

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE CIENCIAS

Estudio *ab initio* del dopaje de los nitruro haluros de circonio ZrNX (X = Cl, I) monocapa en la configuración FET

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

PRESENTA: Luisa Zárate Aldava

TUTOR: Dr. Andrés Rafael Botello Méndez



Ciudad Universitaria, CD. MX., 2021



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor. Datos del alumno Zárate Aldava Luisa 55 39 52 32 50 Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Ciencias Física 313156346

2. Datos del Asesor. Dr. en C. A. Botello Méndez Andrés Rafael

- 3. Datos del sinodal 1 Dra. Noguez Garrido Ana Cecilia
- 4. Datos del sinodal 2 Dr. Ramírez Ramos Carlos
- 5. Datos del sinodal 3 Dr. Werner Stegmann Thomas
- Datos del sinodal 4 Dr. Solís Ibarra Diego
- 7. Datos del trabajo escrito Estudio ab initio del dopaje de los nitruro haluros de circonio ZrNX (X = Cl, I) monocapa en la configuración FET 83 p. 2021

A mis padres.

Agradecimientos

Agradezco a mis padres, Luis Zárate Torres y Norma Alicia Aldava Vázquez, por estar presentes en cada aspecto de mi vida y hacerme sentir la más querida y afortunada de este universo. A mi hermano Alejandro, por siempre creer en mí. A la vida, por haberme dado una familia maravillosa que adoro con todo mi corazón.

A Irene, Aristóteles, Marco y a todos los demás amigos que hice durante la carrera, por estos cinco años llenos de risas y experiencias muy bonitas. Que nuestra amistad dure una vida entera. A Derzu, por ser mi confidente, mi pilar, mi primer verdadero amor. *I love you to the moon and back.*

Y al Dr. Andrés Rafael Botello Méndez, porque sin usted el desarrollo de esta tesis no habría sido posible. Infinitas gracias.

Resumen

Los nitruro haluros de metales de transición (transition metal nitride halides, TMNHs), de fórmula química MNX (M = Zr, Hf, Ti; X = Cl, I, Br), son materiales aislantes con estructura electrónica cuasi-2D. Éstos presentan propiedades superconductoras no convencionales tras el dopaje tipo n, realizado mediante una variante de transistores de efecto de campo (field-effect transistors, FETs).

El impacto del campo eléctrico sobre las propiedades estructurales y electrónicas de los TMNH superconductores en la configuración de efecto de campo fue estudiado por T. Brumme *et al.*, a través de un modelo elaborado dentro del marco de la Teoría del Funcional de la Densidad (*density functional density*, DFT). Los resultados indicaron que los cambios estructurales y electrónicos son predominantes dentro de la capa de TMNH cercana a la compuerta, misma en donde la densidad de carga eléctrica inducida está localizada. En vista de lo anterior, el estudio del dopaje FET en los TMNHs monocapa es el más relevante.

Así pues, en la presente tesis fue ampliado el estudio *ab initio* de T. Brumme *et al.* al estudiar el dopaje FET tanto con electrones como con huecos de los $(\alpha -, \beta -)$ ZrNX (X = Cl, I) monocapa, bajo el marco de DFT en la aproximación de la densidad local (*local-density approximation*, LDA). Dada la naturaleza de los materiales de estudio, fueron calculadas sus correspondientes energías de exfoliación y de formación para comprobar, respectivamente, la fiabilidad de obtenerlos por exfoliación mecánica y su estabilidad termodinámica. La motivación es realizar un primer estudio que, tras la correcta descripción de la estructura electrónica, ayude a proponer el mecanismo bajo el cual es llevada a cabo la superconductividad no convencional en los TMNHs.

Los resultados aquí expuestos revelaron que la configuración FET produce cambios en las distancias interatómicas, siendo mayores entre más cercanos estén los átomos de las monocapas a la compuerta. Dado que la interacción de los cambios estructurales con el campo eléctrico deforma la estructura de bandas, el estudio del dopaje FET no debe ser estudiado bajo el modelo de la banda rígida, como es supuesto en el estudio de la superconductividad de estos materiales. Este mismo resultado dio cabida a la posibilidad de modular las propiedades optoelectrónicas de los α -ZrNI y β -ZrNCl monocapa a través de la configuración FET.

Índice general

Ín	dice	de figu	iras	IX
Ín	dice	de tab	las	кШ
1.	\mathbf{Intr}	oducci	lón	1
2.	Mar	co teó	rico	5
	2.1.	Estruc	tura de la materia cristalina	5
		2.1.1.	Enlaces	5
		2.1.2.	Estructura cristalina	6
		2.1.3.	Red recíproca	9
		2.1.4.	Estructura cristalina de los nitruro haluros de circonio	10
			2.1.4.1. α -fase	11
			2.1.4.2. β -fase	12
	2.2.	Estruc	tura electrónica de la materia cristalina	15
		2.2.1.	Aproximación adiabática o de Born-Oppenheimer	17
		2.2.2.	Teoría del funcional de la densidad	18
			2.2.2.1. Principio variacional	18
			2.2.2.2. Teorema de Hohenberg y Kohn	19
			2.2.2.3. Ecuaciones de Kohn-Sham	20
			2.2.2.4. Aproximación de la densidad local	24
		2.2.3.	DFT en estructuras cristalinas	25
			2.2.3.1. Orbitales de Bloch	25
			2.2.3.2. Estructura de bandas	27
			2.2.3.3. Pseudopotenciales	28
			2.2.3.4. Estructura de equilibrio	30
	2.3.	Transi	stores eléctricos de doble capa	33
		2.3.1.	Modelaje del dopaje por efecto de campo	35
			2.3.1.1. Tratamiento de las imágenes periódicas	38
			2.3.1.2. Implementación	41

ÍNDICE GENERAL

3.	Detalles computacionales 3.1. Cálculo de la energía de exfoliación	43 45 45
4.	 3.3. Simulation del dopaje por electo de campo Resultados 4.1. Estructura cristalina de los ZrNX (X = Cl, I) 4.2. Estructura electrónica de los ZrNX (X = Cl, I) 	47 49 49 51
	4.2. Estructura electronica de los ZINA ($X = Cl, l$)4.3. Energías de exfoliación y de formación4.4. Dopaje por efecto de campo4.4.1. Cambios estructurales4.4.2. Cambios en la estructura electrónica	51 58 59 59 61
5.	Conclusiones	71
A.	Estructura cristalina de $ZrNX(X = Cl, I)$	73
в.	Conversión de la cantidad de dopaje	75
Bil	bliografía	77

Índice de figuras

2.1.	Red cristalina y su correspondiente celda unitaria. Los círculos negros son los puntos de la red. La celda unitaria está descrita en términos de tres vectores no conlanares \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} . En esta situación en particular la	
	celda unitaria es primitiva, y $\vec{a} = \vec{a}_1$, $\vec{b} = \vec{a}_2$ y $\vec{c} = \vec{a}_3$	7
2.2.	Las posiciones de los átomos $\vec{d_j}$ dentro de la celda unitaria pueden ser	
	expresadas en términos de los vectores \vec{a}, \vec{b} y \vec{c}	8
2.3.	Estructura cristalina de los $(\alpha -, \beta -)$ ZrNX (X = Cl, I). Las esferas rojas, verdes, moradas y grises representan a los átomos de Zr, Cl, I y	
	N, respectivamente.	10
2.4.	Ilustración esquemática de la estructura de los compuestos α -ZrNX (X	
	= Cl, I). Las esferas rojas, verdes y grises representan a los átomos de Zr,	
	X y N, respectivamente. Las líneas negras en 2.4(a) y 2.4(b) delimitan	
	la celda unitaria primitiva ortorrómbica.	11
2.5.	Ilustración de la primera zona de Brillouin de la red ortorrómbica número	
	59 $[1]$. Los puntos rojos representan los puntos de alta simetría, cuyas	
	posiciones están presentes en la tabla (der.). Las líneas que conectan los	
	puntos de alta simetría son conocidas como direcciones de alta simetría	
	[2-4].	12
2.6.	Poliedro de coordinación en los compuestos β -ZrNX (X = Cl, I). Las	
	esferas rojas, verdes, moradas y grises representan a los atomos de Zr,	10
0.7	Cl, I y N, respectivamente.	13
2.7.	Illustración esquemática de la estructura de los compuestos β -ZrNCI	
	(tipo SmS1) y β -ZrN1 (tipo YOF). Las esteras rojas, verdes, moradas	
	y grises representan a los atomos de Zr, Cl, I y N, respectivamente. Las	14
n 0	Illustración accuemática de la primera convencional nexagonal	14
2.0.	ronal. Los puntos roios representan los puntos de alta simetría auvas	
	posiciones están presentes en la tabla (der). Las líneas que conectan los	
	pustos de alta simetría son las direcciones de alta simetría $\begin{bmatrix} 9 & 4 \end{bmatrix}$	15
20	Diagrama de fluio para encontrar de forme autoconsistente las soluciones	10
4.9.	a la ecuación de Kohn-Sham	23
		<u> </u>

2.10.	Diagrama de flujo para encontrar la geometría de equilibrio del material cristalino a una temperatura $T = 0$ K mediante DET, el Teorema de	
2.11.	Hellmann-Feynmann y algún método de optimización	32
0.10	Traducciones: $source$ es fuente, $drain$ es drenaje, y $gate$ es compuerta.	34
2.12.	Configuración compuerta/dielectrico/material 2D. La caida lineal de po- tencial está confinada dentro de las regiones ultra delgadas EDLs.	35
2.13.	Esquema de los $(\alpha -, \beta -)$ ZrNX (X = Cl, I) monocapa en la configu- ración de efecto de campo en la supercelda Ω_{sc} (delimitada por líneas negras), la cual es repetida infinitamente a lo largo de las tres dimen- siones. Para la simulación de materiales 2D es requerido un espacio de	
	vacío suficientemente grande dentro de la supercelda	36
2.14.	Comportamiento del potencial de Kohn-Sham lateralmente promediado $v_{ks}^{av}(z)$ para un material 2D dopado con electrones $(n_{dope} < 0)$ en la configuración de efecto de campo. La compuerta es simulada por un monopolo. Una barrera de potencial es añadida para simular el efecto físico del dieléctrico [5]. Dentro del material 2D, $v_{ks}^{av,2d}(z) = v_{ext}^{av}(z) +$	
2.15.	$v_H^{av}(z) + v_{xc}^{av}(z)$ es calculado a partir del formalismo de la sección 2.2. Para reproducir de forma efectiva la asimetría del sistema en términos del potencial, es añadida una corrección dipolar equivalente a colocar un dipolo entre la región de vacío y el monopolo. La corrección dipolar asegura, además, que en la región de vacío entre imágenes periódicas el campo eléctrico sea cero[6].	38 41
3.1.	Estructura de supercelda $1 \times 1 \times 1$ de los α -ZrNX (X = Cl, I)	44
3.2. 3.3.	Estructura de supercelda $1 \times 1 \times 1$ de los β -ZrNX (X = Cl, I) Celdas unitarias definidas para el cálculo de las energías totales $\mu_{Z_r}^{hcp}$,	44
	$\mu_{N_2} \neq \mu_{X_2}$.	46
4.1.	Posiciones de los átomos de Zr, N, I y Cl en las estructuras cristalinas de los ZrNX (X = Cl I), vistas a lo largo de la dirección h	50
4.2.	Estructura de bandas de los α -ZrNX (X = Cl, I) neutrales. El punto	00
4.3.	medio entre el MCB y el MVB es escogido como el cero de energía Estructura de bandas de los β -ZrNX (X = Cl, I) neutrales. El punto	51
4.4.	medio entre el MCB y el MVB es escogido como el cero de energía Proyección de los orbitales sobre la estructura de bandas del α -ZrNI monocapa neutral. El tamaño de los círculos ilustra la contribución de los orbitales. El punto medio entre el MCB y el MVB es escogido como	52
	el cero de energía.	54

4.5.	Proyección de los orbitales sobre la estructura de bandas del $\alpha-{\rm ZrNCl}$	
	monocapa neutral. El tamaño de los círculos ilustra la contribución de	
	los orbitales. El punto medio entre el MCB y el MVB es escogido como	
	el cero de energía.	55
4.6.	Proyección de los orbitales sobre la estructura de bandas del β -ZrNI	
	monocapa neutral. El tamaño de los círculos ilustra la contribución de	
	los orbitales. El punto medio entre el MCB y el MVB es escogido como	
	el cero de energía.	56
4.7.	Proyección de los orbitales sobre la estructura de bandas del $\beta-{\rm ZrNI}$	
	monocapa neutral. El tamaño de los círculos ilustra la contribución de	
	los orbitales. El punto medio entre el MCB y el MVB es escogido como	
	el cero de energía.	57
4.8.	Cambio en las distancias interatómicas al aumentar el dopaje en los	
	ZrNX (X = Cl, I) monocapa. Referirse a la figura $4.10(c)$ para la defini-	
	ción de los átomos.	59
4.9.	Densidad de carga menos la superposición de densidades atómicas ais-	
	ladas de los ZrNX (X = Cl, I) neutrales. Los colores azul y amarillo	
	representan acumulación y agotamiento de electrones, respectivamente.	
	El valor de la isosuperficie es de 0.007 $e^{A^{-3}}$. La estructura cristalina de	
	estos materiales es vista a lo largo del eje b	60
4.10). Posición de los átomos constituyentes de los ZrNX ($X = Cl, I$) monocapa	
	con respecto al plano cargado que simula la compuerta metálica.	60
4.11	L Estructura de bandas del α -ZrNCl monocapa dopado con diferentes	
	concentraciones de dopaje n_{dope} . La línea negra horizontal denota la	
	energía de Fermi, la cual fue escogida como cero de energía para fines	
	ilustrativos.	62
4.12	2. Estructura de bandas del α -ZrNI monocapa dopado con diferentes con-	
	centraciones de dopaje n_{dope} . La línea negra horizontal denota la energía	
	de Fermi, la cual fue escogida como cero de energía para fines ilustrativos.	63
4.13	3. Estructura de bandas del β -ZrNCl monocapa dopado con diferentes	
	concentraciones de dopaie n_{dope} . La línea negra horizontal denota la	
	energía de Fermi, la cual fue escogida como cero de energía para fines	
	ilustrativos	64
4.14	4. Estructura de bandas del β -ZrNI monocapa dopado con diferentes con-	
	centraciones de dopaie n_{dopa} . La línea negra horizontal denota la energía	
	de Fermi, la cual fue escogida como cero de energía para fines ilustrativos.	65
4.15	5. Comparación de la estructura de bandas de los ZrNX (X = Cl. I) mo-	
	nocapa en la α -fase dopados con electrones/huecos. El MVB en el caso	
	de dopaje tipo p v el MCB en el caso del dopaje tipo n fueron escogidos	
	como el cero de energía.	67
		~ •

4.16. Comparación de la estructura de bandas de los ZrNX (X = Cl, I) mo-	
nocapa en la β -fase dopados con electrones/huecos. El MVB en el caso	
de dopaje tipo p y el MCB en el caso del dopaje tipo n fueron escogidos	
como el cero de energía	68
4.17. Cambio de la masa efectiva de los electrones m_e^* y de los huecos m_h^* con	
el incremento en la concentración de dopaje, n_{dope}	69

Índice de tablas

2.1.	Sistemas cristalinos de interés para esta tesis. El símbolo R denota la celda unitaria romboédrica, un tipo de celda primitiva que se diferencia de las demás al tener un eje de rotación de orden 3 a lo largo de la diagonal del cuerpo [7]	8
4.1.	Parámetros de red optimizados (Å) de los ZrNX (X = Cl, I) neutrales, en bulto (B) y monocapa (M). Son incluidos los parámetros de red del material en bulto, encontrados a partir de experimentos de difracción de	
4.2.	rayos X	49
4.3.	encontrados datos experimentales sobre el α -ZrNCl	50
4.4.	E_g^{exp} experimentales	53 58
A.1.	Parámetros de red optimizados de los ZrNX $(X = Cl, I)$ sin dopar, en bulto (B) y monocapa (M) ,,,,,,,, .	73
A.2.	Posiciones atómicas optimizadas de los α -ZrNX (X = Cl, I) sin dopar, en bulto (B) y monocapa (M).	73
A.3.	Posiciones atómicas optimizadas de los β -ZrNX (X = Cl, I) sin dopar, en bulto (B) y monocapa (M)	74
B.1.	Conversión para la concentración de dopaje en electrones por celda uni- taria (e/cu) a concentración de dopaje por unidad de área	75

Capítulo 1

Introducción

Los transistores de efecto de campo (field-effect transistors, FETs) son dispositivos empleados para modular electrostáticamente la densidad de carga y, en consecuencia, las propiedades eléctricas y electrónicas fundamentales de un material de canal. Están conformados por dos electrodos, fuente y drenaje, en medio de los cuales está situado el material de canal. El tercer electrodo, la compuerta, está aislado del canal por un dieléctrico de compuerta. Al igual que en un capacitor de placas paralelas, la aplicación de un voltaje V_{gs} entre la compuerta y la fuente (voltaje de compuerta) conduce a la acumulación de densidades superficiales de carga en el canal. A este proceso nombrado como dopaje por efecto de campo, el cual, a diferencia del dopaje químico, es mucho más ordenado, controlable y reversible [9].

Ya que las densidades de carga alcanzables en la geometría FET (~ 10^{13} cm⁻²) están limitadas debido a la ruptura dieléctrica y a la capacitancia del dieléctrico de compuerta, el dopaje electrostático únicamente ha podido ser ocupado para el control de la temperatura de Curie de semiconductores ferromagnéticos [10], y de la temperatura crítica T_c de superconductores convencionales [11] (descritos por la teoría de Bardeen-Cooper-Schrieffer, BCS [12]) y no convencionales como los cupratos [13]. No obstante, altas densidades de portadores de carga, del orden de hasta 10^{14} cm⁻², pueden ser acumuladas cuando el dieléctrico de compuerta es intercambiado por un líquido iónico. Por esta razón, aquellos dispositivos FET que utilizan un líquido iónico, mejor conocidos como transistores eléctricos de doble capa (*electric-double-layer transistors*, EDLTs) [14], han demostrado ser dispositivos ideales para inducir superconductividad en materiales aislantes [15, 16], tales como los nitruro haluros de metales de transición [17].

Los nitruro haluros de metales de transición (transition metal nitride halides, TMNHs), de fórmula química MNX (M = Zr, Hf, Ti; X = Cl, I, Br), son materiales con estructura electrónica cuasi-dosdimensional (2D) que cristalizan en la α -fase ortorrómbica o β -fase romboédrica [18, 19]. La estructura de los TMNHs en ambos polimorfos tiene la característica de estar formada por unidades estructurales, o capas neutrales, que interaccionan entre sí a través de fuerzas débiles de van der Waals. Por ello, y de forma similar al grafito y a los dicalcogenuros de metales de transición, existe la posibilidad

1. INTRODUCCIÓN

de obtener TMNHs monocapa a través de técnicas exfoliación mecánica [20].

Además de ser capaces de almacenar hidrógeno [21] y de convertir la luz solar en hidrógeno mediante la reducción electrocatalítica del agua [22], los TMNHs muestran propiedades superconductoras tras el dopaje electrónico, ya sea por intercalación de metales alcalinos [23, 24], alcalinos térreos [25] o tierras raras [26] entre sus capas, o bien por efecto de campo [17] como ya fue mencionado. Esta superconductividad, sin embargo, no es completamente entendida sobre la base de la teoría BCS, según la cual la formación de estados ligados, llamados pares de Cooper, es a causa del intercambio virtual de fonones entre pares de electrones. Las observaciones experimentales que respaldan el carácter no convencional de la superconductividad de los TMNHs son que la densidad de estados en el nivel de Fermi de 0.25 estados/(eV·espín·u. f.) [27] y la constante de acoplamiento electrón-fonón $\lambda_{ep} = 0.22$ [28] son bastante pequeñas como para explicar sus relativamente altas temperaturas críticas. Más aun, la brecha superconductora¹ pasa de ser casi isotrópica a anisotrópica (en el k-espacio) con el aumento en la concentración de dopaje con electrones [30], y el efecto isotópico² es no convencional dado que el coeficiente de efecto isotópico α_N [32] es mucho menor a 1/2. A modo de comparación, en superconductores convencionales como el Ba_{1-x}K_xBiO₃ ($T_c \sim 30$ K), la constante de acoplamiento electrón-fonón es $\lambda_{ep} = 1.3 \pm 0.2$ [33], el coeficiente de efecto isotópico es $\alpha_O = 0.41 \pm 0.03$ [34], y la brecha superconductora es isotrópica con $2\Delta/k_BT_c = 3.51 \pm 0.05$ [33].

El primer TMNH superconductor reportado en la configuración FET fue el β -ZrNCl ($T_c = 15.2$ K), utilizado como material de canal en un dispositivo EDLT con DEME-TFSI como dieléctrico de compuerta [17]. El estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de este superconductor tras el dopaje electrostático fue posteriormente llevado a cabo por T. Brumme *et al.* [6], a través de una simulación de la configuración FET dentro del marco de la Teoría del Funcional de la Densidad (*density functional density*, DFT). Los resultados indicaron que los cambios en las distancias interatómicas y los consiguientes cambios en la estructura de bandas del β -ZrNCl son predominantes dentro de la capa cercana a la compuerta. Por ende, el estudio del dopaje electrónico en el β -ZrNCl monocapa es el más relevante.

Así pues, la presente tesis tiene como objetivo principal ampliar el trabajo realizado por T. Brumme *et al.* al estudiar los cambios estructurales y electrónicos de los (α -, β -)ZrNX (X = Cl, I) monocapa, dopados tanto con electrones como con huecos en la configuración de efecto de campo. Los cálculos fueron realizados bajo el marco de DFT, en la aproximación de la densidad local (*local-density approximation*, LDA). Dado que los cuatro sistemas de estudio son monocapas, surgen objetivos inmediatos

¹Debido a su carácter bosónico, los pares de Cooper se condensan en un solo estado cuántico coherente, abriendo una brecha superconductora isotrópica Δ en la superficie de Fermi, con un radio de $2\Delta/k_BT_c = 3.52$ [29].

²El fenómeno que dio soporte a la hipótesis de que la interacción fonón-electrón juega un papel importante en la formación de los pares de Cooper, fue el efecto isotópico en el que la temperatura crítica varía con la masa isotópica M del material según $T_c \propto M^{-\alpha}$ con $\alpha \approx 1/2$ [31].

e igual de importantes como el cálculo de la energía de exfoliación, para evaluar la factibilidad de obtenerlos a través de técnicas de exfoliación mecánica, y de la energía de formación como una forma de medir su estabilidad termodinámica. La motivación es realizar un primer estudio que, tras la correcta descripción de la estructura electrónica, ayude a proponer el mecanismo bajo el cual es llevada a cabo la superconductividad no convencional en los TMNHs.

