa de doctorado (432) en el Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales e Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. De la misma manera, los autores agradecen el tiempo de cómputo otorgado por LANCAD y SECIHTI en la supercomputadora Yoltla del LSVF de la UAM-Iztapalapa (23-2025).

## Referencias

- Ahams, S., Shaari, A., Ahmed, R., Abdul Pattah, N. F., Idris, M. C., & Haq, B. U. (2021). Ab initio study of the structure, elastic, and electronic properties of  $Ti_3(Al_{1-x}Si_x)C_2$  layered ternary compounds. *Informes científicos*, 11, Artículo 4980. 10.1038/s41598-021-84466-5
- Ahmed, B., El Ghazaly, A., & Rosen, J. (2020). i-MXenes for energy storage and catalysis. *Advanced Functional Materials*, 30(36), 2000894. <https://doi.org/10.1002/adfm.202000894>

- Azadi, S. K., Zeynali, M., Asgharizadeh, S., & Fooladloo, M. A. (2023). Investigation of the optical and electronic properties of functionalized  $Ti_3C_2$  MXene with halid atoms using DFT calculation. *Materials Today Communications*, 35, 106136. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352492823008279>
- Dhamodharan, D., Dhinakaran, V., & Byun, H. S. (2022). MXenes: An emerging 2D material. *Carbon*, 192, 366–383. 10.1016/j.carbon.2022.03.004
- Dong, A., & Liu, M. (2023). A DFT study on the adsorption properties of  $Ti_3C_2O_2$  MXene towards  $SF_6$  decomposition gases. *Surface Science*, 734, 122317. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0039602823000705>
- Faraji, M., Bafeckry, A., Fadlallah, M. M., Molaei, F., Hieu, N. N., Qian, P., Ghergherehchi, M., & Gogova, D. (2021). Surface modification of titanium carbide MXene monolayers ( $Ti_2C$  and  $Ti_3C_2$ ) via chalcogenide and halogenide atoms. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(28), 15319–15328. <https://doi.org/10.1039/d1cp01788h>
- Fatima, M., Fatheema, J., Monir, N. B., Siddique, A. H., Khan, B., Islam, A., Akinwande, D., & Rizwan, S. (2020). Nb-doped MXene with enhanced energy storage capacity and stability. *Frontiers in Chemistry*, 8, Article 168. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00168>
- Gertzen, J., Levecque, P., Rampai, T., & van Heerden, T. (2021). *DFT study of MAX phase surfaces for electrocatalyst support materials in hydrogen fuel cells*. *Materials*, 14(1), 77. <https://doi.org/10.3390/ma14010077>
- Hadi, M. A. (2024). *Stannum based MAX phases: Physical properties from first-principles* [Doctoral dissertation, University of Rajshahi]. University of Rajshahi, Department of Physics.
- Hart, J. L., Hantanasirisakul, K., Lang, A. C., Anasori, B., Pinto, D., Pivak, Y., et al. (2019). Control of MXenes' electronic properties through termination and intercalation. *Nature Communications*, 10, Article 522. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-08169-8>
- He, X., Bai, Y., Chen, Y., Zhu, C., Li, M., & Barsoum, M. W. (2011). Phase stability, electronic structure, compressibility, elastic and optical properties of a newly discovered  $Ti_3SnC_2$ : A first-principle study. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(11), 3907–3914. 10.1111/j.1551-2916.2011.04593.x
- Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P., & Sánchez-Portal, D. (2002). The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11), 2745–2779. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/302>
- Kanoun, M. B., & Jaouen, M. (2008). Structure of the ternary carbide  $Ti_3SnC_2$  from ab initio calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(8), 085222. 10.1088/0953-8984/20/8/085221
- Lenntech. (s.f.). Elementos químicos ordenados por su radio atómico. <https://www.lenntech.es/tabla-peiodica/radio-atomico.htm>
- Liu, P., & Rodriguez, J. A. (2004). Effects of carbon on the stability and chemical performance of transition metal carbides: A density functional study. *The Journal of Chemical Physics*, 120(11), 5414. <https://doi.org/10.1063/1.1647050>
- Oyehan, T. A., Salami, B. A., Abdulrasheed, A. A., Hambali, H. U., Gbadamosi, A., Valsami-Jones, E., et al. (2023). MXenes: Synthesis, properties, and applications for sustainable energy and environment. *Applied Materials Today*, 35, 101255. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2023.101993>
- Xiao, P., Jin, N., & Lin, Z. (2021). Double transition metal-containing  $M_2TiAlC_2$  o-MAX phases as Li-ion batteries anodes: A theoretical screening. *Materials Research Letters*, 9(12), 516–522. 10.1080/21663831.2021.1984997
- Zhou, Y., Sun, Z., Wang, X., & Chen, S. (2001). Ab initio geometry optimization and ground state properties of layered ternary carbides  $Ti_3MC_2$  ( $M = Al$ , Si and Ge). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(44), 10001–10012. <http://iopscience.iop.org/0953-8984/13/44/313>
- Ziolkowski, J. (1985). New relation between ionic radii, bond length, and bond strength. *Journal of Solid State Chemistry*, 57(3), 269–290. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90152-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90152-5)