

# Estudio por medio de cálculos de primeros principios de las propiedades cristalográficas y electrónicas del dicalcogenuro $\text{KTMS}_2$ (TM = Nb y Ta)

Y. S. Florez Sirocama, S. Pérez-Walton, y W. F. Espinosa-García

*Programa de Química Industrial, Departamento de Educación y Ciencias Básicas,  
Facultad de Ciencias Exactas y Aplicadas, Institución Universitaria ITM,  
Calle 73 No 76A-354 Vía al Volador, Medellín, Colombia.*

J. Peralta-Camposano

*Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Andrés Bello,  
Sazié 2212, Santiago, Chile*

Received 5 December 2025; accepted 7 January 2026

Debido a sus excepcionales propiedades estructurales y electrónicas, los dicalcogenuros de metales de transición (TMDs) se han consolidado recientemente como candidatos prometedores para su integración en electrónica avanzada y sistemas de almacenamiento de energía. En este trabajo, presentamos un estudio sistemático y predictivo de las propiedades estructurales, la estabilidad termodinámica y la estructura electrónica de los dicalcogenuros de potasio y metal de transición  $\text{KTMS}_2$  (TM = Nb y Ta). Los cálculos se realizaron a partir de primeros principios dentro del marco de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT). El funcional de intercambio y correlación se trató mediante la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) en su parametrización optimizada para sólidos, PBEsol. La estructura del estado fundamental para cuatro fases distintas ( $\alpha$  y  $\eta$  para  $\text{KNbS}_2$ , y  $\zeta_1$  y  $\zeta_2$  para  $\text{KTaS}_2$ ) fue determinada ajustando la energía total en función del volumen a la Ecuación de Estado de Birch-Murnaghan de cuarto orden. Nuestros resultados energéticos indican que la fase  $\eta$  es termodinámicamente más estable que la fase  $\alpha$  en el sistema  $\text{KNbS}_2$ . Por otro lado, para el sistema  $\text{KTaS}_2$ , se determinó que las fases  $\zeta_1$  y  $\zeta_2$  son energéticamente degeneradas en el estado fundamental. El análisis de la estructura electrónica reveló un ancho de banda prohibida indirecto para las cuatro fases, donde el máximo de la banda de valencia (VBM) se localiza consistentemente en el punto  $\Gamma$  del espacio  $k$ , mientras que el mínimo de la banda de conducción (CBM) se ubica a lo largo de la dirección  $\Gamma$ -K en el punto  $(u, u, 0)$ . Los valores del gap fundamental calculados fueron de 0.80 eV, 0.75 eV y 0.68 eV para las fases  $\alpha$ ,  $\eta$  y  $\zeta_1$  ( $\zeta_2$ ), respectivamente. Estos estrechos gaps sugieren una fuerte absorción de fotones en la región del infrarrojo cercano (NIR), posicionando a estos materiales como candidatos prometedores para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos de baja energía.

*Descriptor:*  $\text{KTMS}_2$ ; DFT; EoS; estructura electrónica.

Due to their exceptional structural and electronic properties, transition metal dichalcogenides (TMDs) have recently emerged as promising candidates for integration into advanced electronics and energy storage systems. In this work, we present a systematic and predictive study of the structural properties, thermodynamic stability, and electronic structure of potassium transition-metal dichalcogenides  $\text{KTMS}_2$  (TM = Nb and Ta). Calculations were performed from first-principles within the framework of Density Functional Theory (DFT). The exchange-correlation functional was treated using the Generalized Gradient Approximation (GGA) in its optimized parameterization for solids, PBEsol. The ground-state structure for four distinct phases ( $\alpha$  and  $\eta$  for  $\text{KNbS}_2$ , and  $\zeta_1$  and  $\zeta_2$  for  $\text{KTaS}_2$ ) was determined by fitting the total energy as a function of volume to the fourth-order Birch-Murnaghan Equation of State. Our energetic results indicate that the  $\eta$  phase is thermodynamically more stable than the  $\alpha$  phase in the  $\text{KNbS}_2$  system. Conversely, for the  $\text{KTaS}_2$  system, the  $\zeta_1$  and  $\zeta_2$  phases were found to be energetically degenerate in the ground state. Electronic structure analysis revealed an indirect bandgap for all four phases, where the valence band maximum (VBM) is consistently located at the  $\Gamma$  point of  $k$ -space, while the conduction band minimum (CBM) is located along the  $\Gamma$ -K direction at the  $(u, u, 0)$  point. The calculated fundamental bandgap values were 0.80 eV, 0.75 eV, and 0.68 eV for the  $\alpha$ ,  $\eta$ , and  $\zeta_1$  ( $\zeta_2$ ) phases, respectively. These narrow gaps suggest strong photon absorption in the near-infrared (NIR) region, positioning these materials as promising candidates for low-energy photovoltaic devices.

*Keywords:*  $\text{KTMS}_2$ ; DFT; EoS; electronic structure.

DOI: <https://doi.org/10.31349/RevMexFis.72.041002>

## 1. Introducción

Los avances tecnológicos contemporáneos impulsan una demanda creciente de materiales con propiedades altamente específicas y optimizadas para el desarrollo de la próxima generación de dispositivos y con aplicaciones en fotovoltaica [1]. En este contexto, los compuestos ternarios que incorporan

metales de transición pesados como el niobio (Nb) y el tantalio (Ta) han ganado gran relevancia estratégica gracias a su versatilidad estructural y a la amplia gama de funcionalidades electrónicas [2], magnéticas [3] y catalíticas [4,5] que presentan. Entre estos, los disulfuros de metales de transición (TMDs por sus siglas en inglés) con estructura laminar, al ser intercalados con iones alcalinos (como litio (Li), sodio

(Na) o potasio (K)), destacan como candidatos prometedores. La intercalación iónica en estas estructuras de capas permite una modulación precisa de las propiedades electrónicas y de transporte, convirtiéndolos en materiales clave para aplicaciones tecnológicas de alto impacto. Específicamente, son objeto de intensa investigación en almacenamiento de energía (baterías) [6], optoelectrónica [7] y catálisis [8] y sensores avanzados [9].