La tesis está estructurada de la siguiente forma. En el capítulo 2 es establecido el marco teórico general bajo el cual es estudiado el dopaje FET en los nitruro haluros de circonio monocapa, en el marco de DFT-LDA. En el capítulo 3 son incluidos los detalles computacionales relacionados con los cálculos DFT-LDA, cuyos resultados son discutidos en el capítulo 4. Inicialmente, en las secciones 4.1 y 4.2 de los resultados son detalladas las propiedades estructurales optimizadas y electrónicas de los ZrNX (X = Cl, I) en bulto y monocapa neutrales, y comparadas con las obtenidas experimentalmente. Posteriormente, en la sección 4.3 son presentadas las energías de exfoliación y de formación de las monocapas calculadas desde primeros principios. Y en la sección 4.4 es estudiado el dopaje FET de las cuatro monocapas, y su impacto sobre las propiedades estructurales y electrónicas. Finalmente, las conclusiones y trabajos a futuro son presentados en el capítulo 5.

Capítulo 2

Marco teórico

Los nitruro haluros de circonio, ZrNX (X = Cl, I), son una clase de sólidos aislantes que, tras el dopaje electrónico a través de transistores de efecto de campo, llegan a presentar propiedades superconductoras no convencionales. Ya que estos materiales están conformados por un gran número de átomos unidos entre sí, dispuestos de forma periódica y ordenada en el espacio tridimensional, el estudio tanto de sus propiedades electrónicas como estructurales dentro de la configuración de efecto de campo requiere del entendimiento del tipo de interacciones que mantienen unidos a los átomos, y de la descripción en el espacio real y recíproco de sus estructuras cristalinas. Por ello, los conceptos que conciernen lo anterior serán presentados en la sección 2.1.

En la sección 2.2, por otro lado, será abordada la Teoría del Funcional de la Densidad (*density functional density*, DFT) en la aproximación de la densidad local (*local-density approximation*, LDA), utilizada para el estudio de la propiedades electrónicas de estos materiales tanto en bulto como en monocapa. Y en la sección 2.3 será descrito cómo fue llevada a cabo la simulación del dopaje FET de los nitruro haluros de circonio monocapa, dentro del marco de DFT-LDA.

2.1. Estructura de la materia cristalina

2.1.1. Enlaces

En el estado sólido, los átomos están unidos a través de enlaces débiles o fuertes para formar un agregado denso. Estos enlaces pueden ser clasificados de acuerdo al tipo de interacción que los origina. Aquél que surge de la interacción Coulombiana de atracción entre iones de carga opuesta es conocido como *enlace iónico*. Está presente en sólidos cuyos átomos tienen electronegatividades muy diferentes, situación en la que los electrones de valencia débilmente enlazados al átomo de menor electronegatividad son transferidos al átomo de mayor electronegatividad. La transferencia concluye cuando en los átomos involucrados no quedan capas electrónicas parcialmente llenas, y los áto-

2. MARCO TEÓRICO

mos donadores (aceptores) de electrones que adquieren carga total positiva (negativa) existen como cationes (aniones) dentro del material.

El enlace covalente toma lugar en sólidos conformados por átomos idénticos o con electronegatividades no tan diferentes. En este tipo de enlace no hay transferencia de electrones, sino que los átomos constituyentes del material, para poder completar sus capas electrónicas externas, comparten pares de electrones de valencia con espines antiparalelos. Mientras que en el enlace iónico los electrones están mayormente localizados alrededor de los núcleos iónicos, en el enlace covalente la distribución de los electrones está localizada en la región entre átomos vecinos y en direcciones preferenciales.

En sólidos moleculares, los átomos o moléculas de capa cerrada, estables e inertes, están unidos entre sí debido a fluctuaciones en las distribuciones de carga de los mismos. La aparición de momentos dipolares transitorios en los átomos induce momentos dipolares en los átomos adyacentes. La interacción atractiva débil y de corto alcance entre los dipolos eléctricos transitorios y los dipolos inducidos es conocida como *interacción de van der Waals*. Dicha interacción débil, capaz de mantener unidos a átomos o moléculas neutros y con momento dipolar permanente igual a cero dentro del sólido, también engloba a las fuerzas de interacción entre moléculas con momentos dipolares permanentes, alineadas en las direcciones correctas, y entre moléculas con momentos dipolares permanentes e inducidos.

Y finalmente, el *enlace metálico* aparece en sólidos cuyos átomos constituyentes suelen ser aquéllos con capas electrónicas lo suficientemente vacías como para no poder formar enlaces covalentes. Este tipo de enlace es originado de la interacción de Coulomb atractiva entre lo núcleos iónicos, dispuestos en un patrón más o menos regular, y la nube de electrones libres difundida casi uniformemente en todo el material. En estos sólidos metálicos, los electrones de valencia pueden moverse "libremente" a través del material, razón por la que son conocidos como electrones de conducción [35].

2.1.2. Estructura cristalina

Un sólido cristalino es aquél cuyas partículas constituyentes están dispuestas ordenada y periódicamente a lo largo del espacio tridimensional. El ordenamiento y la periodicidad del cristal están descritos en términos de un conjunto de puntos conocido como red cristalina. Cada punto de la red cristalina tiene un entorno idéntico al resto, lo cual es posible únicamente en una red infinita. Un cristal real no tiene un número infinito de partículas constituyentes, ni mucho menos una periodicidad perfecta debido a la presencia de imperfecciones en su estructura y a la vibración de las partículas alrededor de sus posiciones de equilibrio. No obstante, el modelo de una red cristalina periódica e infinita sirve como buena aproximación al cristal real [36].

Una forma de generar la red cristalina es mediante tres vectores \vec{a}_1 , \vec{a}_2 y \vec{a}_3 no coplanares conocidos como vectores primitivos de la red. Cada punto de la red es alcanzado desde un punto particular denotado como origen mediante el vector de traslación

$$\vec{T}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \qquad n_i \in \mathbb{Z}$$
(2.1)

Los vectores primitivos de la red construyen un paralelepípedo conocido como *celda* unitaria primitiva (símbolo P) cuyo volumen, dado por $\Omega_{cu} = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|$, llena todo el espacio y reconstruye la red al ser repetido a lo largo de las tres direcciones especificadas por los vectores primitivos (figura 2.1). La celda unitaria así definida, en donde los puntos reticulares están localizados únicamente en sus vértices, contiene un solo punto de la red.

Tanto la elección del conjunto de vectores primitivos de la red como de la celda unitaria no es única. Normalmente, la celda unitaria elegida es la que mejor exhibe la simetría de la red cristalina y, en ciertas situaciones, es la *celda unitaria convencional* o no primitiva la que cumple con lo anterior. La celda unitaria convencional es aquella en cuyo interior hay lo equivalente a dos o más puntos reticulares. Está descrita por tres vectores no coplanares $\vec{a}, \vec{b} \neq \vec{c}$ que resultan de la combinación lineal apropiada de los vectores primitivos de la red. En este tipo de celdas unitarias, los puntos reticulares están situados en los vértices del paralelepípedo y, adicionalmente, en lugares de alta simetría, como en el centro del volumen (centrada en el cuerpo, símbolo I), en el centro de las seis caras (centrada en las caras, símbolo F), o en el centro de un par de caras paralelas (centrada en la base, símbolo A, B o C, dependiendo de si la dirección de centrado es a lo largo de la dirección x, y o z). Independientemente del tipo, toda celda unitaria está caracterizada por seis parámetros de red conformados por las normas de los vectores que la generan, (a, b, c), y por los ángulos entre ellos, $\alpha = \triangleleft(\vec{b}, \vec{c}), \beta = \triangleleft(\vec{a}, \vec{c})$ y $\gamma = \triangleleft(\vec{a}, \vec{b})$ [37].



Figura 2.1: Red cristalina y su correspondiente celda unitaria. Los círculos negros son los puntos de la red. La celda unitaria está descrita en términos de tres vectores no coplanares, \vec{a}, \vec{b} y \vec{c} . En esta situación en particular, la celda unitaria es primitiva, y $\vec{a} = \vec{a}_1, \vec{b} = \vec{a}_2$ y $\vec{c} = \vec{a}_3$.

La red cristalina exhibe simetría traslacional y del tipo puntual al ser invariante ante operaciones de traslación (definida por la ecuación (2.1)), reflexión, rotación, inversión y roto-inversión. Particularmente, la simetría de rotación de la red cristalina es de orden 1, 2, 3, 4 y 6, compatible con la simetría traslacional. La naturaleza traslacional de la estructura cristalina en el espacio Euclideano tridimensional, por otra parte, está en términos de 14 diferentes redes cristalinas. Estas *redes de Bravais* están agrupadas en 7 sistemas cristalinos, cada uno de los cuales es identificado mediante las restricciones sobre los parámetros de red que definen a las celdas unitarias de las redes de Bravais (tabla 2.1) [36].

Sistema Cristalino	Celda unitaria	Restricciones
Trigonal (ejes hexagonales)	Р	$a = b \neq c; \ \alpha = \beta = 90^{\circ}, \ \gamma = 120^{\circ}$
Trigonal (ejes romboédricos)	R	$a = b = c; \ \alpha = \beta = \gamma \neq 90^{\circ}, < 120^{\circ}$
Ortorrómbico	P,C,I,F	$a \neq b \neq c; \ \alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$

Tabla 2.1: Sistemas cristalinos de interés para esta tesis. El símbolo R denota la celda unitaria romboédrica, un tipo de celda primitiva que se diferencia de las demás al tener un eje de rotación de orden 3 a lo largo de la diagonal del cuerpo [7].

La descripción de la estructura del cristal está completa una vez especificados la red de Bravais subyacente, la naturaleza, el número y las posiciones de equilibrio dentro de la celda unitaria de los átomos constituyentes. Si dentro de la celda unitaria del cristal hay l átomos, la posición del j-ésimo átomo $(1 \le j \le l)$ está en términos de los vectores que generan a la celda unitaria de acuerdo con

$$\vec{d_j} = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c} \tag{2.2}$$

en donde x_j , y_j y z_j , con valores entre 0 y 1, son conocidas como coordenadas fraccionarias (figura 2.2). El conjunto de vectores posición de los átomos constituye la *base* cristalina, la cual debe ser compatible con la simetría de la red de Bravais. Por lo tanto, la posición de todo átomo dentro del cristal queda expresado por la suma de un vector de traslación $\vec{T_n}$ y un vector de la base $\vec{d_j}$ [38].



Figura 2.2: Las posiciones de los átomos $\vec{d_j}$ dentro de la celda unitaria pueden ser expresadas en términos de los vectores \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} .

2.1.3. Red recíproca

Toda red de Bravais (red directa) tiene asociada una *red recíproca*; ésta representa la transformada de Fourier de la red de Bravais, cuyo estudio es de suma importancia al facilitar los cálculos relacionados con la estructura de bandas del cristal. Si la red directa está generada por un conjunto de vectores primitivo $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$, entonces la red recíproca asociada en el *espacio de los vectores de onda, o k-espacio*, está generada por vectores primitivos $\{\vec{g}_1, \vec{g}_1, \vec{g}_1\}$ que cumplen la condición

$$\vec{a}_i \cdot \vec{g}_j = 2\pi \delta_{ij}$$
 $i, j = 1, 2, 3$ (2.3)

Los vectores \vec{g}_i , relacionados a los vectores primitivos de la red directa según

$$\vec{g}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}; \qquad \vec{g}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}; \qquad \vec{g}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$
(2.4)

generan una red de Bravais, ya sea igual o diferente a la red de Bravais original, pero del mismo sistema cristalino. Por ende, las redes directa y recíproca poseen la misma simetría puntual. Al igual que en la red directa, la combinación lineal de los vectores primitivos \vec{g}_i genera un arreglo de puntos reticulares que exhibe simetría traslacional. Cada punto es alcanzado desde el origen escogido mediante el vector de traslación

$$\vec{G}_m = m_1 \vec{g}_1 + m_2 \vec{g}_2 + m_3 \vec{g}_3 \qquad m_i \in \mathbb{Z}$$
(2.5)

visto como un vector de onda que conduce a una onda plana con la periodicidad espacial de la red directa [39]. Es decir, la condición (2.3) implica que el producto interno entre cualquier vector \vec{G}_m de la red recíproca y cualquier vector \vec{T}_n de la red directa es

$$\vec{T}_n \cdot \vec{G}_m = 2\pi (n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3) = 2\pi N \qquad N \in \mathbb{Z}$$
 (2.6)

o, equivalentemente, $e^{\vec{T}_n \cdot \vec{G}_m} = 1$. Por lo tanto, para cualquier vector \vec{r}

$$e^{\vec{G}_m \cdot \left(\vec{T}_n + \vec{r}\right)} = e^{\vec{G}_m \cdot \vec{T}_n} e^{\vec{G}_m \cdot \vec{r}} = e^{\vec{G}_m \cdot \vec{r}}$$
(2.7)

La celda unitaria de la red recíproca, conocida como primera zona de Brillouin, es de suma importancia dentro de la descripción electrónica del cristal. En sentido estricto, la primera zona de Brillouin está conformada por vectores \vec{k} con uno de los puntos de la red recíproca como origen, con la propiedad de que éstos están más cerca al origen que a cualquier otro punto de la red. Su construcción es mediante el método de Wigner-Seitz, que consiste en escoger un punto reticular como origen y trazar los vectores \vec{G}_m que lo unen a los puntos reticulares más próximos, y posteriormente dibujar los planos bisectores perpendiculares de los vectores \vec{G}_m . La primera zona de Brillouin resulta ser el espacio alrededor del origen, de menor volumen, encerrado por los planos que satisfacen la condición

$$\vec{k} \cdot \vec{G}_m = \frac{1}{2} |\vec{G}_m|^2 \tag{2.8}$$

2. MARCO TEÓRICO

Dentro de la primera zona de Brillouin están ubicados puntos de alta simetría, denotados por letras griegas o romanas en mayúscula, uno de los cuales está ubicado en el origen y es conocido como punto Γ . Los demás están en los vértices, en los puntos medios de las aristas o en el centro de las caras de la primera zona de Brillouin. Dichos puntos de alta simetría forman los vértices de un poliedro cuyo volumen es conocido como zona irreducible de Brillouin. Todo punto \vec{k}' de la primera zona de Brillouin es derivado de algún punto \vec{k} dentro de la zona irreducible mediante $\vec{k}' = R\vec{k}$, siendo R alguna operación puntual de simetría de la red recíproca [36].

2.1.4. Estructura cristalina de los nitruro haluros de circonio

Los nitruro haluros de circonio son materiales sólidos con estructura en capas, que cristalizan en las fases α - ortorrómbica, o β - romboédrica (figura 2.3). Ambos polimorfos comparten la característica común de que los átomos X (I: [Kr] $4d^{10}5s^25p^5$, CI: [Ne] $3s^23p^5$), Zr: [Kr] $4d^25s^2$ y N: [He] $2s^22p^3$ están distribuidos en planos de una sola especie atómica, seis de los cuales, siguiendo la secuencia X-Zr-N-N-Zr-X, conforman un capa X[Zr₂N₂]X del material. Aun si los enlaces Zr-N tienen carácter predominantemente covalente, la estructura electrónica de estos materiales está mejormente caracterizada por la descripción iónica Zr⁴⁺N³⁻X⁻.



Figura 2.3: Estructura cristalina de los $(\alpha -, \beta -)$ ZrNX (X = Cl, I). Las esferas rojas, verdes, moradas y grises representan a los átomos de Zr, Cl, I y N, respectivamente.

S. Yamanaka *et al.* mostraron en 1999 y en 2001 que la β -fase es obtenida de la α -fase bajo condiciones de alta temperatura y alta presión. Pero al comparar las densidades de los nitruro haluros de circonio en ambas fases, fue observado que los β -ZrNX (X = Cl, I) tienen mayores densidades que los α -ZrN(X = Cl, I), razón por la que los primeros deben ser considerados como formas de alta densidad de los segundos, más que como polimorfos de alta temperatura. Mientras que la fase α - de los nitruro haluros de circonio no es estable frente a la humedad del aire y se hidroliza fácilmente, la fase β - permanece estable incluso en soluciones ácidas calientes [40–42].

2.1.4.1. α -fase

La estructura cristalina de los compuestos α -ZrNX (X = Cl, I) es ortorrómbica del tipo FeOCl [18, 19] (grupo espacial *Pmmn*, número 59, de acuerdo con *The Interna*tional Tables for Crystallography [1]) cuya celda unitaria, delimitada por los vectores primitivos

$$\vec{a}_1 = (a, 0, 0); \qquad \vec{a}_2 = (0, b, 0); \qquad \vec{a}_3 = (0, 0, c)$$

$$(2.9)$$

contiene dos unidades fórmula de ZrNX (véase tablas A.1 y A.2 en el apéndice A),

$$\operatorname{Zr} \begin{cases} \vec{d_1} = \frac{1}{2}\vec{a_1} + x_1\vec{a_3} \\ \vec{d_2} = \frac{1}{2}\vec{a_2} + x_2\vec{a_3} \end{cases}$$

$$\operatorname{N} \begin{cases} \vec{d_3} = \frac{1}{2}\vec{a_1} + \frac{1}{2}\vec{a_2} + x_3\vec{a_3} \\ \vec{d_4} = x_4\vec{a_3} \end{cases}$$

$$\operatorname{X} \begin{cases} \vec{d_5} = \frac{1}{2}\vec{a_1} + \frac{1}{2}\vec{a_2} + x_5\vec{a_3} \\ \vec{d_6} = x_6\vec{a_3} \end{cases}$$

$$(2.10)$$



(a) Vista a lo largo del ejeb.

(b) Vista a lo largo del eje c.

(c) Poliedro de coordinación.

Figura 2.4: Ilustración esquemática de la estructura de los compuestos α -ZrNX (X = Cl, I). Las esferas rojas, verdes y grises representan a los átomos de Zr, X y N, respectivamente. Las líneas negras en 2.4(a) y 2.4(b) delimitan la celda unitaria primitiva ortorrómbica.

En este tipo de estructura cristalina, cada catión Zr^{4+} : [Kr] $4d^05s^0$ está en el centro de un octaedro distorsionado conformado por cuatro aniones nitruro N³⁻: [He] $2s^22p^6$ y dos aniones haluro X⁻ (I¹⁻: [Kr] $4d^{10}5s^25p^6$, Cl¹⁻: [Ne] $3s^23p^6$), y cada anión nitruro N³⁻ está rodeado por cuatro cationes Zr⁴⁺ localizados en los vértices de un tetraedro. A lo largo de la dirección c, las capas X[Zr₂N₂]X en apilamiento AAA interaccionan a través fuerzas de van der Waals débiles entre los aniones haluros X⁻ de capas adyacentes (figura 2.4) [8].

De acuerdo con la ecuación (2.4) la red recíproca asociada es también una red ortorrómbica simple (grupo espacial $(Pmmm)^*$, número 47, de acuerdo con *The International Tables for Crystallography*) generada por los vectores primitivos

$$\vec{g}_1 = \left(\frac{2\pi}{a}, 0, 0\right); \quad \vec{g}_2 = \left(0, \frac{2\pi}{b}, 0\right); \quad \vec{g}_3 = \left(0, 0, \frac{2\pi}{c}\right)$$
(2.11)

La primera zona de Brillouin es la región en el k-espacio encerrada por un paralelepípedo rectangular de lados π/a , π/b y π/c , dentro del cual están dispuestos 8 puntos de alta simetría: tres en el centro de las caras, tres en el punto medio de las aristas, uno en el centro y uno en el vértice del paralelepípedo. La zona irreducible de Brillouin generada por estos puntos abarca 1/8 parte del volumen total (figura 2.5).



Figura 2.5: Ilustración de la primera zona de Brillouin de la red ortorrómbica número 59 [1]. Los puntos rojos representan los puntos de alta simetría, cuyas posiciones están presentes en la tabla (der.). Las líneas que conectan los puntos de alta simetría son conocidas como direcciones de alta simetría [2–4].

2.1.4.2. β -fase

Los compuestos β -ZrNCl y β -ZrNI tienen una estructura romboédrica del tipo SmSI y YOF [41, 43] (grupo espacial $R\bar{3}m$, número 166 [1], de acuerdo con *The International Tables for Crystallography*), respectivamente, con dos unidades fórmula por celda unitaria. En ambas variantes estructurales de esta fase, los cationes Zr^{4+} están en el centro de un prisma trigonal monoapuntado formado por cuatro aniones nitruro N^{3-} y tres aniones haluro X^- (figura 2.6). Los aniones nitruro N^{3-} , a su vez, están en el centro de un tetraedro distorsionado en cuyos vértices están situados cationes Zr^{4+} . De forma similar a la fase $\alpha-$, las capas $X[Zr_2N_2]X$ están apiladas una sobre otra y unidas entre sí por fuerzas de van der Waals débiles, pero la secuencia de apilamiento de las capas es diferente dependiendo de si la estructura cristalina es del tipo SmSI (ABC) o YOF (ACB)[8].



Figura 2.6: Poliedro de coordinación en los compuestos β -ZrNX (X = Cl, I). Las esferas rojas, verdes, moradas y grises representan a los átomos de Zr, Cl, I y N, respectivamente.

Las estructuras cristalinas de la β -fase son reconstruidas mediante la repetición tridimensional de una celda unitaria primitiva romboédrica, o bien de una celda unitaria convencional hexagonal (figura 2.7) delimitada por los vectores

$$\vec{a} = (a, 0, 0); \qquad \vec{b} = \left(-\frac{a}{2}, \frac{a\sqrt{3}}{2}, 0\right); \qquad \vec{c} = (0, 0, c)$$
(2.12)

y con seis unidades fórmula de ZrNX (véase tablas A.1 y A.3 en el apéndice A),

$$\operatorname{Zr} \begin{cases} \vec{d_1} = x_1 \vec{c} \\ \vec{d_2} = \frac{2}{3} \vec{a} + \frac{1}{3} \vec{b} + x_2 \vec{c} \\ \vec{d_3} = \frac{2}{3} \vec{a} + \frac{1}{3} \vec{b} + x_3 \vec{c} \\ \vec{d_4} = \frac{1}{3} \vec{a} + \frac{2}{3} \vec{b} + x_4 \vec{c} \\ \vec{d_5} = \frac{1}{3} \vec{a} + \frac{2}{3} \vec{b} + x_5 \vec{c} \\ \vec{d_6} = x_6 \vec{c} \end{cases}$$

$$\mathbf{X} \begin{cases}
\vec{d_7} = x_7 \vec{c} \\
\vec{d_8} = \frac{2}{3} \vec{a} + \frac{1}{3} \vec{b} + x_8 \vec{c} \\
\vec{d_9} = \frac{2}{3} \vec{a} + \frac{1}{3} \vec{b} + x_9 \vec{c} \\
\vec{d_{10}} = \frac{1}{3} \vec{a} + \frac{2}{3} \vec{b} + x_{10} \vec{c} \\
\vec{d_{11}} = \frac{1}{3} \vec{a} + \frac{2}{3} \vec{b} + x_{11} \vec{c} \\
\vec{d_{12}} = x_{12} \vec{c}
\end{cases}$$

$$\mathbf{X} \begin{cases}
\vec{d_{13}} = \frac{1}{3} \vec{a} + \frac{2}{3} \vec{b} + x_{13} \vec{c} \\
\vec{d_{14}} = \frac{1}{3} \vec{a} + \frac{2}{3} \vec{b} + x_{14} \vec{c} \\
\vec{d_{15}} = x_{15} \vec{c} \\
\vec{d_{16}} = x_{16} \vec{c} \\
\vec{d_{17}} = \frac{2}{3} \vec{a} + \frac{1}{3} \vec{b} + x_{17} \vec{c} \\
\vec{d_{18}} = \frac{2}{3} \vec{a} + \frac{1}{3} \vec{b} + x_{18} \vec{c}
\end{cases}$$
(2.13)



Figura 2.7: Ilustración esquemática de la estructura de los compuestos β -ZrNCl (tipo SmSI) y β -ZrNI (tipo YOF). Las esferas rojas, verdes, moradas y grises representan a los átomos de Zr, Cl, I y N, respectivamente. Las líneas negras delimitan la celda unitaria convencional hexagonal.