El interés fundamental en el estudio de estos compuestos se justifica por su relevancia estratégica en la facilitación de tecnologías emergentes y la sostenibilidad energética [10]. Específicamente, estos materiales son cruciales para mitigar el déficit de eficiencia en sistemas de conversión y almacenamiento de energía, un imperativo ante la creciente necesidad de soluciones ambientalmente viables. La optimización de su rendimiento funcional en aplicaciones específicas requiere una comprensión de cómo la sustitución de metales de transición afecta la estabilidad estructural y modula el espectro electrónico. Aunque las investigaciones pioneras de Wilson y Yoffe [11] y Omloo y Jellinek [12] establecieron los cimientos para el análisis de sus propiedades ópticas, electrónicas y estructurales, el refinamiento y la evolución de las técnicas computacionales contemporáneas permiten actualmente una caracterización más rigurosa, precisa y predictiva de su comportamiento cuántico y termodinámico.

Este trabajo se centra en la caracterización sistemática del sistema  $KTMS_2$  (donde TM representa metales de transición pesados, específicamente Nb y Ta), donde se describen sus propiedades cristalográficas y su estructura electrónica mediante la implementación de cálculos de primeros principios basados en la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT). Específicamente, se caracterizaron rigurosamente las configuraciones estructurales del estado fundamental, se evaluó su viabilidad funcional (particularmente en términos de gap de banda y su potencial de absorción fotónica) con el objetivo de proveer información predictiva esencial para el diseño racional de materiales con funcionalidades optimizadas, es decir, esta investigación aporta nuevos datos sobre la estabilidad y propiedades de compuestos ternarios con metales de transición, ampliando el conocimiento sobre la relación entre estructura y funcionalidad. Los resultados obtenidos no solo enriquecen el marco teórico existente, sino que también ofrecen herramientas para el desarrollo de materiales con propiedades ajustadas a necesidades tecnológicas concretas, contribuyendo así al avance de la ciencia de materiales y a la innovación en sectores estratégicos.

Este trabajo está dividido de la siguiente manera: en la Sec. 2 se presentan los detalles relacionados con la metodología de cálculo utilizada, en la Sec. 3 se presentan los resultados obtenidos y la respectiva discusión y, finalmente, en la Sec. 4 se presentan las conclusiones y perspectivas.

## 2. Metodología

En este estudio se ha calculado la energía total como una función del volumen de la celda unitaria ( $E = E(V)$ ), re-

lajando completamente las posiciones de los iones y la forma de la celda unitaria para cada uno de los volúmenes calculados, donde se realizaron compresiones y expansiones hasta del 4 % del volumen experimental. Luego, las energías obtenidas fueron ajustadas a la ecuación de estados de Birch-Murnaghan de orden 4 [13], de donde se obtuvo la energía ( $E$ ) y el volumen ( $V$ ) del estado fundamental, el módulo de compresión volumétrica ( $B_0$ ) y su primera derivada ( $B_0'$ ). Las energías totales, las fuerzas sobre los iones y los componentes del tensor de esfuerzos han sido calculados en su totalidad usando la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT), donde, en la Fig. 1, se muestra un diagrama de flujo de un cálculo estándar usando DFT que incluye el ciclo autoconsistente utilizado para solucionar las ecuaciones de Kohn-Sham. Para el funcional de intercambio-correlación, se empleó la aproximación del gradiente generalizado (GGA) con la parametrización especialmente diseñada para sólidos PBEsol [14]. Para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, se usó el método del Proyector de Ondas Aumentadas (PAW) tal como está implementado en el código VASP [15,16]. La energía de corte para las ondas planas fue de 337 eV, donde para la relajación se utilizó una malla Monkhorst-Pack  $5 \times 5 \times 1$  con un ensanchamiento gaussiano de 0.01. Para el cálculo de la densidad de carga y la estructura electrónica se utilizó una malla  $15 \times 15 \times 3$  centrada en el punto  $\Gamma$  donde las correcciones de Blöch fueron incluidas [17].

Finalmente, para analizar la ecuación de estado y las propiedades cristalográficas del estado base (energía ( $E$ ), volumen ( $V$ ), parámetros de red ( $a$ ,  $b$  y  $c$ ), distancias entre átomos ( $d_{K-TM}$ ,  $d_{K-S}$  y  $d_{TM-S}$ ), módulo de compresión volumétrica ( $B_0$ ) y espectro de difracción de rayos X) se utilizó un código propio realizado en el paquete estadístico R disponible en la Ref. [18] y el software de visualización VESTA [19], y para el análisis de la estructura electrónica (densidad de estados, relación de dispersión y masas efectivas ( $m_e$  y  $m_h$ )) se utilizó la herramienta SUMO [20].

## 3. Resultados

### 3.1. Estructura cristalina y ecuación de estados

$KTMS_2$  con TM = Nb y Ta es un dicalcogenuro semiconductor estable formado por un metal alcalino (potasio) y un disulfuro de metal de transición (sulfuro de niobio o tantalio (IV)), donde cada elemento que lo compone tiene estados de oxidación  $K^+$ ,  $TM^{3+}$  y  $S^{2-}$ ; sintetizado experimentalmente por Omloo *et al.* [12], donde para cada elección del metal de transición existen dos posibles estructuras cristalinas o fases. En la Fig. 2 presentamos las estructuras cristalinas calculadas para los compuestos  $KTMS_2$  con TM = Nb y Ta, donde las fases  $\alpha$  y  $\eta$  corresponden a TM = Nb mientras las fases  $\zeta_1$  y  $\zeta_2$  corresponden a TM = Ta. Las cuatro estructuras están formadas por láminas de  $TMS_2$  (en este caso, dos por celda unitaria), donde el átomo de K está localizado entre estas dos láminas. Localmente, para todas las cuatro fases, el metal de transición forma una estructura trigonal prismática  $TMS_6$ ;

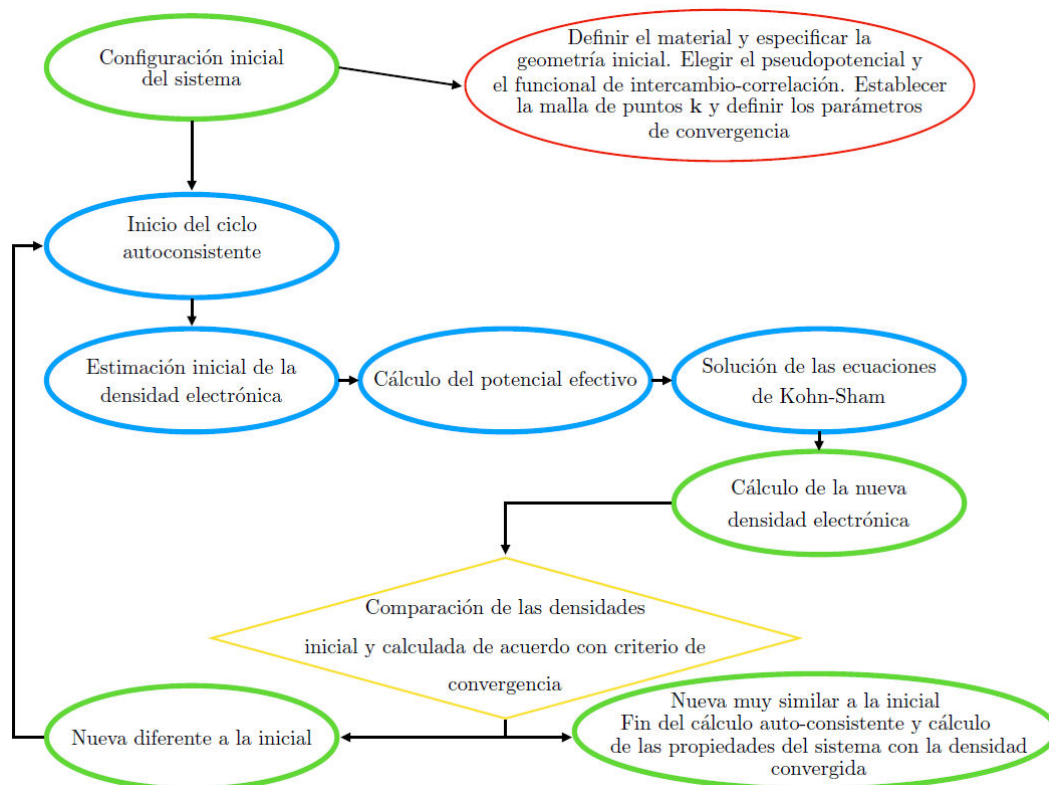


FIGURA 1. Diagrama de flujo de un cálculo estándar de DFT incluyendo el ciclo autoconsistente para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham. En este diagrama se utilizó el siguiente código de colores: verde para especificar entradas y salidas, azul para detallar los pasos del cálculo, amarillo para realizar la comparación de las densidades inicial y calculada de acuerdo con criterios de convergencia y rojo para detalles más específicos de un bloque del diagrama.

para  $\text{KNbS}_2$  y  $\text{KTaS}_2$  el metal alcalino forma un octaedro distorsionado y una estructura trigonal prismática de la forma  $\text{KS}_6$ , respectivamente. Por otro lado,  $\text{KTMS}_2$  está asociado con una celda hexagonal descrita por los grupos espaciales  $P6_3/mmc$  ( $\alpha$ ) y  $P\bar{6}m2$  ( $\eta$ ) para  $\text{TM} = \text{Nb}$  y  $P6_3mc$  ( $\zeta_1$ ) y

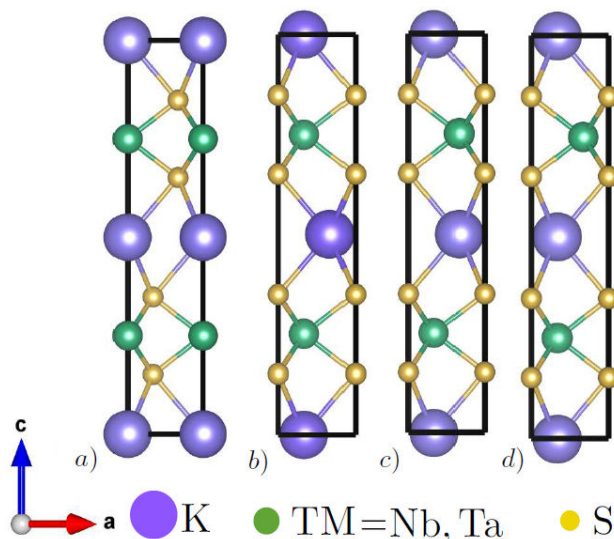


FIGURA 2. Celdas unitarias calculadas para  $\text{KTMS}_2$  con  $\text{TM} = \text{Nb}$  o  $\text{Ta}$ . a) modelo  $\alpha$  y b) modelo  $\eta$  para  $\text{TM} = \text{Nb}$  y, c) modelo  $\zeta_1$  y d) modelo  $\zeta_2$  para  $\text{TM} = \text{Ta}$  (las esferas violeta, verde y amarilla corresponden a los átomos de K, TM y S, respectivamente).

TABLA I. Posiciones de Wyckoff para los modelos  $\alpha$  y  $\eta$  ( $\text{TM} = \text{Nb}$ ) y  $\zeta_1$  y  $\zeta_2$  ( $\text{TM} = \text{Ta}$ ) Ref. [12].