La red recíproca asociada a esta estructura 3R hexagonal es una red hexagonal [2-4] generada por los vectores primitivos

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}, 0 \right); \qquad \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(0, \frac{2}{\sqrt{3}}, 0 \right); \qquad \vec{g}_3 = \frac{2\pi}{c} (0, 0, 1)$$
(2.14)

La primera zona de Brillouin es el volumen encerrado por un prisma hexagonal en el k-espacio, de lados $4\pi/3a$ y altura π/c . Dentro de ella están ubicados 6 puntos de

alta simetría definiendo la zona irreducible de Brillouin, que abarca una 1/24 parte del volumen de la zona completa (figura 2.8).



Figura 2.8: Ilustración esquemática de la primera zona de Brillouin de la red hexagonal. Los puntos rojos representan los puntos de alta simetría, cuyas posiciones están presentes en la tabla (der.). Las líneas que conectan los puntos de alta simetría son las direcciones de alta simetría[2–4].

2.2. Estructura electrónica de la materia cristalina

Las propiedades electrónicas de un material cristalino están determinadas por los electrones de valencia que participan en la formación de enlaces entre átomos. Es por esto que el entendimiento de estas propiedades es por medio el estudio de la estructura electrónica del material. El punto de partida para este estudio es considerar al cristal como un sistema cuántico que consiste de N núcleos atómicos y N_e electrones. La información relacionada con las interacciones fundamentales presentes en el sistema están contenidas en el Hamiltoniano independiente del tiempo,

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e}$$
(2.15)

en donde \hat{T}_n es el operador energía cinética (en unidades atómicas $e=\hbar=m_e=1$) de los núcleos atómicos,

$$\hat{T}_n = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2M_i} \nabla_{\vec{R_i}}^2$$
(2.16)

con $\nabla_{\vec{R}_i} = \frac{\partial}{\partial R_i}$ y \vec{R}_i la posición del i-ésimo núcleo de masa M_i ; \hat{T}_e es el operador energía cinética de los electrones,

$$\hat{T}_e = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2$$
(2.17)

con $\nabla_i = \frac{\partial}{\partial r_i}$, y $\vec{r_i}$ la posición del i-ésimo electrón; \hat{V}_{n-n} es el operador energía potencial (en sistema CGS gaussiano, $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}=1$) que representa la repulsión entre núcleos,

$$\hat{V}_{n-n} = \sum_{i,j=1;i< j}^{N} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$$
(2.18)

con Z_i la carga del i-ésimo núcleo; \hat{V}_{e-n} es el operador energía potencial que describe la interacción entre núcleos y electrones,

$$\hat{V}_{e-n} = -\sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}$$
(2.19)

y \hat{V}_{e-e} es el operador energía potencial que describe la interacción entre electrones.

$$\hat{V}_{e-e} = \sum_{i,j=1;i< j}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$
(2.20)

Nótese que tanto el movimiento de los electrones como el de los núcleos atómicos es tratado de forma no relativista; no es tomada en cuenta la presencia de campos magnéticos externos; los núcleos son considerados como cargas puntuales caracterizadas únicamente por su masa y su carga, y la interacción entre las partículas es Coulombiana [44].

La ecuación fundamental que gobierna los sistemas cuánticos no relativistas, cuya solución permite obtener la estructura electrónica del sistema, es la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi\left(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\sigma\}\right) = E\Psi\left(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\sigma\}\right)$$
(2.21)

en donde $\Psi\left(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\sigma\}\right) \equiv \Psi\left(\vec{R}_1,\vec{R}_2,...,\vec{R}_N,\vec{r}_1\sigma_1,\vec{r}_2\sigma_2,...,\vec{r}_{N_e}\sigma_{N_e}\right)$ es la función de onda del sistema, que depende de las posiciones de los núcleos $\{\vec{R}\}$ y de los electrones $\{\vec{r}\sigma\}$. La coordenada $\vec{r}_i\sigma_i$ del i-ésimo electrón comprende las tres coordenadas espaciales \vec{r}_i , así como la proyección del espín σ_i sobre el eje z. Dado que los electrones cumplen el principio de exclusión de Fermi, que establece que dos electrones no pueden tener simultáneamente el mismo estado cuántico, es requerido que la función de onda sea antisimétrica con respecto a las posiciones electrónicas,

$$\Psi\left(\{\vec{R}\}, \vec{r}_{1}\sigma_{1}, \vec{r}_{2}\sigma_{2}, ..., \vec{r}_{i}\sigma_{i}, ..., \vec{r}_{j}\sigma_{j}, ..., \vec{r}_{N_{e}}\sigma_{N_{e}}\right) = -\Psi\left(\{\vec{R}\}, \vec{r}_{1}\sigma_{1}, \vec{r}_{2}\sigma_{2}, ..., \vec{r}_{j}\sigma_{j}, ..., \vec{r}_{i}\sigma_{i}, ..., \vec{r}_{N_{e}}\sigma_{N_{e}}\right)$$
(2.22)

Al tratarse de un sistema con un número muy grande de partículas, resulta difícil, sino imposible, encontrar la solución a la ecuación (2.21). A pesar de ello, existen muchas aproximaciones que permiten que la solución a la ecuación de Schrödinger sea lo más manejable posible. De entre estas aproximaciones, la de interés es la llamada aproximación adiabática, usualmente referida como aproximación de Born-Oppenheimer.

2.2.1. Aproximación adiabática o de Born-Oppenheimer

En 1927, Max Born y J. Robert Oppenheimer desarrollaron la aproximación adiabática que permite desacoplar el movimiento de los núcleos del movimiento de los electrones. La base de esta aproximación está en que la velocidad de los núcleos es mucho menor que la velocidad de los electrones, debido a que la masa de los primeros es mucho mayor (del orden de entre 10^3 y 10^5) que la masa de los segundos. Por lo tanto, es asumido que el movimiento electrónico ocurre como si los núcleos estuvieran fijos es sus posiciones instantáneas. El término *adiabático* en el nombre de esta aproximación hace alusión a que los electrones siguen el movimiento nuclear sin hacer transiciones abruptas de un estado electrónico a otro; es decir, el movimiento iónico deforma continuamente la función de onda de los electrones [45]. Bajo esta aproximación es considerada una función de onda electrónica, $\Psi^e(\{\vec{r\sigma}\}; \{\vec{R}\})$, solución a la ecuación de Schrödinger electrónica dada una cierta configuración $\{\vec{R}\}$ fija de núcleos atómicos,

$$\hat{H}_e \Psi^e \left(\{\vec{r}\sigma\};\{\vec{R}\}\right) = E^{el} \left(\{\vec{R}\}\right) \Psi^e \left(\{\vec{r}\sigma\};\{\vec{R}\}\right)$$
(2.23)

en donde $E^{el}\left(\{\vec{R}\}\right)$ es una función de las posiciones nucleares conocida como superficie de energía potencial adiabática de los núcleos, y \hat{H}_e es la parte del Hamiltoniano total (2.15) que depende de las coordinadas electrónicas,

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} \tag{2.24}$$

Para un sistema dado existen múltiples soluciones independientes a la ecuación de Schrödinger electrónica; cada eigenestado $\Psi_{\beta}^{e}\left(\{\vec{r}\sigma\};\{\vec{R}\}\right)$, que depende paramétricamente de las coordenadas nucleares, está asociada al eigenvalor $E_{\beta}^{el}\left(\{\vec{R}\}\right)$. Ya que los eigenestados $\Psi_{\beta}^{e}\left(\{\vec{r}\sigma\};\{\vec{R}\}\right)$ forman un conjunto ortonormal completo, la solución a la ecuación de Schrödinger (2.21) puede ser expresada como la combinación lineal de éstos, permitiendo que los coeficientes de expansión dependan de las posiciones nucleares,

$$\Psi\left(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\sigma\}\right) = \sum_{\beta} \Psi_{\beta}^{n}\left(\{\vec{R}\}\right) \Psi_{\beta}^{e}\left(\{\vec{r}\sigma\};\{\vec{R}\}\right)$$
(2.25)

Sustituyendo el ansatz de la ecuación (2.25) en la ecuación de Schrödinger (2.21), multiplicando por la izquierda por $\Psi_{\beta}^{e*}\left(\{\vec{r}\sigma\};\{\vec{R}\}\right)$, e integrando sobre las coordenadas electrónicas (haciendo $d\vec{r_1}d\sigma_1 d\vec{r_2}d\sigma_2 \cdots d\vec{r_{N_e}}d\sigma_{N_e} = d\vec{\tau}$), se obtiene la expresión

$$\left[\hat{T}_n + \hat{V}_{n-n} + E^{el}_{\beta}\left(\{\vec{R}\}\right)\right]\Psi^n_{\beta} + \sum_{\beta\prime}(\Delta H)\Psi^n_{\beta\prime} = E\Psi^n_{\beta}$$
(2.26)

Despreciando el término

$$\sum_{\beta\prime} (\Delta H) \Psi_{\beta\prime}^n = \sum_{\beta\prime} \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2M_i} \left[\left(\int \Psi_{\beta}^{e*} \nabla_{\vec{R}_i}^2 \Psi_{\beta\prime}^e \mathrm{d}\vec{\tau} \right) \Psi_{\beta\prime}^n + 2 \left(\int \Psi_{\beta}^{e*} \nabla_{\vec{R}_i} \Psi_{\beta\prime}^e \mathrm{d}\vec{\tau} \right) \nabla_{\vec{R}_i} \Psi_{\beta\prime}^n \right]$$
(2.27)

la ecuación (2.26) queda como

$$\left[\hat{T}_n + \hat{V}_{n-n} + E^{el}_{\beta}\left(\{\vec{R}\}\right)\right]\Psi^n_{\beta}\left(\{\vec{R}\}\right) = E\Psi^n_{\beta}\left(\{\vec{R}\}\right)$$
(2.28)

la cual es la ecuación de Schrödinger nuclear en la que la energía potencial incluye el término de la interacción núcleo-núcleo y la contribución adiabática electrónica $E_{\beta}^{el}\left(\{\vec{R}\}\right)$ considerada como el "pegamento" que mantiene juntos a los núcleos [46, 47]. Encontrar la solución a la ecuación de Schrödinger electrónica (2.23), aun tomando como fijas las posiciones nucleares, implica un gran problema debido al gran número de electrones y a la complicada simetría de muchos sistemas. Han sido desarrollados diferentes técnica para atacar al problema, siendo uno de ellos el de la *Teoría del Funcional de la Densidad*, o DFT (*density functional density*).

2.2.2. Teoría del Funcional de la Densidad

La Teoría del Funcional de la Densidad es uno de los métodos principales para el cálculo de la estructura electrónica, basado en el teorema matemático demostrado en 1964 por P. Hohenberg y W. Kohn [48]. Antes de comenzar con la discusión de este teorema, es importante definir dos conceptos que serán mencionados de ahora en adelante. El primer concepto es el de *densidad electrónica*, $n(\vec{r})$. Sea un sistema de N_e electrones descrito por la función de onda $\Psi^e(\{\vec{r\sigma}\})$. La densidad electrónica es la probabilidad por unidad de volumen de encontrar una partícula en la posición \vec{r} . Matemáticamente,

$$n(\vec{r}) = N_e \int |\Psi^e(\vec{r}\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2, ..., \vec{r}_{N_e}\sigma_{N_e})|^2 \mathrm{d}\sigma_1 \mathrm{d}\vec{r}_2 \mathrm{d}\sigma_2 \cdots \mathrm{d}\vec{r}_{N_e} \mathrm{d}\sigma_{N_e}$$
(2.29)

Mientras que la función de onda $\Psi^e(\{\vec{r\sigma}\})$ depende de $3N_e$ coordenadas espaciales y N_e coordenadas de espín, la densidad electrónica depende únicamente de 3 coordenadas espaciales. De $n(\vec{r})$ es determinado el número de electrones en el sistema mediante

$$\int n(\vec{r}) \mathrm{d}\vec{r} = N_e \tag{2.30}$$

El segundo concepto es el de *funcional*. Un funcional es una regla de correspondencia que toma como argumento una función o un conjunto de funciones de una o varias variables, y le asocia un número, ya sea real o complejo[44].

2.2.2.1. Principio variacional

Considérese al sistema de N_e electrones cuyas interacciones, dada una configuración fija de núcleos $\{\vec{R}\}$, están descritas por el Hamiltoniano independiente del tiempo

$$\hat{H}_{e} = \hat{T}_{e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext}$$
(2.31)
en donde el potencial que describe la interacción núcleo-electrón es tratado como un potencial externo. La energía del sistema en el estado $\Psi^e\left(\{\vec{r}\sigma\};\{\vec{R}\}\right) \equiv \Psi^e(\{\vec{r}\sigma\})$ resulta de calcular el valor esperado del \hat{H}_e ,

$$E^{el}[\Psi^e] = \left\langle \hat{H}_e \right\rangle = \left\langle \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} \right\rangle = \left\langle \hat{T}_e \right\rangle + \left\langle \hat{V}_{e-e} \right\rangle + \int v_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.32)$$

asumiendo la normalización y el buen comportamiento de $\Psi^e(\{\vec{r}\sigma\})$. Uno de los métodos de aproximación más empleados dentro de la mecánica cuántica conocido como principio variacional indica que si $\Psi^e(\{\vec{r}\sigma\})$ es igual a la función de onda del estado fundamental, $\Psi_0^e(\{\vec{r}\sigma\})$, entonces $E^{el}[\Psi_0^e]$ es igual a la energía del estado fundamental E_0^{el} del sistema, y

$$E^{el}[\Psi^e] \ge E_0^{el} \tag{2.33}$$

para cualquier elección de la función de onda $\Psi^e(\{\vec{r}\sigma\})$ de prueba. Por lo que dado un sistema descrito por el Hamiltoniano de la ecuación (2.31), la función de onda electrónica del estado fundamental y la energía del estado fundamental quedan determinados mediante la minimización de $E^{el}[\Psi^e]$ con respecto a todas las funciones de onda electrónicas $\Psi^e(\{\vec{r}\sigma\})$ [49],

$$\min_{\Psi^e} E^{el}[\Psi^e] = E_0^{el} \tag{2.34}$$

2.2.2.2. Teorema de Hohenberg y Kohn

Es sabido que tanto el número de electrones como el potencial externo son las variables básicas que especifican completamente al Hamiltoniano y, por ende, a la función de onda del estado fundamental. Debido a que la densidad electrónica en el estado fundamental es obtenida a partir de $\Psi_0^e(\{\vec{r}\sigma\})$ mediante la ecuación (2.29), entonces $n_0(\vec{r})$ está completamente especificado por $v_{ext}(\vec{r})$ [49]. En 1964, P. Hohenberg y W. Kohn [50] demostraron la validez de la relación inversa.

Teorema 2.2.1 Dado cualquier sistema de electrones interactuantes bajo la influencia de un potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$, el potencial $v_{ext}(\vec{r})$ está determinado de forma única, excepto por una constante aditiva trivial, por la densidad electrónica en el estado fundamental, $n_0(\vec{r})$.

En virtud del teorema 2.2.1 y de que el número de electrones en el sistema es derivado de la densidad electrónica en el estado fundamental según la ecuación (2.30), es deducido que el Hamiltoniano queda completamente determinado por $n_0(\vec{r})$. Se sigue que $n_0(\vec{r})$ también determina la función de onda del estado fundamental. En términos matemáticos, $\Psi_0^e(\{\vec{r}\sigma\})$ es funcional de $n_0(\vec{r})$, o bien $\Psi_0^e(\{\vec{r}\sigma\}) = \Psi^e[n_0](\{\vec{r}\sigma\})$. A causa de la existencia del funcional $\Psi^e[n](\{\vec{r}\sigma\})$, el valor esperado de cualquier operador en el estado fundamental es, en principio, también funcional de la densidad electrónica. En específico, la energía del sistema E^{el} , así como la energía cinética T_e y la energía potencial V_{e-e} , son funcionales de la densidad electrónica [44],

$$E^{el}[n(\vec{r})] = \langle \Psi^{e}[n] | \hat{H}_{e} | \Psi^{e}[n] \rangle = T_{e}[n(\vec{r})] + V_{e-e}[n(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \qquad (2.35)$$

en donde la forma explícita del funcional $V_{e-e}[n(\vec{r})]$ consiste en la suma de un término de repulsión Coulombiana $J[n(\vec{r})]$ y un término no clásico, $E_{nc}[n(\vec{r})]$,

$$V_{e-e}[n(\vec{r})] = J[n(\vec{r})] + E_{nc}[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d\vec{r} d\vec{r'} + E_{nc}[n(\vec{r})]$$
(2.36)

Definiendo un funcional universal $F[n(\vec{r})]$,

$$F[n(\vec{r})] \equiv T_e[n(\vec{r})] + V_{e-e}[n(\vec{r})]$$
(2.37)

válido para cualquier número de electrones y para cualquier potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$, el funcional $E^{el}[n(\vec{r})]$ queda reescrito como

$$E^{el}[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}$$
(2.38)

Como consecuencia directa de la relación entre $n_0(\vec{r})$ y $\Psi_0^e(\{\vec{r}\sigma\})$, el mínimo global de $E^{el}[n(\vec{r})]$ coincide con la energía exacta del estado fundamental del sistema, y la densidad electrónica que lo minimiza es igual a la densidad electrónica en el estado fundamental. Del principio variacional, y asumiendo la diferenciabilidad de $E^{el}[n(\vec{r})]$, resulta que la densidad electrónica que minimiza a este funcional satisface

$$\frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} \left\{ E^{el}[n(\vec{r})] - \mu \left(\int n(\vec{r}) \mathrm{d}\vec{r} - N_e \right) \right\} \Big|_{n(\vec{r}) = n_0(\vec{r})} = 0$$
(2.39)

con μ multiplicador de Lagrange, y

$$\mu = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F[n(\vec{r})]}{n(\vec{r})}$$
(2.40)

la ecuación de Euler-Lagrange [49]. Pese a que el principio variacional da las herramientas para calcular la densidad electrónica del estado fundamental, los teoremas de Hohenberg y Kohn no dan información sobre la forma explícita de $F[n(\vec{r})]$.

2.2.2.3. Ecuaciones de Kohn-Sham

En 1965, W. Kohn y L. J. Sham[51] propusieron un método para la construcción del funcional universal $F[n(\vec{r})]$ llamado método de Kohn-Sham. Consiste en proponer un sistema auxiliar de N_e electrones no interactuantes sometidos a un potencial efectivo externo, y cuya densidad electrónica del estado fundamental es exactamente igual al

del sistema original. La función de onda del estado fundamental que describe al sistema auxiliar es un determinante de Slater

$$\Psi_{0s}^{e}(\{\vec{r}\sigma\}) = \frac{1}{\sqrt{N_{e}!}} \det\left[\phi_{1}\phi_{2}\cdots\phi_{N_{e}}\right]$$
(2.41)

siendo los orbitales de Kohn-Sham $\phi_i(\vec{r}\sigma) = \phi_\alpha(\vec{r})\chi_s(\sigma)^1$ soluciones ortogonales entre sí a la ecuación de Schrödinger para un electrón

$$\hat{h}\phi_i(\vec{r}\sigma) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ks}(\vec{r})\right]\phi_i(\vec{r}\sigma) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}\sigma)$$
(2.42)

Los eigenvalores de la ecuación (2.42) están ordenados de manera que $\epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq ... \leq \epsilon_{N_e} = \epsilon_F \leq ...$ con ϵ_F energía de Fermi conocida como la energía del estado más alto ocupado por los electrones, a una temperatura T = 0 K. La densidad electrónica del estado fundamental del sistema auxiliar resulta ser,

$$n_0(\vec{r}) \equiv n_{0s}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\sigma} |\phi_i(\vec{r}\sigma)|^2 = 2 \sum_{\alpha=1}^{N_e/2} |\phi_\alpha(\vec{r})|^2$$
(2.43)

o de modo más general,

$$n_{0s}(\vec{r}) = \sum_{i,\sigma} \Theta_i |\phi_i(\vec{r}\sigma)|^2$$
(2.44)

en donde la función de ocupación Θ_i^2 es una función escalón tal que

$$\Theta_i \equiv \Theta \left(\epsilon_F - \epsilon_i \right) = \begin{cases} 1, & \text{si } \epsilon_F \ge \epsilon_i. \\ 0, & \text{en caso contrario.} \end{cases}$$
(2.45)

Ya que el teorema de Hohenberg y Kohn tiene validez para cualquier sistema arbitrario independientemente de la interacción entre electrones, la energía cinética T_s del sistema auxiliar es funcional de cualquier densidad electrónica en el estado fundamental resultante de un Hamiltoniano de la forma (2.42) [44]. Es decir,

$$T_s[n(\vec{r})] = \left\langle \Psi_{0s}^e \middle| \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \middle| \Psi_{0s}^e \right\rangle = -\frac{1}{2} \sum_i \Theta_i \int \phi_i^*(\vec{r}\sigma) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}\sigma) \mathrm{d}\vec{r} \mathrm{d}\sigma \qquad (2.46)$$

expresión que implica que los orbitales de Kohn-Sham $\phi_i(\vec{r}\sigma)$ también son funcionales de la densidad electrónica. Reescribiendo el funcional universal $F[n(\vec{r})]$ del sistema de

 $^{{}^{1}\}phi_{\alpha}$ y χ_{s} son la parte espacial y de espín de los orbitales de Kohn-Sham, por lo que el número cuántico *i* representa tanto al número cuántico espacial como el de espín; es decir, $i = (\alpha, s)$.