Modelo	K	TM (Nb o Ta)	S
$\alpha$	(2a)	(2b)	(4f)
$\eta$	(1c), (1f)	(2h)	(2g), (2g)
$\zeta_1$	(2b)	(2b)	(2a), (2a)
$\zeta_2$	(2h)	(1c), (1f)	(2g), (2g)

$P\bar{6}m2$  ( $\zeta_2$ ) para  $\text{TM} = \text{Ta}$ . En la Tabla I se indican las posiciones de Wyckoff para K, TM y S en cada una de las estructuras estudiadas en este trabajo.

Para cada fase se realizaron compresiones y expansiones del volumen experimental de hasta el 4% y con los datos obtenidos de energía  $E$  y volumen  $V$ , se realizó un ajuste usando la ecuación de estados de Birch-Murnaghan de orden 4 [21]

$$E(V) = E_0 + \frac{3}{8}V_0B_0f^2[(9H - 63B_0' + 143) + 12(B_0' - 4)f + 12], \quad (1)$$

donde  $B_0$  es el módulo de compresión volumétrica,  $B_0'$  su primera derivada,  $H = B_0B_0'' + (B_0'')^2$  y

$$f = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right]$$

TABLA II. Parámetros de red experimentales y calculados para  $\text{KTMS}_2$  (TM = Nb y Ta). Los números en paréntesis representan las incertidumbres experimentales y los valores experimentales son reportados en la Ref. [12] (la línea discontinua indica que esa cantidad física de interés no se encuentra reportada en la literatura).

Modelo	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$B_0$ (GPa)	$E_R^{\text{Vol}}$ (%)	Resultados
$\alpha$ -KNbS <sub>2</sub>	3.345(5)	16.22(2)	157.17	---	0.72	Exp.
	3.432	15.521	158.31	78		Cal.
$\eta$ -KNbS <sub>2</sub>	3.345(5)	16.22(2)	157.17	---	0.78	Exp.
	3.442	15.44	158.40	77.8		Cal.
$\zeta_1$ -KTaS <sub>2</sub>	3.332(1)	16.20(1)	155.76	---	0.22	Exp.
	3.415	15.45	156.10	81.99		Cal.
$\zeta_2$ -KTaS <sub>2</sub>	3.332(1)	16.20(1)	155.76	---	0.22	Exp.
	3.415	15.45	156.10	81.99		Cal.

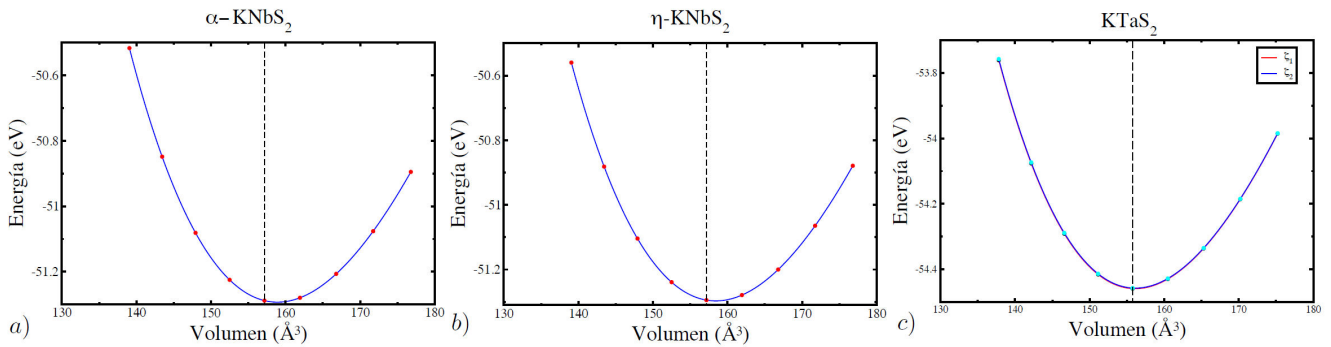


FIGURA 3. Valores calculados de la energía versus el volumen de la celda unitaria para  $\text{KTMS}_2$  con TM = Nb y Ta. La ecuación de estados fue obtenida por medio del ajuste de las energías calculadas usando DFT-PBESol a la curva de Birch-Murnaghan de cuarto orden usando un código propio para ajustar ecuaciones de estado desarrollado en el software estadístico  $R$  (en las figuras a), b) y c) los puntos rojos y azules representan los valores calculados y la línea discontinua representa el valor experimental para el volumen).

es la deformación euleriana con  $V_0$  el volumen asociado con la geometría de equilibrio. En la Fig. 3 se presentan las ecuaciones de estado asociadas con cada fase y en la Tabla II, se presentan los valores calculados para las constantes de red  $a$ ,  $b$  y  $c$ , el volumen de la celda unitaria  $V$ , el módulo de compresión volumétrica  $B_0$  y el error relativo para el volumen de la celda unitaria  $E_R^{\text{Vol}}$ , que es el resultado de la comparación directa de nuestro cálculo con los valores experimentales disponibles en la literatura. Es importante mencionar que durante el proceso de relajación de las cuatro estructuras calculadas, la celda hexagonal fue preservada y únicamente se observaron pequeños cambios en los parámetros de red, lo cual está respaldado en el cálculo del error relativo para el volumen de la celda, tal como se puede evidenciar en la Tabla II. Adicionalmente, un análisis del módulo de compresión volumétrica  $B_0$  indica que las estructuras  $\zeta_1$  y  $\zeta_2$  son más resistentes a la compresión en comparación con las estructuras  $\alpha$  y  $\eta$ , las cuales son más susceptibles a las deformaciones. En este caso, es importante mencionar que la proximidad en los valores calculados para  $B_0$  indican, de alguna manera, diferencias sutiles en su estructura, pero estas sutilezas pueden generar variaciones apreciables en las propiedades físicas de cada estructura.

A partir de la geometría del estado fundamental optimizada para cada una de las cuatro estructuras estudiadas, el espectro de difracción de rayos X (XRD) fue simulado con una fuente de radiación  $\text{CuK}\alpha$  con una longitud de onda de 1.54059 Å usando el software de visualización VESTA (Fig. 7), donde el ángulo  $2\theta$  es determinado a partir de la combinación de la ley de Bragg para  $n = 1$  y la distancia  $d$  entre dos planos para un sistema cristalino hexagonal, dando como resultado:

$$2\theta = 2\sin^{-1} \left\{ \frac{\lambda^2}{4} \left[ \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \right] \right\}^{1/2}, \quad (2)$$

donde  $a$  y  $c$  son la magnitud de los vectores de red y  $(h, k, l)$  representan los índices de Miller. Como resultado de la simulación y de la Ec. (2) se identificaron picos de Bragg en ángulos  $2\theta$  de 11,3787° (10,8900°), 22,8716° (21,8998°), 30,0044° (30,8405°) 38,0601° (38,1467°) y 53,2761° (54,8436°) para la fase  $\alpha$  y 11,4563° (10,8900°), 23,0292° (21,8998°), 38,1147° (38,1467°) y 53,1729° (54,8435°) para la fase  $\eta$ . Estos picos son relevantes ya que pueden servir como punto de partida para futuras caracterizaciones experimentales del compuesto  $\text{KNbS}_2$ . Los valores

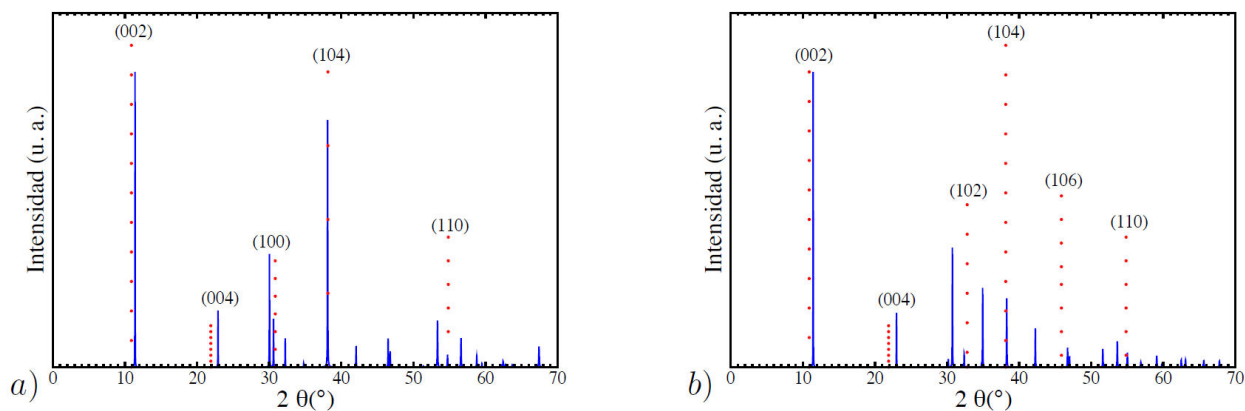


FIGURA 4. Comparación de los patrones de rayos X simulados (línea azul) y experimentales (bolas rojas) para los ángulos con mayor intensidad experimental del compuesto  $\text{KNbS}_2$ , donde en a) fase  $\alpha$  y en b) fase  $\eta$ . La localización de los picos en posiciones específicas del ángulo  $2\theta$  es un reflejo de la orientación y arreglo de los átomos en la estructura cristalina de interés. Aquí, la diferencia en intensidades (experimental y simulada) entre los picos a valores específicos de  $2\theta$  es debida a que la simulación asume un cristal perfecto e ideal, mientras la muestra real está sujeta a factores físicos (por ejemplo, defectos) e instrumentales (por ejemplo, calibración del DRX).