²AT=0K. CuandoT>0K, entonces, dentro de la estadística de Fermi-Dirac, $\Theta_i = \left[1 + \exp\left(\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}\right)\right]^{-1}$ con μ igual al potencial químico.

electrones interactuantes en términos de la energía cinética de este sistema auxiliar, es obtenida la expresión

$$F[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + J[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})]; \qquad (2.47)$$

en donde la energía de intercambio-correlación

$$E_{xc}[n(\vec{r})] \equiv T_e[n(\vec{r})] - T_s[n(\vec{r})] - J[n(\vec{r})] + V_{e-e}[n(\vec{r})]$$
(2.48)

es el término que contiene la diferencia entre la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes y la energía cinética del sistema de electrones interactuantes, así como la parte no clásica de la interacción entre electrones [49]. En consecuencia, el funcional $E^{el}[n(\vec{r})]$ queda como

$$E^{el}[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + J[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}$$
(2.49)

cuya minimización, ya no con respecto a la densidad electrónica, sino con respecto a los orbitales de Kohn-Sham ϕ_i bajo la condición de normalización¹, conduce a las ecuaciones de Kohn-Sham,

$$\hat{h}^{ks}\phi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ks}(\vec{r})\right]\phi_i = \epsilon_i\phi_i$$
(2.50)

$$v_{ks}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$$
(2.51)

$$v_H(\vec{r}) = \frac{\delta J[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \int \frac{n(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d\vec{r'}$$
(2.52)

$$v_{xc}\left(\vec{r}\right) = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \tag{2.53}$$

con v_{ks} el potencial de Kohn-Sham, v_{xc} el potencial de intercambio-correlación y v_H el potencial de Hartree que describe la repulsión Coulombiana entre un electrón y la densidad electrónica total generada por todos los electrones del sistema auxiliar. El potencial de Hartree incluye la interacción del electrón consigo mismo, ya que éste forma parte de la densidad electrónica total; la corrección a esta auto-interacción está dentro el potencial de intercambio-correlación, $v_{xc}(\vec{r})$. La suma de los eigenvalores de la ecuación de Kohn-Sham (2.50) es referida por algunos autores como la *energía de la estructura de banda*, relacionada a la energía total del sistema mediante

$$E_{tot} = E^{el}[n(\vec{r})] + V_{n-n} = \sum_{i} \Theta_{i} \epsilon_{i} - \left[J[n(\vec{r})] - E_{xc}[n(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \right] + V_{n-n}$$
(2.54)

¹La búsqueda variacional del mínimo de $E^{el}[n(\vec{r})]$ con respecto a $\{\phi_i(\vec{r}\sigma)\}$ o a $\{n(\vec{r})\}$ son equivalentes.

en donde el término de interacción entre núcleos atómicos V_{n-n} es añadido para tener la correcta energía total del sistema.



Calcular energía total

Figura 2.9: Diagrama de flujo para encontrar de forma autoconsistente las soluciones a la ecuación de Kohn-Sham.

El procedimiento estándar para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham es iterar hasta lograr la autoconsistencia (figura 2.9). El primer paso es especificar las posiciones de los núcleos atómicos y así calcular el potencial externo, $v_{ext}(\vec{r})$. Posteriormente, es propuesta una densidad de carga de prueba, $n^{in}(\vec{r})$, que normalmente es obtenida de sumar las densidades electrónicas propias a cada átomo aislado, pero considerando la posición de éstos dentro del material cristalino. A partir de $n^{in}(\vec{r})$ son calculados los componentes del potencial efectivo de forma separada. El potencial de intercambio correlación es obtenido de la ecuación (2.53), y el potencial de Hartree es obtenido ya sea mediante integración directa conforme a la ecuación (2.52), o bien mediante la ecuación diferencial de Poisson $\nabla^2 v_H(\vec{r}) = -4\pi n(\vec{r})$. Conociendo el potencial $v_{ks}(\vec{r})$ son resueltas las ecuaciones de Kohn-Sham, cuyas soluciones generan una nueva densidad electrónica $n^{out}(\vec{r})$. Si $n^{out}(\vec{r})$ coincide con $n^{in}(\vec{r})$ dentro de una cierta tolerancia, entonces $n^{out}(\vec{r})$ es la densidad electrónica del estado fundamental $n_0(\vec{r})$ y a partir de ella es evaluada la energía total en el estado fundamental del sistema. En caso contrario, $n^{in}(\vec{r})$ es actualizada de modo que permita obtener una mejor estimación de $v_{ks}(\vec{r})$, repitiéndose así el ciclo[52].

2.2.2.4. Aproximación de la densidad local

Las ecuaciones de Kohn-Sham son resueltas una vez especificada la energía de intercambio-correlación. Si bien está asegurada su existencia, la forma explícita del funcional $E_{xc}[n(\vec{r})]$ es desconocida. Afortunadamente, en DFT existen varios métodos para la aproximación a este funcional, uno de ellos conocido como aproximación de la densidad local (o LDA). Inicialmente propuesta en 1965, Kohn y Sham asumieron que un elemento infinitesimal de volumen de un sistema inhomogéneo, con densidad electrónica $n(\vec{r})$ poco variable espacialmente, contribuye con la misma energía de intercambio-correlación que un elemento infinitesimal de volumen igual de un gas de electrones homogéneo (HEG) con la misma densidad electrónica $n(\vec{r}) = n_0$ [53]. Es decir,

$$E_{xc}[n(\vec{r})] \approx E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int \frac{E_{xc}^{HEG}[n(\vec{r})]}{V} d\vec{r} = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{HEG}[n(\vec{r})] \bigg|_{n(\vec{r})=n_0} d\vec{r} \quad (2.55)$$

$$v_{xc}[n(\vec{r})] = \left(\varepsilon_{xc}^{HEG}[n(\vec{r})] + n(\vec{r}) \frac{\mathrm{d}\varepsilon_{xc}^{HEG}[n(\vec{r})]}{\mathrm{d}n(\vec{r})}\right)\Big|_{n(\vec{r})=n_0}$$
(2.56)

siendo $n(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{HEG}[n(\vec{r})]$ la energía de intercambio-correlación por unidad de volumen del gas de electrones homogéneo. A pesar de su gran simplicidad, la aproximación de la densidad local ha demostrado ser más exitosa de lo esperado.

Un gas de electrones homogéneo es un sistema constituido por N_e electrones interactuantes confinados en un gran volumen V y experimentando un potencial externo que no varía espacialmente. En cada punto del espacio la densidad electrónica es constante y de valor $n_0 = N_e/V$, y la carga del sistema está neutralizada por una densidad de carga de fondo positiva y homogénea n_+ . Las funciones de onda que satisfacen la ecuación de Schrödinger para este sistema son ondas planas

$$\phi_l(\vec{r}\sigma) \equiv \phi_{\vec{k}}(\vec{r})\chi_s(\sigma) = Ce^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\chi_s(\sigma); \qquad \epsilon_l \equiv \epsilon_{\vec{k}} = \frac{k^2}{2}$$
(2.57)

que están ocupadas para todo k debajo del vector de onda de Fermi, $k_F,$ relacionado con la densidad electrónica mediante

$$k_F = \left(3\pi^2 n_0\right)^{\frac{1}{3}} \tag{2.58}$$

La energía de intercambio-correlación está conformada por la suma entre la energía de intercambio y la energía de correlación. Para el gas de electrones homogéneo con momento magnético neto cero, la expresión analítica de la energía de intercambio está dada por[44]

$$E_x^{HEG} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \Theta_i \Theta_j \int_V \frac{\phi_i^*(\vec{r}\sigma)\phi_j(\vec{r}\sigma)\phi_j^*(\vec{r}\prime\sigma\prime)\phi_i(\vec{r}\prime\sigma\prime)}{|\vec{r}-\vec{r}\prime|} \mathrm{d}\vec{r}\mathrm{d}\sigma\mathrm{d}\vec{r}\prime\mathrm{d}\sigma\prime = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} n_0^{\frac{4}{3}} V$$
(2.59)

Por otro lado, no existe expresión analítica para la energía de correlación para el modelo HEG. Pero en 1980, D. M Ceperley y B. J. Adley[54] resolvieron para este modelo la ecuación de Schrödinger de muchas partículas mediante métodos numéricos estocásticos, con el fin de calcular las energías del estado fundamental en un rango amplio de valores de la densidad electrónica n_0 . Al extraer las contribuciones de Hartree, de intercambio y cinética de las energías totales calculadas por ambos autores, fueron obtenidas las energías de correlación, valores que posteriormente fueron parametrizados por Perdew y Zunger en 1981[52, 55]. En la situación de momento magnético neto igual a cero, la expresión para la energía de correlación es

$$E_c^{HEG} = n_0 V \begin{cases} 0.0311 \ln(r_s) - 0.0480 + 0.002r_s \ln(r_s) - 0.0116r_s, & \text{si } r_s < 1.\\ \frac{-0.1423}{1+1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s}, & \text{si } r_s \ge 1. \end{cases}$$
(2.60)

con r_s radio de Wigner-Seitz

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n_0}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{2.61}$$

2.2.3. DFT en estructuras cristalinas

2.2.3.1. Orbitales de Bloch

El ordenamiento periódico de los núcleos en los sólidos cristalinos conduce a que el potencial de Kohn-Sham $v_{ks}(\vec{r})$ sea una función periódica con periodicidad igual a la de la red cristalina. En otros términos

$$v_{ks}\left(\vec{r}+\vec{T}_{n}\right)=v_{ks}\left(\vec{r}\right)$$

$$(2.62)$$

para todo vector de traslación $\vec{T_n}$. Ya que el Hamiltoniano de un electrón \hat{h}^{ks} en un potencial periódico $v_{ks}(\vec{r})$ conmuta con el operador de traslación $\hat{T}(\vec{T_n})$ asociado a un vector de traslación $\vec{T_n}$,

$$\left[\hat{T}\left(\vec{T}_{n}\right),\hat{h}^{ks}\right]=0$$
(2.63)

las soluciones a la ecuación de Kohn-Sham (2.50) pueden ser vistas como la multiplicación entre una función de onda plana $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ con \vec{k} vector de onda confinado a la primera

zona de Brillouin, y una función periódica $u_{i,\vec{k}}(\vec{r}\sigma)$ con la misma periodicidad que la red cristalina,

$$\phi_i(\vec{r}\sigma) \to \phi_{i,\vec{k}}(\vec{r}\sigma) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{i,\vec{k}}(\vec{r}\sigma); \qquad (2.64)$$

$$u_{i,\vec{k}}\left(\vec{r}+\vec{T}_{n},\sigma\right) = u_{i,\vec{k}}\left(\vec{r}\sigma\right)$$

$$(2.65)$$

Por conveniencia es exigido que las soluciones $\phi_{i,\vec{k}}(\vec{r}\sigma)$, también conocidas como orbitales de Bloch, estén normalizadas y obedezcan condiciones de frontera cíclicas de Born-Von Kármán dentro del volumen del cristal $\Omega = N_1 N_2 N_3 \Omega_{cu}$ conformado por N_j repeticiones de la celda unitaria primitiva a lo largo del vector primitivo \vec{a}_j de la red cristalina. Es decir,

$$\phi_{i,\vec{k}} \left(\vec{r} + N_j \vec{a}_j, \sigma \right) = \phi_{i,\vec{k}} \left(\vec{r} \sigma \right) \qquad j = 1, 2, 3 \tag{2.66}$$

Dichas condiciones de frontera imponen restricciones sobre los valores aceptables de los vectores de onda \vec{k} , a saber

$$\vec{k} = \frac{l_1}{N_1}\vec{g}_1 + \frac{l_2}{N_2}\vec{g}_2 + \frac{l_3}{N_3}\vec{g}_3, \quad -\frac{N_j}{2} \le l_j \le \frac{N_j}{2}, \quad l_j \in \mathbb{Z}$$
(2.67)

con \vec{g}_j vectores primitivos de la red recíproca. Lo valores permitidos de \vec{k} constituyen un conjunto discreto de vectores de onda, $\{\vec{k}\}$, cuyo número de elementos es igual al número de celdas unitarias primitivas dentro del volumen Ω . A medida que Ω tiende a infinito, $\{\vec{k}\}$ se vuelve un conjunto denso en el k-espacio, de manera que \vec{k} es considerada una variable continua [39].

La periodicidad del potencial de Kohn-Sham $v_{ks}(\vec{r})$ y de la función $u_{i\vec{k}}(\vec{r}\sigma)$ permite desarrollarlos en serie de Fourier,

$$v_{ks}\left(\vec{r}\right) = \sum_{m} v_{ks}\left(\vec{G}_{m}\right) e^{i\vec{G}_{m}\cdot\vec{r}}$$
(2.68)

$$u_{i,\vec{k}}\left(\vec{r}\sigma\right) = \sum_{m} c_{i,m}\left(\vec{k}\sigma\right) e^{i\vec{G}_{m}\cdot\vec{r}}$$
(2.69)

siendo \vec{G}_m vector de traslación de la red recíproca. De acuerdo con la ecuación (2.69) los orbitales de Bloch pueden ser escritos como una expansión en términos de una base de ondas planas ortonormales

$$\phi_{i,\vec{k}}\left(\vec{r}\sigma\right) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{m} c_{i,m}\left(\vec{k}\sigma\right) e^{i\left(\vec{G}_m + \vec{k}\right)\cdot\vec{r}}$$
(2.70)

Aun si la expresión anterior involucra una suma sobre un número infinito de valores posibles de \vec{G}_m , en la práctica es usual truncar la suma de modo que sólo sean incluidas soluciones con energías cinéticas menores a una cierta energía de corte E_{cut} , tal que $\frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}_m|^2 \leq E_{cut}$ (véase la ecuación 2.72). La elección de la energía de corte debe verificarse mediante pruebas de convergencia, que consisten en monitorear el cambio

de la energía total del sistema conforme aumenta E_{cut} ; el valor apropiado resulta ser aquél a partir del cual la energía total converge dentro de una tolerancia especificada.

Al introducir las expressiones (2.68) y (2.70) en la ecuación de Kohn-Sham (2.50), multiplicar ambos lados de la igualdad por $e^{-i(\vec{G}_{m\prime}+\vec{k})\cdot\vec{r}}$ e integrar con respecto a \vec{r} , es obtenida la forma matricial de la ecuación de Kohn-Sham para un sistema cristalino, dado un cierto valor de \vec{k}

$$\sum_{m\prime} h_{m,m\prime} \left(\vec{k} \right) c_{i,m\prime} \left(\vec{k} \sigma \right) = \epsilon_{i,\vec{k}} c_{i,m} \left(\vec{k} \sigma \right)$$
(2.71)

 \cos

$$h_{m,m\prime}\left(\vec{k}\right) = \frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}_m|^2 \delta_{m,m\prime} + v_{ks}\left(\vec{G}_m - \vec{G}_{m\prime}\right)$$
(2.72)

у

$$v_{ks}\left(\vec{G}_m - \vec{G}_{m\prime}\right) = v_{ext}\left(\vec{G}_m - \vec{G}_{m\prime}\right) + v_H\left(\vec{G}_m - \vec{G}_{m\prime}\right) + v_{xc}\left(\vec{G}_m - \vec{G}_{m\prime}\right) \quad (2.73)$$

Después de resolver el problema de eigenvalores (2.71) mediante algoritmos de diagonalización matricial iterativa, es posible construir la densidad electrónica mediante

$$n(\vec{r}) = \frac{\Omega_{cu}}{(2\pi)^3} \sum_{i,\sigma} \int_{BZ} \Theta_{i,\vec{k}} |\phi_{i,\vec{k}}(\vec{r}\sigma)|^2 \mathrm{d}\vec{k}; \qquad (2.74)$$

$$|\phi_{i,\vec{k}}(\vec{r}\sigma)|^2 = \frac{1}{\Omega} \sum_{m,m'} c^*_{i,m} \left(\vec{k}\sigma\right) c_{i,m'} \left(\vec{k}\sigma\right) e^{i\left(\vec{G}_{m'}-\vec{G}_m\right)\cdot\vec{r}}$$
(2.75)

en donde la integración es sobre los vectores \vec{k} dentro la primera zona de Brillouin [56]. Para reducir costos computacionales, cualquier integral en el k-espacio, como la presente en la ecuación (2.74), es evaluada numéricamente considerando una malla $M \times M \times M$ de puntos k que abarca toda la primera zona de Brillouin. Al igual que con la energía de corte, pruebas de convergencia de la energía total del sistema con respecto al número de puntos k permite conocer cuántos de éstos emplear. Como regla general, entre más grande sea la celda unitaria, menor es el número de puntos k a emplear, y viceversa [57]. Cabe mencionar que, en cálculos prácticos, resulta conveniente calcular el producto $v_{ks}(\vec{r})\phi_i$ y el potencial de intercambio-correlación en el espacio real y después calcular la transformada de Fourier de los resultados. La misma consideración es aplicada para el cálculo de la densidad electrónica. El potencial de Hartree, por otra parte, es calculado de forma más eficiente en la representación de ondas planas [52].

2.2.3.2. Estructura de bandas

Dado un cierto vector de onda \vec{k} , la ecuación de Kohn-Sham para sistemas cristalinos (2.71) tiene asociado un conjunto infinito y discreto de eigenvalores $\{\epsilon_{1\vec{k}}, \epsilon_{2\vec{k}}, \epsilon_{3\vec{k}}, ...\}$, en donde cada eigenvalor está indexado por *i*. Para cada *índice de banda i*, eigenvalores $\epsilon_{i\vec{k}}$ asociados a vectores de onda \vec{k} adyacentes son bastante próximos entre sí, por lo que

2. MARCO TEÓRICO

en el límite de un cristal periódico infinito, $\epsilon_{i\vec{k}}$ es aproximado por una función periódica y continua en el k-espacio, $\epsilon_i(\vec{k})$, con la misma periodicidad que la red recíproca. Cada curva definida por $\epsilon_i(\vec{k})$ es referida como una *banda de energía*, y la gráfica que contiene todas las bandas de energía es conocida como la *estructura de bandas* del material. Para el conocimiento completo de la estructura de bandas del material, basta con graficar las relaciones de dispersión $\epsilon_i(\vec{k})$ a lo largo de direcciones de alta simetría dentro de la primera zona de Brillouin[46, 52].

Aun existiendo infinitas bandas de energía, sólo un número finito de ellas están ocupadas. En el estado fundamental, los electrones del sistema cristalino ocupan las bandas en orden ascendente. En cada banda son acomodados 2 electrones por celda unitaria primitiva, puesto que cada estado de Kohn-Sham con energía $\epsilon_{i\vec{k}}$ sólo pueden contener dos electrones, y hay tantos vectores \vec{k} en la primera zona de Brillouin como celdas unitarias primitivas en el cristal. La manera de conocer la distribución de electrones en los estados de Kohn-Sham por unidad de volumen dentro de un rango de energía entre dE y E + dE, es a través de la expresión

$$N(E)dE = g(E)\Theta(\epsilon_F - E)dE; \qquad (2.76)$$

en donde

$$g(E) = \sum_{i} \int_{BZ} 2 \frac{\Omega_{cu}}{(2\pi)^3} \delta\left(E - \epsilon_i\left(\vec{k}\right)\right) d\vec{k}$$
(2.77)

es la densidad de estados (DOS) que da información acerca del número de estados disponibles por unidad de volumen que pueden ser ocupados por los electrones.

Las últimas bandas de energía están parcial o totalmente ocupadas. En el primer caso, la energía de Fermi ϵ_F yace dentro del rango de energía de una o más bandas, por lo que electrones ocupando estados de menor energía a ϵ_F son fácilmente excitados a estados con energías mayores a ϵ_F . Materiales con este tipo de comportamiento son conocidos como metales. En el segundo caso, la energía de Fermi está ubicada dentro de la brecha energética entre el punto más alto de la última banda de energía en estar ocupada, conocida como banda de valencia, y el punto más bajo de la primera banda de energía desocupada, conocida como banda de conducción. Lo anterior toma lugar en aislantes y semiconductores, y el tamaño de la brecha energética produce la distinción entre ambos materiales. En los aislantes, en donde la conductividad es menor a $10^{-8} (\Omega m)^{-1}$, la brecha energética tiene un valor muy grande, mayor a 3 eV. En semiconductores, la brecha energética es más pequeña (aproximadamente 1 eV)[39, 46].

2.2.3.3. Pseudopotenciales

En todo átomo están presentes electrones internos fuertemente unidos al núcleo atómico, y electrones de valencia que residen en las capas más externas del átomo. La fuerte localización dentro la región cercana a núcleo atómico de los electrones internos

provoca que en dicha región los orbitales de los electrones de valencia oscilen rápidamente para cumplir la condición de ortogonalidad entre soluciones a la ecuación de Kohn-Sham. Por ello, la expansión de los orbitales en términos de una base de ondas planas resulta impráctica al requerir energías de corte bastante grandes. Dentro de los cálculos de la estructura de bandas mediante DFT es empleada la aproximación del pseudopotencial que permite la expansión de los orbitales de Kohn-Sham en términos de ondas planas con energías de corte manejables. Consiste en remplazar la fuerte interacción Coulombiana debido a los núcleos atómicos y los efectos debidos a los electrones internos por un potencial iónico repulsivo débil, o pseudopotencial iónico, que actúa sobre los electrones de valencia. De esta forma, dentro de los cálculos son considerados únicamente los electrones de valencia, manteniendo "congelados" a los núcleos iónicos. La justificación está basada en el hecho empírico bien establecido, ya mencionado en el inicio de esta sección, de que los electrones de valencia participan en la formación de enlaces entre átomos; los electrones internos, por otro lado, son considerados químicamente inertes al contribuir poco o nada a este proceso. Nótese que al remover los electrones internos de forma efectiva de los cálculos, el número de orbitales de Kohn-Sham es reducido significativamente, disminuyendo aún más el costo computacional [52].

La aproximación del pseudopotencial introduce, para cada especie atómica, un pseudopotencial $v^{ps}(\vec{r}, \vec{r'})$ dependiente del momento angular que debe cumplir ciertos requisitos para ser considerado un buen pseudopotencial *ab initio* o de primeros principios [58]. Para cada átomo aislado, considérese la solución a la ecuación de Kohn-Sham en presencia de electrones de valencia e internos, conocida como *orbital exacto*, y la solución a la ecuación de Kohn-Sham en donde los electrones de valencia sienten el correspondiente pseudopotencial, conocida como *pseudo-orbital*. Entonces,

- 1. Dado un cierto radio de corte r_c , el pseudo-orbital debe coincidir con el orbital exacto de valencia para todo $r_c \leq r$.
- 2. En la región $0 < r < r_c$, el pseudo-orbital es una función suave y sin nodos que puede ser descrita de forma efectiva por un número pequeño de ondas planas.
- 3. La integral de 0 a r de las densidades de carga del orbital exacto y del pseudoorbital coinciden para todo $r_c < r$ (condición de la conservación de la norma), asegurando que los potenciales electrostáticos producidos por distribuciones de carga real y pseudo sean idénticos fuera del radio de corte.
- 4. Para $r_c \leq r$, las derivadas logarítmicas y sus primeras derivadas con respecto a la energía del orbital exacto y del pseudo-orbital coinciden. Ésta y la anterior condición son cruciales para que el pseudopotencial sea transferible entre una variedad de entornos químicos.
- 5. Los eigenvalores asociados al pseudo-orbital coinciden con los eigenvalores de valencia del orbital exacto.