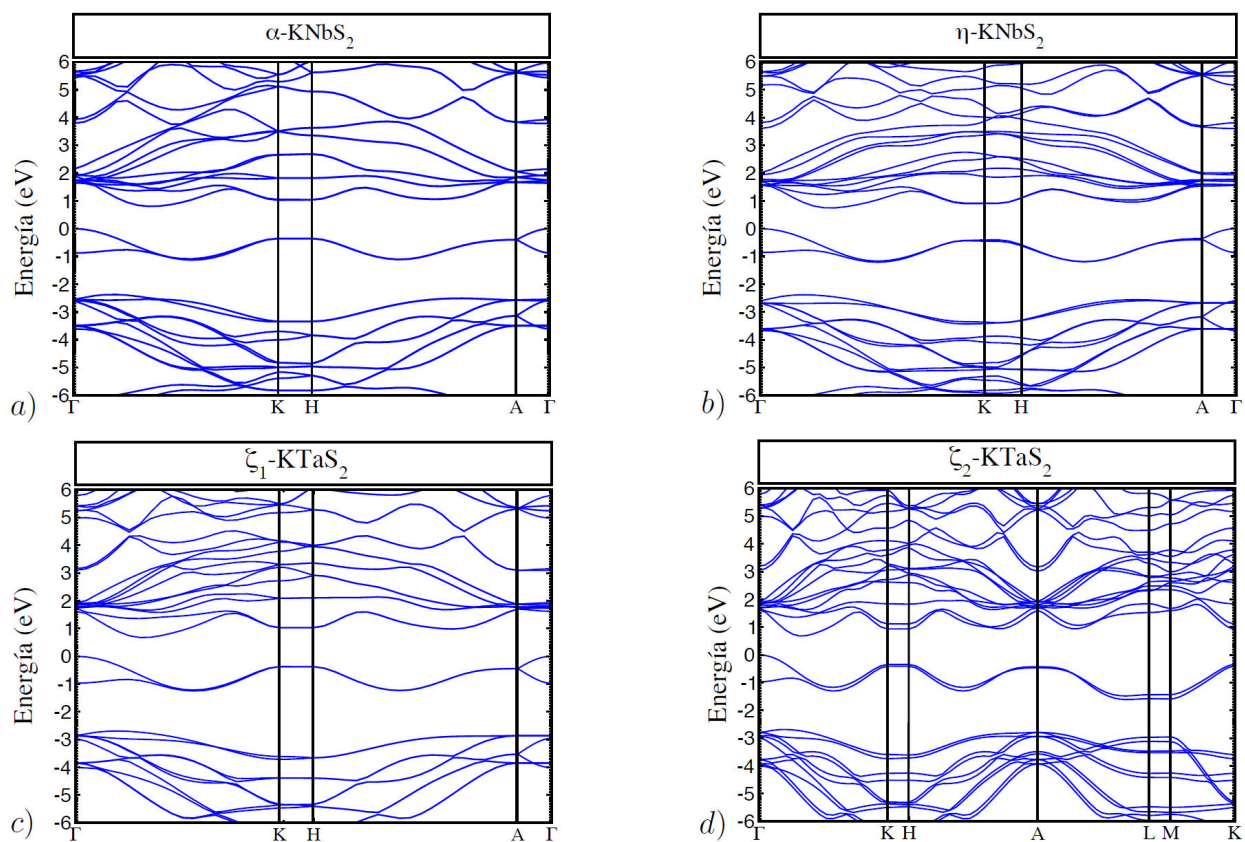


FIGURA 5. Relación de dispersión calculada a lo largo de direcciones de alta simetría en la zona irreducible de Brillouin (IBZ por sus siglas en inglés) para  $\text{KTMS}_2$  con  $\text{TM} = \text{Nb}$  y  $\text{Ta}$ . La energía ha sido desplazada al VBM.

de  $2\theta$  en paréntesis para las estructuras  $\alpha$  y  $\eta$  corresponden a los valores experimentales medidos en la Ref. [12], donde el error relativo, en ambos casos, es inferior al 5 %, valor que demuestra que los parámetros de red y la estructura atómica utilizados para la simulación representan adecuadamente

cada una de las fases asociadas con  $\text{KNbS}_2$ . En el caso de  $\text{KTaS}_2$  no se encontraron patrones de difracción de rayos X reportados en la literatura, pero se reportan los patrones simulados como un Apéndice.

#### 4. Estructura electrónica

En la Fig. 5 se muestra la relación de dispersión calculada con el funcional de intercambio-correlación PBEsol a lo largo de direcciones de alta simetría en la primera zona de Brillouin para las estructuras  $\alpha$  y  $\eta$  de  $\text{KNbS}_2$  y para las estructuras  $\zeta_1$  y  $\zeta_2$  de  $\text{KTaS}_2$ . De la figura se observa que las cuatro fases presentan un ancho de banda prohibida (gap) indirecto, donde el máximo de la banda de valencia (VBM) está localizado en el punto  $\Gamma$  y el mínimo de la banda de conducción (CBM) está localizado a lo largo de la dirección  $\text{K}-\Gamma$  en el punto  $\text{GP} = (u, u, 0)$  para las cuatro estructuras calculadas, con  $u = 0.12$  para  $\alpha$  y  $\eta$  y  $u = 0.11$  para  $\zeta_1$  y  $\zeta_2$ , respectivamente. Los valores del gap calculado fueron 0.8 eV para  $\alpha$ , 0.75 eV para  $\eta$  y 0.68 eV para  $\zeta_1$  ( $\zeta_2$ ). Por otro lado, el valor del gap óptico calculado (diferencia entre la energía más baja en el punto  $\Gamma$  en la banda de conducción y la energía más alta en el punto  $\Gamma$  en la banda de valencia) para las cuatro estructuras estudiadas fueron 1.38 eV para  $\alpha$ , 1.28 eV para  $\eta$ , 1.21 eV para  $\zeta_1$  y 1.22 eV para  $\zeta_2$ . Estos valores calculados nos indican que este material puede absorber luz en la región del infrarrojo cercano, lo cual muestra el potencial de este tipo de semiconductores para ser usados en fotovoltaica y en el diseño de fotosensores. Otro aspecto importante relacionado con el análisis de la relación de dispersión son las masas efectivas para electrones ( $m_e$ ) y huecos ( $m_h$ ), las cua-

les están asociadas a la curvatura de las bandas de energía en función del vector de onda  $y$ , matemáticamente, están definidas a través de la expresión:

$$\frac{1}{m_{e,h}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}, \quad (3)$$

donde  $E$  y  $k$  representan la energía y la magnitud del vector de onda, respectivamente. Para  $\text{KNbS}_2$  fase  $\alpha$  ( $\eta$ ) los valores calculados para  $m_h$  fueron 0.694 (0.730) a lo largo de la dirección  $\Gamma$ -K y 0.324 (0.357) a lo largo de la dirección  $\Gamma$ -A, resultados que nos indican que los huecos se mueven más fácilmente a lo largo de la dirección  $\Gamma$ -A que a lo largo de  $\Gamma$ -K; mientras los valores calculados para  $m_e$  fueron 1.021 (0.789) en la dirección GP-K y 0.461 (0.659) en la dirección GP- $\Gamma$ , valores que nos indican mayor movilidad en la dirección que va hacia el centro de la Zona de Brillouin ( $\Gamma$ ), comparado con la dirección que va hacia K. Por otro lado, para  $\text{KTaS}_2$  fase  $\zeta_1$  ( $\zeta_2$ ) el valor calculado para  $m_h$  fue 0.745 (0.741), valor que sugiere una movilidad de moderada a baja para los huecos a lo largo de la dirección  $\Gamma$ -K; y los valores calculados para  $m_e$  fueron 0.866 (0.876) a lo largo de la dirección GP-K y 0.361 (0.364) en la dirección GP- $\Gamma$ , valores que nos indica que el material permite que los electrones se muevan mucho más fácilmente en la dirección hacia  $\Gamma$  que en la dirección hacia K. Estos resultados nos permiten concluir que  $\text{KTaS}_2$  es un semiconductor con tendencia a ser tipo  $n$ .