Al emplear esta aproximación dentro de los cálculos de DFT, el potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ es reemplazado por la suma de los pseudopotenciales de todos los átomos en el material cristalino,

$$v_{ext}(\vec{r}) \to v_{ion}^{ps}(\vec{r}, \vec{r'}) = \sum_{\mu} v_{\mu}^{ps}(\vec{r} - \vec{R}_{\mu}, \vec{r'} - \vec{R}_{\mu})$$
(2.78)

en donde $v_{\mu}^{ps}(\vec{r},\vec{r'})$ es el pseudopotencial del μ -ésimo átomo en la posición \vec{R}_{μ} . La transformada de Fourier del pseudopotencial total iónico (2.78) es

$$v_{ion}^{ps}\left(\vec{k}+\vec{G}_{m},\vec{k}+\vec{G}_{m\prime}\right) = \sum_{\mu} v_{\mu}^{ps}\left(\vec{k}+\vec{G}_{m},\vec{k}+\vec{G}_{m\prime}\right) e^{i\left(\vec{G}_{m}-\vec{G}_{m\prime}\right)\cdot\vec{R}_{\mu}}$$
(2.79)

por lo que la ecuación de Kohn-Sham a resolver para el caso de sistemas cristalinos queda como

$$\sum_{m\prime} \left[\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}_m|^2 \delta_{m,m\prime} + v_{ion}^{ps} \left(\vec{k} + \vec{G}_m, \vec{k} + \vec{G}_{m\prime} \right) + v_H \left(\vec{G}_m - \vec{G}_{m\prime} \right) + v_{xc} \left(\vec{G}_m - \vec{G}_{m\prime} \right) \right] \times c_{i,m\prime} \left(\vec{k}\sigma \right) = \epsilon_{i,\vec{k}} c_{i,m} \left(\vec{k}\sigma \right) \quad (2.80)$$

2.2.3.4. Estructura de equilibrio

De acuerdo con la aproximación de Born-Oppenheimer, los estados estacionarios de los núcleos atómicos, cada uno agrupado con los electrones internos fuertemente ligados a él, están descritos por el Hamiltoniano iónico

$$\hat{H}_{ion} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 + E^{el} \left(\{\vec{R}\}\right) + E_{i-i}$$
(2.81)

en donde $E^{el}\left(\{\vec{R}\}\right)$ es la superficie de energía potencial adiabática obtenida de resolver la ecuación de Schrödinger electrónica (2.23), y

$$E_{i-i} = \sum_{i,j=1;i< j}^{N} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$$
(2.82)

es el término de la energía de interacción entre los (pseudo) núcleos iónicos. En muchas situaciones físicas, las funciones de onda de los núcleos iónicos están más localizadas a comparación de las funciones de onda de los electrones. Por este motivo, los núcleos iónicos pueden ser tratados como partículas puntuales, y la mecánica clásica representa una primera buena aproximación para el estudio de la dinámica iónica y del estudio de las estructuras de equilibrio de los sólidos cristalinos. Para pasar de la descripción cuántica a la clásica, el momento mecánico cuántico clásico en la ecuación (2.81) es

reemplazado por el momento clásico correspondiente, obteniendo así el Hamiltoniano clásico para los núcleos iónicos,

$$H_{ion}^{clas} = \sum_{i=1}^{N} \frac{P_i^2}{2M_i} + E_{tot}\left(\{\vec{R}\}\right)$$
(2.83)

en donde $E_{tot}\left(\{\vec{R}\}\right)$ es el potencial resultante de la suma entre la superficie de energía de potencial adiabática y la interacción entre núcleos iónicos[52],

$$E_{tot}\left(\{\vec{R}\}\right) = E^{el}\left(\{\vec{R}\}\right) + E_{i-i} \tag{2.84}$$

A través de las ecuaciones de movimiento de Hamilton, obtenidas del Hamiltoniano clásico (2.83), es derivada la expresión de la fuerza actuando sobre el núcleo iónico en la posición \vec{R}_i

$$\vec{F}_j = -\nabla_{\vec{R}_j} E_{tot} \left(\{\vec{R}\}\right) \tag{2.85}$$

misma que señala que la obtención de la estructura en equilibrio del material cristalino requiere la minimización del potencial $E_{tot}(\{\vec{R}\})$. El proceso para encontrar las coordenadas $\{\vec{R}^0\}$ que minimizan el potencial y para las cuales las fuerzas interatómicas son aproximadamente cero, es conocido como *optimización geométrica*. La optimización geométrica emplea el *Teorema de Hellmann-Feynman*, una herramienta básica probada en 1933 por H. Hellmann [59] y posteriormente en 1939 por R. P. Feynman[60]. El Teorema de Hellmann-Feynman establece que la primera derivada de los eigenvalores del Hamiltoniano \hat{H}_{λ} , dependiente del parámetro λ , está dada por el valor esperado de la derivada de dicho Hamiltoniano

$$\frac{\partial E_{\lambda}}{\partial \lambda} = \left\langle \Psi_{\lambda} \left| \frac{\partial \hat{H}_{\lambda}}{\partial \lambda} \right| \Psi_{\lambda} \right\rangle \tag{2.86}$$

en donde Ψ_{λ} es eigenfunción de \hat{H}_{λ} asociada al eigenvalor no-degenerado E_{λ} . En esta situación en particular, $E_{tot}\left(\{\vec{R}\}\right)$ es eigenvalor del Hamiltoniano

$$\hat{H}_{BO} = \hat{H}_e + E_{i-i} \tag{2.87}$$

que depende paramétricamente de las coordenadas iónicas, por lo que la fuerza sobre el j-ésimo núcleo iónico queda como

$$\vec{F}_{j} = -\nabla_{\vec{R}_{j}} E_{tot} \left(\{\vec{R}\}\right) = -\left\langle \Psi_{0}^{e} \middle| \nabla_{\vec{R}_{j}} \hat{H}_{BO} \middle| \Psi_{0}^{e} \right\rangle$$
$$= -\int n(\vec{r}) \nabla_{\vec{R}_{j}} v_{ext}(\vec{r}) \mathrm{d}\vec{r} - \nabla_{\vec{R}_{j}} E_{i-i} \quad (2.88)$$

en done $\Psi_0^e \equiv \Psi_0^e \left(\{\vec{r}\sigma\};\{\vec{R}\}\right)$ es la función de onda electrónica en el estado fundamental. Por lo tanto, según la expresión anterior, el cálculo de las fuerzas interatómicas requiere del conocimiento de la densidad electrónica obtenida de cálculos de DFT [53].

2. MARCO TEÓRICO

Para encontrar la geometría en equilibrio del sólido cristalino usando las fuerzas de Hellmann-Feynman, son empleados una gran variedad de métodos computacionales diseñados para buscar el mínimo local del potencial $E_{tot} \left(\{\vec{R}\}\right)$. Algunos de los más conocidos, y que utilizan los valores de $E_{tot} \left(\{\vec{R}\}\right)$, de sus pendientes (menos las fuerzas, $-\vec{F}_j$) y de sus segundas derivadas, son el algoritmo Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) y aquéllos basados en la dinámica molecular amortiguada[52]. En optimizaciones geométricas que utilizan DFT, el proceso iterativo es ilustrado en la figura 2.10.



Figura 2.10: Diagrama de flujo para encontrar la geometría de equilibrio del material cristalino a una temperatura T = 0 K mediante DFT, el Teorema de Hellmann-Feynmann y algún método de optimización.

2.3. Transistores eléctricos de doble capa

Como ya fue mencionado en el capítulo 1, los nitruro haluros de circonio monocapa pueden ser dopados con portadores de carga a través de EDLTs (*electric-double-layer transistors*). Los componentes básicos de estos dispositivos son el sustrato, el electrolito, y los electrodos fuente, drenaje y compuerta elaborados de metales electroquímicamente estables. De entre los electrolitos usualmente empleados en los EDLTs están una clase de líquidos altamente polares, compuestos en su totalidad por cationes orgánicos y aniones inorgánicos, conocidos como líquidos iónicos. Eléctricamente aislantes pero iónicamente conductores, los líquidos iónicos presentan varias ventajas como no volatilidad y alta estabilidad tanto química como termodinámica [61].

El funcionamiento básico del EDLT, ilustrado en la figura 2.11, es similar al de los dispositivos FET convencionales. Los iones están distribuidos de forma homogénea dentro del líquido iónico cuando el voltaje de compuerta V_{gs} es cero. La aplicación de un voltaje V_{gs} diferente a cero conduce al movimiento de los iones de acuerdo al campo eléctrico externo. Si el voltaje V_{gs} es positivo (negativo), los cationes (aniones) y los aniones (cationes) se alinean cerca de las interfases material $2D^1$ /electrolito y compuerta/material 2D, respectivamente, formando dobles capas eléctricas (EDLs) con ~1 nm de grosor. La carga electrostática confinada en la superficie del material genera un canal de conducción entre la fuente y el drenaje, cuya conductividad depende de la densidad superficial de portadores de carga controlada por el voltaje V_{qs} aplicado.

La EDL en la interfase material 2D/electrolito actúa como un capacitor de placas paralelas cuya capacitancia geométrica, c_g , determina la densidad de carga superficial q acumulada en el canal de conducción según la expresión

$$q = c_g V_{gs} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d} V_{gs} \tag{2.89}$$

con ε_0 la permitividad en el vacío, ε_r la constante dieléctrica del líquido iónico (≈ 15), y d el grosor de la EDL. Debido al grosor subnanométrico y a la gran área interfacial, esta EDL exhibe alta capacitancia geométrica del orden de 10 μ F cm⁻², capaz de acumular en el canal de conducción densidades superficiales de portadores de carga n_{dope} de hasta $\sim 10^{14}$ cm⁻² tras la aplicación de voltajes V_{gs} bajos. Estos altos valores de n_{dope} , difíciles de conseguir con la geometría FET con dieléctrico de estado sólido, comprueban que el EDLT con líquido iónico es un método prometedor para inducir la transición aislantemetal-superconductor en los ZrNX (X = Cl, I) monocapa[61, 62]. El rendimiento de este método de dopaje, sin embargo, depende de la calidad de la superficie del material 2D en contacto con el electrolito. Aprovechando las fuerzas débiles de van der Waals intercapa en los nitruro haluros de circonio, el método de exfoliación mecánica puede ser empleado para obtener monocapas de estos materiales con superficies atómicamente planas que permitan alcanzar una interfase líquido/sólido funcional[17].

 $^{^{1}}$ De ahora en adelante, material 2D hará referencia a la monocapa de ZrNX (X = Cl, I)

2. MARCO TEÓRICO



(b) $V_{gs} < 0$. Dopaje tipo p.



(c) $V_{gs} > 0$. Dopaje tipo n.

Figura 2.11: Funcionamiento de un EDLT. La aplicación de un voltaje V_{gs} genera un canal de conducción (zona sombreada de rojo) entre la fuente y el drenaje. El voltaje V_{ds} aplicado entre estos dos últimos electrodos establece un campo eléctrico en el plano que impulsa a los portadores de carga (electrones/huecos) en el canal de conducción, de un electrodo a otro. Traducciones: *source* es fuente, *drain* es drenaje, y *gate* es compuerta.

2.3.1. Modelaje del dopaje por efecto de campo

Una representación bastante simple del dopaje de los ZrNX (X = Cl, I) monocapa, en condiciones que simulan la configuración 2.11, es mostrada en la figura 2.12. Para fines prácticos, es considerado que el dieléctrico que aísla al material 2D de la compuerta es de estado sólido, capaz de acumular en el material las mismas densidades de carga superficiales que un líquido iónico.

Tras aplicación de un voltaje V_g entre la compuerta y el sustrato, la energía de Fermi de la compuerta cambia con respecto a la del sustrato, y carga electrostática es acumulada en las superficies del material 2D y del electrodo en contacto con el dieléctrico. Esta acumulación de carga establece un campo eléctrico constante fuera del plano entre el material y la compuerta, correspondiente a una variación lineal del potencial. La caída de potencial, si bien en el liquido iónico está confinada dentro de las EDLs, toma lugar a lo largo de todo el dieléctrico de estado sólido. En las regiones alejadas de las interfases compuerta/dieléctrico y dieléctrico/material 2D (a la izquierda de la compuerta y a la derecha del material, según la figura 2.12), el campo eléctrico es cero y el potencial es constante.



Figura 2.12: Configuración compuerta/dieléctrico/material 2D. La caída lineal de potencial está confinada dentro de las regiones ultra delgadas EDLs.

Para simular lo anteriormente planteado dentro del marco de la Teoría del Funcional de la Densidad, es definida una supercelda Ω_{sc} de longitud L, en cuyo interior es situado el material 2D de forma perpendicular al eje z (figura 2.13). La carga acumulada en la superficie de la compuerta en contacto con el dieléctrico es modelada por un plano cargado o monopolo, colocado paralelamente al material. En el material 2D es añadida

carga extra $+n_{dope}A$ (con n_{dope} número de portadores de carga por unidad de área, $n_{dope} > 0$ si son huecos y $n_{dope} < 0$ si son electrones, y A área de la supercelda), y en el monopolo es distribuida carga contraria $-n_{dope}A$. Debido a la carga electrostática extra añadida, entre el material 2D y el monopolo es inducido un campo eléctrico constante fuera del plano xy [6].



Figura 2.13: Esquema de los $(\alpha -, \beta -)$ ZrNX (X = Cl, I) monocapa en la configuración de efecto de campo en la supercelda Ω_{sc} (delimitada por líneas negras), la cual es repetida infinitamente a lo largo de las tres dimensiones. Para la simulación de materiales 2D es requerido un espacio de vacío suficientemente grande dentro de la supercelda.

La densidad total de carga en la supercelda Ω_{sc} está dada por

$$\rho^{tot}(\vec{r}) = \rho^{e}(\vec{r}) + \rho^{i}(\vec{r}) + \rho^{mono}(\vec{r}) = -n(\vec{r}) + \sum_{j} Z_{j}\delta\left(\vec{r} - \vec{R}_{j}\right) - n_{dope}\delta(z - z_{mono})$$
(2.90)

con $\rho^{e}(\vec{r})$, $\rho^{i}(\vec{r})$ y $\rho^{mono}(\vec{r})$ las densidades de carga electrónica, iónica y del monopolo, respectivamente, Z_{j} la pseudo-carga del j-ésimo núcleo iónico en la posición \vec{R}_{j} dentro de la supercelda, y $-n_{dope}A$ la carga total por supercelda del monopolo situado en z_{dope} . El sistema es globalmente neutral dado que

$$\int_{\Omega_{sc}} \left[\rho^{e} \left(\vec{r} \right) + \rho^{i} \left(\vec{r} \right) \right] d\vec{r} + \int_{\Omega_{sc}} \rho^{mono} \left(\vec{r} \right) d\vec{r} = +n_{dope} A - n_{dope} A = 0$$
(2.91)

El potencial de Kohn-Sham de la configuración es

$$v_{ks}(\vec{r}) = v_{ks}^{2d}(\vec{r}) + v_{mono}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + v_{mono}(\vec{r})$$
(2.92)

en donde $v_{ks}^{2d}(\vec{r})$ es el potencial de Kohn-Sham del material 2D calculado a partir del formalismo de la sección 2.2, $v_{ext}(\vec{r})$ es el potencial externo efectivo (pseudopotencial), $v_H(\vec{r})$ es el potencial de Hartree, $v_{xc}(\vec{r})$ es el potencial de intercambio-correlación, y

$$v_{mono}\left(\vec{r}\right) = 2\pi n_{dope} |\bar{z}| \tag{2.93}$$

es el potencial asociado a un plano con carga superficial $-n_{dope}$. En la expresión anterior, $\bar{z} = z - z_{mono}$ mide la distancia al monopolo.

Supóngase que el material 2D tiene grosor t y está centrado en la posición z_{2d} . Para valores de $z < z_{2d} - t/2$ y $z > z_{2d} + t/2$, el material 2D puede ser visto como un plano cargado con densidad superficial de carga $+n_{dope}$,

$$\frac{1}{A} \int_{\mathcal{A}} \left[\rho^e \left(\vec{r_p}, z \right) + \rho^i \left(\vec{r_p}, z \right) \right] d\vec{r_p} \approx + n_{dope} \delta(\check{z}) \tag{2.94}$$

con $\check{z} = z - z_{2d}$, $\vec{r_p}$ vector en el plano xy, y $(\vec{r_p}, z) \equiv \vec{r}$. En consecuencia, en las regiones fuera del material 2D

$$v_{ks}^{av,2d}(z) = \frac{1}{A} \int_{\mathcal{A}} v_{ks}^{2d}(\vec{r_p}, z) \mathrm{d}\vec{r_p} \approx -2\pi n_{dope} |\check{z}|$$
(2.95)

y el potencial de Kohn-Sham $v_{ks}(\vec{r})$ lateralmente promediado queda entonces como

$$v_{ks}^{av}(z) = \frac{1}{A} \int_{\mathcal{A}} v_{ks}(\vec{r_p}, z) \mathrm{d}\vec{r_p} = 2\pi n_{dope} \begin{cases} z_{mono} - z_{2d} & \text{si } z < z_{mono} \\ 2z - z_{mono} - z_{2d} & \text{si } z_{mono} < z < z_{2d} - \frac{t}{2} \\ z_{2d} - z_{mono} & \text{si } z_{2d} + \frac{t}{2} < z \end{cases}$$

$$(2.96)$$

De acuerdo con la expresión anterior, el campo eléctrico fuera del plano xy inducido entre la compuerta y el material 2D es $E_z = -4\pi n_{dope}$.

Con el fin de simular el efecto físico ejercido por el dieléctrico de compuerta en la geometría FET, es añadida una barrera de potencial de altura V_0 y anchura d_b entre la compuerta y el material 2D (figura 2.14),

$$v_b(\vec{r}) = \begin{cases} V_0 & \forall z \in [0, d_b] \\ 0 & \forall z \notin [0, d_b] \end{cases}$$
(2.97)

con $z_{mono} < d_b < z_{2d} - \frac{t}{2}$ y $z \in [0, L]$. Esta barrera de potencial, además de evitar la interacción directa entre las densidades de carga del material y del monopolo durante la relajación estructural del material en la configuración de efecto de campo, previene el "derrame" de electrones hacia la compuerta durante la simulación del dopaje tipo n.

Es importante tener en cuenta que cada vez que son agregados electrones o huecos extras al material 2D, los códigos estándar *ab initio* de ondas planas añaden carga uniforme de fondo con carga opuesta para tener un sistema neutral[63]. Considerando que es buscado cancelar la contribución de esta carga uniforme en el potencial de Kohn-Sham $v_{ks}(\vec{r})$, es añadido un término cuadrático a $v_{mono}(\vec{r})$,

$$v_{mono}\left(\vec{r}\right) = -2\pi n_{dope}\left(-|\bar{z}| + \frac{\bar{z}^2}{L} + \frac{L}{6}\right)$$
 (2.98)



con L/6 una constante escogida de forma que $\int v_{mono}(\vec{r}) \, \mathrm{d}\vec{r} = 0.$

Figura 2.14: Comportamiento del potencial de Kohn-Sham lateralmente promediado $v_{ks}^{av}(z)$ para un material 2D dopado con electrones ($n_{dope} < 0$) en la configuración de efecto de campo. La compuerta es simulada por un monopolo. Una barrera de potencial es añadida para simular el efecto físico del dieléctrico [5]. Dentro del material 2D, $v_{ks}^{av,2d}(z) = v_{ext}^{av}(z) + v_{H}^{av}(z) + v_{xc}^{av}(z)$ es calculado a partir del formalismo de la sección 2.2.

2.3.1.1. Tratamiento de las imágenes periódicas

Hasta ahora el modelo presentado funciona con condiciones de frontera abierta. Sin embargo, la aproximación de la supercelda empleada en cálculos de DFT, basado en ondas planas y pseudopotenciales, requiere de condiciones de frontera periódicas en tres dimensiones. Como es visto en la figura 2.14, debido a la presencia del material 2D dopado y del monopolo, el sistema adquiere un momento dipolar fuera del plano xy que induce que el potencial de Kohn-Sham sea diferente en las fronteras de la supercelda,

$$v_{ks}^{av}(L) - v_{ks}^{av}(0) = 4\pi n_{dope}(z_{2d} - z_{mono})$$
(2.99)

Para eliminar este salto de potencial en la frontera, los métodos de ondas planas imponen condiciones de frontera periódicas en el potencial, equivalente a introducir un campo eléctrico uniforme artificial en el sistema. Ya que el propósito es explorar los efectos del dopaje inducido por la compuerta en la estructura electrónica del material 2D, es importante que sea reproducida de forma correcta la asimetría del sistema en términos del potencial. Es por ello que los efectos asociados al campo eléctrico artificial deben ser eliminados.

Para poder derivar la expresión de corrección que compensará el campo eléctrico artificial, será calculado el potencial generado por la densidad de carga $\rho^{tot}(\vec{r})$, perpendicular al eje z y periódica en las direcciones x y y, y el resultado será comparado con el cálculo de supercelda con condiciones de frontera periódicas[64]. El primer paso es expresar $\rho^{tot}(\vec{r})$ en términos de ondas planas,

$$\rho^{tot}\left(\vec{r}\right) = \sum_{m} \rho^{tot}\left(\vec{G}_{m}^{\parallel}, z\right) e^{i\vec{G}_{m}^{\parallel} \cdot \vec{r}_{p}}$$

$$(2.100)$$

en donde \vec{G}_m^{\parallel} es vector de la red recíproca 2D que es paralela a la distribución de carga. Los coeficientes $\rho^{tot}\left(\vec{G}_m^{\parallel}, z\right)$ están dados por

$$\rho^{tot}\left(\vec{G}_{m}^{\parallel}, z\right) = \frac{1}{A} \int_{\mathcal{A}} \rho^{tot}\left(\vec{r}_{p}, z\right) e^{-i\vec{G}_{m}^{\parallel} \cdot \vec{r}_{p}} \mathrm{d}\vec{r}_{p}$$
(2.101)

Utilizando la representación en ondas planas de la interacción de Coulomb [65]

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r'}|} = -\frac{2\pi}{A}|z - z'| + \sum_{\substack{m \\ \vec{G}_m^{\parallel} \neq \vec{0}}} \frac{2\pi}{AG_m^{\parallel}} e^{-G_m^{\parallel}|z - z'|} e^{i\vec{G}_m^{\parallel} \cdot (\vec{r_p} - \vec{r'_p})}$$
(2.102)

son obtenidas las expresiones para el potencial lateralmente promediado debido a $\rho_{av}^{tot}(z)=\rho^{tot}\left(\vec{G}_m^{\parallel}=\vec{0},z\right)$

$$v_{av}(z) = -2\pi \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{av}^{tot}(z') |z - z'| dz'$$
(2.103)

y para el potencial que tiene contribuciones únicamente de los coeficientes con $\vec{G}_m^{\parallel} \neq \vec{0}$

$$v'(\vec{r}) = \sum_{\substack{m \\ \vec{G}_m^{\parallel} \neq \vec{0}}} \frac{2\pi}{G_m^{\parallel}} \int_{-\infty}^{\infty} \rho^{tot} \left(\vec{G}_m^{\parallel}, z'\right) e^{-G_m^{\parallel}|z-z'|} e^{i\vec{G}_m^{\parallel} \cdot \vec{r}_p} \mathrm{d}z'$$
(2.104)

Considérese ahora que la densidad de carga $\rho^{tot}(\vec{r})$ está dentro de la supercelda Ω_{sc} con longitud L a lo largo de la dirección z y con condiciones de frontera periódicas. Sean $v_{av,per}(z)$ y $v'_{per}(\vec{r})$ las soluciones periódicas a la ecuación de Poisson dentro de la supercelda,

$$\nabla^2 v_{av,per}(z) = -4\pi \rho_{av}^{tot}(z) \tag{2.105}$$

$$\nabla^2 v \prime_{per}(\vec{r}) = -4\pi \sum_{\substack{m \\ \vec{G}_m^{\parallel} \neq \vec{0}}} \rho^{tot} \left(\vec{G}_m^{\parallel}, z\right) e^{i\vec{G}_m^{\parallel} \cdot \vec{r}_p}$$
(2.106)

Ya que $v'(\vec{r})$ decae exponencialmente para valores grandes de |z| según la ecuación (2.104), es asumido que $v'(\vec{r}) \approx v'_{per}(\vec{r})$. Por el contrario, el potencial electrostático $v_{av,per}(z)$ difiere de $v_{av}(z)$ por un término lineal determinado por la condición $v_{av,per}(0) = v_{av,per}(L)$; es decir,

$$v_{av,per}(z) = v_{av}(z) - 4\pi m \left(\frac{z}{L} - \frac{1}{2}\right)$$
 (2.107)

en donde

$$m = \int_{0}^{L} \rho_{av}^{tot}(z') z' dz'$$
 (2.108)

es el momento dipolar por unidad de área. Por lo tanto, el potencial $\bar{v}(\vec{r})$ debido a la distribución de carga $\rho^{tot}(\vec{r})$ es aproximadamente

$$\bar{v}(\vec{r}) \approx v \prime_{per}(\vec{r}) + v_{av,per}(\vec{r}) + v_{dip}(z) = v_{per}(\vec{r}) + v_{dip}(z)$$
 (2.109)

en donde

$$v_{dip}(z) = 4\pi m \left(\frac{z}{L} - \frac{1}{2}\right); \quad 0 < z < L$$
 (2.110)

es la corrección dipolar que introduce un salto en el potencial $\bar{v}(\vec{r})$, situado dentro de la región de vacío de la supercelda. Al ser proporcional al momento dipolar por unidad de área, el campo eléctrico $E_z = -4\pi m/L$ asociado a $v_{dip}(z)$ tiene origen interno[64].