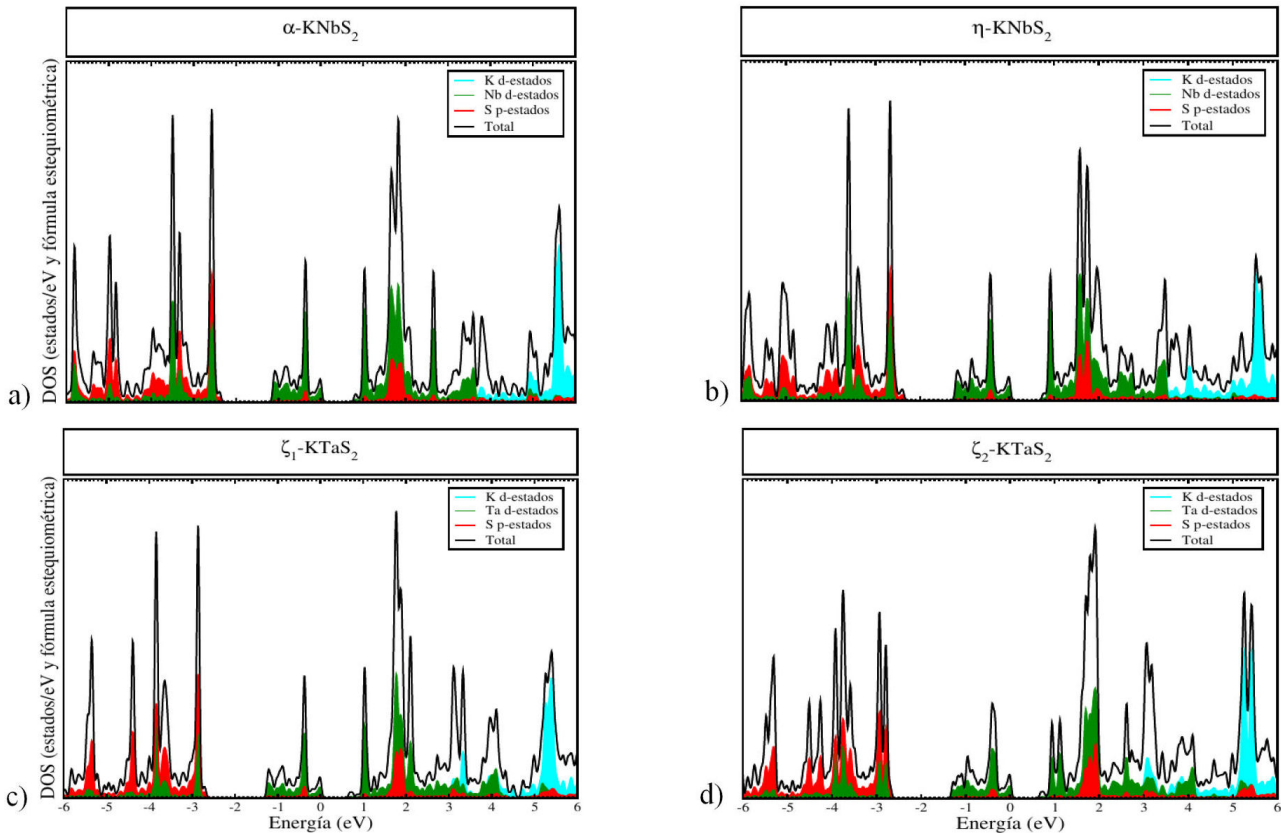


FIGURA 6. Densidad de estados parciales y totales calculadas con la parametrización PBEsol para las diferentes fases del compuesto  $\text{KTMS}_2$  con TM = Nb y Ta.

La Fig. 6 presenta las densidades de estados parciales y totales calculadas con la parametrización PBEsol para las 4 fases estudiadas. En los cuatro casos, se observa que la banda de valencia está principalmente construida por una hibridización de los estados  $p$  de S y los estados  $d$  de TM, donde la mayor contribución cerca del VBM es debida a los estados  $d$  de TM (Nb o Ta). Por otro lado, en el rango de energías calculado, se observa que la banda de conducción está dominada por la contribución de los estados  $d$  de K,  $d$  de TM y  $p$  de S, donde a energías mayores al CBM, la contribución de los estados  $d$  de K es más significativa. Adicionalmente, K como metal alcalino intercalado, muestra una contribución insignificante a la densidad de estados total cerca del nivel de Fermi, es decir, su rol es primariamente estructural (intercalación) y de donador de carga, modulando la posición del nivel de Fermi y las distancias interlaminares, pero sin participar directamente en la formación de las bandas cerca del VBM y el CBM.

## 5. Conclusiones

El estudio sistemático y predictivo de las propiedades cristalográficas y electrónicas de los dicalcogenuros  $\text{KTMS}_2$  (TM=Nb y Ta) mediante cálculos de primeros principios (DFT-PBEsol) reveló hallazgos cruciales sobre su estabilidad y potencial fotovoltaico. Se determinó que, para  $\text{KNbS}_2$ , la fase  $\eta$  es termodinámicamente más estable que la fase  $\alpha$ , y que las fases  $\zeta_1$  y  $\zeta_2$  de  $\text{KTaS}_2$  son energéticamente degeneradas en el estado fundamental. El análisis de la estructura electrónica mostró que las cuatro fases son semiconductores con un ancho de banda prohibida (gap) indirecto y estrecho, con valores de gap fundamental calculados entre 0.80 eV y 0.68 eV. Estos gaps estrechos, junto con un gap óptico que permite la absorción en la región del infrarrojo cercano (NIR), posicionan a los compuestos  $\text{KTMS}_2$  como candidatos prometedores para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos de baja energía y fotosensores. Adicionalmente, el análisis de las masas efectivas sugirió que el  $\text{KTaS}_2$  es un semiconductor con tendencia a ser tipo  $n$ .

## Apéndice A

En este apéndice se presentan los patrones de difracción de rayos X (XRD) simulados con el software VESTA [19] usando una fuente de radiación  $\text{CuK}\alpha$  con una longitud de onda de 1.54059 Å.