Resulta necesario modificar la expresión de la corrección dipolar (2.110) de forma que la discontinuidad en el potencial de Kohn-Sham sea sustituida por una pendiente rápidamente decreciente que pueda ser centrada en una posición $z_{dip} = z_{mono} - \epsilon$ ($\epsilon > 0$) dentro de la supercelda Ω_{sc} . Esta modificación, equivalente a colocar un dipolo generado por dos planos con carga opuesta en las posiciones $z_{dip} - d_{dip}/2$ y $z_{dip} + d_{dip}/2$ (figura 2.15), está dada por[6]

$$v_{dip}\left(\vec{r}\right) = -\frac{4\pi m}{L}f\left(\tilde{z}\right) \tag{2.111}$$

en donde $f(\tilde{z})$ es una función periódica de $\tilde{z} = z - z_{dip}$ definida en el intervalo $\tilde{z} \in [-d_{dip}/2; L - d_{dip}/2]$, con definiciones diferentes dependiendo de si z está en la región entre o fuera de los planos cargados,

$$f(\tilde{z}) = \begin{cases} \tilde{z} - L/2 & \forall \tilde{z} \ge d_{dip}/2\\ -\tilde{z}(L - d_{dip})/d_{dip} & \forall \tilde{z} < d_{dip}/2 \end{cases}$$
(2.112)

y m es el momento dipolar eléctrico por unidad de superficie determinado a partir de la densidad de carga total,

$$m = \int_{\Omega_{sc}} \left[\frac{f\left(\tilde{z}\right)}{A} \rho^{tot}\left(\vec{r}\right) \right] \mathrm{d}\vec{r}$$
(2.113)



Figura 2.15: Para reproducir de forma efectiva la asimetría del sistema en términos del potencial, es añadida una corrección dipolar equivalente a colocar un dipolo entre la región de vacío y el monopolo. La corrección dipolar asegura, además, que en la región de vacío entre imágenes periódicas el campo eléctrico sea cero[6].

2.3.1.2. Implementación

El potencial de Kohn-Sham final, tomando en cuenta las contribuciones del monopolo, de la barrera de potencial y de la corrección dipolar, es

$$v_{ks}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + v_{mono}(\vec{r}) + v_{dip}(\vec{r}) + v_b(\vec{r})$$
(2.114)

Ya que la densidad electrónica $n(\vec{r})$ y, por lo tanto, la densidad total de carga $\rho^{tot}(\vec{r})$ cambian con cada iteración en una cálculo autoconsistente, el momento dipolar por unidad de área m y el potencial $v_{dip}(\vec{r})$ también tienen que ser recalculados en cada iteración hasta satisfacer el criterio de autoconsistencia.

Por otra parte, la energía total (por supercelda) asociada al sistema es

$$E_{tot} = E_{tot}^{2d} + E_{mono} + E_b + E_{dip}$$
(2.115)

en donde

$$E_{tot}^{2d} = E^{el}[n(\vec{r})] + E_{i-i} = T_s[n(\vec{r})] + J[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + E_{i-i} \quad (2.116)$$

es la energía total en el estado fundamental del $(\alpha -, \beta -)$ ZrNX (X = Cl, I) monocapa, calculada utilizando el formalismo de la sección 2.2;

$$E_{mono} = -\int_{\Omega_{sc}} \rho^{tot}(\vec{r}) v_{mono}(\vec{r}) \mathrm{d}\vec{r}$$
(2.117)

es la energía asociada al dipolo;

$$E_b = -\int_{\Omega_{sc}} \rho^{tot}(\vec{r}) v_b(\vec{r}) \mathrm{d}\vec{r}$$
(2.118)

es la energía asociada a la barrera del potencial; y

$$E_{dip} = -\frac{1}{2} \int_{\Omega_{sc}} \rho^{tot}(\vec{r}) v_{dip}(\vec{r}) \mathrm{d}\vec{r}$$
(2.119)

es la energía asociada a la corrección dipolar.

Para la optimización geométrica del material 2D, la correcta derivación de la fuerza $\vec{F_j}$ de Hellmann-Feynman sobre el j-ésimo átomo, considerando que la densidad iónica y el momento dipolar eléctrico por unidad de superficie depende de las coordenadas iónicas, es

$$\vec{F}_{j} = -\int n(\vec{r}) \nabla_{\vec{R}_{j}} v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} - \nabla_{\vec{R}_{j}} E_{i-i} + \int_{\Omega_{sc}} \left[\nabla_{\vec{R}_{j}} \rho^{i}(\vec{r}) \right] \left[v_{mono}(\vec{r}) + v_{dip}(\vec{r}) + \frac{1}{2} v_{b}(\vec{r}) \right] d\vec{r} + \frac{1}{2} \int_{\Omega_{sc}} \rho^{tot}(\vec{r}) \left[\nabla_{\vec{R}_{j}} v_{dip}(\vec{r}) \right] d\vec{r}$$
(2.120)

Al resolver los dos últimos términos

$$\int_{\Omega_{sc}} \left[\nabla_{\vec{R}_j} \rho^i \left(\vec{r} \right) \right] \left[v_{mono} \left(\vec{r} \right) + v_{dip} \left(\vec{r} \right) + \frac{1}{2} v_b \left(\vec{r} \right) \right] d\vec{r} = Z_j \left(\frac{\partial v_{mono} \left(\vec{R}_j \right)}{\partial \vec{r}} + \frac{1}{2} \frac{\partial v_{dip} \left(\vec{R}_j \right)}{\partial \vec{r}} + \frac{\partial v_b \left(\vec{R}_j \right)}{\partial \vec{r}} \right) \quad (2.121)$$

у

$$\frac{1}{2} \int_{\Omega_{sc}} \rho^{tot}\left(\vec{r}\right) \left[\nabla_{\vec{R}_{j}} v_{dip}\left(\vec{r}\right) \right] \mathrm{d}\vec{r} = \frac{Z_{j}}{2} \left(-\frac{4\pi m}{L} \right) = \frac{Z_{j}}{2} \frac{\partial v_{dip}\left(\vec{R}_{j}\right)}{\partial \vec{r}}$$
(2.122)

la expresión (2.120) queda de forma más simplificada como

$$\vec{F}_{j} = -\int n(\vec{r}) \nabla_{\vec{R}_{j}} v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} - \nabla_{\vec{R}_{j}} E_{i-i} + Z_{j} \left(\frac{\partial v_{mono} \left(\vec{R}_{j}\right)}{\partial \vec{r}} + \frac{\partial v_{dip} \left(\vec{R}_{j}\right)}{\partial \vec{r}} + \frac{\partial v_{b} \left(\vec{R}_{j}\right)}{\partial \vec{r}} \right)$$

$$(2.123)$$

Nótese que la barrera de potencial, si bien no ejerce fuerza sobre los iones y por ende el último término de la ecuación (2.123) es cero, sí actúa sobre la densidad electrónica, misma que actúa sobre los iones. Si la distancia entre la barrera y el material 2D es demasiado corta, toma lugar un efecto repulsivo sobre los electrones por parte de la barrera que se verá reflejado en los ciclos autoconsistentes. Esta fuerza que empuja los electrones lejos de la barrera junto con los iones está incluida dentro de los términos es la ecuación (2.123) que dependen implícita o explícitamente de $n(\vec{r})$ [5].

Capítulo 3

Detalles computacionales

Los cálculos presentados fueron realizados mediante la Teoría del Densidad del Funcional (DFT) implementada en el conjunto integrado de códigos informáticos de código abierto Quantum Espresso[66–68]. La interacción entre los electrones de valencia y los núcleos iónicos fue descrita mediante pseudopotenciales conservadores de la norma, en donde fue incluido el efecto escalar relativista [69]. La energía de intercambio-correlación fue tratada dentro de la aproximación de la densidad local (LDA) en la parametrización Perdew-Zunger de los datos de Ceperley-Alder [55]. No fueron tomados en cuenta los efectos de acoplamiento espín-órbita (SOC) dado que el impacto de éstos en los resultados son despreciables [20].

Como punto de partida, fueron empleados los parámetros de red y posiciones atómicas provistos por los conjuntos de datos abiertos *Materials Project* y *C2DB* [70, 71] para el modelaje de la estructura de supercelda $1 \times 1 \times 1$ (celda unitaria) de los ZrNX (X = Cl, I) monocapa y en bulto (figuras 3.1 y 3.2). Dentro de las celdas unitarias de las monocapas fue añadido un espacio de vacío de al menos 27 Å a lo largo del eje z, que coincide con la dirección del vector \vec{c} , para evitar interacciones entre imágenes periódicas vecinas.

Inicialmente fue llevada a cabo la optimización geométrica de estos materiales, seguido de la obtención de la energía total en el estado fundamental (por celda unitaria) y de la estructura de bandas a partir de las estructuras optimizadas. Para ello, fue empleada una energía de corte de 90 Ry (95 Ry para la β -fase en bulto) en la expansión en términos de una base de ondas planas de los orbitales de Kohn-Sham. La integración en la zona de Brillouin fue realizada en una malla de puntos k de $12 \times 12 \times 1$ en el caso de las monocapas, y de $12 \times 12 \times 2$ en el caso de los materiales en bulto. Tanto la energía de corte como la malla de puntos k fueron adoptados después de realizar pruebas de convergencia de la energía total, con un criterio de convergencia de $\Delta E_{tot} \leq 0.00037$ Ry. Utilizando la técnica de diagonalización de Davidson fueron resueltas las ecuaciones de Kohn-Sham, cuya solución autoconsistente fue obtenida cuando el cambio en la energía total tuvo un valor menor a 10^{-9} Ry. La optimización de los parámetros de red y de las posiciones atómicas (véase tablas A.1, A.2 y A.3 en el apéndice A) fue llevada a cabo mediante el algoritmo Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS). En el caso de las monocapas, sólo fue permitida la variación de los parámetros de red a lo largo de las direcciones en x y en y con el fin de mantener fijo el espacio de vacío. La convergencia del proceso de optimización estructural fue establecido una vez la energía total durante el proceso iterativo variara en menos de 10^{-4} Ry, las fuerzas interatómicas fueran menores a 4×10^{-4} Ry a_0^{-1} $(a_0\approx0.529177$ Å radio de Bohr), y la presión de la celda variable fuera menor a 10^{-3} kbar.



Figura 3.1: Estructura de supercelda $1 \times 1 \times 1$ de los α -ZrNX (X = Cl, I).



Figura 3.2: Estructura de supercelda $1 \times 1 \times 1$ de los β -ZrNX (X = Cl, I).

La ventaja del método de ondas planas aumentadas con proyectores (*projector augmented wave method*, PAW) sobre el método de ondas planas y pseudopotenciales es que es más directo expresar las funciones de onda en términos de sus contribuciones atómicas. De ahí que únicamente la obtención de la proyección de orbitales sobre la estructura de bandas de los ZrNX (X = Cl, I) monocapa fuera realizada con GPAW [72], un paquete de *software* basado en el método PAW. Para dichos cálculos fueron adoptados una energía de corte de 1000 eV, y una malla de puntos k de 21 × 12 × 1 o de 15 × 15 × 1, dependiendo de si las monocapas adoptaban la α -fase o la β -fase.

3.1. Cálculo de la energía de exfoliación

La energía de exfoliación es calculada desde primeros principios a través de la diferencia en energía total en el estado fundamental entre el material compuesto de Ncapas atómicas y el material con N - 1 capas atómicas más una capa atómica aislada. En esta situación, la capa aislada y el material con N - 1 capas atómicas son situados dentro de una misma supercelda y separados entre sí por un gran espacio de vacío. La correcta obtención de esta energía de exfoliación requiere de un número grande N de capas atómicas, representando un gran costo computacional. Sin embargo, J. H. Jung *et al.* [73] demostraron que la energía de exfoliación es rigurosamente la misma que la diferencia entre la energía total en el estado fundamental del material en bulto (por capa atómica) y la de una capa atómica aislada. Esta forma eficiente desde el punto de vista computacional de calcular desde primeros principios la energía de exfoliación por unidad de área de los ZrNX (X = Cl, I) queda como

$$E_{exf} = \frac{E_{tot}^{2d} - E_{tot}^{bulk} n/m}{A}$$
(3.1)

en donde E_{tot}^{2d} es la energía total por celda unitaria de la monocapa aislada del material (compuesta de n = 6 capas atómicas en ambos polimorfos), E_{tot}^{bulk} es la energía total por celda unitaria del material en bulto compuesto de m capas atómicas (m = 6 en la α -fase y m = 18 en la β -fase) y, por lo tanto, E_{tot}^{bulk}/m es la energía total del material en bulto por capa atómica, y A es el área de la celda unitaria paralela a las capas atómicas.

3.2. Cálculo de la energía de formación

La energía de formación de un material está definida por

$$E_{form} = E_{tot} - \sum_{i} \mu_i x_i \tag{3.2}$$

siendo E_{tot} la energía total en el estado fundamental del material, μ_i es el potencial químico del átomo con la etiqueta *i*, y x_i es la cantidad del átomo *i* en el material.

En el caso particular de una monocapa de $(\alpha -, \beta -)$ ZrNX (X = Cl, I), la energía de formación por celda unitaria queda expresada como

$$E_{form}^{2d} = E_{tot}^{2d} - 2\left(\frac{\mu_{Zr}^{hcp}}{2} + \frac{\mu_{N_2}}{2} + \frac{\mu_{X_2}}{2}\right)$$
(3.3)

siendo μ_{N_2} y μ_{X_2} los potenciales químicos de las moléculas de nitrógeno y de halógeno, respectivamente, y $\mu_{Z_r}^{hcp}$, el potencial químico del circonio cristalizando en la estructura hexagonal compacta HCP. Ya que la convención es tomar el potencial químico de cada átomo como la energía total DFT en estado fundamental elemental, la energía de formación calculada dada por la ecuación (3.3) es válida sólo a T = 0 K [74].

Para el cálculo de las energías totales μ_{N_2} y μ_{X_2} , cada molécula aislada fue situada dentro de una celda unitaria cúbica con parámetro de red a = 15 Å (figura 3.3(a)). La integración en la zona de Brillouin fue en una malla de puntos k de $1 \times 1 \times 1$, y la energía de corte empleada para la expansión de los orbitales de Kohn-Sham en términos de ondas planas fue de 95 Ry para el N₂, 80 Ry para el I₂ y 70 Ry para el Cl₂.



Figura 3.3: Celdas unitarias definidas para el cálculo de las energías totales μ_{Zr}^{hcp} , μ_{N_2} y μ_{X_2} .

Para el cálculo de μ_{Zr}^{hcp} , fue definida una celda unitaria primitiva hexagonal (figura 3.3(b)) definida por

$$\vec{a}_1 = (3.239, 0, 0);$$

 $\vec{a}_2 = (-1.620, 2.805, 0);$
 $\vec{a}_3 = (0, 0, 5.172)$

con dos átomos de circonio en las posiciones^[71]

$$\operatorname{Zr} \begin{cases} \vec{d_1} = \frac{1}{3}\vec{a} + \frac{2}{3}\vec{b} + 0.25\vec{c} \\ \vec{d_2} = \frac{2}{3}\vec{a} + \frac{1}{3}\vec{b} + 0.755\vec{c} \end{cases}$$

dentro de la cual fueron realizados los cálculos DFT. La integración en la zona de Brillouin fue en una malla de puntos k de $18 \times 18 \times 10$, y la energía de corte fue de 75 Ry. Al tratarse de un metal, la ocupación de los orbitales de Kohn-Sham fue a través de una distribución Gaussiana,

$$\Theta_{i,\vec{k}} \longrightarrow f_{i,\vec{k}} = \frac{1}{\Delta\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\left(\epsilon_F - \epsilon_{i,\vec{k}}\right)^2}{2\Delta^2}\right]$$
(3.4)

con un ensanchamiento Δ de 0.001 Ry. En los tres cálculos de μ_i , las ecuaciones de Kohn-Sham fueron resueltas mediante el método de diagonalización de Davidson, con un criterio de autoconsistencia de $\Delta E_{tot} \leq 10^{-9}$ Ry.

3.3. Simulación del dopaje por efecto de campo

Fue tomada la geometría anteriormente optimizada de la supercelda $1 \times 1 \times 1$ de los $(\alpha -, \beta -)$ ZrNX (X = Cl, I) monocapa neutrales como geometría inicial para la simulación del dopaje por efecto de campo. La compuerta metálica (monopolo) y el dipolo fueron situados dentro de cada celda unitaria en la posiciones $z_{mono} = 0.011L$ y $z_{dip} = d_{dip}/2$, respectivamente, con $L \approx 35$ Å longitud de la celda unitaria a lo largo de la dirección z, y $d_{dip} = 0.01L$. El dopaje inducido por la compuerta fue simulado mediante la adición de distintos niveles de electrones/huecos a las monocapas, que van desde 0.07 a 0.35 electrones/huecos por celda unitaria, en pasos de 0.7.

El cálculo de las propiedades electrónicas de los cuatro materiales en la configuración FET requirió de una energía de corte de 90 Ry en la expansión en términos de ondas planas de los orbitales de Kohn-Sham, y de una malla de puntos k de $12 \times 12 \times 1$ con un ensanchamiento Gaussiano de 0.002 Ry. Fue permitida la relajación de las posiciones atómicas hacia el monopolo, hasta que el cambio en la energía total durante el proceso iterativo fuera menor a 10^{-10} Ry y las fuerzas interatómicas fueran menores a 10^{-5} Ry a_0^{-1} . Sólo fue permitida la variación de los parámetros de red a lo largo del plano xy. Para evitar el acercamiento de los iones de las monocapas al monopolo durante la relajación, fue definida una barrera de potencial con altura $V_0 = 1.5$ Ry y anchura $d_b = 0.1L$. La distancia inicial de separación entre las monocapas y la barrera de potencial fue de aproximadamente 4.0 Å. Las ecuaciones de Kohn-Sham fueron resueltas utilizando la técnica de gradiente conjugado (CG), cuya solución autoconsistente fue obtenida cuando el cambio en la energía total tuvo un valor menor a 10^{-12} Ry. Para la determinación de la energía de Fermi en las monocapas cargadas, fue realizado un cálculo no-autoconsistente a partir de la densidad electrónica convergida, sobre una malla densa de puntos k de $60 \times 60 \times 1$. En el cálculo no-autoconsistente, la energía de corte y lo parámetros de convergencia fueron los mismos que en los cálculos anteriores.

Capítulo 4

Resultados

4.1. Estructura cristalina de los ZrNX (X = Cl, I)

Las estructuras cristalinas de los ZrNX (X = Cl, I) en bulto y monocapa son reconstruidas mediante la repetición tridimensional y dos dimensional, respectivamente, de una celda unitaria primitiva or torrómbica (α -fase) o convencional hexagonal (β -fase). Estas celdas unitarias están descritas en términos de tres parámetros de red, a, b y c (tabla 4.1), en donde este último es mayor al intercambiar los átomos de cloro por átomos de yodo con mayor radio atómico.

		В.			М.		Exp.				
		a	b	c	a	b	a	b	с	Ref.	
α-	ZrNI	4.064	3.698	9.201	4.061	3.697	4.11	3.72	9.43	[19]	
	ZrNCl	4.087	3.492	7.881	4.084	3.488	4.08	3.52	8.57	[18]	
$\beta-$	ZrNI	3.669	-	30.960	3.668	-	3.718(2)	-	31.381	[41]	
	ZrNCl	3.566	-	27.080	3.564	-	3.6046(2)	-	27.672(4)	[42]	

Tabla 4.1: Parámetros de red optimizados (Å) de los ZrNX (X = Cl, I) neutrales, en bulto (B) y monocapa (M). Son incluidos los parámetros de red del material en bulto, encontrados a partir de experimentos de difracción de rayos X.

Las distancias interatómicas en estos materiales son presentadas en la tabla 4.2, a partir de la cual es posible observar ciertas tendencias (referirse a la figura 4.1 para la definición de los átomos). En ambos polimorfos, las distancias intracapa $d(X_1 - X_2)$ e intercapa $d(X_2 - X_3)$ entre halógenos, y la longitud de los enlaces entre átomos de circonio y de halógeno, aumentan conforme más grande sea el radio atómico del

4. RESULTADOS

halógeno. Por otra parte, las distancias entre átomos de circonio y de nitrógeno, al no depender del tamaño del halógeno sino de la fase adoptada por material, denotan la naturaleza mayormente covalente del enlace Zr-N.

	$\alpha - ZrNI$			α -ZrNCl		$\beta-{ m ZrNI}$			$\beta-$ ZrNCl		
	В.	М.	Exp.	В.	М.	В.	М.	Exp.	В.	М.	Exp.
Zr_1-N_1, Zr_2-N_2	2.122	2.121	2.155	2.122	2.121	2.155	2.155	2.187	2.107	2.106	2.130
Zr_1-N_2, Zr_2-N_1	2.140	2.139	2.157	2.119	2.119	2.132	2.133	2.140	2.147	2.148	2.171
Zr_1-X_1, Zr_2-X_2	2.929	2.927	2.953	2.579	2.579	3.033	3.031	3.066	2.713	2.712	2.747
X ₁ -X ₂	6.811	6.807	-	6.184	6.188	6.869	6.866	6.934	6.131	6.131	6.210
X ₂ -X ₃	4.045	-	4.169	3.545	-	4.050	-	4.128	3.553	-	3.663

Tabla 4.2: Distancias interatómicas (Å) en los ZrNX (X = Cl, I) neutrales en bulto (B) y monocapa (M). Son adjuntadas las distancias interatómicas experimentales (consultar [8] y las referencias en el mismo). No fueron encontrados datos experimentales sobre el α -ZrNCl.