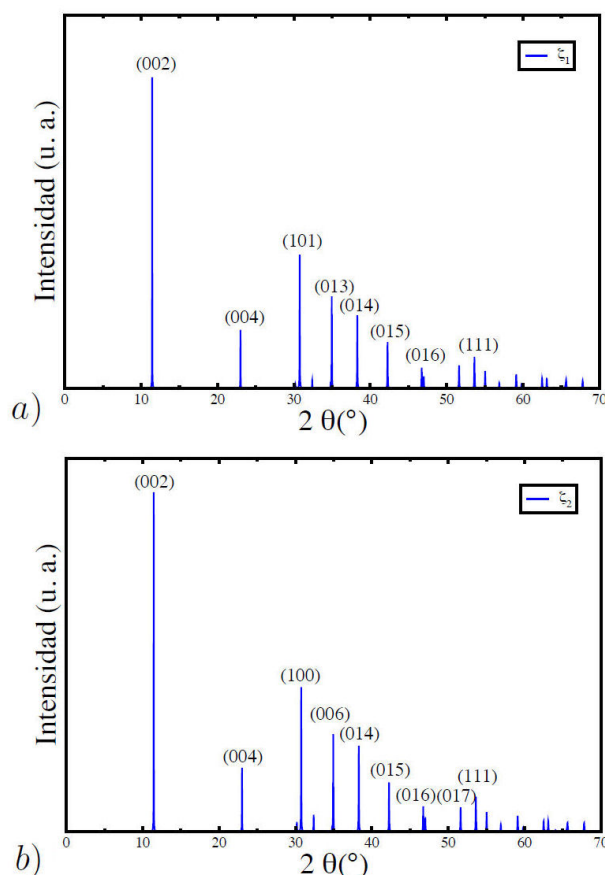


FIGURA 7. Patrones de rayos X simulado para el compuesto  $\text{KTaS}_2$ , donde en a) fase  $\zeta_1$  y en b) fase  $\zeta_2$ . La localización de los picos en posiciones específicas del ángulo  $2\theta$  es un reflejo de la orientación y arreglo de los átomos en la estructura cristalina de interés.

## Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el Programa Jóvenes Investigadores e Innovadores 2025, Institución Universitaria-ITM (Medellín, Colombia). El trabajo computacional fue soportado por la infraestructura computacional del NLHPC (ECM-02) y por el clúster de cómputo MiniB.east (ITM). SPW agradece a la Universidad Andrés Bello-Chile por su hospitalidad durante la visita que permitió terminar este trabajo.

1. A. M. Soomar *et al.*, Solar photovoltaic energy optimization and challenges, *Front. Energy Res.* **10** (2022), <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.879985>
2. B. J. Aylett, Transition metal oxides: structure, properties and synthesis of ceramic oxides, In *Transition Metal Oxides* (Wiley-VCH, New York, 1999).
3. L. Taji *et al.*, Theoretical investigations of structural, electronic, magnetic, and optical properties of group V (X = V, Nb, Ta) added  $\text{CeO}_{2-x}$  materials for optoelectronic applications, *J. Mol. Model.* **30** (2024), <https://doi.org/10.1007/s00894-024-05958-5>

4. X. Xu *et al.*, Applications of vanadium, niobium, and tantalum complexes in organic and inorganic synthesis, *ACS Organic & Inorganic Chemistry Au* **3** (2022), <https://doi.org/10.1021/acsorginorgau.2c00056>
5. N. Martin-Galega *et al.*, Oxidos nanoestructurados de metales de transición con aplicaciones en catalisis, *Mundo Nano* **14** (2020), <https://doi.org/10.22201/ceich.24485696e.2021.26.69632>
6. S. Fan *et al.*, A theoretical investigation of the intercalation chemistry of lithium/sodium ions in transition metal dichalcogenides, *J. Phys. Chem. C* **121** (2017) 13599, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05303>
7. M. Chhowalla *et al.*, The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenides, *Nat. Chem.* **5** (2013) 263, <https://doi.org/10.1038/nchem.1589>
8. A. Maadadi *et al.*, Effects of alkali metal intercalation on structural and electronic properties of molybdenum disulfide, *Appl. Surf. Sci.* **714** (2025), <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.164284>
9. Y. Jung, Y. Zhou, and J. Cha, Intercalation in transition metal chalcogenides, *Inorg. Chem. Front.* **3** (2016) 452, <https://doi.org/10.1039/C5QI00242G>
10. S. Manzeli *et al.*, 2D transition metal dichalcogenides, *Nat. Rev. Mater.* **2** (2017), <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.33>
11. J. A. Wilson and A. D. Yoffe, The transition metal dichalcogenides: discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties, *Adv. Phys.* **18** (1969) 193.
12. V. Omloo and F. Jelinek, Intercalation compounds of alkali metals with niobium and tantalum dichalcogenides, *J. Less-Common Met.* **20** (1970) 121, [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(70\)90096-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(70)90096-2)
13. F. Birch, Finite elastic strain of cubic crystals, *Phys. Rev.* **71** (1947) 809, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.809>
14. J. P. Perdew *et al.*, Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008), <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
15. G. Kresse and J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 11169, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
16. G. Kresse and D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 1758, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
17. P. E. Blochl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 16223, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.16223>
18. Y. Florez, Ajuste de ecuaciones de estado mediante la ecuación de Birch-Murnaghan de cuarto orden (2025), <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.30560063>.
19. K. Momma and F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* **44** (2011) 1272, <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
20. A. M. Ganose, A. J. Jackson, and D. O. Scanlon, sumo: command-line tools for plotting and analysis of periodic ab initio calculations, *J. Open Source Softw.* **3** (2018) 717, <https://doi.org/10.21105/joss.00717>
21. A. O. de-la Roza, Manual de EOS (2025), <http://aoterodelaroza.github.io/gibbs2/manualeos>.