Figura 4.1: Posiciones de los átomos de Zr, N, I y Cl en las estructuras cristalinas de los ZrNX (X = Cl, I), vistas a lo largo de la dirección b.

De lo reportado en las tablas 4.1 y 4.2 es posible observar que las distancias interatómicas y los parámetros de red optimizados son más pequeños que los encontrados experimentalmente, debido a la tendencia muy conocida de LDA de sobreenlazar a los sólidos [75]. Sobre todo la incapacidad de LDA para tomar en cuenta las fuerzas de van der Waals explica por qué las distancias intercapa entre halógenos determinadas por este tipo de interacciones difieren hasta en +0.1 Å de las experimentales.

4.2. Estructura electrónica de los ZrNX (X = Cl, I)



Figura 4.2: Estructura de bandas de los α -ZrNX (X = Cl, I) neutrales. El punto medio entre el MCB y el MVB es escogido como el cero de energía.

4. RESULTADOS



Figura 4.3: Estructura de bandas de los β -ZrNX (X = Cl, I) neutrales. El punto medio entre el MCB y el MVB es escogido como el cero de energía.

Las estructuras de bandas de los ZrNX (X = Cl, I) en bulto y monocapa son presentadas en las figuras 4.2 y 4.3. Los resultados muestran que las fases $\alpha - y \beta - no$ sólo difieren estructural, sino también electrónicamente. Los α -ZrNX (X = Cl, I) tienen una brecha de banda directa, con el máximo de la última banda de valencia (MVB) y el mínimo de la primera banda de conducción (MCB) situados en el punto Γ . Esto da cabida a que la α -fase tenga potenciales aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos como LEDs y láseres. En contraste, los β -ZrNX (X = Cl, I) tienen una brecha de banda indirecta con el MBV y el MBC en Γ y K, respectivamente. Nótese que el punto K deja de ser punto de alta simetría en la estructura romboédrica, por lo que para el mejor estudio de la estructura electrónica de los β -ZrNX (X = Cl, I) es recurrido a la descripción hexagonal de los mismos.

Las curvas de dispersión de la última banda de valencia y de la primera banda de conducción de los β -ZrNX (X = Cl, I) en bulto, a lo largo de la dirección de alta simetría M- Γ -K-M (en el plano $k_z=0$) en la primera zona de Brillouin, son idénticas a aquéllas a lo largo de la dirección L-A-H-L (en el plano $k_z = \pi/c$), denotando la naturaleza 2D de la estructura electrónica. En la α -fase, estas bandas de energía no son tan 2D al presentar cierta dispersión en k_z debido a la interacción entre halógenos de capas X[Zr₂N₂]X adyacentes, más significativa que en la β -fase. No obstante, esta interacción de van der Waals sigue siendo débil en ambos polimorfos, lo cual se ve reflejado en las dispersiones pequeñas a lo largo de las direcciones paralelas al eje k_z (Γ -Z en la α -fase y M-L en la β -fase).

Con respecto a la magnitud de la brecha energética, según los datos presentados en la tabla 4.3, ésta aumenta con la electronegatividad del halógeno (con Cl más electronegativo que I) y con la disminución en el número de capas $X[Zr_2N_2]X$ en el material debido a efectos de confinamiento cuántico. Si bien los valores de E_g calculadas en la presente tesis concuerdan dentro de un cierto rango de tolerancia con los presentados con otros autores [20, 22, 76], siguen siendo bastante pequeñas a comparación de las encontradas a partir de experimentos de espectroscopía óptica. Esto es de esperarse ya que DFT-LDA, al ser una teoría del estado fundamental, no puede describir con precisión estados desocupados, tendiendo a subestimar los valores de las brechas energéticas.

		$E_g (eV)$		E_g^{exp} (eV)	
		М.	В.	В.	Ref.
α-	ZrNI	1.2385	1.0976	2.4	[77]
	ZrNCl	1.8039	1.7777	-	-
$\beta -$	ZrNI	0.6479	0.5908	-	-
	ZrNCl	1.9359	1.7419	2.6(3.4)	[77]

Tabla 4.3: Valor calculado de la brecha energética E_g de los ZrNX (X = Cl, I) monocapa (M) y en bulto (B) neutrales. Son incluidos los valores de E_g^{exp} experimentales.

Resulta importante conocer de qué carácter son las bandas de energía de las monocapas, ya que será útil a la hora de analizar el dopaje de las mismas. Así pues, conforme a lo mostrado en las figuras 4.4 a 4.7, la primera banda de conducción de las cuatro monocapas tiene contribuciones principalmente de los orbitales vacíos d del circonio hibridizados con orbitales p del nitrógeno, mientras que en la última de las doce bandas de valencia de los ZrNCl (ZrNI) dominan los orbitales p del nitrógeno (yodo).



Figura 4.4: Proyección de los orbitales sobre la estructura de bandas del α -ZrNI monocapa neutral. El tamaño de los círculos ilustra la contribución de los orbitales. El punto medio entre el MCB y el MVB es escogido como el cero de energía.


Figura 4.5: Proyección de los orbitales sobre la estructura de bandas del α -ZrNCl monocapa neutral. El tamaño de los círculos ilustra la contribución de los orbitales. El punto medio entre el MCB y el MVB es escogido como el cero de energía.



Figura 4.6: Proyección de los orbitales sobre la estructura de bandas del β -ZrNI monocapa neutral. El tamaño de los círculos ilustra la contribución de los orbitales. El punto medio entre el MCB y el MVB es escogido como el cero de energía.



Figura 4.7: Proyección de los orbitales sobre la estructura de bandas del β -ZrNI monocapa neutral. El tamaño de los círculos ilustra la contribución de los orbitales. El punto medio entre el MCB y el MVB es escogido como el cero de energía.

4.3. Energías de exfoliación y de formación

La energía necesaria para exfoliar mecánicamente una monocapa de ZrNCl del material en bulto, calculada a partir de los datos presentados en la tabla 4.4, es de aproximadamente 7.972 meV Å⁻² en la α -fase, y 6.909 meV Å⁻² en la β -fase. Dichos valores son menores a las energías de exfoliación de los $(\alpha -, \beta -)$ ZrNI monocapa, siendo éstos $9.534 \text{ meV } \text{\AA}^{-2} \text{ y } 8.748 \text{ meV } \text{\AA}^{-2}$, respectivamente. En vista de que la energía necesaria para poder exfoliar una capa de grafeno del grafito es de alrededor de 61 ± 5 meV por átomo [78] ($\approx 23.2787 \pm 1.9081 \text{ meV Å}^{-2}$), los resultados en la tabla 4.4 señalan que las interacciones de van der Waals intercapa en los ZrNX (X = Cl, I) son tan débiles, que la exfoliación mecánica es un método viable para obtener monocapas de estos materiales, en especial de aquéllos que contienen cloro. Sin embargo, las energías de exfoliación en esta tesis no son bastante fiables dado que, como ya ha sido mencionado, cálculos con DFT-LDA no toman en cuenta las fuerzas de van der Waal intercapa en estos materiales. Autores que sí han considerado estas interacciones débiles en sus cálculos al utilizar el funcional de intercambio optimizado opt B88-vdW, han encontrado que los $\beta-{\rm ZrNCl}$ tienen una energía de exfoliación de 0.29 J m⁻² [20] (≈ 18.102 meV Å⁻²), que difiere en un 115.696% con lo reportado en la tabla 4.4.

		E_{tot}^{2d} (eV)	E_{tot}^{bulk} (eV)	E_{form}^{2d} (eV por átomo)	$E_{exf} \; (\mathrm{meV \ \AA}^{-2})$
	ZrNI	-4039.430	-4039.573	-1.811	9.534
α-	ZrNCl	-4225.802	-4225.916	-1.838	7.972
0	ZrNI	-4039.590	-12119.077	-2.105	8.748
β-	ZrNCl	-4226.282	-12679.075	-2.185	6.909

Tabla 4.4: Energías totales de los ZrNX (X = Cl, I) neutrales en bulto (E_{tot}^{bulk}) y monocapa (E_{tot}^{2d}) . A partir de estas energías totales fueron calculadas, mediante las ecuaciones (3.1) y (3.3), la energía E_{form}^{2d} de formación de cada monocapa y la energía E_{exf} necesaria para exfoliarlas mecánicamente del material en bulto.

Las energías de formación de los ZrNX (X = Cl, I) monocapa tienen valores negativos, implicando que son energéticamente más estables que sus átomos constituyentes (tabla 4.4). No obstante, estas energías de formación no son tan confiables ya que son hasta 35.6 % más pequeñas que las reportadas en *Open Quantum Materials Database* [74], posiblemente por el tipo de pseudopotenciales o de aproximación a la energía de intercambio-correlación empleados por S. Kirklin *et al.*. Pese a esto, tanto lo presentado en esta tesis como en la base de datos implican que la β -fase de estas monocapas es la más estable, y que los ZrNCl monocapa cristalizando en cualquiera de los dos polimorfos son más estables que los ZrNI monocapa.

4.4. Dopaje por efecto de campo

En esta sección son estudiados los cambios estructurales y electrónicos de los (α -, β -)ZrNX (X = Cl, I) monocapa tras el dopaje con electrones ($n_{dope} < 0$) o huecos ($n_{dope} > 0$) en la configuración de efecto de campo, modelada de la forma descrita en la sección 2.3.1. Como fue mencionado en el capítulo 3, los cuatro materiales fueron dopados con cantidades de portadores de carga dentro del rango de 0 a ± 0.35 electrones por celda unitaria, lo cual se traduce a concentraciones de dopaje por unidad de área de hasta $n_{dope} \approx \pm 31.81 \times 10^{13}$ cm⁻² (referise a la tabla B.1 en el apéndice B).

4.4.1. Cambios estructurales



Figura 4.8: Cambio en las distancias interatómicas al aumentar el dopaje en los ZrNX (X = Cl, I) monocapa. Referirse a la figura 4.10(c) para la definición de los átomos.

Como es mostrado en la figura 4.8, el dopaje en la configuración FET produce cambios estructurales en los ZrNX (X = Cl, I) monocapa a causa de la alta polaridad de los mismos. Durante el dopaje tipo n o tipo p de los cuatro materiales 2D, los átomos de nitrógeno, parcialmente negativos debido a su alta electronegatividad con respecto a la del circonio (figura 4.9), son atraídos o repelidos por la compuerta cargada positiva o negativamente. Consecuentemente, el incremento en el dopaje con huecos o electrones conduce a un aumento o disminución en la longitud del enlace Zr_1-N_2 , y a una disminución o aumento, si bien casi despreciable en la α -fase, en la longitud del enlace Zr_2-N_1 (referirse a la figura 4.10 para la definición de los átomos).



Figura 4.9: Densidad de carga menos la superposición de densidades atómicas aisladas de los ZrNX (X = Cl, I) neutrales. Los colores azul y amarillo representan acumulación y agotamiento de electrones, respectivamente. El valor de la isosuperficie es de 0.007 $e\text{\AA}^{-3}$. La estructura cristalina de estos materiales es vista a lo largo del eje b.



Figura 4.10: Posición de los átomos constituyentes de los ZrNX (X = Cl, I) monocapa con respecto al plano cargado que simula la compuerta metálica.

Como es de esperarse, la longitud de los enlaces entre átomos alejados de la compuerta $(Zr_2 - N_2 y X_2 - Zr_2)$ se ve poco afectada por el dopaje FET. Sólo en el β -ZrNI monocapa la longitud del enlace $I_2 - Zr_2$ cambia hasta en +0.021 Å al añadir huecos extra al material. Por otro lado, el mayor cambio lo sufre el enlace entre átomos de circonio y halógeno próximos a la compuerta $(X_1 - Zr_1)$, expandiéndose hasta 0.100 Å para $n_{dope} = 0.35$ electrones por supelcelda. Si bien el dopaje electrónico conlleva a la expansión lineal del enlace $X_1 - Zr_1$, es durante el dopaje tipo p cuando toma lugar la contracción o la expansión de dicho enlace, dependiendo de si el material contiene cloro o vodo. Esto puede estar asociado a la diferencia en electronegatividad entre los halógenos, en donde el cloro forma enlaces con más carácter iónico que el vodo. Por esta misma razón, la distancia intracapa entre halógenos $d(X_1 - X_2)$, proporcional al grosor del material, aumenta o disminuye linealmente con el dopaje tipo n o tipo pdel ZrNCl monocapa, mientras que en el ZrNI monocapa aumenta independientemente del tipo de portadores de carga extra añadidos. No obstante, nótese de la figura 4.8 que el cambio en la distancia intracapa $d(I_1 - I_2)$ del α -ZrNI con el dopaje electrónico muestra un comportamiento no lineal, además de alcanzar un mínimo para valores de dopaje entre 0 a 0.07 electrones por celda unitaria $(n_{dope} \approx 4.66 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}).$

4.4.2. Cambios en la estructura electrónica

En el dopaje tipo p, el número de electrones en el sistema disminuye, provocando el descenso en energía del nivel de Fermi. En los ZrNCl monocapa (figuras 4.11(a) y 4.13(a)), la energía de Fermi desciende hasta el valle de la última banda de valencia en el punto Γ , y electrones comienzan a despoblar principalmente los orbitales N p_x , Zr p_x y d_{xz} en la α -fase, y los orbitales (N, Cl) p_z , Zr s, p_z y d_{z^2} en la β -fase (figuras 4.5 y 4.7). En el α -ZrNI monocapa (figura 4.12(a)), la desocupación parcial de la última banda de valencia toma lugar en el punto X y a lo largo de la dirección de alta simetría Y- Γ , con contribuciones de estados p_x y p_y , respectivamente, de los tres átomos constituyentes (figura 4.4). En el β -ZrNI monocapa (figura 4.14(a)), el primero en ser desocupado es el valle con doble degeneración en Γ dominado por orbitales (Zr, N, I) $p_x + p_y$. El aumento en el dopaje conlleva a la despoblación adicional de los orbitales (Zr, N, I) p_z , y a la desocupación del segundo valle doblemente degenerado en Γ , de carácter Zr $d_{xz} + d_{yz}$ y $p_x + p_y$ (figura 4.6).

Durante el dopaje tipo n de las monocapas adoptando la α -fase (β -fase), según lo mostrado en las figuras 4.11(b) a 4.14(b), la energía de Fermi asciende hacia el valle de la primera banda de conducción en el punto Γ (K), y los electrones de conducción comienzan a poblar los orbitales Zr d_{xy} ($d_{xy}+d_{x^2-y^2}$) hibridizados con estados N p_x+p_y . Esto corrobora lo observado por T. Brumme *et al*[6] de que los electrones extra añadidos están localizados en el centro del β -ZrNCl monocapa, específicamente en los planos hexagonales de nitruro de circonio, ZrN. Obsérvese que en la α -fase, el mínimo local de la primera banda de conducción situado a lo largo de la dirección de alta simetría S-Y, de carácter principalmente Zr d_{z^2} (figuras 4.4 y 4.5), desciende en energía en el régimen de alto dopaje electrónico ($n_{dope} \geq 0.21$ electrones por celda unitaria), pero



sólo en el $\alpha-{\rm ZrNI}$ monocapa comienza a ser ocupado.



Figura 4.11: Estructura de bandas del α -ZrNCl monocapa dopado con diferentes concentraciones de dopaje n_{dope} . La línea negra horizontal denota la energía de Fermi, la cual fue escogida como cero de energía para fines ilustrativos.



(b) Dopaje tipo n.

Figura 4.12: Estructura de bandas del α -ZrNI monocapa dopado con diferentes concentraciones de dopaje n_{dope} . La línea negra horizontal denota la energía de Fermi, la cual fue escogida como cero de energía para fines ilustrativos.





Figura 4.13: Estructura de bandas del β -ZrNCl monocapa dopado con diferentes concentraciones de dopaje n_{dope} . La línea negra horizontal denota la energía de Fermi, la cual fue escogida como cero de energía para fines ilustrativos.



(b) Dopaje tipo n.

Figura 4.14: Estructura de bandas del β -ZrNI monocapa dopado con diferentes concentraciones de dopaje n_{dope} . La línea negra horizontal denota la energía de Fermi, la cual fue escogida como cero de energía para fines ilustrativos.

En cálculos *ab initio* de las propiedades superconductoras de los β -MNCl (M = Zr, Hf) dopados con electrones tras intercalación de elementos alcalinos, alcalinos térreos o tierras raras entre las capas X[TM₂N₂]X, suele asumirse que la ocupación de la primera banda de conducción, con contribuciones principalmente de los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ del metal de transición, ocurre dentro del marco del modelo de la banda rígida [76, 79–81]. Sin embargo, la presente tesis revela que dicho modelo deja de tener validez en el dopaje en la configuración de efecto de campo, debido a la presencia del campo eléctrico en el eje z y a los cambios estructurales que el mismo causa en los materiales. Al alinear las estructuras de bandas de las monocapas neutrales y dopadas, de forma que el MVB en el dopaje tipo p o el MCB en el dopaje tipo n es escogido como el cero de energía (figuras 4.15 y 4.16), es observado que el desplazamiento de las bandas de energía no es rígido incluso en el régimen de dopaje bajo. Además de la deformación de las bandas, en las monocapas adoptando la α -fase es levantada la degeneración de las bandas de energía en presencia del campo eléctrico perpendicular al plano.

Tanto el campo eléctrico como los cambios estructurales que sufren los cuatro sistemas dopados en la configuración FET tienen impacto sobre la brecha de energía. En el dopaje tipo p, la brecha de energía directa (α -fase) o indirecta (β -fase) disminuye en los ZrNI monocapa, y aumenta en los ZrNCl monocapa. Sin embargo, mientras que la brecha de energía de los α -ZrNCl y β -ZrNI monocapa disminuye de igual forma durante el dopaje tipo n, en las dos monocapas restantes toma lugar otro efecto interesante. En el dopaje tipo n del α -ZrNI monocapa, la brecha directa en Γ permanece aproximadamente constante. Tras el aumento en la concentración de dopaje, el borde de la última banda de conducción en X asciende en energía con respecto del MVB en Γ , hasta que en el régimen de alto dopaje toma lugar la transición de brecha directa $\Gamma \to \Gamma$ a indirecta $X \to \Gamma$. De forma similar, el aumento en el dopaje tipo n en el β -ZrNCl monocapa conlleva a la disminución en la diferencia de energía entre el MVB en Γ y el borde de la última banda de valencia en el punto K, de carácter (Zr, N) $p_x + p_y$ y Cl p_z . En el régimen de alto dopaje, el MVB es trasladado al punto K, dando lugar a la transición de brecha de energía indirecta $\Gamma \to K$ a directa $K \to K$. Estos resultados señalan que la configuración FET no sólo sirve para modular la conductividad de los ZrNX (X = Cl, I) monocapa, sino también para modular sus propiedades optoelectrónicas.

La deformación de la estructura electrónica con el dopaje FET mostrada en las figuras 4.15 y 4.16 también se ve reflejado en el tensor masa efectiva de los huecos \mathbb{M}_h^* y de los electrones \mathbb{M}_e^* ,

$$\left(\frac{1}{\mathbb{M}_{e/h}^*}\right)_{ij} = \pm \left.\frac{\partial^2 \epsilon\left(\vec{k}\right)}{\partial k_i \partial k_j}\right|_{\vec{k}_0} \qquad \text{i,j=x,y,z}$$
(4.1)

que gobierna la dinámica de los portadores de carga moviéndose en el potencial periódico $v_{ks}(\vec{r})$ [46].



Figura 4.15: Comparación de la estructura de bandas de los ZrNX (X = Cl, I) monocapa en la α -fase dopados con electrones/huecos. El MVB en el caso de dopaje tipo p y el MCB en el caso del dopaje tipo n fueron escogidos como el cero de energía.



Figura 4.16: Comparación de la estructura de bandas de los ZrNX (X = Cl, I) monocapa en la β -fase dopados con electrones/huecos. El MVB en el caso de dopaje tipo p y el MCB en el caso del dopaje tipo n fueron escogidos como el cero de energía.

Para confirmar el cambio en las masas efectivas de los portadores de carga cuantitativamente, primero fue supuesto que la relación de dispersión $\epsilon\left(\vec{k}\right)$ es isotrópica, de forma que la ecuación 4.1 queda como

$$\frac{1}{m_{e/h}^*} = \pm \left. \frac{\partial^2 \epsilon_i\left(\vec{k}\right)}{\partial k^2} \right|_{\vec{k}_0} \tag{4.2}$$

Posteriormente, bajo el supuesto de que los electrones y huecos tienen comportamiento idéntico al de los portadores de carga libres, a la estructura de bandas le fue ajustada una curva cuadrática e isotrópica alrededor del MVB en el caso de dopaje tipo p, o del MCB en el caso del dopaje tipo n, de la forma

$$\epsilon\left(\vec{k}\right) = E_{c/v} + \frac{1}{2m_{e/h}^*}k^2 \tag{4.3}$$

en donde E_c es la energía del electrón con masa efectiva m_e^* en el MCB, y E_v es la energía del hueco con masa efectiva m_h^* en el MVB. Finalmente, del parámetro de ajuste $(2m_{e/h}^*)^{-1}$ fue obtenida la masa efectiva de los portadores de carga.



Figura 4.17: Cambio de la masa efectiva de los electrones m_e^* y de los huecos m_h^* con el incremento en la concentración de dopaje, n_{dope} .

Los resultados presentados en la figura 4.17 revelan que en el dopaje tipo n de los cuatro materiales estudiados hay una disminución en la masa efectiva de los electrones

en el MCB a causa del aumento de la curvatura del valle ocupado. El impacto sobre la masa efectiva de los electrones es mayor en los β -ZrNX (X = Cl, I) monocapa (figura 4.17(b)), incrementando hasta en un 21 %. En contraste, en el dopaje tipo p hay un aumento en la masa efectiva de los huecos en los ZrNCl monocapa, y en menor medida en el α -ZrNI monocapa, debido a la disminución de la curvatura de la última banda de valencia en el punto Γ . En el α -ZrNCl monocapa, la masa efectiva de los huecos en Γ disminuye pero de forma poco significativa.

Capítulo 5

Conclusiones

En la presente tesis fue estudiado el dopaje con portadores de carga de los $(\alpha -, \beta -)$ ZrNX (X = Cl, I) monocapa en la configuración de efecto de campo, dentro del marco de la Teoría del Funcional de la Densidad basado en el trabajo de T. Brumme *et al* [6]. Estas cuatro monocapas, de acuerdo con el cálculo de las energías de exfoliación y de formación, son termodinámicamente estables y pueden ser exfoliadas del correspondiente material en bulto debido a las fuerzas débiles de van der Waals intercapa.

Del estudio del dopaje en la configuración FET fue observado que los electrones comienzan a poblar orbitales vacíos Zr d_{xy} ($d_{xy} + d_{x^2-y^2}$) hibridizados con orbitales N $p_{x/y}$ durante el dopaje tipo n de las monocapas adoptando la α -fase (β -fase), mientras que durante el dopaje tipo p comienzan a ser despoblados principalmente los orbitales p del nitrógeno en los ZrNCl monocapa, y orbitales p del yodo en los ZrNI monocapa. Dada la polaridad de estos materiales 2D, la configuración de efecto de campo produce cambios estructurales, sobre todo en las distancias entre átomos cercanos al electrodo compuerta. La interacción entre estos cambios estructurales y el campo eléctrico deforman las bandas de energía, por lo que el dopaje FET no debe ser estudiado dentro del modelo de la banda rígida, como es supuesto durante el estudio de la superconductividad en los nitruro haluros de metales de transición inducida por intercalación.

La deformación de las bandas tuvo efectos sobre la masa efectiva de los portadores de carga y sobre la brecha de energía. Por un lado, las masas efectivas de los electrones (huecos) en el MCB (MVB) disminuyeron (aumentaron) como función de la concentración de dopaje tipo n (p). Por el otro lado, si bien en algunas monocapas la brecha de energía aumentaba o disminuía dependiendo del dopaje, lo más interesante fue observado en el α -ZrNI (β -ZrNCl) monocapa, en donde el dopaje tipo n conllevó a la transición de brecha directa (indirecta) a indirecta (directa).

En vista de los resultados encontrados, los trabajos a futuro propuestos son el estudio la modulación de las propiedades opto-electrónicas de los TMNHs monocapa dopados con electrones en la configuración FET, así como el cálculo de sus propiedades superconductoras. Sobre todo para este último trabajo es necesario mencionar que las estructuras de bandas DFT-LDA obtenidas en esta tesis no son las estructuras de bandas exactas de estos materiales 2D. Para obtener la estructura de bandas exacta, y así perfeccionar el estudio de las propiedades superconductoras, es recomendado calcular las correcciones G0W0 a las energías DFT. De esta forma, mejores modelos que expliquen la superconductividad no convencional de estos materiales puede ser propuestos.

Apéndice A

Estructura cristalina de ZrNX(X = Cl, I)

Parámetros de red	α -ZrNI		α -ZrNCl		$\beta-$ ZrNI		β –ZrNCl	
	В.	М.	В.	М.	В.	М.	В.	М.
a	4.064	4.061	4.087	4.084	3.669	3.668	3.566	3.564
b	3.698	3.697	3.492	3.488	-	-	-	-
с	9.201	-	7.881	-	30.960	-	27.080	-

Tabla A.1: Parámetros de red optimizados de los ZrNX (X = Cl, I) sin dopar, en bulto (B) y monocapa (M).

Posiciones atómicas	$\alpha - \mathrm{ZrNI}$		$\alpha - ZrNCl$	
	В.	М.	В.	М.
x_1	0.908	0.352	0.387	0.351
x_2	0.092	0.400	0.613	0.402
x_3	1.025	0.383	0.540	0.385
x_4	-0.025	0.370	0.460	0.367
x_5	0.661	0.287	0.147	0.297
x_6	0.339	0.465	0.853	0.456

Tabla A.2: Posiciones atómicas optimizadas de los α -ZrNX (X = Cl, I) sin dopar, en bulto (B) y monocapa (M).

A. ESTRUCTURA CRISTALINA DE ZRNX(X = CL, I)

Posiciones	β -ZrN	NI	β -ZrN	VCl	Posiciones	β –ZrN	NI	β -ZrN	NCl
atómicas	В.	М.	В.	М.	atómicas	В.	М.	В.	М.
x_1	0.208	-	0.119	-	x_{10}	0.528	0.489	0.469	0.386
x_2	0.126	-	0.215	-	x_{11}	0.805	-	0.865	-
x_3	0.541	0.501	0.452	0.373	x_{12}	0.861	-	0.802	-
x_4	0.459	0.428	0.548	0.447	x_{13}	0.278	-	0.053	-
x_5	0.874	-	0.785	-	x_{14}	0.056	-	0.280	-
x_6	0.793	-	0.881	-	x_{15}	0.611	0.562	0.387	0.322
x_7	0.139	-	0.198	-	x_{16}	0.389	0.562	0.613	0.498
x_8	0.195	-	0.135	-	x_{17}	0.944	-	0.720	-
x_9	0.471	0.440	0.531	0.434	x_{18}	0.722	-	0.947	-

Tabla A.3: Posiciones atómicas optimizadas de los β -ZrNX (X = Cl, I) sin dopar, en bulto (B) y monocapa (M).

Apéndice B

Conversión de la cantidad de dopaje

	$\alpha - ZrNI$	$\alpha - ZrNCl$	$\beta-{ m ZrNI}$	$\beta-$ ZrNCl
$n_{dope}=\pm 0.07~e/{\rm cu}$	$\pm 4.66 \times 10^{13} \ {\rm cm}^{-2}$	$\pm 4.91 \times 10^{13} \ {\rm cm}^{-2}$	$\pm 6.01 \times 10^{13} \ {\rm cm}^{-2}$	$\pm 6.36 \times 10^{13} \ {\rm cm}^{-2}$
$n_{dope}=\pm 0.14~e/{\rm cu}$	$\pm 9.32 \times 10^{13} \ {\rm cm}^{-2}$	$\pm 9.83 \times 10^{13} \ {\rm cm}^{-2}$	$\pm 12.02 \times 10^{13} \ {\rm cm}^{-2}$	$\pm 12.72 \times 10^{13} \ {\rm cm}^{-2}$
$n_{dope}=\pm 0.21~e/{\rm cu}$	$\pm 13.99 \times 10^{13} \ {\rm cm}^{-2}$	$\pm 14.74 \times 10^{13} \ {\rm cm}^{-2}$	$\pm 18.03 \times 10^{13} \ {\rm cm}^{-2}$	$\pm 19.09 \times 10^{13} \ {\rm cm}^{-2}$
$n_{dope} = \pm 0.28~e/{\rm cu}$	$\pm 18.65 \times 10^{13} \ {\rm cm}^{-2}$	$\pm 19.65 \times 10^{13} \ {\rm cm}^{-2}$	$\pm 24.04 \times 10^{13} \ {\rm cm}^{-2}$	$\pm 25.45 \times 10^{13} \ {\rm cm}^{-2}$
$n_{dope}=\pm 0.35~e/{\rm cu}$	$\pm 23.31 \times 10^{13} \ {\rm cm}^{-2}$	$\pm 24.57 \times 10^{13} \ {\rm cm}^{-2}$	$\pm 30.05 \times 10^{13} \ {\rm cm}^{-2}$	$\pm 31.81 \times 10^{13} \ {\rm cm}^{-2}$

Tabla B.1: Conversión para la concentración de dopaje en electrones por celda unitaria(e/cu) a concentración de dopaje por unidad de área.

Bibliografía

- T. Hahn, ed., International Tables for Crystallography. Volume A: Space-group Symmetry. Dordrecht: Springer, 5 ed., 2002. IX, 11, 12
- [2] M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, D. Orobengoa, E. Tasci, G. de la Flor, and A. Kirov, "Crystallography online: Bilbao crystallographic server," *Bulgarian Chemical Communications*, vol. 43, pp. 183–197, 2011. IX, IX, 12, 14, 15
- [3] M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, C. Capillas, E. Kroumova, S. Ivantchev, G. Madariaga, A. Kirov, and H. Wondratschek, "Bilbao crystallographic server I: Databases and crystallographic computing programs," *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 221, pp. 15–27, 2006.
- [4] M. I. Aroyo, A. Kirov, C. Capillas, J. M. Perez-Mato, and H. Wondratschek, "Bilbao crystallographic server. ii. representations of crystallographic point groups and space groups," Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography, vol. 62, p. 115–128, 2006. IX, IX, 12, 14, 15
- [5] T. Sohier, Electrons and phonons in graphene : electron-phonon coupling, screening and transport in the field effect setup. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2015. x, 38, 42
- [6] T. Brumme, M. Calandra, and F. Mauri, "Electrochemical doping of few-layer ZrNCl from first principles: Electronic and structural properties in field-effect configuration," *Physical Review B*, vol. 89, p. 245406, 2014. x, 2, 36, 40, 41, 61, 71
- [7] M. Ladd, Symmetry of Crystals and Molecules. Nueva York: Oxford University Press, 2014. XIII, 8
- [8] C. M. Schurz, L. Shlyk, T. Schleid, and R. Niewa, "Superconducting nitride halides MNX (M = Ti, Zr, Hf; X = Cl, Br, I)," *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 226, pp. 395–416, 2011. XIII, 12, 13, 50

- [9] C. H. Ahn, A. Bhattacharya, M. D. Ventra, J. N. Eckstein, C. D. Frisbie, M. E. Gershenson, A. M. Goldman, I. H. Inoue, J. Mannhart, A. J. Millis, A. F. Morpurgo, D. Natelson, and J.-M. Triscone, "Electrostatic modification of novel materials," *Reviews of Modern Physics*, vol. 78, pp. 1185–1212, 2006. 1
- [10] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsuhara, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, and K. Ohtani, "Electric-field control of ferromagnetism," *Nature*, vol. 408, pp. 944– 946, 2000. 1
- [11] R. E. Glover and M. D. Sherrill, "Changes in superconducting critical temperature produced by electrostatic charging," *Physical Review Letters*, vol. 5, pp. 248–250, 1960. 1
- [12] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, "Theory of superconductivity.," *Physical Review*, vol. 108, p. 1175–1204, 1957. 1
- [13] C. H. Ahn, J.-M. Triscone, and J. Mannhart, "Electric field effect in correlated oxide systems," *Nature*, vol. 424, pp. 1015–1018, 2003. 1
- P. Bergveld, "Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements," *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, vol. BME-17, pp. 70–71, 1970.
- [15] K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, A. Ohtomo, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa, and M. Kawasaki, "Electric-field-induced superconductivity in an insulator," *Nature Materials*, vol. 7, pp. 855–858, 2008.
- [16] A. S. Dhoot, S. C. Wimbush, T. Benseman, J. L. MacManus-Driscoll, J. R. Cooper, and R. H. Friend, "Increased t_c in electrolyte-gated cuprates," *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 2529–2533, 2010. 1
- [17] J. T. Ye, S. Inoue, K. Kobayashi, Y. Kasahara, H. T. Yuan, H. Shimotani, and Y. Iwasa, "Liquid-gated interface superconductivity on an atomically flat film," *Nature Materials*, vol. 9, pp. 125–128, 2009. 1, 2, 33
- [18] R. Juza and J. Heners, "Über nitridhalogenide des titans und zirkons," Zeitschrift für anorganische and allgemeine Chemie, vol. 332, p. 159–172, 1964. 1, 11, 49
- [19] R. Juza and W. Klose, "Über ein nitridjodid des zirkons," Zeitschrift für anorganische and allgemeine Chemie, vol. 327, pp. 207–214, 1964. 1, 11, 49
- [20] W. S. Yun and J. Lee, "Two-dimensional semiconductors ZrNCl and HfNCl: Stability, electric transport, and thermoelectric properties," *Scientific Reports*, vol. 7, 2017. 2, 43, 53, 58
- [21] S. Shamoto, K. Iizawa, T. Kato, M. Yamada, S. Yamanaka, K. Ohoyama, M. Ohashi, Y. Yamaguchi, and T. Kajitani, "Hydrogen in β-ZrNCl," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 60, pp. 1511–1513, 1999. 2

- [22] J. Liu, X.-B. Li, D. Wang, H. Liu, P. Peng, and L.-M. Liu, "Single-layer group-IVB nitride halides as promising photocatalysts," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, pp. 6755–6761, 2014. 2, 53
- [23] S. Yamanaka, H. Kawaji, K. Hotehama, and M. Ohashi, "A new layerstructured nitride superconductor. Lithium-intercalated β -zirconium nitride chloride, Li_xZrNCl.," *Advanced Materials*, vol. 8, pp. 771–774, 1996. 2
- [24] S. Yamanaka, T. Yasunaga, K. Yamaguchi, and M. Tagawa, "Structure and superconductivity of the intercalation compounds of TiNCl with pyridine and alkali metals as intercalants," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, pp. 2573–2582, 2009. 2
- [25] S. Zhang, M. Tanaka, H. Zhu, and S. Yamanaka, "Superconductivity in layered β-HfNCl with varying electron-doping concentrations and interlayer spacing," Superconductor Science and Technology, vol. 26, p. 085015, 2013. 2
- [26] S. Zhang, M. Tanaka, T. Onimaru, T. Takabatake, Y. Isikawa, and S. Yamanaka, "Superconductivity of metal nitride chloride β -MNCl (M = Zr, Hf) with rareearth metal RE (RE = Eu, Yb) doped by intercalation," *Superconductor Science* and *Technology*, vol. 26, p. 045017, 2013. 2
- [27] H. Tou, Y. Maniwa, T. Koiwasaki, and S. Yamanaka, "Unconventional superconductivity in electron-dopen layered $\text{Li}_{48}(\text{thf})_y$ HfNCl," *Physical Review Letters*, vol. 86, p. 5775, 2001. 2
- [28] Y. Taguchi, M. Hisakabe, and Y. Iwasa, "Specific heat measurement of the layered nitride superconductor Li_xZrNCl ," *Physical Review Letters*, vol. 94, p. 217002, 2005. 2
- [29] P. Aynajian, Electron-Phonon Interaction in Conventional and Unconventional Superconductors. Berlin: Springer, 2010. 2
- [30] Y. Kasahara, T. Kishiume, T. Takano, K. Kobayashi, E. Matsuoka, H. Onodera, K. Kuroki, Y. Taguchi, and Y. Iwasa, "Enhancement of piring interaction and magnetic fluctuations toward a band insulator in an electron-doped Li_xZrNCl superconductor," *Physical Review Letters*, vol. 103, p. 077004, 2009. 2
- [31] A. K. Saxena, *High-Temperature Superconductors*. Nueva York: Springer-Verlag, 2012. 2
- [32] H. Tou, Y. Maniwa, and S. Yamanaka, "Superconducting characteristics in electron-doped layered hafnium nitride: ¹⁵N isotope effect studies," *Physical Review B*, vol. 67, p. 100509(R), 2003. 2
- [33] C. H. P. Wen, H. C. Xu, Q. Yao, R. Peng, X. H. NIU, Q. Y. Chen, Z. T. Liu, D. W. Shen, Q. Song, X. Lou, Y. F. Fang, X. S. Liu, Y. H. Song, Y. J. Jiao, T. F.

Duan, H. H. Wen, P. Dudin, G. Kotliar, Z. P. Yin, and D. L. Feng, "Unveiling the superconducting mechanism of Ba₀.51K₀.49BiO₃," *Physical Review Letters*, vol. 121, p. 117002, 2018. 2

- [34] D. G. Hinks, D. R. Richards, B. Dabrowski, D. T. Marx, and A. W. Mitchell, "The oxygen isotope effect in $Ba_0.625K_0.375BiO_3$," *Nature*, vol. 335, pp. 419–421, 1988. 2
- [35] D. R. Askeland and P. P. Fulay, Essentials of Materials Science and Engineering. Estados Unidos de América: Cengage Learning, 2 ed., 2009. 6
- [36] C. Bradley and A. P. Cracknell, The Mathematical Theory of Symmetry in Solids: Representation Theory for Point Groups and Space Groups. Nueva York: Oxford University Press, 2010. 6, 8, 10
- [37] A. M. Glazer and G. Burns, Space Groups for Solid State Scientists. Nueva York: Springer-Verlag, 3 ed., 2013. 7
- [38] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics. Nueva York: Wiley, 8 ed., 2004. 8
- [39] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, Solid State Physics. Nueva York: Harcourt Brace College Publishers, 1976. 9, 26, 28
- [40] S. Yamanaka, K. Itoh, H. Fukuoka, and M. Yasukawa, "High pressure synthesis of the polymorph of layered structures compounds MNX (M = Zr, Hf; X = Cl, Br, I)," Advanced Materials, vol. 8, pp. 771–774, 1996. 11
- [41] X. Chen, H. Fukuoka, and S. Yamanaka, "High-pressure synthesis and crystal structures of β-MNX (M = Zr, Hf; X = Br, I)," Journal of Solid State Chemistry, vol. 163, pp. 77–83, 2001. 12, 49
- [42] X. Chen, T. Koiwasaki, and S. Yamanaka, "High-pressure synthesis and crystal structures of β -MNCl (M = Zr and Hf)," Journal of Solid State Chemistry, vol. 159, pp. 80–86, 2001. 11, 49
- [43] S. S., T. Kato, Y. Ono, Y. Miyazaki, K. Ohoyama, M. Ohashi, Y. Yamaguchi, and T. Kajitani, "Structures of β-ZrNCl and superconducting Li_{0.16}ZrNCl: double honeycomb lattice superconductor," *Physica C: Superconductivity*, vol. 306, pp. 7– 14, 1998. 12
- [44] E. Engel and R. M. Dreizler, Density Functional Theory An Advanced Course. Nueva York: Springer-Verlag, 2011. 16, 18, 20, 21, 25
- [45] P. Brüesch, Phonons: Theory and Experiments I. Lattice Dynamics and Models of Interatomic Forces. Nueva York: Springer-Verlag, 1982. 17
- [46] J. Sólyom, Fundamentals of the Physics of Solids. Volume II: Electronic Properties. Nueva York: Springer-Verlag, 2009. 18, 28, 66

- [47] G. Grimvall, The Electron-Phonon Interaction in Metals. Amsterdam: North-Holland, 1981. 18
- [48] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical Review*, vol. 136, p. B864–B871, 1964. 18
- [49] R. G. Parr and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Nueva York: Oxford University Press, 1989. 19, 20, 22
- [50] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical Review*, vol. 136, pp. B864–B871, 1964. 19
- [51] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical Review*, vol. 140, p. A1133–A1138, 1965. 20
- [52] F. Giustino, Materials Modeling Using Density Functional Theory: Properties and Predictions. Oxford University Press: Nueva York, 2014. 24, 25, 27, 28, 29, 31, 32
- [53] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. D. Corso, and P. Giannozzi, "Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory," *Reviews of Modern Physics*, vol. 73, p. 515–562, 2001. 24, 31
- [54] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Physical Review Letters*, vol. 45, p. 566–569, 1980. 25
- [55] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Physical Review B*, vol. 23, p. 5048–5079, 1981. 25, 43
- [56] R. M. Martin, Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods. Nueva York: Cambridge University Press, 2004. 27
- [57] D. S. Sholl and J. A. Steckel, Density Functional Theory: A Practical Introduction. Nueva Jersey: Wiley, 2009. 27
- [58] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, "Norm-conserving pseudopotentials," *Physical Review Letters*, vol. 43, p. 1494–1497, 1979. 29
- [59] H. Hellmann, "Zur rolle der kinetischen elektronenenergie für die zwischenatomaren kräfte," Zeitschrift für Physik, vol. 85, p. 180–190, 1933. 31
- [60] R. P. Feynman, "Forces in molecules," *Physical Review*, vol. 56, p. 340–343, 1939.
 31
- [61] T. Fujimoto and K. Awaga, "Electric-double-layer field-effect transistors with ionic liquids," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, pp. 8983–9006, 2013. 33
- [62] H. Du, X. Lin, Z. Xu, and D. Chu, "Electric double-layer transistors: a review of recent progress," *Journal of Materials Science*, vol. 50, pp. 5641–5673, 2015. 33

- [63] P. Gava, M. Lazzeri, A. M. Saitta, and F. Mauri, "Ab initio study of gap opening and screening effects in gated bilayer graphene," *Physical Review B*, vol. 79, p. 165431, 2009. 37
- [64] L. Bengtsson, "Dipole correction for surface supercell calculations," *Physical Review B*, vol. 59, p. 12301, 1999. 39, 40
- [65] I. Scivetti and M. Persson, "The electrostatic interaction of an external charged system with a metal surface: a simplified density functional theory approach," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 25, p. 355006, 2013. 39
- [66] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 395502, 2009. 43
- [67] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. D. Jr, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. O. de-la Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, and S. Baroni, "Advanced capabilities for materials modelling with QUANTUM ESPRESSO," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 29, p. 465901, 2017.
- [68] P. Giannozzi, O. Baseggio, 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, and S. Baroni, "QUANTUM ESPRESSO toward the exascale," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 152, p. 154105, 2020. 43
- [69] D. R. Hamann, "Optimized norm-conserving vanderbilt pseudopotentials," *Physical Review B*, vol. 88, p. 085117, 2013. 43
- [70] S. Haastrup, M. Strange, T. Deilmann, P. S. Schmidt, N. F. Hinsche, M. N. Gjerding, D. Torelli, P. M. Larsen, A. C.Riis-Jensen, J. Gath, K. W. Jacobsen, J. J. Mortensen, T. Olsen, and K. S. Thygesen, "The computational 2d materials database: high-throughput modeling and discovery of atomically thin crystals," 2D Materials, vol. 5, p. 042002, 2018. 43
- [71] A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, and K. A. Persson, "Commentary: The materials

project: A materials genome approach to accelerating materials innovation," *APL Materials*, vol. 1, p. 011002, 2019. 43, 46

- [72] J. Enkovaara, C. Rotgaard, J. J. Mortensen, J. Chen, M. Dułak, 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. Tritsaris, 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, and K. W. Jacobsen, "Electronic structure calculations with GPAW: a real-space implementation of the projector augmented-wave method," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 22, p. 253202, 2010. 45
- [73] J. H. Jung, C.-H. Park, and J. Ihm, "A rigorous method of calculating exfoliation energies from first principles," *Nano Letters*, vol. 18, pp. 2759–2765, 2018. 45
- [74] S. Kirklin, J. E. Saal, B. Meredig, B. Meredig, A. Thompson, J. W. Doak, M. Aykol, S. Rühl, and C. Wolverton, "The open quantum materials database (OQMD): assessing the accuracy of dft formation energies," *npj Computational Materials volume*, vol. 1, p. 15010, 2015. 46, 58
- [75] G.-X. Zhang, A. M. Reilly, A. Tkatchenko, and M. Scheffler, "Performance of various density-functionals approximations for cohesive properties of 64 bulk solids," *New Journal of Physics*, vol. 20, p. 063020, 2018. 50
- [76] R. Weht, A. Filippeti, and W. E. Pickett, "Electron doping in the honeycomb bilayer superconductors (Zr, Hf)NCl," *Europhysics Letters*, vol. 48, pp. 320–325, 1999. 53, 66
- [77] M. Ohashi, S. Yamanaka, and M. Hattori, "Peparation and electrical conductivities of layer structured crystals ZrNX (X = Br, I)," Journal of the Cerami Society of Japan, vol. 97, pp. 1181–1188, 1989. 53
- [78] R. Zacharia, H. Ulbricht, and T. Hertel, "Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons," *Physical Review B*, vol. 69, p. 155406, 2004. 58
- [79] C. Felser and R. Seshadri, "Electronic structures and instabilities of ZrNCl and HfNCl: implications for superconductivity in the doped compounds," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 9, pp. 459–464, 1999. 66
- [80] I. Hase and Y. Nishihara, "Electronic structure of superconducting layered zirconium and hafnium nitride," *Physical Review B*, vol. 19, pp. 1573–1581, 1999.
- [81] M. Vlassov, M. R. Palacín, D. Beltrán-Porter, J. Oró-Solé, E. Canadell, P. Alemany, and A. Fuentes, "Chemical transport synthesis, electrochemical behavior, and electronic structure of superconducting zirconium and hafnium nitride halides," *Inorganic Chemistry*, vol. 30, pp. 5530–4538, 1999. 66